



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

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

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE DEPARTEMENT DE CHIMIE

Spécialité : Matériaux et environnement

THESE

En vue de l'obtention du Diplôme de doctorat
en Sciences

Présentée par **Mme .MANSOUR Hafifi Meriem**

Synthèse et applications des membranes modifiées dans le traitement des effluents liquides

Soutenue le : 26/02/2025

Devant le jury composé de:

Président	Mr. Belhakem Ahmed	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	Mr. Badaoui Mohamed	MCA	Université de Tiaret
Examineur	Mr. Zaiter Khaled	MCA	Université de Relizane
Examineur	Mr. Belalia Mahmoud	MCA	Université de Mostaganem
Encadreur	Mr. Belouatek Aissa	Professeur	Université de Mostaganem

Année universitaire 2024-2025

Résumé

Cette étude porte sur le développement de membranes d'ultrafiltration en céramique à partir d'argile locale, principalement du kaolin et du feldspath, afin d'améliorer les performances de ces supports argileux. Une couche active, composée de graphène et d'alcoxyde, est déposée par la méthode d'engobage à l'intérieur du support. Cette couche est fine, poreuse et peut varier en épaisseur. Les propriétés poreuses du support et de la couche filtrante sont caractérisées à l'aide des techniques SEM, DRX, ATG/ATD, XPS et FTIR. Des tests de filtration sont effectués sur des supports tubulaires poreux modifiés avec des solutions de colorants cationiques et anioniques.

La filtration est réalisée tangentiellement, à une pression de 3,5 bars et un temps de traitement de 120 minutes. Les taux de rétention des solutions colorées sont mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Les résultats montrent une rétention presque complète des colorants, atteignant près de 100 % pour le Jaune de Supranol et l'Orange II. Pour le Vert de Malachite, la rétention est de 99,81 %, et pour le Violet Cristal, elle atteint 98,42 %.

Le traitement de trois effluents industriels avec la membrane activée a permis de réduire la charge polluante de manière significative, avec une diminution d'environ 85,54 % pour le rejet de Giplait après 120 minutes de traitement. De plus, une réduction de 91,17 % a été observée pour le rejet d'ORSIM, et de 88,66 % pour celui de SARL. Les valeurs obtenues sont inférieures au seuil admissible de 120 mg/l, ce qui témoigne de l'efficacité notable du procédé de filtration membranaire. Cette technologie, aujourd'hui reconnue comme à la fois propre et efficace pour le traitement des eaux polluées, ce qui explique sa large utilisation au cours des dernières années.

Mots clés : Membranes céramiques. Filtration. Élimination des colorants. Efficacité. Sol-gel.

Abstract

This study focuses on the development of ceramic ultrafiltration membranes using local clays, mainly kaolin and feldspar, in order to improve the performance of these clay supports. An active layer, composed of graphene and alkoxide, is deposited inside the support using the englobing method. This layer is thin, porous and can vary in thickness. The porous properties of the support and the filter layer are characterized using SEM, DRX, ATG/ATD, XPS and FTIR techniques. Filtration tests are carried out on porous tubular supports modified with cationic and anionic dye solutions

Filtration was carried out tangentially, at a pressure of 3.5 bar and a treatment time of 120 minutes. The retention rates of the dye solutions were measured using a UV-visible spectrophotometer. The results show almost complete retention of the dyes, reaching almost 100% for Supranol Yellow and Orange II. For Malachite Green, retention was 99.81%, and for Crystal Violet, 98.42%.

The treatment of three industrial effluents with the activated membrane resulted in a significant reduction in the pollutant load, with a reduction of around 85.54% for the Giplait discharge after 120 minutes of treatment. In addition, a 91.17% reduction was observed for ORSIM's effluent, and 88.66% for SARL effluent. The values obtained were below the permissible threshold of 120 mg/l, testifying to the considerable effectiveness of the membrane filtration process. This technology is now recognised as both clean and effective for treating polluted water, which explains its widespread use in recent years.

Keywords: Ceramic membranes. Filtration. Dye removal. Efficiencies. Sol-gel.

تتناول هذه الدراسة تطوير أغشية الترشيح الفائقة الخزفية باستخدام الطين المحلي، خاصة الكاولين والفلسبار، بهدف تحسين أداء هذه الدعامات الطينية. تم وضع طبقة نشطة، تتكون من الجرافيت والألكوكسيد داخل الدعامة باستخدام طريقة الترشيح، هذه الطبقة رقيقة، مسامية، ويمكن أن تختلف في السماكة.

يتم تحليل الخصائص المسامية للدعامة وطبقة الترشيح باستخدام تقنيات SEM و DRX و ATG/ATD و XPS و FTIR. تم إجراء اختبارات الترشيح على دعامة أنبوبية مسامية معدلة باستخدام محاليل من الأصباغ الكاتيونية والأنيونية تم تنفيذ الترشيح بشكل عرضي تحت ضغط 3.5 بار ومدة المعالجة هي 120 دقيقة. تم قياس معدل الاحتجاز للمحاليل الملونة باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية المركبة، UV-visible. تُظهر النتائج احتفاظاً شبه كامل للأصباغ، حيث تصل نسبة الازالة 100% تقريباً لصبغة الأصفر سوبرانول والبرتقالي II. بالنسبة لصبغة الأخضر مالايت، كانت النسبة 99.81%، و لصبغة الكريستال البنفسجي وصلت إلى 98.42%.

أسفر معالجة ثلاثة أنواع من مياه الصرف الصناعية باستخدام الغشاء المنشط عن تقليل الحمل الملوث بشكل ملحوظ، مع انخفاض بنحو 85.54% في تصريف ملبنة جيلايت بعد 120 دقيقة من المعالجة. بالإضافة إلى ذلك، لوحظ انخفاض بنسبة 91.17% في تصريف ORSIM ، و 88.66% في تصريف SARL ، القيم التي تم الحصول عليها أقل من العتبة المقبولة البالغة 120 ملغ/ل، مما يدل على الفعالية الملحوظة لعملية الترشيح الغشائي. تُعتبر هذه التكنولوجيا اليوم معروفة بأنها نظيفة وفعالة لمعالجة المياه الملوثة، مما يفسر استخدامها الواسع في السنوات الأخيرة.

الكلمات المفتاحية: أغشية السيراميك، الترشيح، غزلة الأصباغ، كفاءة، سول-جول

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) l'université de Mostaganem, sous la direction de Monsieur BelouatekAissa. Professeur au département de chimie Université des Sciences exactes et de l'informatique de Mostaganem. Je tiens à lui exprimer toute ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a réservé à ce travail et pour ses orientations, ses remarques et sa contribution hautement scientifique et d'avoir mis à ma disposition tous ce qui est nécessaire pour la réalisation de ce travail. Il a suivi et dirigé ce travail durant toutes ces années avec beaucoup d'enthousiasme.

Mes sincère remerciement s'adresse à Monsieur Belhakem Mostefa Professeur et directeur de laboratoire qui m'a ouvert les portes de son laboratoire et m'a offert des conditions de travail favorables à la recherche.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur Belhakem Ahmed pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Zaiter Khaled, Maitre de conférences (A), à l'Université de Relizane, Monsieur Badaoui Mohamed, Maitre de conférences (A), à l'Université de Tiaret et à Monsieur Belalia Mahmoud, Maitre de conférences (A) à l'Université de Mostaganem, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

J'adresse également mes plus grands remerciements à Chougui AEK, professeur à l'Université Tiaret, ses remarques et ses orientations était d'un grand intérêt.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à Monsieur Mohamed Amin chemrak Maître de Conférences (A) à l'Université de Tissemsilt, pour son aide, son accompagnement.

Je tiens à remercier aussi les membres du laboratoire de recherche : Structure,

Elaboration et Application Matériaux Moléculaires (SEAMM) qui m'ont soutenue et qui ont

Contribué à différentes échelles dans la réalisation de ce travail de thèse, plus particulièrement

Dr Bessaha Ghania, Berahal Sihem, Amara Mohamed, Amine benkhamassi, Benzekri Mokhtar, Mejdoub Aicha, Benhadda Abir, sans oublier les deux ingénieures du laboratoire Mme TAHRA Hasna et Melle SADJI Rabiaa.

Enfin, je remercie toute personne qui a contribué d'une manière ou d'une autre à la réussite de cette thèse.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mon mari

A mes filles

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Table des matières

Table des matières

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 02

CHAPITRE I

I.1 Généralité sur les eaux usées05

I.1.1.Définition05

I.1. 2. Origine des eaux usées.06

I.1. 2 .1. Les eaux usées domestiques.06

I.1. 2 .2. Les eaux usées industrielles.06

I.1. 2 .3. Les eaux usées pluviales.....07

I.1. 2 .4. Les eaux usées agricoles07

I.2. Nature de pollution07

I.2.1.Pollution physique07

I.2.2. Pollution chimique08

I.2.3. Pollution biologique09

I.3. Paramètre de pollution.09

I.3.1. Paramètres physico-chimiques.....09

I.3.1.1. Température09

I.3.1.2. Oxygène dissous 10

I.3.1.3. Turbidité10

I.3.1.4. Matières en suspension..... 10

I.3.1.5. Conductivité électrique (CE)	11
I.4. Paramètres globaux	11
1.4.1. La demande chimique en oxygène (DCO)	11
1.4.2. La demande biochimique en oxygène (DBO5)	11
1.4.3. La biodégradabilité	12
I.4.4. Les éléments traces métalliques	12
I.5. Généralités sur la filtration membranaire	12
I.5.1. Historique	13
I.5.2. Notion de filtration membranaire	13
I.5.3. Procédés baromembranaires	15
I.5.3.1. La microfiltration (MF)	15
I.5.3.2. L'ultrafiltration (UF)	15
I.5.3.3. La nanofiltration (NF)	16
I.5.3.4. L'osmose inverse (OI)	16
I.6. Classification des membranes	17
I.6.1. Nature chimique	17
I.6.1. 1. Les membranes minérales (ou inorganiques)	17
I.6.1.2. Les membranes organiques	18
I.6.1.3. Les membranes composites	18
I.7. Géométrie	18
I.7.1. Module tubulaire	19
I.7.2. Module plan	20
I.7.3. Module fibres creuses	21
I.7.4. Modules spirales	21
I.8. Mise en œuvre des membranes	22
I.8.1. Filtration frontale	22

I.8.2. Filtration tangentielle	22
I.8.4. Description de l'interface membrane solution	23
I.8.4.1. Origine de la charge de surface d'une membrane	23
I.8.4.2. Transport membranaire	24
I.8.4.3. Sélectivité d'une membrane	25
I.8.4.4. Mécanisme de séparation membranaire	26
I.8.4.5. Polarisation de concentration	27
I.8.4. 6. Flux critique	28
I.8.4.7. Colmatage.....	29
I.9. Les matériaux argileux	30
I.9.1. Définition et classification des argiles	30
I.9.1.1. Définition.....	30
I.9.2. Propriété et application des argiles	31
I.9. 3. Les Kaolins	31
I.9.3.1. Kaolin primaire ou kaolin résiduel.....	31
I.9. 3.2. Kaolins secondaires ou sédimentaires.....	32
I.9.4. Structure minéralogique de la kaolinite	32
CHAPITRE II MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	
II.1. Procédés et techniques appliquée pour l'élaboration des membranes céramiques.....	35
II.1.1. Composition de la matière première argileuse.	35
II.1.2. Etapes de préparation des supports céramiques.....	37
II.1.2.1. Préparation de la barbotine	37
II.1.2.2. Viscosité de la barbotine	38
II.1.2.3. Façonnage des supports	39
II. 1.2.4. Séchage des pièces façonnées	39
II.1.2.5. Frittage des supports	40

II. 2. Programme thermique	40
II. 2.1. Etude du retrait.....	41
II.2.2. Taux d'absorption	42
II.3.Préparation de la couche active par la méthode sol-gel.....	42
II.3.1. Synthèse du graphène	43
II.3.2. Préparation de la couche active	47
II.3.3. Modification du support par l'ajout d'une couche mince	48
II.3.4 Préparation du support modifié.....	49
II.4. Méthodes analytiques	49
II.4.1. Demande chimique en oxygène (DCO)	50
II.4.1.1. Principe du dosage	50
II.4.1.2. Réactifs utilisés	50
II.4.1.3. Mode opératoire	51
II.4.2. Spectroscopie UV-Visible	51
II.4.3. La conductivité	52
II.5. Les polluants étudiés	53
II.5.1. Les colorants	53
II.5.1.1 Définition	53
II.5.1.2. Classification des colorants.....	54
II.5.1.3. Solubilité des colorants	55
II.5.1.4. Utilisation des colorants.....	55
II.5.1.5. Les colorants en rapport avec l'industrie et l'environnement	56
II.5.2.Les solutions salines	58
II.5.3. Rejets industriels	59
II.6. Pilote de filtration	60
II.7. Paramètres de filtration	61

II.7.1. La rétention	62
II. 7.2. La densité de flux	62
II.7.3. Facteur de réduction volumique (FRV)	63
II.7.4. Perméabilité	63

Chapitre III Caractérisation des matériaux

III.1. Introduction	65
III.1.1. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR)	65
III.1.1.1 .Analyse par spectroscopie FTIR du Kaolin	66
III.1.1.2 .Analyse par spectroscopie FTIR de la couche filtrante	67
III.1.2. Diffraction par les rayons X (DRX)	68
III.1.3. Analyse thermique (ATG – ATD).....	73
III.1.3.1 Analyse thermique du kaolin brut	73
III.1.3.2. Analyse thermique de la couche filtrante (MCG).....	74
III.1.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	76
III.1.5. Etude par Microscopie électronique à balayage	79

CHAPITRE IV Test de filtration

IV.1. Etude de la perméabilité des membranes	83
IV.1. 1 Flux en fonction de la pression	83
IV.1. 2. Variation du flux du perméat en fonction du temps.....	84
IV.1.3. Facteur de réduction volumique(FRV)	85
IV.1.4. Perméabilité des membranes	86
IV.2. Etude des polluants liquides	87
IV.2.1. Etude des colorants.....	87
IV.2.1.1 Colorants anioniques	88
IV.2. 1.1.1. Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol	88
IV.2.1.1.2. Variation du taux de rétention du Jaune de Supranol.....	89

IV.2.1.1.3 .Variation du flux de filtration du Jaune Supranol	90
IV.2.1.1.4.Variation du pH du Jaune de Supranol	91
IV.2.1.1.5.Courbe d'étalonnage de Orange II	92
IV.2.1.1.6.Variation du taux de rétention de l'Orange II	92
IV.2.1.1.7.Variation du flux de filtration de l'orange II	93
IV.2.1.1.8. Variation du pH de l'orange II	94
IV.2.1.1.9. Courbe d'étalonnage du vert de malachite	95
IV.2.1.1.10. Variation du taux de rétention du vert de Malachite	96
IV.2.1.3. Variation du pH du vert de malachite	96
IV.2.1.3.1.Courbe d'étalonnage du violet de Cristal	97
IV.2.1.3.2.Variation du taux de rétention du violet cristal	98
IV.2.1.3. 3 .Variation du flux de filtration du violet cristal	99
IV.2.1.3.4 .Variation du pH du violet cristal en fonction du temps pour les membranes MC et MCG.....	100
IV.2.2. Influence de la concentration sur la rétention des colorants	101
IV.2.3. Etude des solutions salines	102
IV.2.3.1. Etude du flux du perméat des sels	103
IV.2.3.2. Variation de la conductivité des perméats des sels	104
IV.2.3.3. Influence de la concentration sur la rétention des sels	105
IV.2.3.4. Variation du pH du perméat des sels à travers les deux membranes.....	107
IV.2.3.5. Etudes des rejets liquides industriels.....	108
IV.2.3.6. Réduction de la DCO	110
IV.2.3.7. Variation de flux des rejets.....	111
IV.2.3.8. Etude du pH des rejets	112
IV.2.3.9. Etude de la conductivité des rejets	112
Conclusion Générale	115

Listes des figures

Figure I.1. Schéma de principe de la filtration membranaire	14
Figure I.2. Membrane composite	19
Figure I.3. (a) Membrane symétrique poreuse et (b) Membrane symétrique dense	19
Figure I.4. Membrane asymétrique	20
Figure I.5. Membrane tubulaire.....	20
Figure I.6. Agencement de Modules tubulaires	21
Figure I.7. Module plan.....	21
Figure I.8. Ecoulement du fluide à travers une fibre creuse	22
Figure I.9. Module spirale	23
Figure I.10. (a) Schéma de la filtraton frontal , (b) schéma de principe de courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt.	24
Figure I.11. (a) Schéma de la filtraton tangentielle [68] ,(b) schéma de principe de courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt.....	28
Figure I. 12. Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration, pression constante et flux constant.	29
Figure I. 13. Mécanisme de formation chargée extérieure.....	30
Figure I.14. Schéma du modèle de concentration / polarisation sur gel	33
Figure I.15. Les différents mécanismes du colmatage.....	
Figure I.16. Structures élémentaires des feuillets d'argile	
Figure I.17. Structure de la kaolinite.....	32
Figure II.1. Préparation du support membranaire	37
Figure II.2. Diagramme de principales étapes de la préparation du support membranaire.....	38

Figure II.3. Configuration des supports membranaires	40
Figure II.4. Diagramme de traitement thermique des supports membranaires	41
Figure II.5. L'appareil Ultrason	44
Figure II.6. Solution Graphène Filtrée	44
Figure II.7. Synthèse du Graphene par la méthode exfoliation.....	45
Figure II.8. Les feuilles du Graphene exfoliées	45
Figure II.9. Melange graphite / eau/ acetone apres sonification	46
Figure II.10. Synthèse de Graphene exfoliée	46
Figure II. 11. Les différentes couches de la membrane et leur fonction	49
Figure II.12. Photographie du Pilote de filtration	61
Figure II.13. Photographie du Pilote de filtration	62
Figure III.1. Spectrophotomètre FTIR.	67
Figure III.2. Spectres FTIR du kaolin brut et kaolin cuit à 1150°C.....	68
Figure III.3. Spectres FTIR du Graphite, du graphène et du gel –graphène(couche filtrante)	67
Figure III.4. Principe de diffraction des rayons X, schéma d'un diffractomètre.	70
Figure III.5. Diffractogramme des rayons X du Kaolin Brut	71
Figure III.6. Diffractogramme des rayons X du Kaolin Traité à 1150°C	72
Figure III.7. Diffractogramme des rayons X de la couche filtrante non traité.....	73
Figure III.8. Diffractogramme des rayons X de la couche filtrante traité	73
Figure III.9. Analyses thermiques du Kaolin (ATG-ATD).....	75
Figure III.10. Analyses thermiques de la couche filtrante (MCG) ATG/ATD.....	76
Figure III.11. Analyses thermiques de la couche filtrante traité (MCG) ATG/ATD.....	76

Figure III.12.Spectre XPS de la couche filtrante (MCG)	78
Figure III.13.Spectre XPS de la couche filtrante (MCG)	80
Figure III.14.Spectre XPS de la couche filtrante (MCG) traité	81
Figure III.15. Images MEB des membranes céramiques	82
Figure IV.1. Évolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression pour les deux membranes utilisées.....	85
Figure IV.2. Variation du flux du perméat de l'eau de robinet en fonction du temps	85
Figure IV.3. Variation du facteur de réduction volumique(FRV) en fonction du temps	86
Figure IV.4. Perméabilité des deux membranes	87
Figure IV.5 courbe d'étalonnage de la solution de Jaune de Supranol	89
Figure IV.6. Variation du taux de rétention du Jaune de Supranol à différentesConcentration en fonction du temps pour les membranes MC et MCG.....	90
Figure IV.7. Variation du flux de filtration du Jaune de supranol en fonction du temps pour les membranes MC et MCG	91
Figure IV.8. Variation du pH du Jaune de Supranol en fonction du temps pour les membranes MC et MCG.....	92
Figure IV.9 courbe d'étalonnage de la solution d'Orange II	92
Figure IV.10. Variation du taux de rétention de l'OrangeII à différentesConcentration en fonction du temps pour les membranes MC et MCG.....	93
Figure IV.11. Variation du flux de filtration de l'Orange II en fonction du temps pour les membranes MC et MCG	94
Figure IV.12. Variation du pH de l'orange II en fonction du temps pour les membranes MC et MCG.....	95
Figure IV.13. Courbe d'étalonnage du vert de malachite	95

Figure IV.14. Variation du taux de rétention du vert de malachite à différentes Concentration en fonction du temps pour les membranes MC et MCG.....	96
Figure IV.15. Variation du flux de filtration du vert de malachite en fonction du temps pour les membranes MC et MCG	97
Figure IV.16. Variation du pH du vert de malachite en fonction du temps pour les membranes MC et MCG.....	97
Figure IV.17. Courbe d'étalonnage du violet Cristal	98
Figure IV.18. Variation du taux de rétention du violet cristal à différentesConcentration en fonction du temps pour les membranes MC et MCG.....	99
Figure IV.19. Variation du flux de filtration du violet cristal en fonction du temps pour les membranes MC et MCG	100
Figure IV.20. Variation du pH du violet cristal en fonction du temps pour les membranes MC et MCG.....	100
Figure IV.21. Influence de la concentration sur la rétention des colorants anioniques.	101
Figure IV.22. Influence de la concentration sur la rétention des colorants cationiques	102
Figure IV.23.Variation de Flux en fonction du temps des deux membrane MC et MCG	103
Figure IV.24.Variation de conductivité des sels en fonction du temps des deux membranesMC et MCG (C= 500ppm)	104
Figure. IV.25. Influence de la concentration de la solution de NaCl sur les rétentions à travers les membranes MC et MCG	105
Figure. IV.26. Influence de la concentration de la solution de Na ₂ SO ₄ sur les rétentions à travers les membranes MC et MCG	106
Figure. IV.27. Influence de la concentration de la solution de MgSO ₄ .7H ₂ O sur les rétentions à travers les membranes MC et MCG	106
Figure IV.28. Influence de la concentration de la solution de MgCl ₂ .6H ₂ O sur les rétentions à travers les membranes MC et MCG	107

Figure IV. 29. Variation de la DCO des rejets industriels à travers la membrane MCG..... 110

Figure IV. 30. Variation du flux du perméat en fonction du temps à travers la membrane activée. 111

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice	14
Tableau I.2. Procédés membranaires classés selon la taille des pores et des espèces retenues	17
Tableau I.3. Comparaison entre les matériaux organique et minérale.	18
Tableau II.1. Composition minéralogique du kaolin.....	35
Tableau II. 2. Composition chimique du kaolin.....	35
Tableau II.3. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensitéCroissante [27,28].	54
Tableau II.4 classification chimique et tinctoriale des colorants	55
Tableau II.5. Les différents colorants étudiés	57
Tableau IV.1. Masse moléculaire et la charge des colorants étudiés	88
Tableau IV.2. Variation du pH du perméat des sels à travers les deux membranes.	108
Tableau IV.3. Caractéristiques des rejets liquides industriels.....	109
Tableau IV.4. Evolution du pH des rejets en fonction du temps	112
Tableau IV.8. L'évolution de la conductivité des rejets en fonction du temps de filtration.....	

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier

MEB : Microscopie électronique à balayage

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG :Analyse thermo gravimétrique

TR : Taux de rétention

J : flux du perméat

μ : viscosité dynamique du solvant

C_p : concentration du perméat.

C_R: concentration de rétentat

L_i : Longueur initiale du support

L_c : Longueur après cuisson du support

MC : support membranaire après cuisson

MCG : support membranaire après cuisson engobé par le gel .

T : Température absolue

G : graphène.

UV-Visible : Ultra-violet Visible

FTIR : Infrarouge a transformé de fourrier.

OI : Osmose inverse

NF : Nano filtration

MF : Microfiltration

UF : Ultrafiltration

DCO : Demande chimique en Oxygène

JS : Jaune de supranol

OR II : Orange II

VM : Vert de Malachite

VC : Violet cristal

Introduction Générale

L'industrialisation rapide et la croissance démographique du siècle dernier ont fortement impacté l'environnement, entraînant une pénurie croissante d'eau ainsi qu'une détérioration de sa qualité. Ces dernières décennies, les technologies membranaires sous pression se sont imposées comme les solutions les plus prometteuses pour le traitement de l'eau, ainsi que la réutilisation des eaux usées. Comparées aux méthodes traditionnelles, ces technologies présentent plusieurs avantages, elles nécessitent moins d'énergie thermique, occupent moins d'espace, génèrent des boues moins chargées en produits chimiques, et offrent une meilleure efficacité de purification [1].

Les membranes sont généralement classées en fonction des matériaux utilisés pour leur fabrication. En fonction de la taille de leurs pores, elles se divisent en membranes de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF), de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (RO). Les membranes polymériques, qui sont les plus couramment utilisées pour la filtration de l'eau, ont fait l'objet de nombreuses recherches. Divers aspects de ces membranes, tels que leurs modifications, leurs applications, les problèmes d'encrassement et les méthodes de nettoyage, ont été largement étudiés [2-3]. Cependant, les membranes céramiques n'ont été que partiellement étudiées jusqu'à présent. Au cours des dix dernières années, le nombre de publications consacrées à ces membranes a considérablement augmenté. Une analyse récente de la littérature montre que les chercheurs se concentrent principalement sur les domaines liés à l'eau, à la santé et à l'environnement. Selon une analyse bibliométrique [4], l'intérêt pour les applications des membranes céramiques dans le traitement de l'eau a fortement progressé, notamment en raison de leur grande stabilité. Ces membranes sont particulièrement adaptées aux procédés de purification d'eau complexes, comme le traitement des eaux usées textiles, la séparation huile/eau et le traitement des effluents pharmaceutiques. Les membranes céramiques sont généralement fabriquées à partir de matériaux tels que l'alumine, la silice, la zircone, et divers oxydes, puis frittées à haute température pour former une structure asymétrique composée d'une couche de support, d'une couche intermédiaire et d'une couche supérieure. Bien que les membranes céramiques de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) disponibles sur le marché aient été largement testées pour le traitement des eaux usées industrielles à l'échelle du laboratoire ou à grande échelle [5, 6].

Les membranes céramiques poreuses présentent de nombreux avantages, notamment une excellente résistance thermique, mécanique et chimique, une longue durée de vie, ainsi qu'une facilité d'utilisation et de nettoyage [7]. Les méthodes conventionnelles de traitement des

effluents liquides sont souvent inefficaces, ce qui pousse à explorer d'autres solutions, telles que la filtration membranaire, largement étudiée [8].

Les rejets industriels, notamment ceux issus de l'industrie des teintures textiles, posent de graves problèmes environnementaux en raison de leur toxicité et de leur non-biodégradabilité. Les procédés membranaires se révèlent viables pour éliminer une grande variété de polluants [9], et la technologie des membranes a considérablement progressé dans la séparation des colorants et des métaux lourds, grâce à l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse

[10]. Ces procédés de séparation membranaire sont en constante évolution en raison de leurs nombreuses applications et de la mise au point de nouveaux matériaux filtrants [11].

L'application industrielle des membranes céramiques poreuses suscite un grand intérêt, car elles offrent une résistance mécanique, thermique et chimique, une microstructure contrôlée et un faible impact environnemental [12]. Cette étude se concentre sur le développement et la caractérisation d'une membrane céramique poreuse, sur laquelle une couche filtrante à base d'alcoxyde et de graphène a été déposée via la technique sol-gel, afin d'éliminer les colorants cationiques et anioniques.

Ce travail se divise en quatre chapitres :

Le premier chapitre traite des généralités sur la pollution de l'eau ainsi que les concepts liés à la fabrication et à la filtration membranaire.

Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration du support membranaire, la synthèse de la couche filtrante et les méthodes analytiques utilisées dans cette étude.

Le troisième chapitre présente les différentes méthodes de caractérisations telles que la DRX, l'ATG-ATD, l'IFTR, l'XPS, le MEB et interprétation des résultats.

Le quatrième chapitre traite des tests de filtration des différents polluants étudiés.

Enfin, une conclusion générale, est donnée récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

I

CHAPITRE

Etude Bibliographique

I.1 Généralité sur les eaux usées

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement, en milieu urbain la concentration et le nombre important d'activités divers qui rejettent des quantités considérables de contaminants dans l'environnement, perturbent énormément le milieu aquatique. Les rejets de contaminant dans le milieu aquatique dérivent de diverses sources naturelles et anthropiques [1].

La gestion efficace des eaux usées est cruciale pour préserver la santé publique, protéger les écosystèmes aquatiques et promouvoir le développement durable. Les systèmes de traitement des eaux usées, comprenant des processus physiques, chimiques et biologiques, sont utilisés pour éliminer les contaminants et produire des eaux épurées conformes aux normes environnementales. Les eaux usées représentent un défi majeur pour la société moderne, mais une gestion efficace et durable de ces ressources est essentielle pour garantir la santé humaine, la préservation de l'environnement et le développement économique. Le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles sont des moyens pour améliorer la capacité d'approvisionnement en eau, en particulier dans les pays en développement [2].

I.1.1.Définition

Les eaux usées, également appelées eaux résiduaires, est une eau qui proviennent des activités humaines telles que les usages domestiques, industriels et agricoles, et subissent une dégradation après leur utilisation. Le déversement direct de ces eaux dans l'environnement naturel constitue la forme de pollution la plus préjudiciable pour tous les écosystèmes. Ces eaux véhiculent des concentrations significatives de diverses substances polluantes telles que l'azote, le phosphore, la matière organique, les métaux lourds et les bactéries pathogènes, ce qui entraîne une dégradation de la qualité des eaux des écosystèmes récepteurs tels que les rivières et les lacs [3]

Les eaux usées sont des eaux contenant des polluants solubles ou insolubles, principalement issus des activités humaines. Les eaux usées se composent habituellement d'un mélange de substances polluantes appartenant à des catégories dispersées ou dissoutes dans l'eau ayant été utilisée à des fins domestiques ou industrielles. Ainsi, le terme "eau résiduaire" désigne une eau ayant altéré ses caractéristiques naturelles suite à l'action de polluants, consécutivement à son utilisation dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles) [3].

I.1. 2. Origine des eaux usées

On distingue quatre catégories d'origine des eaux usées :

- Les eaux usées domestiques
- Les eaux usées industrielles.
- Les eaux usées pluviales
- Les eaux agricoles

I.1. 2 .1. Les eaux usées domestiques

Les eaux usées ménagères incluent les eaux des toilettes, également connues sous le nom d'eaux vannes, ainsi que les eaux ménagères issues des cuisines et des salles de bain. Des déchets contenant des matières minérales sont présents dans ces eaux, qu'ils soient dissous ou en suspension. Ces eaux sont acheminées par les réseaux d'eaux usées vers des stations d'épuration, où elles sont traitées. Les eaux usées provenant des foyers sont une importante source de pollution de l'eau. Cette pollution croissante, associée à une urbanisation mal organisée, a entraîné la multiplication de colonies illégales et de bidonvilles [4]. Dans cette situation, il serait avantageux d'approfondir la compréhension des techniques de traitement et de diminuer le volume de pollution produit par les eaux usées. L'étude des processus dans les réseaux d'égouts et l'évaluation de différentes mesures pour réduire la production d'eaux usées domestiques font partie de ces recherches [5].

I.1. 2 .2. Les eaux usées industrielles

Les rejets industriels désignent tous les rejets provenant d'une utilisation autre que domestique de l'eau. Cette définition englobe les rejets des usines ainsi que les rejets provenant d'activités artisanales ou commerciales. Ces eaux sont très diverses et peuvent être toxiques pour la vie aquatique ou l'homme.

Les principaux rejets industriels suivant la nature et des inconvénients qu'ils déversent sont :

- Pollution due aux matières en suspension minérale (lavage de charbon, carrière, tamisage du sable et gravier, industrie productrices d'engrais phosphatés).
- Pollution due aux matières en solution minérales (usine de décapage, galvanisation)
- Pollution due aux matières organiques et graisses (industrie agroalimentaire, pâte à papier).

- Pollution due aux rejets hydrocarbonés et chimiques divers (raffineries de pétrole, porcherie, produit pharmaceutique)
- Pollution due aux rejets toxiques (déchets radioactifs non traités, effluent radioactif, des industries nucléaires [6].

I.1. 2 .3. Les eaux usées pluviales

Il s'agit des eaux de ruissellement, comprenant les eaux pluviales, les eaux de lavage, ainsi que celles provenant des marchés et des cours. Ces eaux, provenant des toitures, des cours, des jardins, des espaces verts, des voies publiques et des marchés, transportent divers types de déchets minéraux et organiques, tels que de la terre, des déchets végétaux, ainsi que divers micropolluants tels que des hydrocarbures, des pesticides et des détergents. Ces rejets provoquent une contamination de l'environnement aquatique, qui peut être catégorisée en différents types et que l'écosystème parvient à gérer avec une efficacité variable [7 - 10].

I.1. 2 .4. Les eaux usées agricoles

Ce sont des eaux qui ont été contaminées par des substances couramment utilisées en agriculture, notamment dans le cadre d'une agriculture intensive et performante. Les agriculteurs ont recours à une variété de produits d'origine industrielle ou agricole, parmi lesquels certains sont potentiellement nuisibles pour l'environnement, en particulier pour la qualité des ressources hydriques. Ces substances comprennent les engrais, les minéraux commerciaux, ainsi que les produits phytosanitaires tels que les herbicides, les fongicides et les insecticides.

I.2. Nature de pollution

Il y a différentes façons de classer la pollution en fonction du type de polluant. On peut distinguer trois catégories de pollution. (Émissions de pollution physique, chimique et biologique).

I.2.1.Pollution physique

Ce type de pollution est désigné lorsque l'environnement pollué subit des altérations dans sa structure physique dues à divers facteurs. Il englobe la pollution mécanique, qui se manifeste par la présence de particules de tailles et de natures diverses dans divers milieux tels que le sol, l'air et l'eau. La pollution physique provient principalement de la présence d'éléments

solides provenant des déchets domestiques et industriels. Diverses formes de cette pollution peuvent être identifiées.

La pollution solide : provient des particules solides transportées par les eaux industrielles, les eaux de ruissellement et résulte des décharges de déchets à ciel ouvert.

La pollution thermique : est principalement engendrée par les rejets d'eau chaude provenant des systèmes de refroidissement industriels. En effet, toute variation de la température de l'eau peut avoir un impact considérable sur l'équilibre écologique des

écosystèmes aquatiques naturels et la viabilité des organismes vivants.

La pollution radioactive : est associée à l'émission d'éléments radioactifs par les installations nucléaires, les centrales électriques et les installations de traitement des déchets radioactifs [11].

La pollution d'origine mécanique : peut également entraîner des flux importants transportant des sédiments en suspension. Ces particules comblent les lits des cours d'eau, réduisant de ce fait les interactions entre l'eau et le sol.

Les eaux usées peuvent contenir une variété de polluants et présenter une composition chimique complexe. L'examen de ces eaux usées permet d'identifier les substances indésirables qui doivent être éliminées en priorité lors d'un processus de traitement des eaux usées. L'estimation de la concentration d'agents polluants dans l'eau peut être réalisée en se basant sur certains paramètres, généralement exprimés en mg/L.

I.2.2. Pollution chimique

La pollution chimique provient de l'émission de composés toxiques d'origine minérale, tels que les nitrates, les phosphates, l'ammoniac, ainsi que divers sels et ions métalliques, dans le milieu environnant. Lorsqu'ils pénètrent dans les écosystèmes aquatiques, ces composants entraînent une augmentation de la toxicité des substances organiques, les rendant ainsi plus préjudiciables à la santé humaine et à la biodiversité. En s'accumulant dans l'écosystème, ces substances provoquent une intoxication des organismes vivants qui les absorbent.[12]

La pollution chimique est causée par la libération de composés toxiques. de pollution des rivières et des eaux souterraines, concernant les écosystèmes aquatiques et la disponibilité de l'eau potable. Les pluies et les eaux de ruissellement peuvent conduire ces produits vers les

cours d'eau et les lacs, ce qui accroît la charge de la pollution chimique. En résumé, la contamination chimique des eaux représente un défi complexe.

L'exploitation et la quête des ressources en eau, qui sont indispensables à toutes les activités.

Il est donc essentiel de mettre en place une politique stricte pour la gestion, l'inventaire, la préservation, le traitement, l'utilisation et la recherche des ressources en eau, qui sont indispensables à toute croissance économique [13].

I.2.3. Pollution biologique

La pollution biologique provient principalement des eaux usées provenant des foyers et des industries, ainsi que des rejets des activités d'élevage. Ces eaux renferment des composés organiques tels que des résidus alimentaires, des agents nettoyants et des excréments, susceptibles de détériorer la qualité de l'eau et de favoriser la croissance de bactéries pathogènes. Lorsque ces eaux polluées sont déversées dans les cours d'eau sans subir un traitement approprié, elles ont le potentiel de contaminer les ressources en eau potable et d'accroître le risque de maladies d'origine hydrique. De nombreux microorganismes ont la capacité de se reproduire dans leur environnement naturel, que ce soit le sol, l'air ou l'eau, qui leur sert à la fois d'habitat et de vecteur de transport. Les principaux agents pathogènes se développant dans l'eau comprennent les bactéries, les virus, les parasites et les champignons. Certains produits peuvent représenter un danger pour l'environnement et la santé humaine [14].

I.3. Paramètre de pollution

On évalue la qualité d'une eau de surface en mesurant divers paramètres.

I.3.1. Paramètres physico-chimiques

I.3.1.1. Température

La température représente un paramètre écologique crucial dans les écosystèmes aquatiques. D'une part, elle est influencée par les fluctuations saisonnières et quotidiennes de la température extérieure, et d'autre part, par les émissions provenant des activités humaines telles que les eaux de refroidissement. L'impact de cette perturbation sur la vie aquatique, connue sous le nom de pollution thermique, peut être significatif. Son rôle est crucial dans les processus bactériens tels que la nitrification et la dénitrification [15]. La nitrification atteint son optimum à des températures situées entre 28 et 32°C, mais elle est significativement réduite dans une fourchette de températures allant de 12 à 15°C. Les températures en dessous

de 5°C sont peu propices à ce phénomène. La température de l'eau influence divers paramètres tels que le pH et la concentration en oxygène dissous [16].

I.3.1.2. Oxygène dissous

Il s'agit d'une variable cruciale dans l'étude de l'écologie des environnements considérés. Elle revêt une importance primordiale pour le processus respiratoire des organismes vivants hétérotrophes. La quantité d'oxygène gazeux dissous dans l'eau est mesurée en milligrammes par litre (mg/l). Le dioxygène dissous provient principalement de l'atmosphère et de la photosynthèse réalisée par les algues et les plantes aquatiques. La disponibilité de l'oxygène dissous est restreinte par la solubilité de l'oxygène, qui atteint un maximum de 9 mg/l à 20°C [17]. Plusieurs paramètres influent sur ce phénomène, tels que la température de l'eau, la concentration des éléments dissous dans le milieu et la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère [18]. Par ailleurs, la présence de quantités significatives de matières organiques dans les eaux, souvent d'origine anthropique, peut entraîner une diminution de la concentration en oxygène dissous dans l'écosystème aquatique. Ceci est associé à la consommation d'oxygène du milieu par les microorganismes impliqués dans la décomposition de matières organiques [19,20].

I.3.1.3. Turbidité

Ce paramètre reflète la réduction de la transparence de l'eau. Ceci peut être attribuable à la présence de matières en suspension non dissoutes (MES) provenant du lessivage et de l'érosion des sols, de particules minérales issues de la décomposition de la matière animale et végétale, ou encore de substances chimiques dissoutes. Elle est habituellement mesurée en unités de turbidité néphélométrique (NTU) ou en unités de turbidité de formazine (FTU) [18].

I.3.1.4. Matières en suspension

Les matières en **suspension (MES)** se trouvent dans un liquide sans être entièrement dissoutes. Ces particules, de diverses tailles, formes et compositions, peuvent être d'origine organique ou minérale. Elles se distinguent par leur faible densité et leur petite taille, ce qui leur confère la capacité de se déplacer dans les cours d'eau sans entrer en contact avec le fond [21,22]. La concentration et la composition des matières en suspension dans les eaux présentent des variations significatives en fonction des différents cours d'eau (incluant des particules organiques, du plancton, du sable, des boues, etc.). Ces variations dépendent des rejets, de la

croissance Les matières en suspension (MES) se réfèrent à des particules solides ou liquides qui se des microorganismes, de la composition des sols, de la période de l'année et des précipitations. Les particules en suspension ont la capacité d'adsorber une variété de polluants qui peuvent subir des transformations et être transportés par le courant. La présence importante de matière en suspension peut entraver la transmission de la lumière et réduire la quantité d'oxygène dissous, ce qui a des répercussions néfastes sur l'écosystème des cours d'eau, notamment en provoquant la mortalité des végétaux [23, 24].

I.3.1.5. Conductivité électrique (CE)

La conductivité est un outil permettant une évaluation rapide et approximative du niveau global de minéralisation de l'eau. La conductivité électrique d'une eau est mesurée en $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou mS/cm (micro ou milli Siemens par cm) à l'aide d'un conductimètre. La mesure de la conductivité est une méthode relativement simple pour détecter une anomalie suggérant la possible présence de pollution, en comparant la valeur mesurée à celle attendue (par exemple, la conductivité moyenne locale d'un cours d'eau). Elle peut faciliter la localisation d'une source de pollution. L'augmentation des charges importantes de pollution organique entraîne une augmentation de la conductivité. Échelle de conductivités naturelles: 60 à 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$

I.4. Paramètres globaux

1.4.1. La demande chimique en oxygène (DCO)

Ce paramètre permet de déterminer la quantité de matière oxydable présente dans l'eau en mesurant le niveau d'oxygène requis pour la dégrader. On évalue la DCO en $\text{mg d'O}_2/\text{l}$. Les niveaux élevés de DCO témoignent d'une contamination importante due à la présence de

Polluants résistants d'origine organique et minérale provenant des activités humaines ou naturelles [25].

1.4.2. La demande biochimique en oxygène (DBO5)

La DBO5 est une mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique par voie biologique (bactéries). Cette analyse est réalisée à une température de 20°C pendant une période de 5 jours dans l'obscurité environnante. Selon les valeurs de la DBO5, on peut observer la présence de polluants biologiquement dégradables dans les eaux. Son évaluation est donnée en $\text{mg d'O}_2/\text{L}$.

1.4.3. La biodégradabilité

La biodégradabilité d'un effluent se réfère à sa capacité à être dégradé ou oxydé par les micro-organismes participant aux processus de purification biologique de l'eau. Le rapport DCO/DBO5 permet d'évaluer initialement la biodégradabilité de la matière organique présente dans l'effluent. Les limites mentionnées ci-dessus sont généralement considérées comme acceptées [26].

- $DCO/DBO5 < 2$: l'effluent est facilement biodégradable
- $2 < DCO/DBO5 < 3$: l'effluent est biodégradable
- $DCO/DBO5 > 3$: l'effluent n'est pas ou très peu biodégradable

1.4.4. Les éléments traces métalliques

Les métaux traces sont des éléments naturellement présents dans le sol, dont certains sont essentiels pour la croissance des plantes [27]. Les substances les plus nocives pour les organismes vivants sont le mercure, le plomb, le cuivre, le nickel, le zinc et l'arsenic. L'examen de ces éléments est hautement captivant en raison de leur incidence biologique et écologique. Lorsqu'ils dépassent un seuil spécifique, ces éléments deviennent des risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement [28]. Ces éléments peuvent provenir soit de phénomènes naturels tels que les émissions volcaniques et l'altération des roches, soit d'activités humaines telles que l'exploitation minière, la métallurgie, l'agriculture et l'urbanisation.

1.5. Généralités sur la filtration membranaire

Les techniques de séparation par membrane sont en constante évolution en raison de la diversité des domaines d'application et de la mise au point de nouveaux matériaux filtrants. Au cours des vingt dernières années, de nombreuses études ont été menées pour approfondir la compréhension des processus de transport à travers les membranes et pour développer de nouveaux matériaux de filtration. La technique de filtration membranaire repose sur l'emploi de membranes semi-perméables afin d'effectuer la séparation des particules et des contaminants contenus dans le liquide en se basant sur leurs caractéristiques morphologiques, leur taille ou leurs propriétés de surface. Cette méthode constitue un moyen efficace de purifier l'eau en éliminant les contaminants au niveau moléculaire. Les techniques de filtration membranaire sont largement employées dans divers secteurs tels que l'industrie

agroalimentaire, la biotechnologie, l'industrie chimique, ainsi que dans le traitement des eaux et des effluents.

I.5.1. Historique

Les premières membranes de microfiltration commerciales ont été produites en Allemagne au début du siècle, fabriquées à partir de polymères organiques spécialement conçus pour leurs propriétés de semi-perméabilité. Aux alentours de 1930, William J. Elford a mené des recherches significatives sur la fabrication de membranes à base d'acétate de cellulose et de nitrate de cellulose, ce qui lui a permis de résoudre la plupart des défis théoriques associés à l'ultrafiltration [29-30].

Ce n'est qu'à partir des années 1960 que l'avènement de nouvelles méthodes de fabrication a permis la production de membranes organiques homogènes et plus résistantes. L'émergence des membranes inorganiques a commencé de manière concomitante en France et aux États-Unis. Un large éventail de membranes inorganiques est actuellement disponible sur le marché. Les matériaux les plus fréquemment employés comprennent l'alumine, l'oxyde de zirconium et le verre [31-32]. Les membranes céramiques, bien que coûteuses, se distinguent par leur longévité ainsi que par leur stabilité chimique, mécanique et thermique. Afin d'améliorer la résistance mécanique de ces membranes composées d'une fine couche d'une épaisseur de l'ordre du micron, des supports tubulaires poreux sont utilisés comme un soutien mécanique hautement perméable. Cette configuration géométrique permet d'assurer des conditions hydrodynamiques uniformes en termes de flux tangentiel à l'intérieur du tube.

I.5.2. Notion de filtration membranaire

Une membrane est une barrière sélective ou semi-perméable située entre deux compartiments, dont l'épaisseur peut varier de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres. Cette membrane permet le passage préférentiel d'une espèce vers une autre lorsqu'elle est soumise à une force motrice (figure I.1) [33,36]. La force motrice requise pour la séparation lors des procédures de filtration par membrane repose sur une disparité de pression hydrostatique appliquée de chaque côté de la membrane. Ce phénomène provoque le déplacement du solvant et/ou des espèces en solution à travers le matériau filtrant. La figure I.1 met en lumière le concept fondamental de la filtration membranaire. Les composants présents dans un fluide, circulant à un débit QA , sont sélectivement séparés (en fonction de la taille, du poids moléculaire, de la charge, etc.) lorsqu'ils entrent en contact avec

la membrane. Une fraction du liquide traverse la membrane à un débit Q_p , tandis que le reste est désigné sous le terme de rétentat.

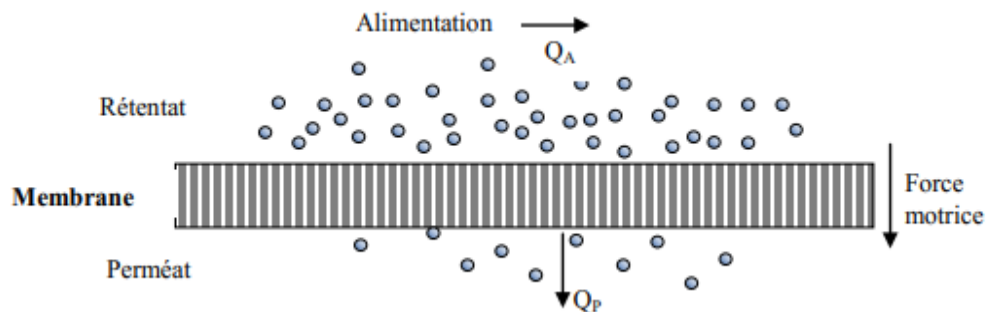


Figure I.1. Schéma de principe de la filtration membranaire [37]

Tableau I.1. Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice

Force motrice	procédé	Nature de la phase
Gradient de pression (ΔP)	Microfiltration	Liquide
	Ultrafiltration	Liquide
	<u>Nanofiltration</u>	Liquide
	Osmose inverse	Liquide
	Per vaporisation	Gaz
Gradient de concentration (ΔC)	Dialyse	Liquide
Gradient de potentiel électrique (ΔE)	Electrodialyse	Liquide

I.5.3. Procédés baromembranaires**I.5.3.1. La microfiltration (MF)**

La microfiltration est une technique de séparation solide-liquide basée sur des membranes macroporeuses avec des pores de taille variant de 0,1 à 10 μm . En microfiltration, la sélectivité des membranes est habituellement déterminée en fonction de la taille des espèces présentes en solution. Les espèces capturées par les membranes de microfiltration sont des particules en suspension, des bactéries et des colloïdes. La microfiltration est réalisée à des pressions transmembranaires relativement basses. Cette méthode de séparation est largement employée dans l'industrie, notamment dans divers domaines tels que la clarification des eaux, la débactérisation des solutions et la séparation des émulsions eau/huile.

L'utilisation de la microfiltration pour la dégradation des colorants présents dans les eaux usées est restreinte en raison de la dimension des pores, qui varie de 0,1 à 10 μm . La variété des tailles de pores a un impact sur la pression d'alimentation requise lors du processus de filtration, laquelle doit être maintenue en dessous de 2 bars [37]. Ainsi, l'application de la microfiltration pour la suppression des colorants des eaux usées est restreinte. L'utilisation de la microfiltration pour éliminer les colorants est restreinte à la séparation des particules en suspension et à l'élimination des colorants colloïdaux présents dans la solution de teinture. D'autres types de contaminants organiques ainsi que des produits chimiques dissous présents dans les colorants seront capables de franchir la membrane de microfiltration en passant par le perméat [38, 39]. Ainsi, la microfiltration est rarement employée en tant que technologie de traitement principale pour l'élimination des colorants des eaux usées, mais est habituellement utilisée comme une unité de traitement supplémentaire.

I.5.3.2. L'ultrafiltration (UF)

C'est une technique de baromembranaire qui emploie des membranes méso/macroporeuses avec des pores de taille variant entre 2 et 100 nm. Ces membranes sont perméables aux petites molécules et à certains sels monovalents, mais elles sont imperméables aux sels et aux molécules de masse molaire élevée tels que les polymères, les protéines et les colloïdes organiques [40, 41].

L'ultrafiltration est régulièrement utilisée comme méthode de traitement des rejets d'eaux usées provenant d'industries telles que les usines pharmaceutiques, chimiques et alimentaires [42, 43]. Les applications de l'ultrafiltration dans l'industrie sont variées :

La concentration des solutions de macromolécules (polymères, protéines, polysaccharides),

La peinture des bains est traitée par électrophorèse [44,46].

Les bains de dégraissage sont traités pour éliminer les matières en suspension et les émulsions d'huile.

I.5.3.3. La nanofiltration (NF)

La nanofiltration est une méthode de séparation par membrane sous pression qui vise à retenir des composés ayant une taille en solution proche de l'échelle du nanomètre. Les solutions retenues comprennent des sels ionisés multivalents tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , des composés organiques de faible masse molaire comme le glucose, le fructose, ainsi que, dans une certaine mesure, des sels monovalents. Néanmoins, les pressions à travers la membrane sont supérieures à celles observées en ultrafiltration (tableau I. 2.). En outre, la sélectivité en nanofiltration, tout comme en ultrafiltration à seuil de coupure bas, est influencée non seulement par des effets stériques liés à la taille, mais également par des effets électriques et diélectriques. C'est pourquoi des ions monovalents, malgré leur petite taille par rapport aux pores de la membrane, peuvent être partiellement retenus. Divers chercheurs ont analysé l'impact des phénomènes électriques [47-50] et diélectriques [51-54] sur la sélectivité des membranes de nanofiltration et d'ultrafiltration à faible seuil de coupure. La technique de nanofiltration est largement employée dans divers secteurs. La déminéralisation sélective de l'eau, la concentration de composés organiques de faible masse molaire tels que les antibiotiques, et le traitement des eaux usées, notamment l'élimination ciblée de molécules polluantes comme les pesticides, sont des processus essentiels dans le domaine de la gestion de l'eau.

I.5.3.4. L'osmose inverse (OI)

Il s'agit du seul procédé baromembranaire qui fait appel à des membranes denses. Le concept repose sur l'écoulement du solvant à travers la membrane sous une pression extrêmement élevée. Le perméat obtenu se compose exclusivement du solvant, lequel se sépare de son ou de ses solutés. Il est observé que le processus de transfert de solvant diffère complètement du phénomène naturel d'osmose (où le solvant se déplace vers la solution la plus concentrée),

d'où la dénomination d'«osmose inverse». Les applications de la technique de l'osmose inverse sont variées et multiples. À titre d'exemple, on peut citer le processus de dessalement de l'eau de mer et la concentration de solutions organiques comme les jus de fruits.

Tableau I.2. Procédés membranaires classés selon la taille des pores et des espèces retenues.

[53]

Procédé de séparation	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
Diamètre de pore	0,1 – 10 µm	2- 100 nm	0,5 – 2 nm	Membrane dense
	Microorganismes et particules	Macromolécules protéines	Ions multivalents et molécules	Ions
Perméation	Solvant et espèce dissoutes	Solvant, Sel et petites molécules	Solvant, ions monovalent et petite molécules	Solvant
Pression Transmembranaire	0,1 à 2 bars	1 à 5 bars	5 à 30 bars	20 à 100 bars

I.6. Classification des membranes

Les membranes peuvent être classées selon trois paramètres, type de structures, nature chimique et de géométrie.

I.6.1. Nature chimique

Il existe différents type de membranes [56,57].

I.6.1. 1. Les membranes minérales (ou inorganiques)

Les membranes minérales se composent d'un support macroporeux en aluminium ou en carbone sur lequel sont appliquées différentes couches d'oxyde minéral. Les matériaux étudiés comprennent l'aluminium, le dioxyde de titane (TiO2) et le dioxyde de zirconium (ZrO2). Ces

[17]

couches minces de filtration garantissent la séparation des solutés en raison d'un diamètre de pore adéquat, tandis que le support fournit la résistance mécanique nécessaire.

I.6.1.2. Les membranes organiques

Les membranes organiques sont largement préférées en raison de leur coût inférieur, malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement restreintes par rapport aux membranes minérales. Ces substances sont élaborées à partir d'une diversité de polymères, parmi lesquels [58,59]. Les dérivés de cellulose, les polyamides aromatiques, les polyoléfines, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et les poly-sulfones, présente dans le Tableau I.3

Tableau I.3. Comparaison entre les matériaux organique et minérale.

Matériau	Organique	Minérale
Avantages	Grande variété de taille de pores (MF, UF, NF, OI) Grande variété de géométrie (plan, tube, spiralé, fibre creuse) et faible coût	Stabilité thermique (T>100°C) Stabilité chimique (acide, base, oxydants) Résistance aux solvants
Inconvénient	Faible stabilité thermique (T<100°C) Faible stabilité chimique (pH extrêmes, oxydants) Faible résistance aux solvants	Coût (facteur 10 par rapport aux membranes organiques) N'existe pas de faibles tailles de pore (NF, OI)

I.6 .1.3 Les membranes composites

Les membranes composites sont habituellement conçues à partir de matériaux à base d'oxyde métallique, parmi lesquels on retrouve fréquemment l'Al₂O₃, le TiO₂ et le ZrO₂ [61]. Il est parfois possible d'observer un mélange de deux ou plusieurs oxydes métalliques. Ceci s'explique par leurs remarquables stabilités structurelle, chimique et thermique. La membrane céramique présente une structure multicouche composée d'un ou plusieurs matériaux céramiques distincts, connue sous le nom de structure asymétrique. [60].

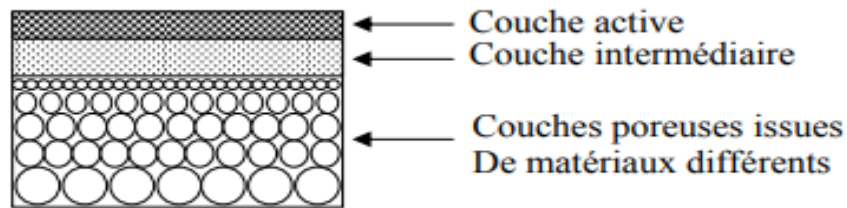


Figure I.2. Membrane composite

I.7. Géométrie

Différents types de géométrie des modules, quatre grands types de modules sont commercialisés.

I.7.1. Module tubulaire

Un module tubulaire est composé de plusieurs tubes pouvant être disposés en série ou en parallèle. L'eau à purifier s'écoule à travers les tubes tandis que le perméat est collecté à l'extérieur des tubes. Les tubes servent de voies d'écoulement tangentiel [59,60], et l'écoulement à l'intérieur de ces tubes est fréquemment turbulent en raison de vitesses d'écoulement élevées. [65].

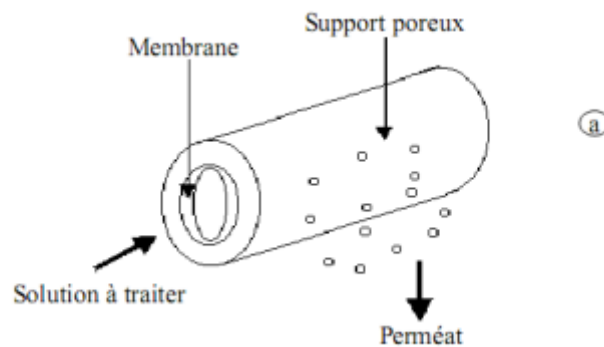


Figure I.3. Membrane tubulaire [66]

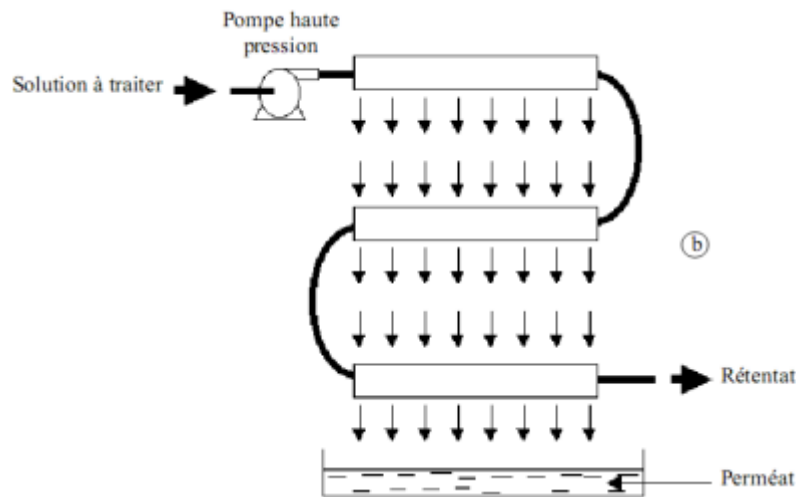


Figure I.4. Agencement de Modules tubulaires [63]

I.7.2. Module plan

Les modules plans sont parmi les plus anciens et les plus simples. Les membranes sont disposées de manière à former des couches superposées, séparées par des cadres intermédiaires qui facilitent la circulation des fluides. Lorsque la couche sélective est déposée sur un support, la membrane ne présente aucune résistance mécanique lorsqu'une pression est exercée en sens inverse. Leur rigidité les empêche d'être enroulées, ce qui les destine à être exclusivement utilisées dans des dispositifs tels que les filtres-presses [59,60].

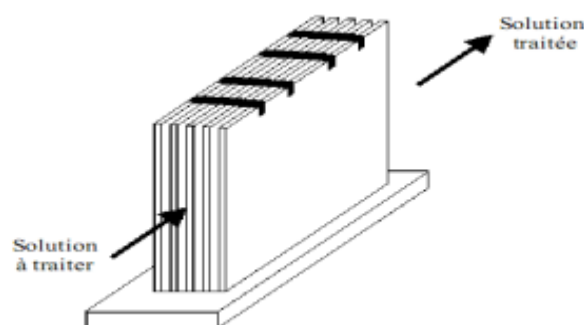


Figure I.5. Module plan [65]

I.7.3. Module fibres creuses

Les fibres creuses sont disposées en parallèle selon diverses configurations, ce qui entraîne un écoulement tangentiel canalisé à l'intérieur des fibres ou un écoulement libre. [63]

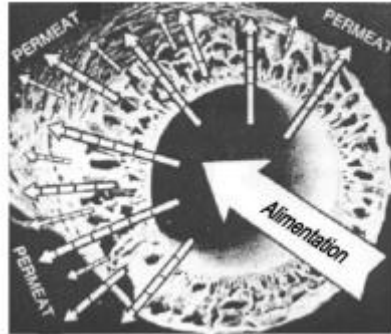


Figure I.6. Ecoulement du fluide à travers une fibre creuse [66]

I.7.4. Modules spirales

Au sein des modules spiraux, une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multicouche où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux [60].

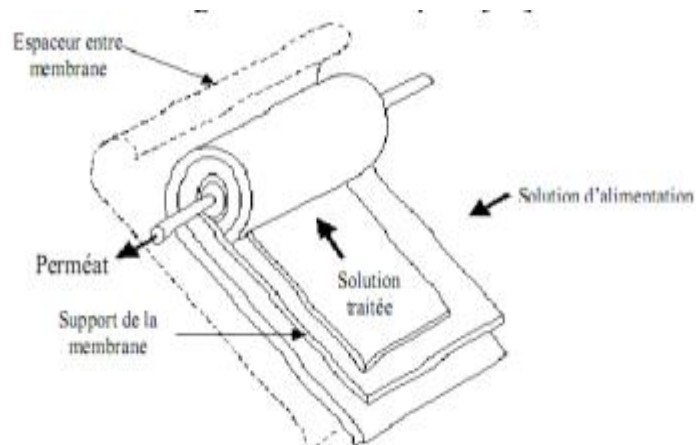


Figure I.7.Module spirale [65]

I.8. Mise en œuvre des membranes

Il existe deux grands types de mise en œuvre des membranes

I.8.1. Filtration frontale

La filtration frontale est définie par le passage direct d'une solution à travers un filtre sous l'effet de la pression, ce qui correspond à une méthode de filtration classique. Le fluide s'écoule de manière perpendiculaire par rapport à la surface du filtre. Les particules retenues s'accumulent progressivement au-dessus de la surface de la membrane. Cela entraîne une augmentation de la résistance du passage du filtrat, ce qui se traduit par une diminution du flux. La figure (I.8) illustre une croissance continue de l'épaisseur du gâteau, ce qui rend la filtration ininterrompue impossible. La filtration en mode frontal, bien que la technologie la plus simple et la moins onéreuse, peut ne pas être la plus appropriée pour certains procédés industriels impliquant des solutions contenant des solutés colmatant.

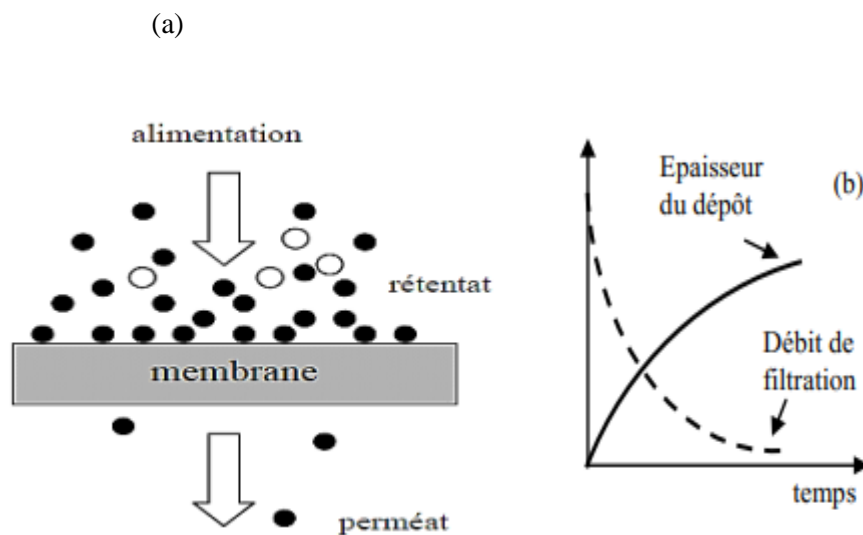


Figure I.8. (a) Schéma de la filtration frontale [70], (b) schéma de principe de courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt.

I.8.2. Filtration tangentielle

La filtration tangentielle est un processus où le liquide à purifier s'écoule de manière parallèle à la membrane. Ce mode de filtration présente l'avantage de minimiser les phénomènes de colmatage. Cela s'explique par le phénomène selon lequel les solutés retenus par la membrane ne peuvent pas s'accumuler à la surface de la membrane en raison de l'écoulement tangentiel. Seulement une petite fraction du débit d'alimentation est utilisée pour générer le perméat. Ce

processus présente l'inconvénient d'engendrer des coûts énergétiques plus élevés par rapport au mode frontal. En raison de sa capacité à réduire le colmatage et à fonctionner de manière continue, ce mode de filtration est largement préféré dans les installations industrielles utilisant la filtration membranaire. La figure(I.9) met en lumière le concept de filtration en mode tangentiel et montre graphiquement l'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt [71].

(a)

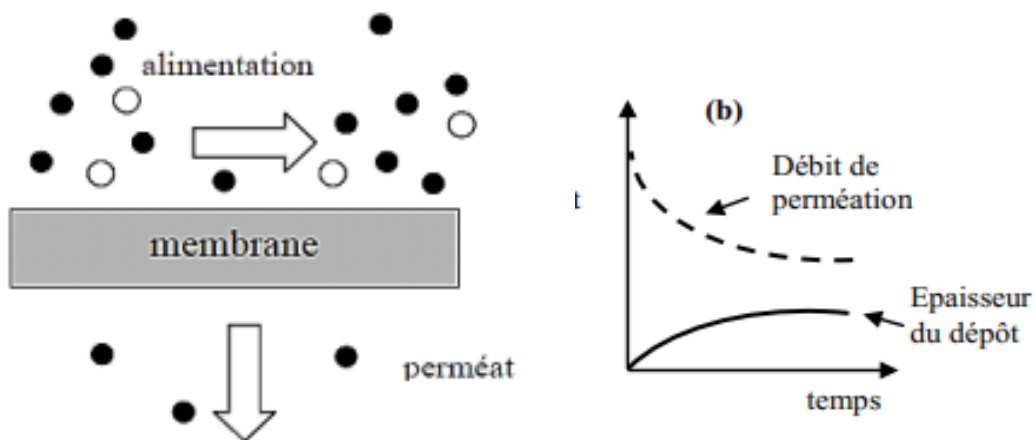


Figure I.9.(a) Schéma de la filtration tangentielle,(b) schéma de principe de courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt. [70]

I.8.4. Description de l'interface membrane solution

I.8.4.1. Origine de la charge de surface d'une membrane

Les caractéristiques de transport et les performances des membranes poreuses dépendent étroitement de leurs propriétés de surface et des caractéristiques de leur structure poreuse. Les caractéristiques physico-chimiques de la surface des membranes, telles que les charges et la composition chimique, peuvent influencer les processus de transport et moduler les interactions entre les diverses molécules présentes à la surface de la membrane. Lorsqu'elles entrent en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse, les membranes, qu'elles soient organiques ou inorganiques, acquièrent une charge de surface.

L'origine de cette charge peut être attribuée aux propriétés acides ou basiques des groupements de surface, tels que les groupes aminés, carboxyliques ou sulfoniques présents

dans les membranes organiques, ou aux propriétés amphotères des sites de surface, comme les fonctions hydroxyles présentes à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques. L'adsorption d'espèces chargées telles que les ions, les polyelectrolytes et les surfactants ioniques sur la surface du matériau membranaire peut jouer un rôle dans la charge de la surface, voire y contribuer. Ainsi, la charge de surface d'une membrane est influencée par la composition chimique du matériau membranaire et par les conditions physico-chimiques de son environnement opérationnel [72].

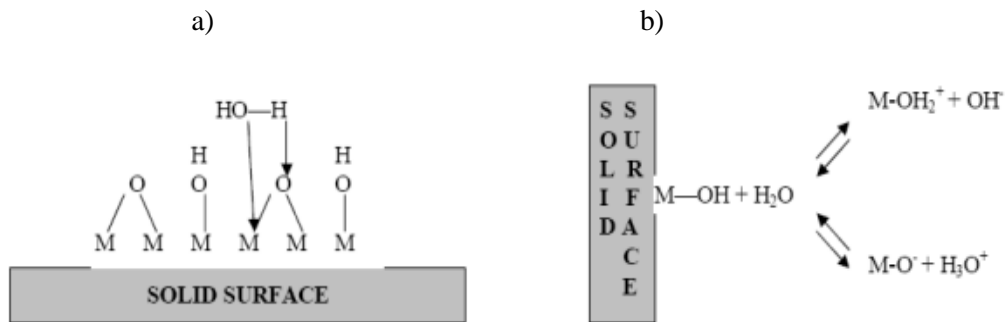


Figure I. 10. Mécanisme de formation chargée extérieure.

a) Formation de complexe d'Aquo b) comportement amphotère des oxydes métalliques [73].

I.8.4.2. Transport membranaire

Dans les procédés membranaires, la qualité du produit est contrôlée par le débit relatif des fluides et les taux de transport des solutés à travers la membrane. Les caractéristiques de transport des solutés à travers la membrane sont conditionnées par la perméabilité de celle-ci et par la force motrice du processus. Ce phénomène facilite la diffusion sélective de certaines substances à travers des membranes semi-perméables. Cette force motrice est généralement engendrée par des disparités de pression, de concentration ou de potentiel électrique de part et d'autre de la membrane. La membrane régule le transfert de masse entre les flux d'alimentation et de perméat. Lorsque la différence de potentiel à travers la membrane s'annule et qu'aucune force externe n'est exercée, le système atteindra un état d'équilibre. Le débit de perméat (J) est une mesure de la quantité de matériau traversant une surface de membrane donnée par unité de temps. Selon les modèles théoriques établis, il est possible d'établir une relation linéaire entre le débit de perméat et la force motrice à travers la membrane. Le transport de masse à travers la membrane est décrit par plusieurs modèles, parmi lesquels figurent les lois de Fick

et de Hagen-Poiseuille. La relation de transport des processus membranaires qui se produisent par gradient de pression est décrite comme suit [74].

$$J = K \frac{\Delta P}{t} \quad (\text{I-1})$$

Où J est le flux de perméat

ΔP : la différence de pression à travers la membrane,

K : la constante de perméabilité de la membrane

t : l'épaisseur de la membrane.

La récupération ou la conversion du procédé, qui est l'un des principaux paramètres de performance dans les séparations de liquides, est déterminée par la combinaison du flux et de la surface totale de la membrane. Le taux de récupération représente la proportion du débit d'alimentation qui est transformée en débit de produit. Le calcul de la récupération s'effectue de la manière suivante :

$$R (\%) = \frac{\text{débit du perméat}}{\text{débit d'alimentation}} \times 100 \quad (\text{I-2})$$

I.8.4.3. Sélectivité d'une membrane

Les propriétés chimiques et physiques du matériau de la membrane déterminent son processus de séparation. Les variations de dimensions et de configurations, les caractéristiques chimiques ou la polarité sont responsables de la ségrégation des composés. La perméabilité sélective de la membrane est généralement évaluée en termes de taux de rejet. Le taux d'abattement est un paramètre utilisé pour évaluer l'efficacité de la séparation d'un procédé membranaire.

$$\text{Taux d'abattement } \% = \frac{C_a - C_p}{C_a} \times 100 \quad (\text{I-3})$$

Où C_a et C_p . Sont respectivement la concentration de soluté d'alimentation et de perméat.

Pour une membrane parfaite, le taux de rétention est de 100%. Dans certains cas, le dépôt de particules de soluté à la surface de la membrane, dû à la polarisation de concentration (CP) ou à la formation d'une couche de gel, perturbe le processus de transport du soluté à travers la

dite membrane. Le coefficient de rétention est une mesure plus précise de la sélectivité, tel que défini

$$\text{Taux d'abattement \%} = \frac{C_m - C_p}{C_m} \times 100 \quad (\text{I-4})$$

Où C_m est la concentration de soluté à la surface de la membrane.

La performance de la membrane est déterminée par un compromis entre sa sélectivité et sa productivité. La sélectivité d'une membrane est définie par le rapport de perméabilité des composants à travers celle-ci ($\alpha = A / B$). Dans le domaine du traitement de l'eau et des eaux usées, le coefficient A représente la perméabilité à l'eau tandis que le coefficient B correspond à la perméabilité aux polluants.

I.8.4.4. Mécanisme de séparation membranaire

Dans les processus de séparation, la caractéristique principale des membranes réside dans leur capacité à réguler la perméation de diverses espèces. La plupart des membranes peuvent être classées dans l'une des deux catégories générales en fonction des types de mécanismes de séparation membranaire.

Les membranes microporeuses sont classées en fonction de la filtration moléculaire (tamis moléculaire).

Les membranes denses se distinguent par des variations de solubilité et de mobilité des espèces présentes en leur sein, ce qui favorise la diffusion en solution. Au sein des membranes de tamis moléculaire, les constituants de la charge sont discriminés par un flux sous pression à travers de minuscules pores de dimension ou de position déterminée. La séparation des divers composants s'opère en raison des variations de leurs dimensions. En revanche, dans les membranes à diffusion de solution, le matériau constitutif de la membrane se présente sous la forme d'une couche polymère dense dépourvue de pores. Les composants se solubilisent dans la matrice de la membrane avant de se diffuser à travers celle-ci, sous l'effet d'un gradient de concentration. Les divers composants sont fractionnés en fonction de leurs disparités de solubilité dans le matériau membranaire et de leur cinétique de diffusion à travers la dite membrane. La distinction entre le tamis moléculaire et les mécanismes de diffusion de la solution réside dans les dimensions relatives et la longévité des pores de la membrane.

I.8.4.5. Polarisation de concentration

La polarisation de concentration se réfère à l'accumulation de solutés et de particules à la surface de la membrane, formant une couche limite concentrée ou un film liquide, ce qui peut altérer le flux à travers la membrane, (Figure I.14). La pression exercée pendant le processus de filtration induit le déplacement de la solution vers la membrane, grâce au phénomène de convection. Cela conduit à une concentration excessive des solutés en amont de la membrane par rapport à la concentration de la solution d'alimentation. La polarisation de concentration se caractérise par l'accumulation excessive des solutés du côté amont de la membrane lors du processus de filtration à travers une couche mince de quelques microns. Toutefois, ce phénomène se manifeste uniquement pendant le processus de filtration et cesse dès que celui-ci est interrompu. Ces solutions et particules sont transportées jusqu'à la surface de la membrane en utilisant le solvant par convection, ce qui entraîne une concentration plus élevée à la surface de la membrane par rapport à la solution en vrac. Les solutés retenus qui ont pénétré la couche limite par convection sont éliminés par une diffusion rétrograde, habituellement plus lente, vers la solution en vrac. L'équilibre entre le flux de convection vers la membrane et le flux de retour de la membrane induit par le gradient de concentration peut influencer le degré de polarisation de concentration.

Les solutés et particules sont transportées jusqu'à la surface de la membrane en utilisant le solvant par convection, ce qui entraîne une concentration plus élevée à la surface de la membrane par rapport à la solution en vrac. Les solutés retenus qui ont pénétré la couche limite par convection sont éliminés par une diffusion rétrograde, habituellement plus lente, vers la solution en vrac. L'équilibre entre le flux de convection vers la membrane et le flux de retour de la membrane induit par le gradient de concentration peut influencer le degré de polarisation de concentration.

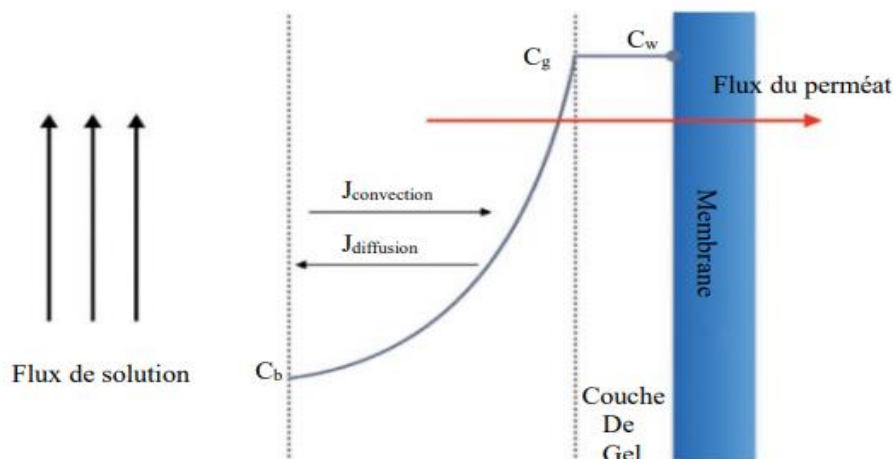


Figure I.11. Schéma du modèle de concentration / polarisation sur gel

I.8.4. 6. Flux critique

Le débit critique est défini comme étant le débit maximal d'un processus membranaire au-dessous duquel aucun ou peu d'encrassement n'est constaté [75]. Un débit de perméat supérieur au débit critique entraîne un phénomène d'encrassement. L'impact de la pression hydraulique appliquée sur le flux d'eau pure à travers la membrane est direct dans les processus sous pression. Lorsqu'on représente graphiquement le débit de perméat en fonction de la pression transmembranaire, on peut constater une déviation par rapport à la relation linéaire à des pressions plus élevées, ce phénomène étant attribué à l'encrassement de la membrane. Le passage du flux linéairement dépendant de la pression au début de l'encrassement est désigné sous le terme de « flux critique secondaire » [76]. Le flux critique est défini comme le seuil en deçà duquel aucune diminution du flux au fil du temps ne se produit. Ainsi, les systèmes membranaires doivent opérer à proximité du point de « flux critique » pour minimiser la formation de gel sur la surface de la membrane. Le débit critique augmente avec une augmentation de la vitesse d'écoulement transversal (correspondant à un nombre de Reynolds plus élevé) et une diminution de la concentration de soluté. La plupart des études publiées se concentrent principalement sur l'hydrodynamique [77]. Quelques études rares portant sur les variations de l'environnement physico-chimique démontrent de manière concluante que le flux critique est influencé par : La force ionique, du pH, de la taille des particules responsables du colmatage des exemples d'UF de latex à un

pH situé entre 6,4 et 7,1 en présence de KCl ont été documentés [78], tout comme des UF de caséinate et de protéines sériques à 50°C et à un pH compris entre 5,5 et 7,7 en présence de NaCl, de citrate et de CaCl₂ [79].

I.8.4.7. Colmatage

Le colmatage des membranes dans la plupart des processus membranaires est généralement dû à la précipitation et au dépôt de molécules ou de particules sur la surface ou dans les pores de la membrane. Les effets du colmatage des membranes se traduisent par une augmentation de la résistance à la séparation, une diminution de la productivité et/ou une altération de la sélectivité des membranes. Ceci a un impact sur le coefficient de séparation des espèces visées dans l'aliment, ce qui entraîne une instabilité de la qualité du produit et une faible efficacité de récupération. Le phénomène de colmatage implique généralement l'obstruction des pores, l'agrégation des solutés entraînant la formation de gâteaux ou de gel à la surface de la membrane, ainsi que l'adsorption favorisée par la polarisation de la concentration et les forces de convection à travers la membrane.

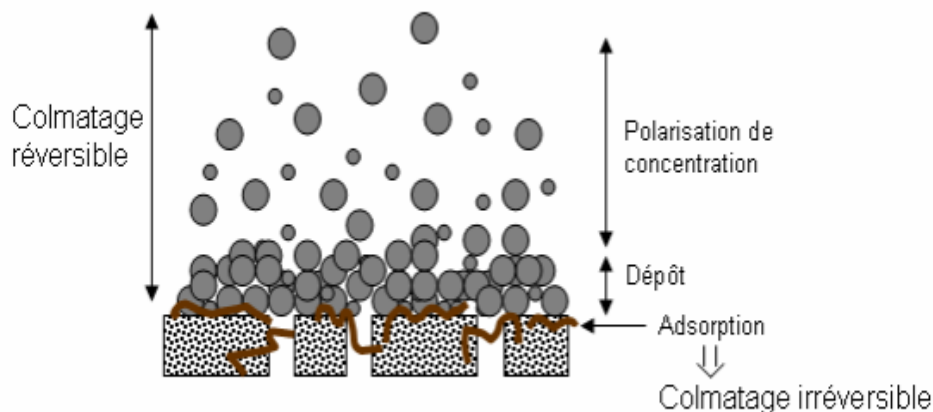


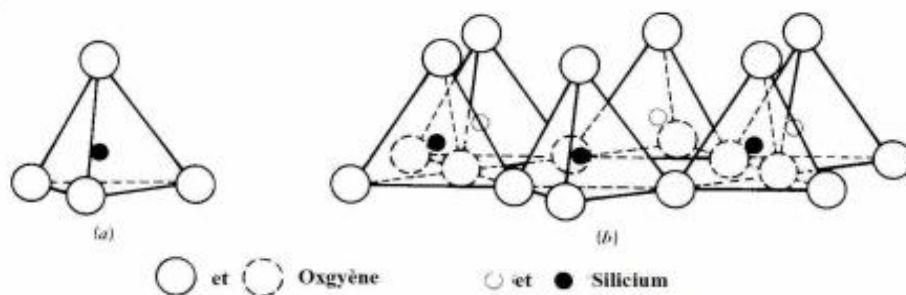
Figure I.12. Les différents mécanismes du colmatage [81].

I.9. Les matériaux argileux

I.9.1. Définition et classification des argiles

I.9.1.1. Définition

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés, et la plupart des minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates. Ces minéraux se forment par l'empilement de feuillets, qui sont à leur tour composés d'une superposition de couches planes infinies. Ces couches sont caractérisées par une équidistance basale, notée d , qui correspond à la somme des épaisseurs du feuillet et de l'inter-feuillet. Le feuillet est composé d'unités structurales tétraédriques et octaédriques interconnectées par leurs sommets. La configuration fondamentale des phyllosilicates, tout comme celle de tous les silicates, repose sur l'ion SiO_4 , dans lequel le silicium présente une coordination tétraédrique par rapport à l'oxygène. L'ion Al^{3+} peut éventuellement adopter une coordination tétraédrique, ce qui le rend similaire au Si^{4+} , cependant, il est le plus fréquemment situé au centre d'un octaèdre, ce qui correspond à une coordination hexacoordinée (voir figure I.1) [82]. La structure à très grande surface spécifique des argiles, combinée à des caractéristiques physicochimiques distinctes, explique leur capacité à permettre de multiples échanges de cations et d'anions dans leur réseau ou à les adsorber en surface.



a. Couche tétraédrique de silicate

b. Arrangement octaédrique de la couche d'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium

Figure I.13. Structures élémentaires des feuillets d'argile [82]

I.9.2. Propriété et application des argiles

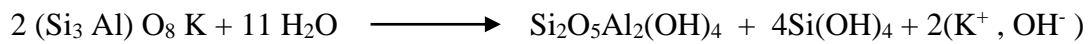
Les argiles jouent un rôle essentiel dans le processus de traitement des eaux en raison de leurs propriétés distinctives. Leur structure poreuse et leur charge électrique négative les rendent aptes à l'adsorption d'une variété de polluants, tels que les ions métalliques, les colorants et les pesticides, qui sont couramment présents dans l'eau. Par ailleurs, certaines argiles, telles que les bentonites, présentent une capacité d'adsorption spécifique pour des substances toxiques telles que les métaux lourds et les composés organiques volatils. En raison de la nature colloïdale de ses particules de silicates, l'argile possède des caractéristiques particulières qui facilitent son modelage en présence d'eau. Une fois séchées et cuites, ces matières donnent naissance à des céramiques silicatées, caractérisées par des propriétés fonctionnelles essentielles pour notre environnement quotidien. En jouant le rôle d'agents de coagulation, les argiles peuvent favoriser la floculation des particules en suspension dans l'eau, ce qui facilite leur élimination par des processus de filtration ou de sédimentation. Par ailleurs, les caractéristiques antibactériennes intrinsèques de certaines argiles jouent un rôle dans l'inhibition de la prolifération bactérienne dans l'eau traitée. Les propriétés des argiles en font des éléments essentiels dans différentes applications de traitement des eaux, notamment pour la clarification de l'eau, la dépollution des sols et des eaux souterraines, le traitement des eaux usées et la purification de l'eau potable. En exploitant les caractéristiques d'adsorption, d'échange d'ions et de coagulation propres aux argiles, il est envisageable d'assurer une amélioration de la qualité de l'eau, contribuant ainsi à la préservation de la santé humaine et de l'environnement.

I.9.3. Les Kaolins

Découvertes à l'origine en Chine; Les kaolins (Kaolinite, Bertierine, Dickite, Nacrite, Halloysite) sont des argiles blanches, friables et réfractaires,

I.9.3.1. Kaolin primaire ou kaolin résiduel

La plupart des argiles et des minéraux argileux sont issus de l'altération des silicates primaires ou des roches volcaniques, suite à des processus physiques et chimiques induits par l'eau à la surface de la croûte terrestre. Le kaolin est le produit de l'altération des feldspaths présents dans les roches granitiques, sous des conditions spécifiques.



Ce processus aboutit à la formation de kaolins primaires, en étroite relation avec la roche silico-alumineuse à l'origine de leur formation. Certaines substances, lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau, ont la capacité d'augmenter son acidité, ce qui entraîne une accélération de la décomposition des minéraux primaires. Selon [83], il a été observé que la présence de gaz carbonique atmosphérique peut augmenter jusqu'à trois fois les taux de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite lors de l'hydrolyse, comme le décrit la réaction suivante :



I.9. 3.2. Kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins primaires peuvent être transportés par les eaux de ruissellement. Ils se dispersent dans le sable et s'accumulent dans des fosses. Ils forment ainsi des kaolins qualifiés de secondaires ou sédimentaires. Les dépôts continentaux à épicontinentaux abritent fréquemment des gisements de kaolin sédimentaires, formés lors de cycles de transgression-régression. Ils peuvent être observés à diverses périodes géologiques caractérisées par un climat tropical propice à une altération intense.

I.9.4. Structure minéralogique de la kaolinite

La kaolinite, principal minéral du kaolin, est un phyllosilicate dioctaédrique, caractérisé par un arrangement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique (T) de silice alternant avec une couche octaédrique (O) d'alumine, selon la formule chimique $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$. Chaque feuillet présente une épaisseur d'environ 7 Å. Le contact entre les feuillets s'effectue le long d'un plan contenant à la fois des ions hydroxyle OH de l'octaèdre et des ions oxygène O^{2-} du tétraèdre. Les liaisons interfoliaires, engendrées par la combinaison des liaisons hydrogène et des forces de Van der Waals, présentent une cohésion significative. Les feuillets sont ensuite solidement liés les uns aux autres par des forces de liaison très fortes, ce qui rend la kaolinite peu susceptible de gonfler. La présence de ces cations participe au renforcement des liaisons entre feuillets.

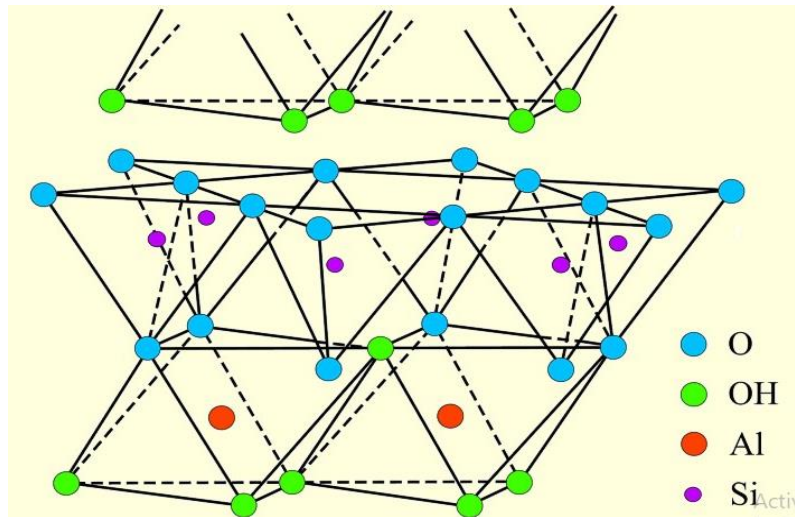


Figure I.14. Structure de la kaolinite

II

Partie

MATERIAUX ET
METHODES
EXPERIMENTALES

II.1. Procédés et techniques appliquée pour l'élaboration des membranes céramiques

L'élaboration des membranes céramiques implique une série de procédés et de techniques avancés visant à produire des matériaux aux propriétés spécifiques, adaptés à diverses applications industrielles, environnementales et médicales. Ces membranes se distinguent par leur résistance mécanique, leur stabilité thermique et chimique, et leur capacité à séparer des particules et des molécules à différentes échelles. Le processus de fabrication des membranes céramiques comprend habituellement plusieurs étapes telles que la préparation des matières premières, la mise en forme de la membrane, le frittage, ainsi que le post-traitement. Chaque phase nécessite l'utilisation de techniques spécifiques afin de garantir la qualité et les performances des membranes obtenues.

Dans le cadre de notre travail de recherche sur la préparation de céramiques poreuses, nous avons élaboré des supports microporeux à base d'argile. En fonction de la nature de l'argile et de sa granulométrie à l'état naturel, ces céramiques peuvent être utilisées comme supports de membranes ou directement comme membranes. Il est donc nécessaire de choisir une configuration parfaitement adaptée à la microfiltration et à l'ultrafiltration et capable de résister aux pressions élevées et aux attaques chimiques qui peuvent survenir au cours des processus de traitement successifs.

Ces supports doivent présenter une porosité élevée importante et une structure homogène. Le choix du kaolin comme matière première dans cette étude est basé sur son faible coût par rapport aux matériaux de base commerciaux (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2). En outre, les matériaux argileux produisent des pâtes céramiques présentant une bonne plasticité et de bonnes propriétés de moulage et de mise en forme.

II.1.1. Composition de la matière première argileuse.

La matière première argileuse joue un rôle fondamental dans de nombreux processus de fabrication, notamment dans l'industrie céramique, la construction et les matériaux réfractaires. Les argiles sont des minéraux naturels composés principalement de silicates d'aluminium hydratés, avec des proportions variables de quartz, de feldspaths, et d'autres minéraux accessoires. La composition chimique et minéralogique de ces matières premières détermine leurs propriétés physiques et mécaniques, influençant ainsi leur comportement lors des étapes de traitement et de cuisson. Une compréhension approfondie de la composition de

l'argile est essentielle pour optimiser les procédés de fabrication et garantir la qualité des produits finis [1]. Pour cette étude nous avons utilisé une argile type kaolin comme matière première pour la synthèse du support tubulaire. Le kaolin utilisé dans notre travail est fourni par l'entreprise de céramique de Ghazaouet (Tlemcen), sous forme de poudre finement broyée. C'est un produit naturel de couleur blanche disponible comporte très peu d'impuretés. Sa composition chimique et minéralogique sont regroupées dans les tableaux II.1 et II.2

Tableau II.1. Composition minéralogique du kaolin.

Matériaux Minérale	Valeur	Unité
Kaolinite	83	%
Muscovite	8	%
Quartz	5	%
Divers	4	%

Tableau II. 2. Composition chimique du kaolin

Composant	Valeur (%)	Unité
SiO ₂	49.4	%
Al ₂ O ₃	35.5	%
Fe ₂ O ₃	0.9	%
TiO ₂	< 0,3	%
K ₂ O	1,55	%
Na ₂ O	< 0,1	%
CaO	< 0,1	%
MgO	< 0,4	%
pF	11,8	%

II.1.2. Etapes de préparation des supports céramiques

La préparation des supports membranaires peut varier en fonction du type de membrane désirée et de son application spécifique.

La fabrication des supports céramiques nécessite quatre étapes :

- Préparation de la barbotine
- Façonnage des supports
- Séchage des pièces façonnées
- Frittage des supports

II.1.2.1. Préparation de la barbotine

C'est la première étape pour l'élaboration des supports argileux, elle est constituée par 95% de kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et 5% de feldspath ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), elle doit être préparé soigneusement avec des fractions bien précises d'argiles et l'eau.

La barbotine est préparée en broyant du kaolin et en le mélangeant avec un solvant de suspension. Le solvant de suspension, dans notre cas, est de l'eau distillée. L'eau est le solvant le plus couramment utilisé pour de question de cout et de sécurité et sa vitesse d'évaporation est plus faible par rapport au solvant organique. La valeur optimale obtenue est de 1,66 cp. Cette valeur de viscosité correspond à un rapport de 200 ml d'eau distillée pour 300 grammes de kaolin. Pour homogénéiser la suspension, on ajoute 2 à 3 gouttes de défloculant (silicate de sodium) afin d'éviter la présence d'agglomérats indésirables dans la suspension. Le défloculant est un électrolyte qui agit par formation d'une double couche d'Helmholtz,

favorisant ainsi les répulsions électrostatiques entre les graines. Cela permet d'obtenir des membranes de bonne qualité avant et après le frittage [2, 3]. La barbotine ainsi obtenue a été coulé dans un moule à plâtre. Les principaux paramètres influant un coulage homogène de la suspension ainsi que l'obtention d'une épaisseur adéquate sont la viscosité, la densité apparente de la suspension préparée [4], la forme, la taille des grains. Le choix et la quantité d'additifs organiques sont très importants. Il exerce un effet sur les propriétés du support, qui affectent le choix de la méthode de fabrication (extrusion, coulage, ...etc.) et les propriétés du produit fini [5, 6].

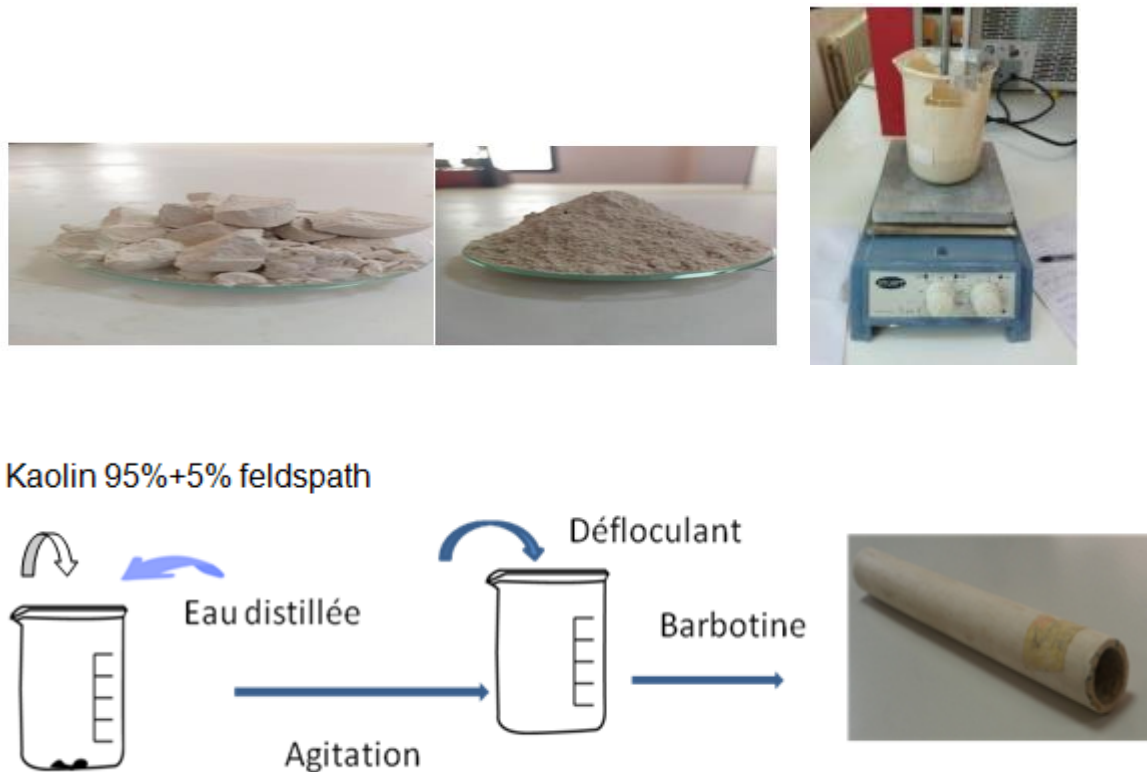


Figure II.1. Préparation du support membranaire

II.1.2.2. Viscosité de la barbotine

La viscosité étudie les propriétés visqueuses et élastiques des matériaux. La force de frottement entre un plan et un autre est représentée par le coefficient η , dit viscosité apparente.

La viscosité caractérise l'écoulement de la barbotine, elle peut assurer une bonne tenue du matériau lors de sa mise en forme. Elle est souvent déterminée en utilisant un viscosimètre à écoulement (type Lehmann) et un viscosimètre de torsion (type Gallenkamp). Celle-ci doit permettre une fluidité suffisante de la barbotine pour assurer un remplissage correct des moules. La viscosité de la barbotine est calculée par la formule suivante :

$$\eta = k. \rho. t \quad \text{EqII.1}$$

η : viscosité en poiseuille (Pa.s)

t : temps d'écoulement (s)

ρ : densité en (kg/m)

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

II.1.2.3. Façonnage des supports :

Les supports sont façonnées dans des moules à plâtre, les supports obtenues sont de géométrie tubulaire de longueur 19 cm et de diamètre interne / externe 1,4 mm, doivent se consolider et durcir pendant un temps de repos. Ils sont posés sur des surfaces minces pour éviter leurs déformations et sont laissés à l'air libre pendant 48 heures pour séchage, afin d'éviter une éventuelle fissuration. Le support est destiné à assurer le soutien mécanique de la couche filtrante.

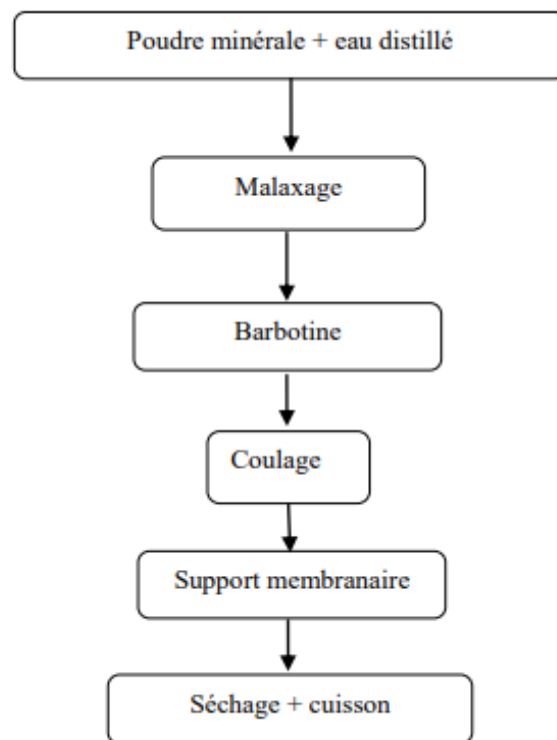


Figure II.2. Diagramme de principales étapes de la préparation du support membranaire.

II. 1.2.4. Séchage des pièces façonnées

Le séchage des supports membranaires conduit à la consolidation de la pièce crue par élimination de l'eau introduite lors du mélange, il s'accompagne d'un premier retrait [7]. Un séchage trop rapide assèche l'extérieur des supports tandis que l'intérieur reste humide car l'eau n'a pas le temps de migrer jusqu'à la surface. Les contraintes dues au retrait de séchage sont alors inhomogènes et provoquent des fissures dans la structure du matériau [8]. Il est à

noter que les étapes de séchage sont importantes car c'est généralement au cours du séchage que se produisent les microfissures qui diminuent la solidité d'une céramique.

II.1.2.5. Frittage des supports

La composition de la poudre et sa granulométrie sont deux paramètres qui interviennent de façon très précise dans le mode de cuisson. Il est nécessaire dans un premier temps de définir un programme de cuisson [9] tenant compte du résultat de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermique différentielle d'un tube cru. Nous obtenons ainsi des indications sur le départ de l'eau, la dégradation des produits organiques et les transformations chimiques et structurales des matériaux minéraux [10].

Le traitement thermique des supports garantit la consolidation finale de la pièce formée. Après élimination des additifs temporaires par évaporation ou carbonisation. La cuisson confère des dimensions précises aux surfaces céramiques. Les céramiques sont cuites lorsque le traitement thermique entraîne la formation d'une phase vitreuse qui recouvre et lie les cristaux dispersés [7]. La température maximale du traitement thermique a une influence sur la porosité des supports, la consolidation s'effectue lorsque l'émail commence à fondre et augmente avec la température [8].

II. 2. Programme thermique

Après la mise en forme du support céramique, celui-ci est placé dans le four selon un programme thermique adapté au support. En général, le programme thermique se compose de plusieurs étapes de température. La première étape correspond à une augmentation régulière de la température jusqu'à 200°C suivi d'un palier de deux heures correspondant à l'élimination complète des matières organiques et de l'eau restante après le séchage. Un palier à 573°C est nécessaire à la transformation de quartz α en quartz β . Induisant des transformations liées au changement de volume et de poids. L'eau structurale est dégagée à l'intervalle de température entre 400-700°C avec la formation de la métakaolinite [11,12]. La métakaolinite se décompose entre 900 et 950°C, et la mullite commence à se former à partir de 970 °C. Un dernier palier de température est maintenu à 1150°C, pendant sept heures suivies d'un refroidissement lent pour éviter les fissures dans le support [13]. Durant ce palier, la transformation de la variété monoclinique d'Allumine en variété quadratique se réalise ainsi qu'une bonne consolidation du support est le produit fini composé seulement de la mullite, de

la cristobalite et de la phase vitreuse. Ces constatations sont confirmées par les analyses thermiques (ATG/DSC), par diffraction des rayons X et par les photos MEB

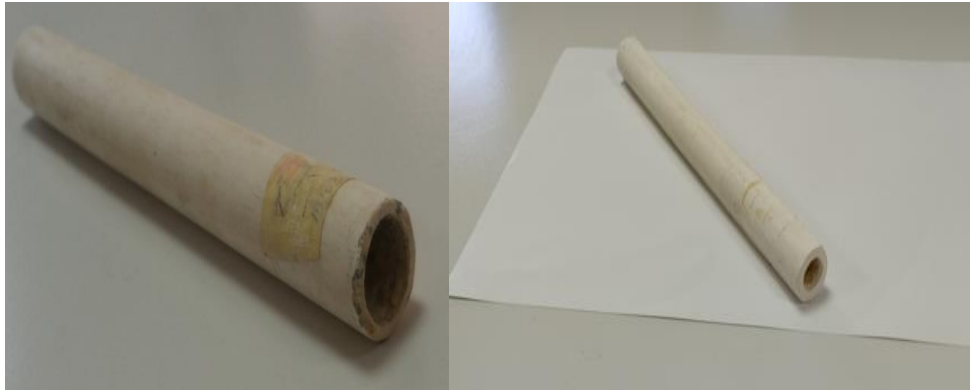


Figure II.3. Configuration des supports membranaires

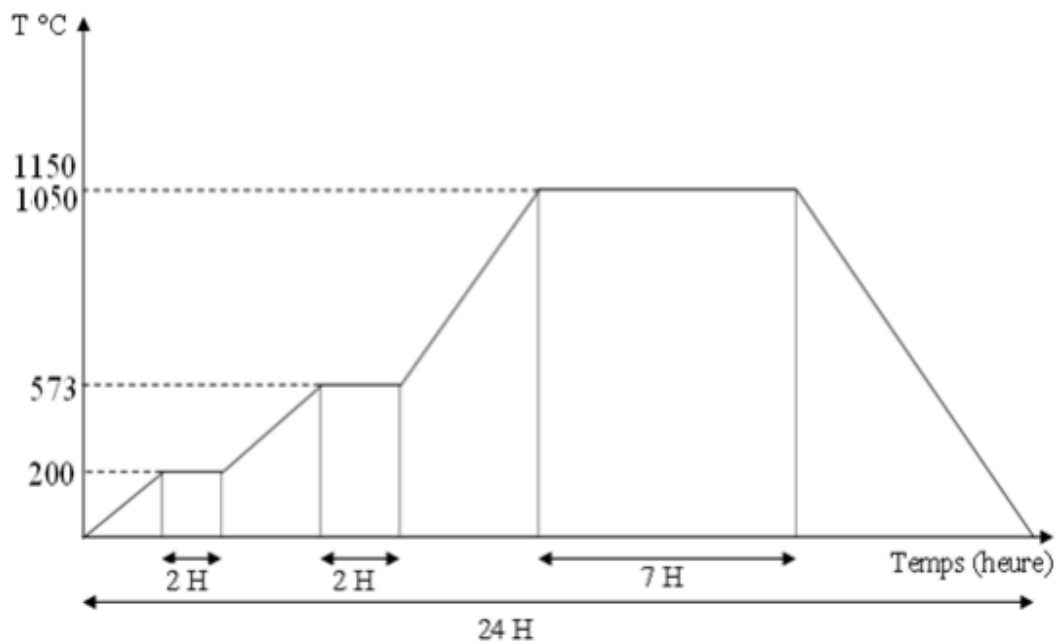


Figure II.4. Diagramme de traitement thermique des supports membranaires

II. 2.1. Etude du retrait

Le taux de retrait correspond à la réduction de la taille de la pièce céramique, ce retrait est dû à une évaporation de l'eau qui est contenue dans l'argile, cette évaporation se fait progressivement durant le séchage de la pièce libre mais aussi durant les cuissons successives.

Un taux de retrait élevé a été observé ce qui signifie que le durcissement a été correctement effectué. Le taux de retrait moyen du support était de 10%.

Pour le calcul du retrait des supports, on a utilisé la formule suivante :

$$Rt = \frac{Li-Lc}{Li} \times 100 \quad \text{Eq. II.2}$$

Avec :

Li : longueur initiale (Li = 27,5 cm)

Lc : longueur après cuisson (Lc = 25 cm)

Rt = (% retrait total)

La longueur de chaque support céramique est mesurée avant et après cuisson pour la détermination du retrait de chaque support.

II.2.2. Taux d'absorption

Le taux d'absorption est la quantité d'eau nécessaire que le support peut absorber jusqu'à saturation. La capacité d'absorption de l'eau est une mesure de la porosité ouverte ce taux d'absorption a été déterminé par analyse du poids avant et après le contact avec l'eau bouillante pendant deux heures. Le taux d'absorption des supports kaolin a été significatif 21,53% confirme la porosité remarquable du support préparé.

Le taux d'absorption (A%) est déterminé à l'aide de la formule suivante

$$A (\%) = \frac{Ph-Ps}{Ph} \times 100 \quad \text{Eq. II.3}$$

Ph : Poids du support humide (après ébullition) (ph = 64 g)

Ps : poids du support sec (ps = 52,66 g)

II.3. Préparation de la couche active par la méthode sol-gel

La couche active est préparée par méthode Sol Gel [14], à base d'alkoxyde Aluminium Triéthoxide de poids moléculaire (162,165 g/mol) et le graphène (Cn) ces deux produits ont été fournis respectivement par Acros Organics et Sigma-Aldrich. Le mélange est maintenu à 80°C pendant un temps d'agitation de 4h dont le but d'empêcher la sédimentation

II.3.1. Synthèse du graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel constitué d'atomes de carbones hybridés sp^2 .

Il a été isolé pour la première fois en 2004 par exfoliation mécanique par André Geim et Konstantin Novoselov. Les atomes de carbone dans le graphène sont arrangés selon une structure de nid d'abeille avec un espacement atomique de $1,42 \text{ \AA}$ [15,16]. Il est considéré comme l'élément constitutif de base d'autres variétés allotropiques de carbone. Son empilement en 3D permet de former le graphite. Dans le cas des nanotubes de carbone, un feuillet de graphène est enroulé donnant lieu à une structure unidimensionnelle. C'est le matériau le plus mince et le plus léger jamais découvert, avec une épaisseur d'un seul atome. Peut être un constituant important de technologie future de par ses propriétés et ses capacités d'applications sans limite. Le graphène possède des propriétés exceptionnelles, telles qu'une conductivité électrique et thermique élevée, une grande résistance mécanique, une transparence élevée [16-18] et une surface spécifique importante de $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et 130 GPa respectivement [15,16]. Ces caractéristiques en font un matériau prometteur pour une large gamme d'applications dans les domaines de l'électronique, de la photonique, de la médecine, de l'énergie, le traitement des eaux et bien d'autres encore [19].

Dans le cadre de cette étude nous avons mis en place le procédé de réalisation des feuillets de graphite par la technique ultrason. Les feuillets du graphite sont séparés par dispersion et exfoliation comme illustré dans la figure (II.7). Cette technique est largement reconnue et efficace pour produire du graphène à partir du graphite naturel brute. La suspension est préparée en mélangeant $1,5 \text{ g}$ de poudre de graphite avec $416,75 \text{ ml}$ d'acétone et $88,25 \text{ ml}$ d'eau distillée. Les ultrasons sont appliqués pendant 5 heures, permettant ainsi de séparer les feuillets en fonction de leur masse et de leur surface. Les feuillets les plus légers se retrouvent en surface de la suspension (surnageant), comme illustré dans la figure (II.6), La solution est ensuite séchée à 60°C pendant 48 heures.



Figure II.5. L'appareil Ultrason

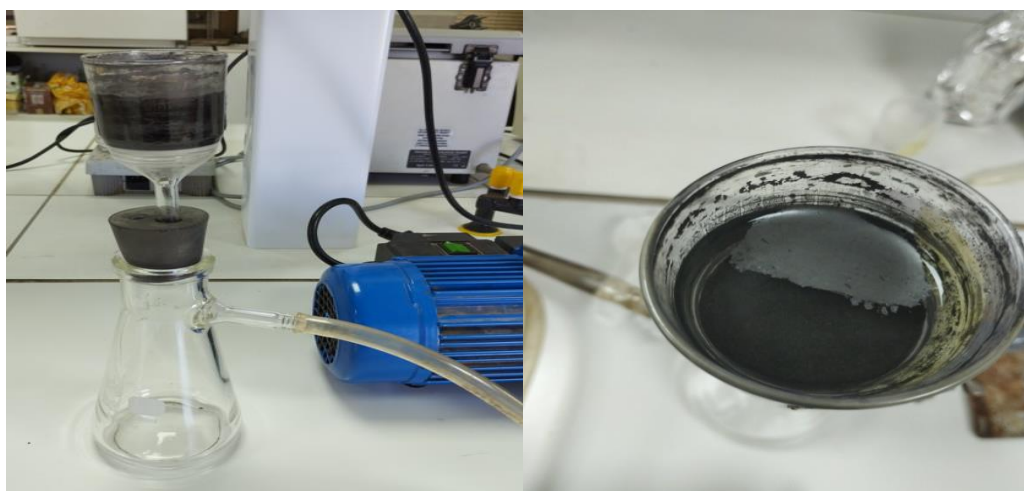


Figure II.6. Solution Graphène Filtrée

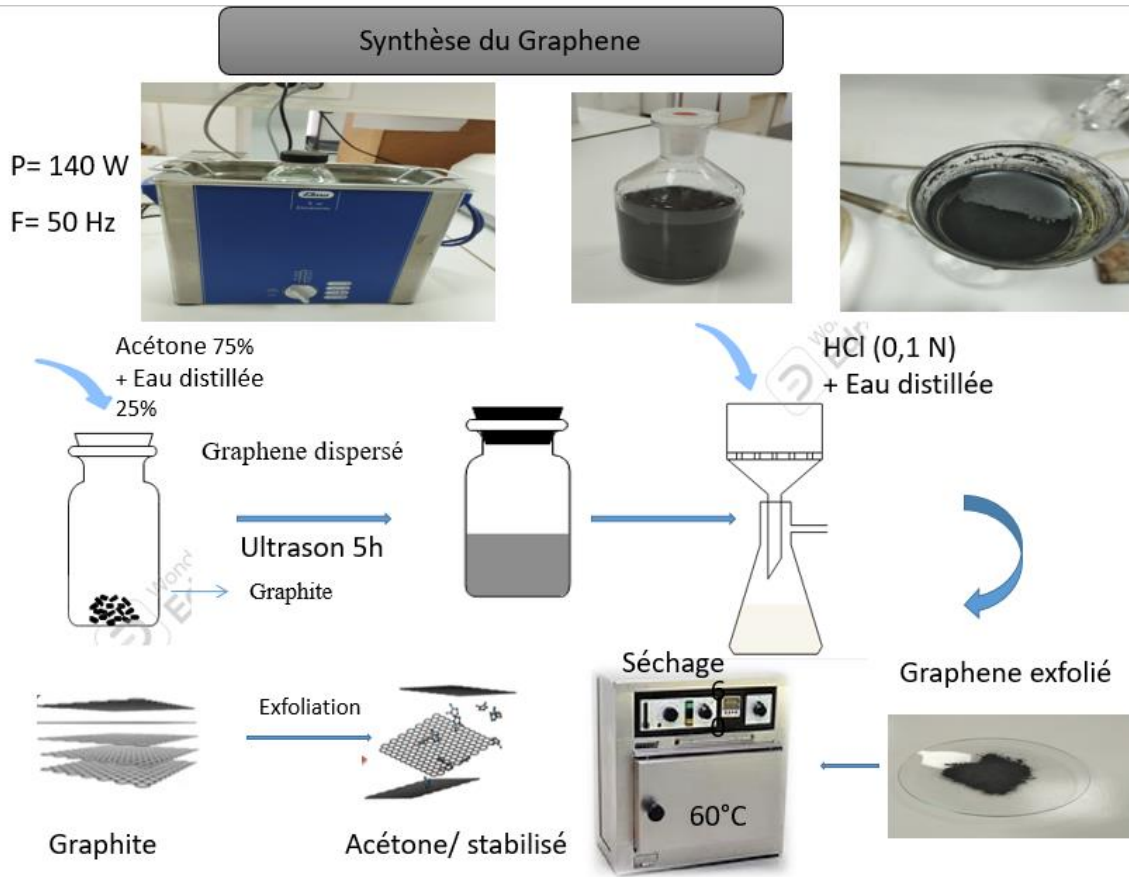


Figure II.7. Synthèse du Graphene par la méthode exfoliation

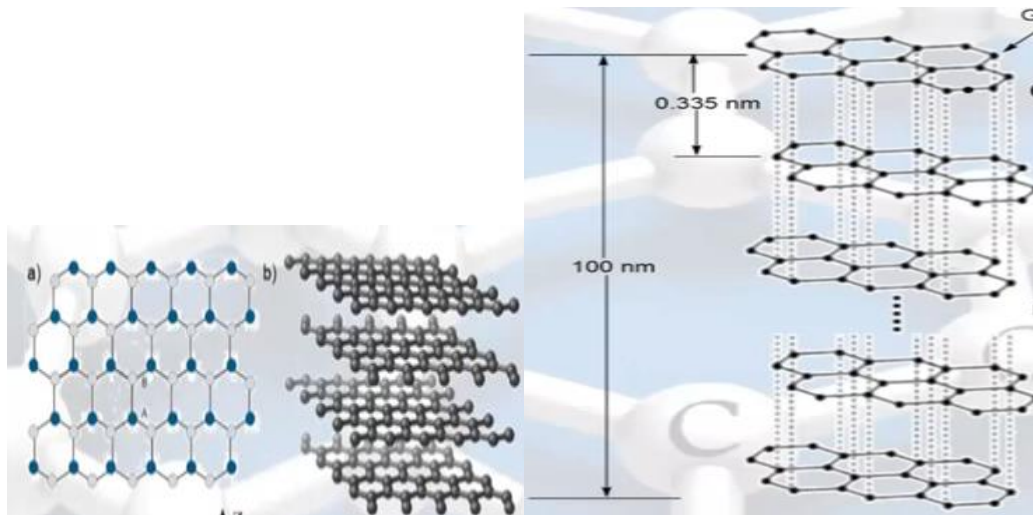


Figure II.8. Les feuilles du Graphene exfoliées



Figure II.9. Melange graphite / eau/ acetone apres sonification

La figure II.9. Montre que les particules de graphite sont dispersées de manière stable dans les mélanges eau/acétone. L'acétone joue un rôle clé dans le processus, il facilite la désintégration des particules de graphite et de leurs agrégats lors de la sonication. Les fines particules de graphite sont stabilisées par la répulsion électrostatique due aux charges négatives présentes à leur surface.

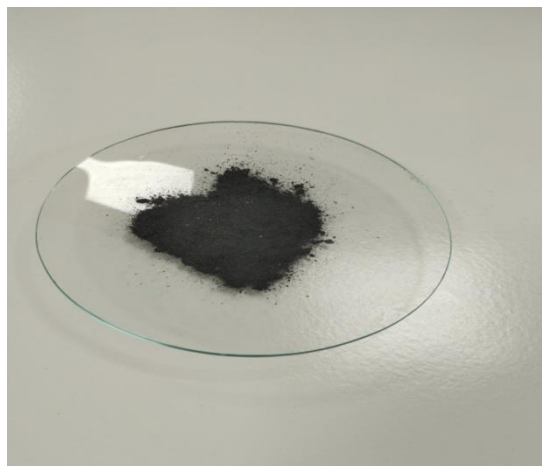


Figure II.10. Synthèse de Graphene exfoliée

II.3.2. Préparation de la couche active

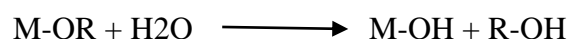
La préparation de la couche active est une étape cruciale dans la fabrication des membranes céramiques. Elle consiste à déposer une fine couche de matériau sur un support pour former la partie fonctionnelle de la membrane, responsable de la séparation des particules ou des molécules spécifiques lors du processus de filtration. Cette couche doit être soigneusement conçue et fabriquée pour garantir des propriétés telles que la porosité, la perméabilité, et la sélectivité, adaptées aux exigences de l'application visée.

La Préparation de la couche active a été réalisée par la méthode sol-gel, cette méthode repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse - condensation à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [20]. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane etc. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications [21]. Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

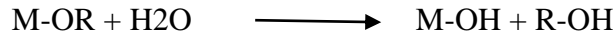
- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. C'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques ; [22, 21]

- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie permet un contrôle facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par l'hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH, puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M [20].

❖ Réaction d'hydrolyse : Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH, il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol [22].



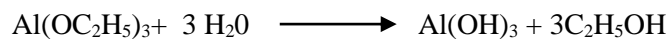
❖ Réaction de condensation : Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-) sol. [22]



La préparation de la couche active à partir des alcoxydes a fait l'objet de nos investigations, il s'agit d'une couche très mince dont l'épaisseur varie de quelque dizaine à quelque centaine de micromètre.

La couche filtrante a été préparée par la méthode sol-gel [14], en mélangeant 30 ml de solution de méthanol, 20 ml de solution de HCl 0,1N et 0,2 g de triéthoxyde d'Aluminium $Al(OC_2H_5)_3$, avec 5 g de graphène. La suspension sol-graphène a été agitée pendant quatre heures à une température de 80°C, favorisant ainsi la catalyse de l'acide dans la réaction d'hydrolyse du triéthoxyde d'Aluminium. En conséquence, la rupture du sol-graphène a conduit à la formation d'un gel-graphène.

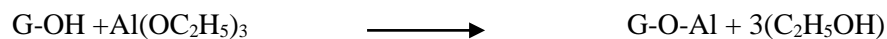
Réaction d'hydrolyse :



Condensation



Polymérisation



II.3.3. Modification du support par l'ajout d'une couche mince

Les supports membranaires ont été modifiés en ajoutant une couche mince synthétisée par la méthode sol-gel. Cette membrane modifiée est caractérisée par une structure asymétrique comprenant deux couches fabriquées à partir de matériaux de natures chimiques différentes.

Chacune de ces couches remplit un rôle spécifique, comme illustré dans la figure (II.11) la couche support macroporeuse et relativement épaisse et son rôle est l'assurance d'une résistance mécanique de la membrane la couche active, est souvent désignée comme la couche filtrante ou la peau de la membrane. Elle est très mince et peut être poreuse, représentant la partie sensible de la membrane.

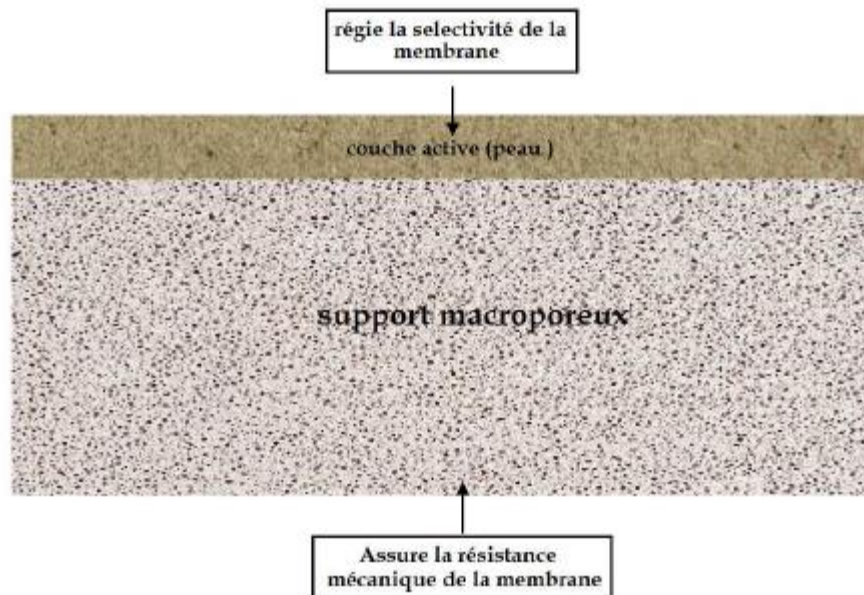


Figure II. 11. Les différentes couches de la membrane et leur fonction

II.3.4 Préparation du support modifié

Le support préparé à partir de kaolin a été modifié par l'ajout d'une couche active

Celle-ci a été ajoutée sur le support par la méthode d'engobage. Nous avons mis au point deux types de support : un support monocouche composé de kaolin et de feldspath, symbolisé par MC puis un second support monocouche engobé de gel symbolisé par MCG, le support est laissé à l'air libre pendant 24 heures puis soumis à un traitement thermique à 650°C pendant une durée de 3 heures.

II.4. Méthodes analytiques

Trois méthodes analytiques ont été mises en œuvre afin de déterminer la concentration des espèces présentes dans le perméat :

La demande chimique en oxygène (DCO) pour le dosage de la matière oxydable dans les rejets industriels.

La conductivité pour le dosage des sels dans les solutions électrolytiques simple comme NaCl, MgSO₄, MgCl₂, et Na₂SO₄

La spectroscopie UV-visible pour mesurer la concentration des colorants

II.4.1. Demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande Chimique en oxygène (DCO) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau. Ce paramètre donne une estimation de la quantité de polluants présents dans un effluent industriel ou dans des eaux usées.

Les eaux d'un effluent industriel dont la DCO est élevée peuvent provoquer des problèmes de diminution de la concentration d'oxygène dans des cours d'eau.

II.4.1.1. Principe du dosage

Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) , en milieu acide (H₂SO₄) , et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (AgSO₄) catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et de sulfate de mercure (HgSO₄) (agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl₂ gazeux par le bichromate).

Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium (FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ 7H₂O) sachant que la concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'. Un essai à blanc sera réaliser où l'eau à analyser sera remplacer par de l'eau distillée.

II.4.1.2. Réactifs utilisés

Eau distillée

- Sulfate mercurique en cristaux (complexant de Cl)
- Sulfate d'argent (6,6 g/l) en solution dans H₂SO₄ d= 1,84 (catalyseur)
- Sel de Mohr (0,25 N, à vérifier sur place)
- Bichromate de potassium 0,25 M

- Acide sulfurique concentré
- Ferroïne indicateur de Fe(II)

II.4.1.3. Mode opératoire

5 ml de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux dans une éprouvette fermée pendant 2 heures sur une plaque chauffante. Après refroidissement, le volume de l'échantillon est complété à 75 ml avec de l'eau distillée en suite titrée avec sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne indicateur. La fin du dosage est détectée par le changement de la couleur verte au rouge violacé

La formule générale pour calculer la DCO est :

$$\text{DCO (mg/L)} = \frac{8000 \cdot C \cdot (V_1 - V_2)}{V_0} \quad \text{Eq .II.4}$$

V2 est le volume en ml de sel de MOHR versé pour l'échantillon.

V1 est le volume en ml de sels de MOHR pour l'essai à blanc.

V0 le volume de la prise d'essai. C le titre du sel de MOHR.

Note : La DCO d'une eau à analyser doit être inférieur à 750 mg/l d'O2

II.4.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurelles, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert. L'absorptionnémie a pris une importance plus grande que la volumétrie, C'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus importante. Ses principaux avantages sont les Suivants :

Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant. C'est le plus souvent la méthode de

choix pour le dosage des traces. Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour des mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure. Nous avons utilisé dans notre étude un spectrophotomètre, un spectrophotomètre type (Shimadzu UV- mini 1240) permettant de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de linéarité pour absorbance varie entre 0 et 1,2. La cuve utilisée est une cuve en quartz de 1 cm de longueur.

L'absorbance A de la solution est calculée à partir de l'équation (II.5).

$$A = - \text{Ln}_1 \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.5}).$$

Avec :

I_0 : est l'intensité du faisceau de référence

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en colorant est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer- Lambert

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II.6}).$$

Avec :

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

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

La quantité est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde λ sélectionnées avant chaque série de mesure. 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 [23].

II.4.2. La conductivité

La conductivité est définie comme la capacité d'un matériau à permettre le passage du courant électrique. Elle est exprimée en Siemens par mètre (S/m), Ou en microsiemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Dans les solutions aqueuses, la conductivité dépend de la concentration et de la mobilité des ions présents. Plus il y a d'ions dissous dans l'eau, plus la conductivité est élevée. la conductivité est également fonction de la température de l'eau elle est plus

importante lorsque la température augmente [24]. la conductivité est également l'un des moyens de valider les analyses physicochimique de l'eau. La concentration en sel dans la solution du perméat a été mesurée par un conductimètre model DDSJ- 308 A.

La concentration dissoute en sels est directement liée à la conductivité par le rapport suivant :

$$K = \gamma \wedge_c \cdot C \quad \text{Eq (II.7)}$$

Avec :

K : est la conductivité

γ : facteur de conversion

\wedge_c . conductivité molaire

C : spécifiques la concentration molaire du sel

II.5. Les polluants étudiés

Les rejets des industries sont variés et peuvent avoir des impacts significatifs sur l'environnement et la santé humaine. Une gestion efficace de ces rejets, incluant le recyclage, le traitement des eaux usées et le contrôle des émissions, est cruciale pour minimiser ces impacts. L'innovation et le développement de technologies plus écologiques jouent également un rôle clé dans la réduction des rejets et la promotion de la durabilité dans l'industrie.

Les principaux polluants étudiés dans ce contexte incluent :

II.5.1. Les colorants

II.5.1.1 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur, appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation, auxochromes. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [25, 26].

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques,

anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phthalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application. Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements.

Tableau II.3. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensitéCroissante [27,28].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
thiocarbonyle(>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I-)
Azométhine N substitute (-CH=N-)	Bromo (Br-)

II.5.1.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent faire l'objet d'une classification chimique et une autre Tinctoriale. La première est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [29], tandis que la deuxième est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. Le tableau II.4 regroupe les colorants selon les deux types cités ci-dessus.

Tableau II.4 classification chimique et tinctoriale des colorants :

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants dispersés
Les colorants xanthène	Les colorants directs
Les phtalocyanines	Les colorants à mordants
Les colorants nitrés ou nitrosés	Les colorants réactifs
Colorant Azoïque	Les colorants azoïques insolubles

II.5.1.3. Solubilité des colorants

La solubilité des colorants intervient directement sur le mécanisme fonctionnel, chaque colorant à sa propre solubilité qui est liée à sa structure chimique et à son type. Les colorants acides ont des groupements hydrophiles : $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OH}$; Les colorants réactifs ont des groupements : $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OH}$; Les colorants neutres ont des groupements : $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{OH}$. Ces colorants ont une solubilité élevée, leur liaisons azoïques sont réduites et forment des composés aromatiques à faible poids moléculaire sensibles à une oxydation biologique aérobie [13], leurs groupements triarylméthane peuvent être réduits ou oxydés. Les colorants directs ont des groupements $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OH}$ et une excellente solubilité. Leurs molécules diffusent en solution et ont tendance à s'agréger par liaison hydrogène de $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$

II.5.1.4. Utilisation des colorants

L'application des colorants verse essentiellement dans les industries [30].

- de textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de
- bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...)
- de matières plastiques (pigments)

- du bâtiment : peintures (pigments)
- pharmaceutiques (colorants)
- des cosmétiques
- agroalimentaires (colorants alimentaires) (encre, papier).

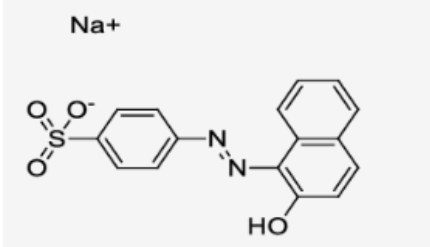
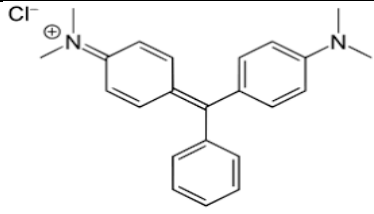
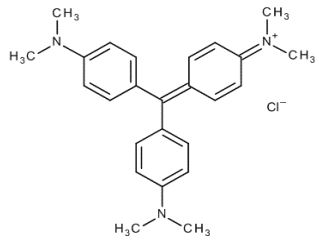
II.5.1.5. Les colorants en rapport avec l'industrie et l'environnement

De nos jours, l'industrie textile utilise 10000 colorants et pigments différents. La production annuelle mondiale dépasse 7. 105 % tonnes [31]. La plupart des colorants 50% sont azoïques et certains d'entre eux sont reconnus dangereux pour la santé publique [32]. Un problème crucial lié à l'environnement est l'élimination de la couleur à partir des bains de colorants textiles [33]. La présence des colorants dans l'eau, même à basse concentration est très visible et indésirable [34,35]. La couleur est le premier paramètre contaminant que l'on observe, ce qui pousse certains pays à établir une réglementation environnementale accordant la priorité à la décoloration [36] Certains colorants sont difficiles à dégrader à cause de leur structure complexe et leurs propriétés xéno biotiques. La présence de colorants dans l'eau réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse. Les colorants peuvent être problématiques s'ils sont dégradés anaérobiquement dans le sédiment, engendrant la formation d'amines toxiques. Les niveaux létaux peuvent être atteints, affectant ainsi les systèmes aquatiques et la faune et flore qui y sont associées [37]. Les eaux résiduelles textiles sont caractérisées par une demande biologique en oxygène (DBO) et une demande chimique en oxygène (DCO) élevées, des matières en suspension (MES), une intense couleur due souvent à l'utilisation importante des colorants synthétiques [38]. Un rejet direct de ces effluents dans l'environnement peut causer la formation des produits toxiques cancérigène [39]. La structure complexe aromatique des colorants les rend résistants à l'élimination par les populations microbiennes typiques et toxiques aux microorganismes prévus pour le traitement au niveau de l'usine [40].

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à traiter quatre colorants anionique et cationique le jaune de Supranol , L'orangé II, le vert de malachite et le violet cristal.

Leurs caractéristiques sont représentées dans le tableau suivant (II.5). La concentration du perméat de chaque colorant est déterminée par spectrophotométrie.

Tableau II.5. Les différents colorants étudiés

Colorant	Caractère	λ max (nm)	Structure chimique
Jaune de Supranol	Acide	402	
Orange II	Acide	484	
Vert de Malachite	Basique	616	
Violet cristal	Basique	590	

- **Jaune supranol**

Structure de jaune supranol

Formule brute: $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na$

La masse molaire : 452g/mol

λ_{max} : 402 nm.

Modèle de structure : anionique

Solubilité : 120 g /l à 90°

- **Orangé II**

Formule brute: $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$

La masse molaire : 350,32 g/mol

Absorption maximal : 484nm.

Modèle de structure : anionique

Solubilité : 116 g/lg /l à 30°

Structure chimique :

- **Violet cristal**

Formule brute : $C_{25}H_{30}ClN_3$

La masse molaire : 407 g/mol

λ_{max} : 590 nm.

Modèle de structure : cationique

Solubilité : 16 g /l à 25°C

- **Vert de malachite**

Formule brute : $C_{54}H_{54}N_4O_{12}$

La masse molaire : 929g/mol

λ_{max} : 616 nm

Modèle de structure : cationique

Solubilité : 110g/l à 25°C

II.5.2. Les solutions salines

La production de saumures dans les stations d'épuration, particulièrement celles utilisant des procédés de dessalement ou de traitement des eaux usées industrielles, est une préoccupation environnementale importante.

La saumure contient des concentrations élevées de sels dissous (NaCl, CaSO₄, MgCl₂, etc.) et peut aussi contenir des produits chimiques utilisés dans le processus de traitement, comme des antitartres et des biocides.

Les industries, telles que celles de la chimie, du textile et de l'agroalimentaire, utilisent des traitements physico-chimiques et biologiques pour purifier leurs effluents, produisant parfois des saumures. Le rejet de saumure augmente la salinité locale, ce qui peut perturber les écosystèmes marins, affectant les espèces sensibles à la salinité.

Engagement dans la recherche et le développement de technologies avancées visant à améliorer le processus de traitement des saumures, telles que les membranes de nouvelle génération qui permettent une filtration plus efficace et sélective, les procédés électrochimiques innovants pour une décomposition plus rapide des composés indésirables, ainsi que l'intégration de biotechnologies pour des méthodes de traitement plus durables et respectueuses de l'environnement.

Le procédé d'ultra filtration a été réalisé pour étudier les performances du support tubulaire via avis du chlorure de sodium NaCl, le sulfate de magnésium, MgSO₄, le sulfate de sodium anhydre Na₂SO₄, et les chlorure de magnésium MgCl₂.

La rétention des sels est examinée par le filtrat, quatre solutions salines de concentration différentes 500ppm, 1000ppm et 1500ppm, le pH des solutions salines se situe entre 5,8 et 6,2 le pH est ajusté par addition de HCl ou de NaOH sous agitation magnétique.

II.5.3. Rejets industriels

Les rejets liquides industriels représentent une catégorie variée d'effluents résultant des divers processus industriels, et leur composition peut varier considérablement selon le type d'industrie et les procédés utilisés. Ces effluents peuvent contenir une multitude de contaminants, notamment des métaux lourds (comme le plomb, le mercure et le cadmium), des solvants organiques, des hydrocarbures, des agents tensioactifs, des substances chimiques toxiques, des nutriments (comme le phosphore et l'azote), des solides en suspension, ainsi que des micro-organismes pathogènes. Par exemple, les eaux usées provenant de l'industrie textile peuvent contenir des colorants et des produits chimiques de traitement, tandis que celles des industries agroalimentaires peuvent être riches en matières organiques et en graisses. Les

rejets issus des industries pharmaceutiques et chimiques, quant à eux, sont souvent chargés en substances synthétiques complexes et potentiellement bioaccumulables.

L'étude de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) des rejets liquides industriels est essentielle pour évaluer la charge de matière organique et de composés chimiques présents dans les effluents. La DCO mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement la matière organique et certains composés inorganiques présents dans l'eau. Cette mesure est cruciale pour déterminer l'impact potentiel des rejets sur les cours d'eau récepteurs et pour concevoir des systèmes de traitement des eaux usées efficaces. L'étude de la DCO des rejets liquides industriels est une composante essentielle de la gestion environnementale et de la conformité réglementaire, jouant un rôle clé dans la protection des ressources en eau et la durabilité industrielle. Par conséquent il est essentiel de traiter ces effluents à travers des systèmes de traitement des eaux usées appropriés avant de les rejeter dans l'environnement, afin de minimiser leur impact écologique et de protéger la biodiversité.

Dans notre travail, on a effectué un traitement de quelques effluents des rejets liquides industriels, par une membrane synthétisée en mesurant la DCO, le flux, le pH. Les rejets traités sont: le rejet de Laitières Giplait de Mostaganem, SARL SAAC (Société Algérienne d'Accumulateurs) Mostaganem , ORSIM, la Société des Industries Mécaniques et Accessoires Oued Rhiou (relizaine).

II.6. Pilote de filtration :

Le pilote de filtration est constitué d'un bac d'alimentation (1) d'une capacité de 20 litres et d'une pompe (2) d'aspiration et de refoulement. La solution d'alimentation passe à travers la membrane tubulaire (3) avec un débit d'entrée d'environ 500 L/h. Pour régler le débit d'alimentation, on place en aval une vanne (5) permettant de modifier la pression appliquée à la membrane. Le manomètre (4) indique la valeur de la pression appliquée. Le perméat (6) récupéré est soumis aux différentes analyses tels que la spectrophotométrie UV-visible . La solution est ensuite recyclée dans le bac d'alimentation. Ce pilote est le fruit de plusieurs essais son élaboration et son calibrage ont été faite au sein de notre laboratoire, son bon fonctionnement assure d'avoir des résultats fiable et tels que le gradient de pression conforme à la bibliographie, la tuyauterie est faite de matériaux tels que l'inox afin d'éviter toute impureté pouvant perturber les résultats des analyses effectuées sur les perméat ,un rinçage complet est effectué après chaque test de filtration, la température est maintenue constante

tout au long du temps de filtration grâce à un échangeur de chaleur ,ce qui permet de travailler avec une viscosité stabilisé de l'effluent, ainsi qua la pression est contrôlée avant et après le passage de ce dernier dans le module de filtration membranaire

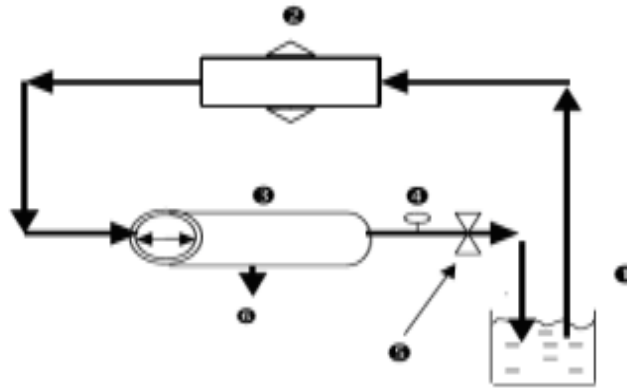


Figure II.12. Schéma du Pilote de filtration [41]



Figure II.13. Photographie du Pilote de filtration

II.7. Paramètres de filtration :

Plusieurs paramètres sont utilisés pour caractériser le transfert de matière en filtration tangentielle.

II.7.1. La rétention

Le taux de rétention est une mesure clé de l'efficacité des membranes de filtration. Le passage d'un soluté à travers la membrane est décrit par le taux de rétention (ou taux de rejet), noté TR. Il représente la fraction de soluté dans la solution qui est retenue par la membrane [42]. La rétention intrinsèque caractérise le transfert instantané de matière à l'interface de la membrane entre le retentât et le perméat [43]. D'un point de vue pratique, il n'est pas possible d'obtenir la valeur de concentration à la membrane (côté retentât). Seule la rétention observée R_{obs} peut être déterminée en utilisant la concentration moyenne dans le retentat C_R selon la relation :

$$TR_{\text{obs}}(\%) = \left[1 - \frac{C_P(t)}{C_R(t)} \right] * 100 \quad \text{Eq .II.8}$$

Avec :

$C_P(t)$: Concentration du constituant dans le perméat

$C_R(t)$: Concentration du constituant dans le retentat

TR_{obs} : Taux de rétention en %

Dans le cas d'une rétention idéale, $TR = 100 \%$

II. 7.2. La densité de flux

Le flux du perméat J_P est le rapport entre le débit du perméat et la surface de la membrane à une température donnée, la température dans le cas de notre travail est fixée à 25 °C.

$$J_P = \frac{Q_p}{S} \quad \text{Eq .II.9}$$

Avec :

Q_P : le débit du permeat (L/h)

S : La Section (m^2)

J_P : Le flux du perméat ($L/h m^2$)

II.7.3. Facteur de réduction volumique (FRV) :

Le FRV représente la diminution de volume du fluide filtré , pour le mode de filtration en mode Batch, le facteur de réduction volumique est représenté par la relation :

$$\text{FRV} = \frac{V_S}{V_P} \quad \text{Eq. II.10}$$

Avec :

V_S = volume du fluide

V_P = Volume du perméat recueilli.

II.7.4. Perméabilité

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

$$L_P = \frac{J}{PTM} \quad \text{Eq. II.11}$$

Avec :

L_P : perméabilité de la membrane ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)

La valeur de la perméabilité permet de connaître l'efficacité de la membrane.

III

Chapitre

Caractérisation
des matériaux

III.1. Introduction

Dans ce travail de thèse, les techniques de caractérisation utilisées ont permis de déterminer les caractéristiques morphologiques, cristallines, structurales, chimiques et optiques des divers matériaux étudiés.

Ce chapitre présente brièvement les méthodes de caractérisation des matériaux et le dispositif expérimental mis au point pour cette étude.

Il commence par un résumé des principes théoriques de chaque méthode, des informations qui peuvent être obtenues et des conditions dans lesquelles les mesures ont été effectuées.

III.1.1. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR)

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique spectroscopique de premier plan utilisée pour identifier et caractériser des molécules en analysant leur spectre d'absorption infrarouge. Elle repose sur le principe selon lequel les différentes liaisons chimiques au sein d'une molécule absorbent la lumière infrarouge à des longueurs d'onde spécifiques. La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ compris entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu=1/\lambda$ compris entre 1 et 10⁻³ m⁻¹. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ compris entre 2,5 et 25 μm soit ν compris entre 0,04 et 0,4 cm-

1). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui les composent [1].

Les groupes fonctionnels de surface ont été identifiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à l'aide d'un spectrophotomètre IR Prestige-21 SHIMADZU, comme illustré à la Figure III.1. Les spectres IRTF de divers échantillons ont été enregistrés dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} .



Figure III.1. Spectrophotomètre FTIR

III.1.1.1. Analyse par spectroscopie FTIR du Kaolin

La figure III.2. Montre la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du kaolin brut et du kaolin cuit à 1150°C. comme le montre la figure dans le kaolin brut les vibrations observées à 3696 cm^{-1} et 3618 cm^{-1} sont attribuées aux groupes hydroxyle internes situés entre les feuillets octaédriques et tétraédriques [2] .une bande de vibration à 1035 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement de Si-O, dans le réseau silicate .la bande à 910 cm^{-1} a été attribuée à la vibration Si- OH ou Al-OH .de même les pics à 787 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement Si-O-Al. Une faible bande d'absorption située 693 cm^{-1} à été remarquée par la vibration de flexion Si-O-Si [3].

La cuisson du kaolin à 1150°C provoque des transformations significatives dans sa structure minéralogique, cette transformation se traduit également par modification dans le spectre FTIR.

Les principales caractéristiques du spectre FTIR du kaolin cuit à 1150°C sont :

- Disparition des bandes OH : les bandes autour de 3696 cm^{-1} et 3618 cm^{-1} associées aux vibrations de valence OH disparaissent en raison de la déshydroxylation
- Formation de nouvelles bandes de mullites : la formation de mullite se traduit par des bandes spécifiques généralement autour de 1100 et 1000 cm^{-1} vibrations asymétriques (Si-O) et vibrations asymétriques (Al-O-Si) entre 900 et 800 cm^{-1} .

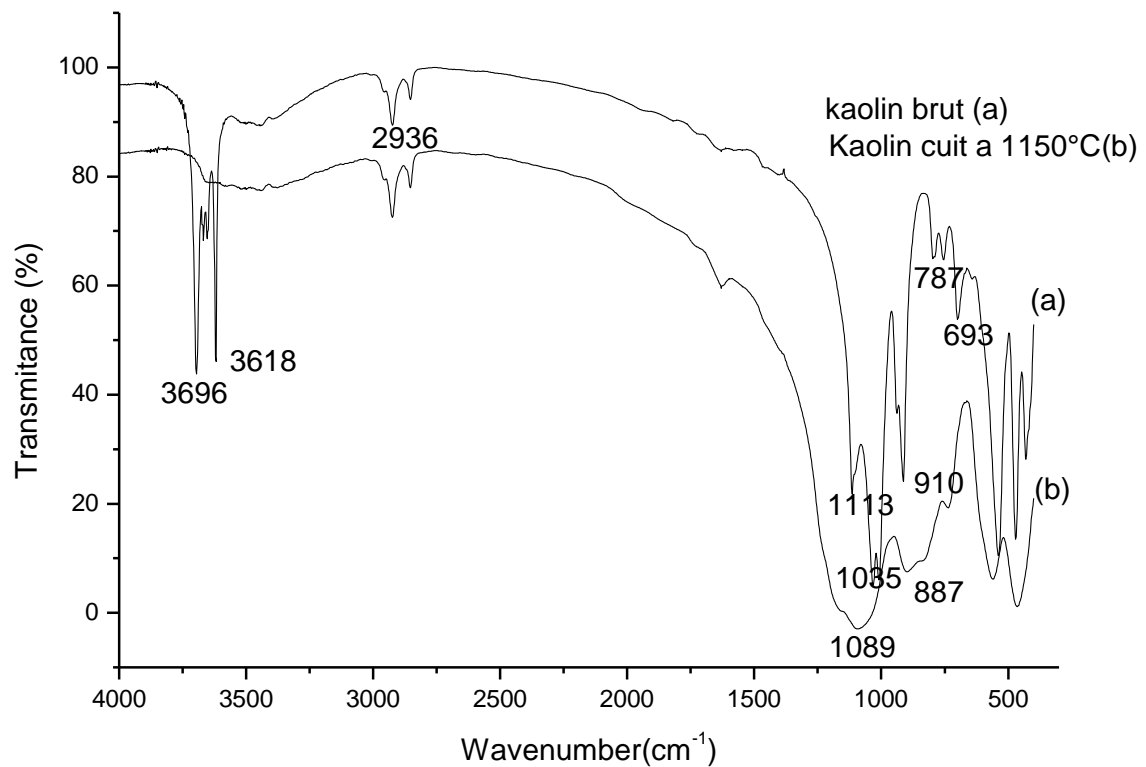


Figure III.2. Spectres FTIR du kaolin brut et kaolin cuit à 1150°C

III.1.1.2 .Analyse par spectroscopie FTIR de la couche filtrante

La figure 2 montre les spectres FTIR du graphite, du graphène et du gelgraphène (GCM).

Dans le spectre du GCM, une bande large apparaît autour de 3425 cm^{-1} attribuée au groupe hydroxyle [4] présent à la surface. Un petit pic est observé à 2925 cm^{-1} , qui est lié à la vibration (C-H) de CH_3 et CH_2 , et un autre pic à environ 1634 cm^{-1} est attribué à la liaison

(C = C) du graphène. Une autre bande à 1036 cm^{-1} est associée à l'étirement de

(C-O) [5] et (Al -O-C) ou Al-O-Al à environ 870 cm^{-1} . Pour les spectres du graphène et du graphite, une seule bande est apparue à 1036 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation de C-O cm^{-1} .

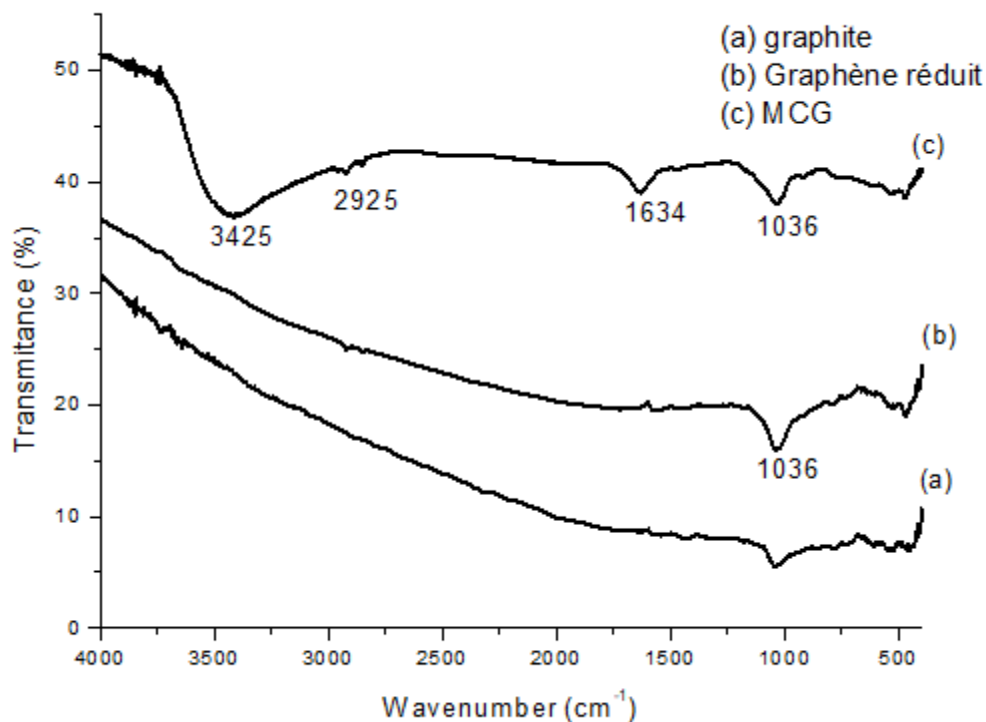


Figure III.3. Spectres FTIR du Graphite, du graphène et du gel –graphène (couche filtrante)

III.1.2. Diffraction par les rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive Permettant d'identifier les différentes phases cristallines d'un matériau, ainsi que leurs Proportions relatives et les tailles de leurs domaines cohérents de diffraction. Dans un solide Cristallin, les atomes sont organisés de manière régulière et forment un réseau dans lequel la distance entre chaque atome est de l'ordre de l'angström (Å). Comme le montre la figure(III.4).

Lorsque ce réseau est soumis à un rayonnement de longueur d'onde appropriée (de l'ordre de la distance inter atomique), ce dernier peut être diffracté de manière destructive selon la loi de Bragg [6] :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq.III.1}$$

n : Ordre de diffraction (nombre entier)

$2d_{hkl}$: Distance inter-réticulaire des plans

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å°

θ : Angle de Bragg, en degré

La composition des phases cristallographiques des membranes microporeuses a été méticuleusement étudiée à l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X (XRD) facilitée par un instrument XPert MPD. Une source de rayonnement en cuivre (Cu), fonctionnant à 40 kV, émettant un rayonnement Cu K-alpha d'une longueur d'onde (λ) de 1,54 Å. Le balayage angulaire (2θ) étant compris entre 5 et 80° à 0.5/min, température ambiante, 40 kV, 30 mA dans l'ordre de 0.02°.

L'analyse consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon à analyser, les rayons diffractés par une famille de plans réticulaires sont en phase et donnent lieu à une diffraction maximale et le faisceau résultant est capté par un détecteur. Un spectre constitué de rayonnements diffractés en fonction de l'angle de réflexion ou angle de Bragg noté θ est obtenu. Ce dernier est lié à la distance interréticulaire des plans hkl par la loi de Bragg

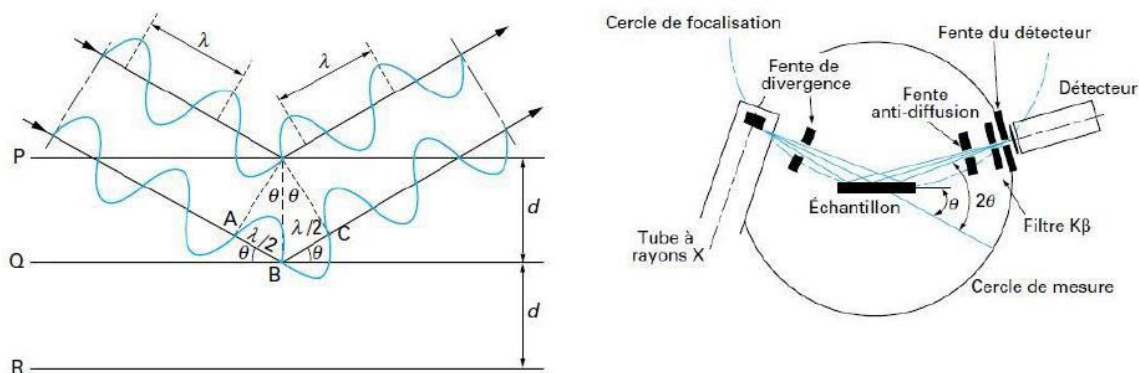


Figure III.4. Principe de diffraction des rayons X, schéma d'un diffractomètre [7].

La détermination des phases structurales du kaolin brut par la diffraction des rayons X est donnée par la figure III.5. Cette dernière révèle que notre argile est constituée par une phase majoritaire de kaolinite et de quartz et fraction fine de muscovite (minorité), pour le kaolin brut les pics caractéristiques de la kaolinite (12,3° et 24,8°), les pics qui caractérisent la muscovite (8,9° et 17,8°) et le quartz (26,5°), sont principalement observés.

Pour le kaolin traité à 1150°C figure III.5 , l'intensité des pics devient de plus en plus importante cela se traduit par une augmentation du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets de la kaolinite. Une recherche bibliographique a montré que le traitement à 1150°C abouti à l'apparition des pics caractéristique de la mullite I, [8] [9]. La phase kaolinite a disparue ce qui est du à la transformation de la kaolinite en metakaolinite amorphe, la phase mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$). est le principal minéral présent dans la poudre ce qui signifie que la porosité est indépendante de la phase formée. Ces phases identifiées sont d'une grande importance en raison de leurs propriétés physiques et mécaniques prometteuses.

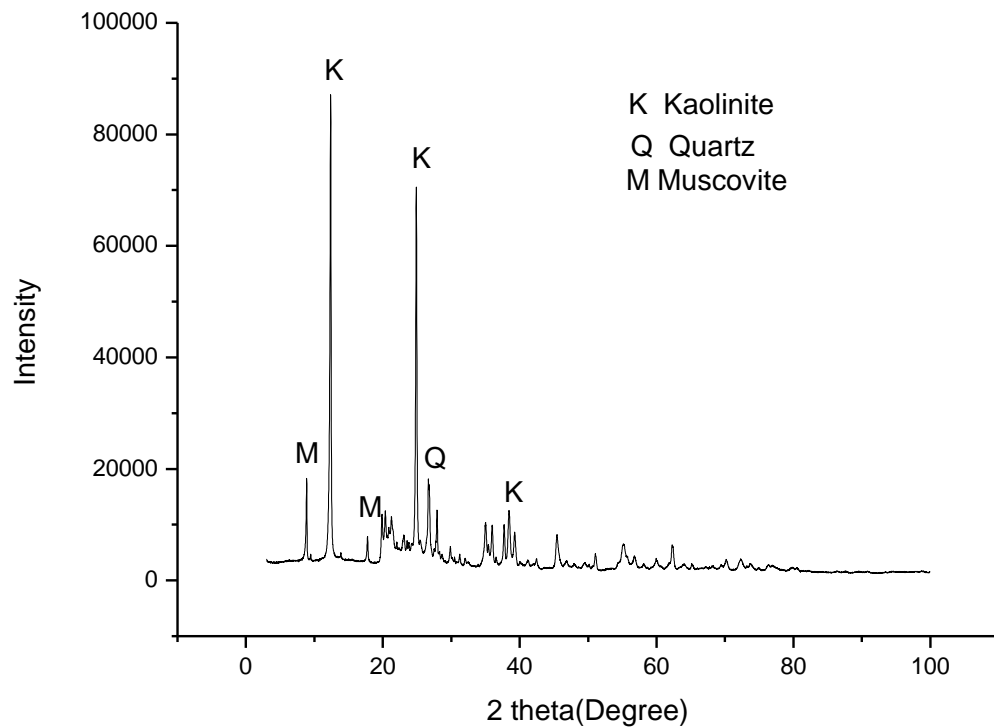


Figure III.5. Diffractogramme des rayons X du Kaolin Brut

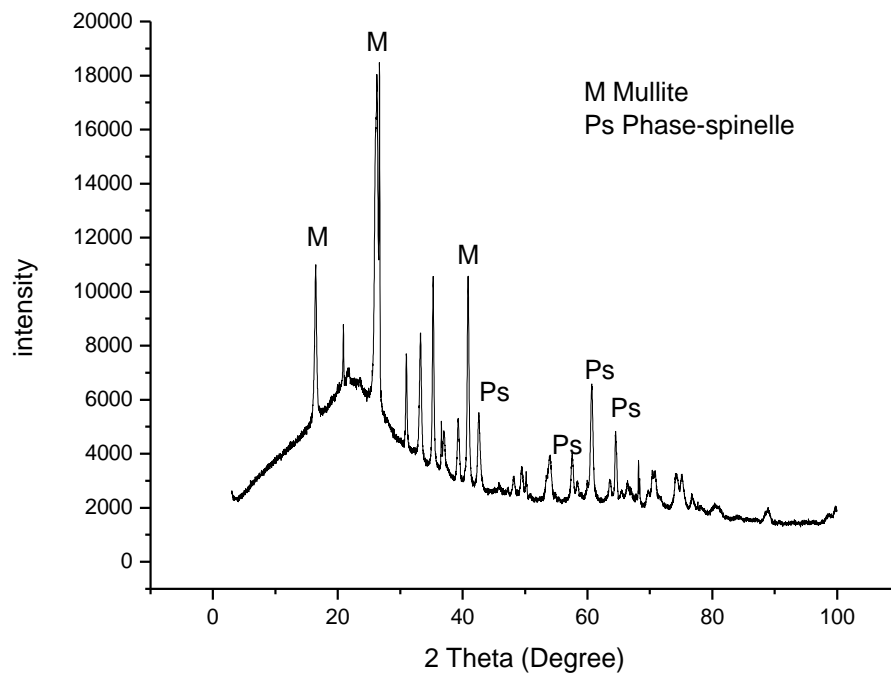


Figure III.6. Diffractogramme des rayons X du Kaolin Traité à 1150°C

Le spectre de rayons X de la couche filtrante (MCG), illustré à la figure III.7, révèle un pic dominant à 26,52°, correspondant au plan (002) caractéristique du graphène réduit. Cela permet de conclure que les feuillets de graphène réduit ont été efficacement recouverts par les particules d'aluminium présentes dans le gel (MCG).

La figure III.8 montre que la couche filtrante traitée à 1150°C subit une série de transformations polymorphiques. Plusieurs pics apparaissent dans le spectre, notamment ceux observés à 21,39° et 26,40°, correspondant au plan (002) du graphène réduit. De nouvelles phases apparaissent également, avec des pics à 33,12°, 35,63° et 40,94°, associés aux plans (104) et (110) de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [10].

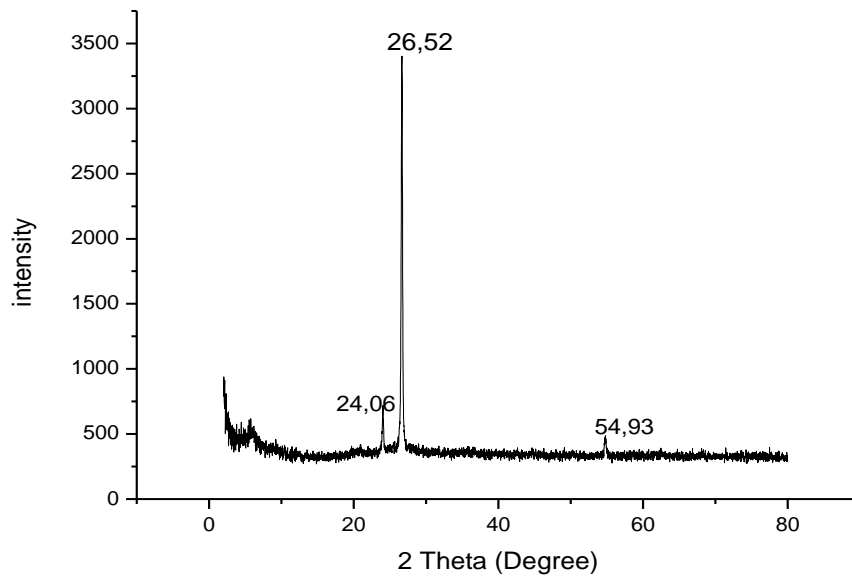


Figure III.7. Diffractogramme des rayons X de la couche filtrante non traité

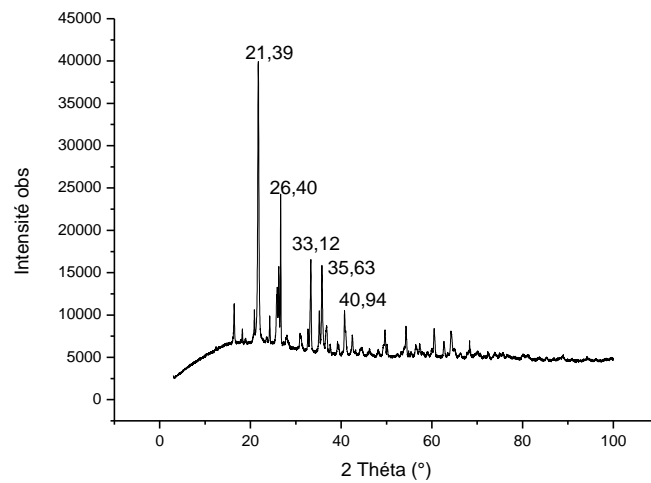


Figure III.8. Diffractogramme des rayons X de la couche filtrante traitée

III.1.3. Analyse thermique (ATG – ATD)

L'analyse thermique ATG est une technique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps lors d'expériences isothermes. Cette technique permet d'identifier des phénomènes comme la déshydratation et d'autres processus. Quant à l'ATD, elle permet de suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effet thermique dans la plage de température étudiée. Lorsqu'une transformation se produit (fusion, déshydratation, transition de phase, oxydation, décomposition...), des pics apparaissent, indiquant ces changements qui peuvent être endothermiques ou exothermiques

Le chauffage de la 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 suivies analyse thermogravimétrique (ATG).

La thermogravimétrie a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermique ATG/ATD, SDT Q600 (NETZSCH, Selb, Allemagne). Le chauffage a été effectué dans un four à Al₂O₃

Le chauffage a été effectué dans un creuset en Al₂O₃. La stabilité des échantillons a été analysée à une vitesse de chauffage de 10°C/min jusqu'à 1 000°C sous un flux de gaz azoté de 50 mL/min.

III.1.3.1 Analyse thermique du kaolin brut

La figure III.10.représente les transformations du kaolin au cours du traitement thermique nous observons deux pics endothermiques et un pic exothermique.

Le premier pic endothermique de la déshydratation est étalé de 25°C à 250°C qui est du au départ de l'eau physisorbée (l'eau résiduelle de surface) cette réaction est associée à une perte de masse très faible .le deuxième pic endothermique est bien centré sur la valeur de 525°C il est causé par la deshydroxylation du kaolin ou le dégagement de l'eau de structure

A cette température nous remarquons une perte de masse totale de 12,5%

Cette perte de masse est causé par l'accumulation de la disparition de la matière organique et la déshydratation de la kaolinite. Comme résultat de cette transformation nous notons la

formation de métakaolin [11,12]. la réorganisation de ce dernier n'a lieu qu'à haute température. un pic exothermique est centré à 998°C, il est dû à la réorganisation structural, de la métakaolinite pour engendrer des composés cristallisés plus stables (mullite et spinelle).

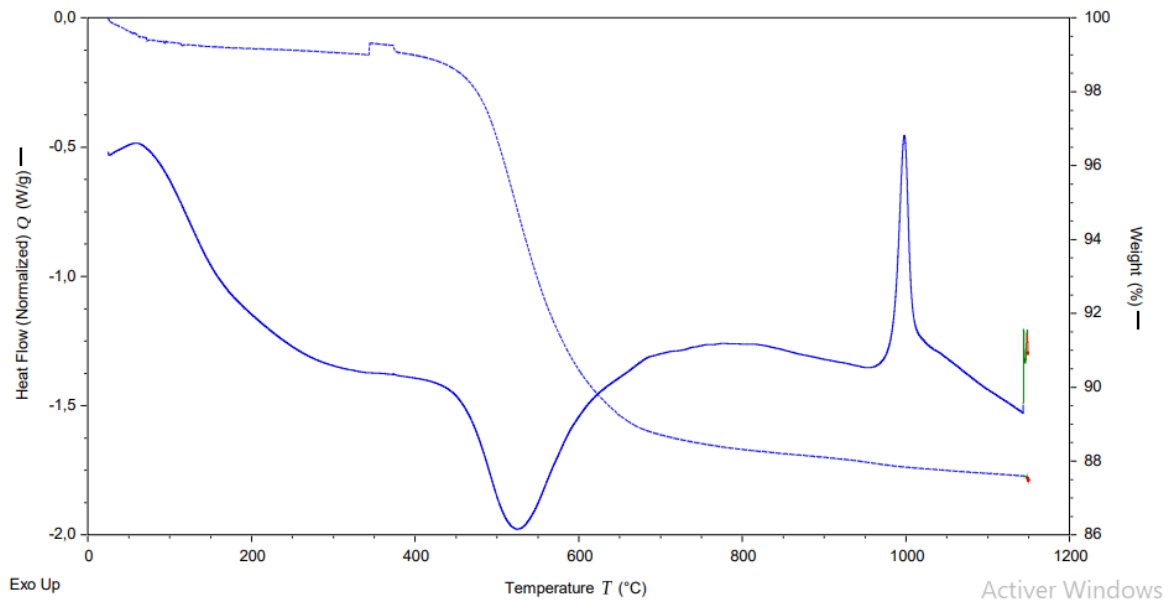


Figure III.9. Analyses thermiques du Kaolin (ATG-ATD).

III.1.3.2. Analyse thermique de la couche filtrante (MCG)

L'étude du comportement thermique de la couche filtrante montré par la figure III.9, chauffée à une vitesse de 10°C/min entre 100°C et 1000°C sous atmosphère de N₂, a révélé une perte de masse totale de 29%. La première perte de masse, observée à 100°C avec une faible amplitude, est attribuée à l'eau adsorbée. La deuxième perte de masse, qui commence à 200°C et s'étend jusqu'à 450°C, est due à la décomposition de certains groupes fonctionnels instables contenant de l'oxygène. Une perte de poids à partir de 600°C est liée à la pyrolyse des groupements d'alumine de la couche filtrante. À partir de 650°C, une pyrolyse du squelette carboné de la couche filtrante (MCG) se produit, similaire à celle du graphite [13]. Le pic endothermique observé est associé au départ de l'eau physiquement adsorbée. Le pic exothermique, apparu à partir de 800°C, est dû à la décomposition du matériau.

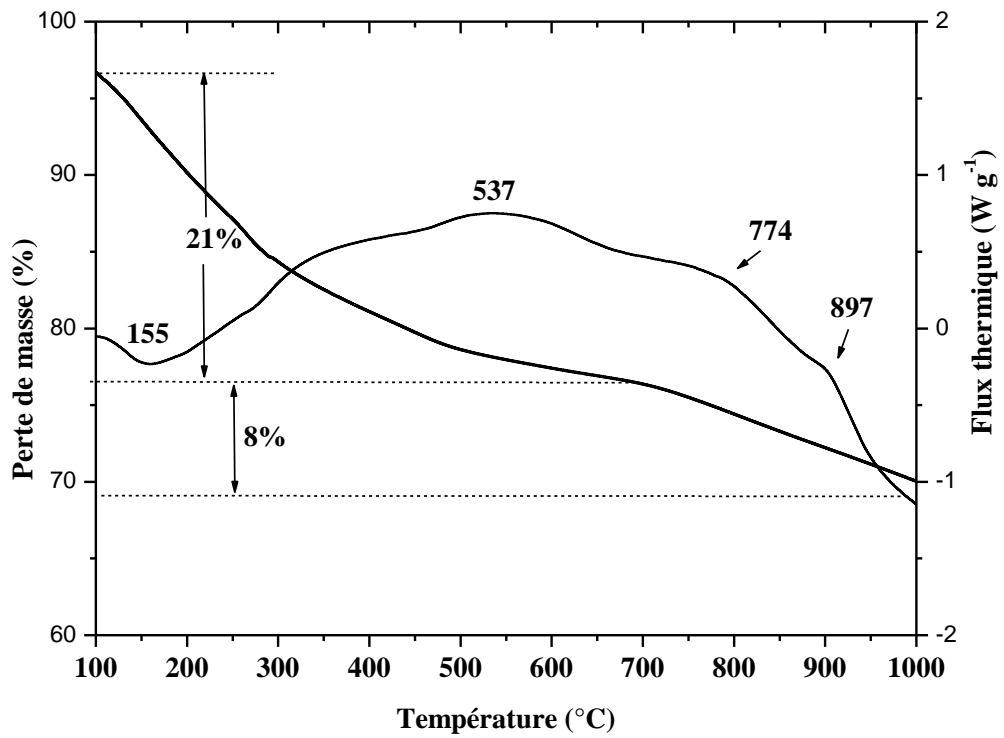


Figure III.10. Analyses thermiques de la couche filtrante (MCG) ATG/ATD.

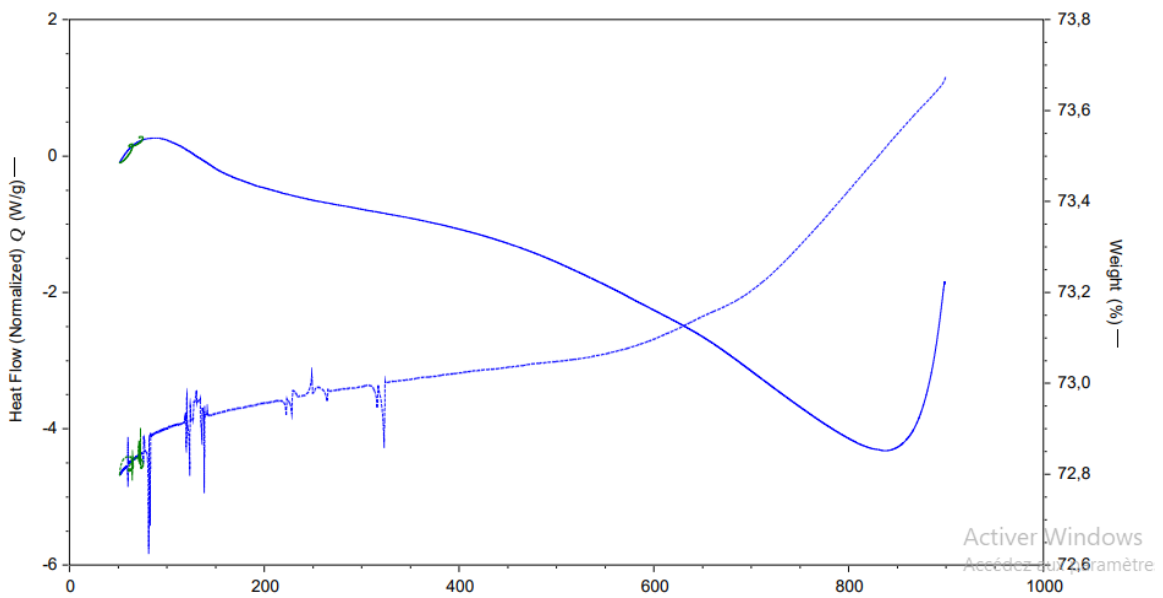


Figure III.11. Analyses thermiques de la couche filtrante traité (MCG) ATG/ATD.

L'Analyse thermique de la couche filtrante traitée (MCG) montre une perte de masse totale de 0.6%. La première perte de masse à 100°C est due à l'eau liée physiquement, une perte de masse à 200°C est attribuée à la décomposition du groupement contenant de l'oxygène.

III.1.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)

) est une technique d'analyse de surface non destructive qui fournit des informations sur la nature chimique des éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Cette technique fournit également des informations sur la structure électronique, l'organisation et la morphologie de la surface d'un matériau. Le principe de la XPS repose sur l'irradiation d'un échantillon sous vide avec des photons dans la gamme de l'énergie des rayons X.

Les atomes (échantillon) irradiés émettent alors des électrons (photoélectrons). Le phénomène de la photoémission (excitation et émission) est un processus extrêmement rapide de l'ordre de 10⁻¹⁶ s. Le spectromètre à photoélectrons est constitué d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie d'électrons et d'un détecteur d'électrons. La surface d'un échantillon est excitée par des rayons causant l'expulsion des électrons de cœur (photoélectrons) avec une énergie cinétique spécifique. Cette énergie cinétique (E_c) suit l'équation de conservation de l'énergie fondamentale de photoémission [14].

En mesurant l'énergie cinétique (E_c) des électrons et en connaissant la fonction de travail du spectromètre (ϕ_α), il est possible de déterminer les énergies de liaison (EL) des différents niveaux électroniques impliqués dans une liaison chimique d'un matériel.

$$h\nu = E_L + E_C + \phi_\alpha \text{ Eq.III.2.}$$

- $h\nu$: Énergie du photon incident
- EL: Énergie de liaison de l'électron
- E_c : Énergie cinétique:
- ϕ_α : Fonction de travail du spectromètre

Pour l'analyse du spectre XPS, les mesures ont été effectuées sur un kratos Axis ultra en utilisant le rayonnement Al α (1486,6 eV). Des spectres à haute résolution ont été acquis à une énergie de passage de 20 eV avec une résolution énergétique de 0,9 eV.

Le spectre XPS de la couche filtrante (MCG) révèle deux signaux principaux correspondant aux bandes C1s et O1s, avec des énergies de 284,459 eV et 531,759 eV, [15] ainsi qu'un autre signal à 74,159 eV représentant l'aluminium Al2p figure III.13. L'intensité des pics est proportionnelle à l'abondance des éléments dans l'échantillon. Les pics C1s peuvent être décomposés en deux sous-bandes indépendantes, attribuées au carbone dans les liaisons (C-C) à 284,45 eV et (C-O) à 288 eV. Une autre sous-bande, à 289 eV, représente les atomes de carbone oxygéné de type hydroxyle et acide carboxylique (O-C=O). De plus, les pics O1s à 531,75 eV et 532 eV pourraient être dus à la présence de liaisons (C-O) et (Al-O) dans les échantillons. La surface de chaque pic est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément étudié [16]. En calculant la part respective de chaque aire, la composition atomique de l'échantillon est déterminée, révélant que l'oxygène représente 75 % et le carbone 25 % de la composition.

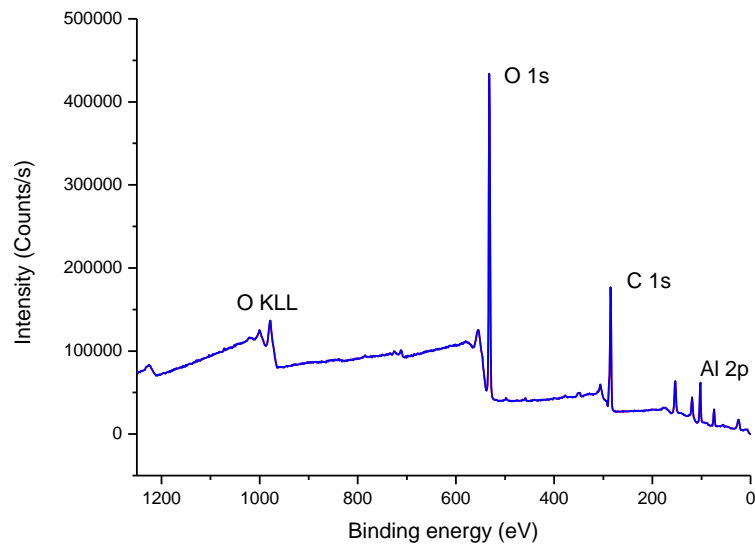


Figure III.12. Spectre XPS de la couche filtrante (MCG)

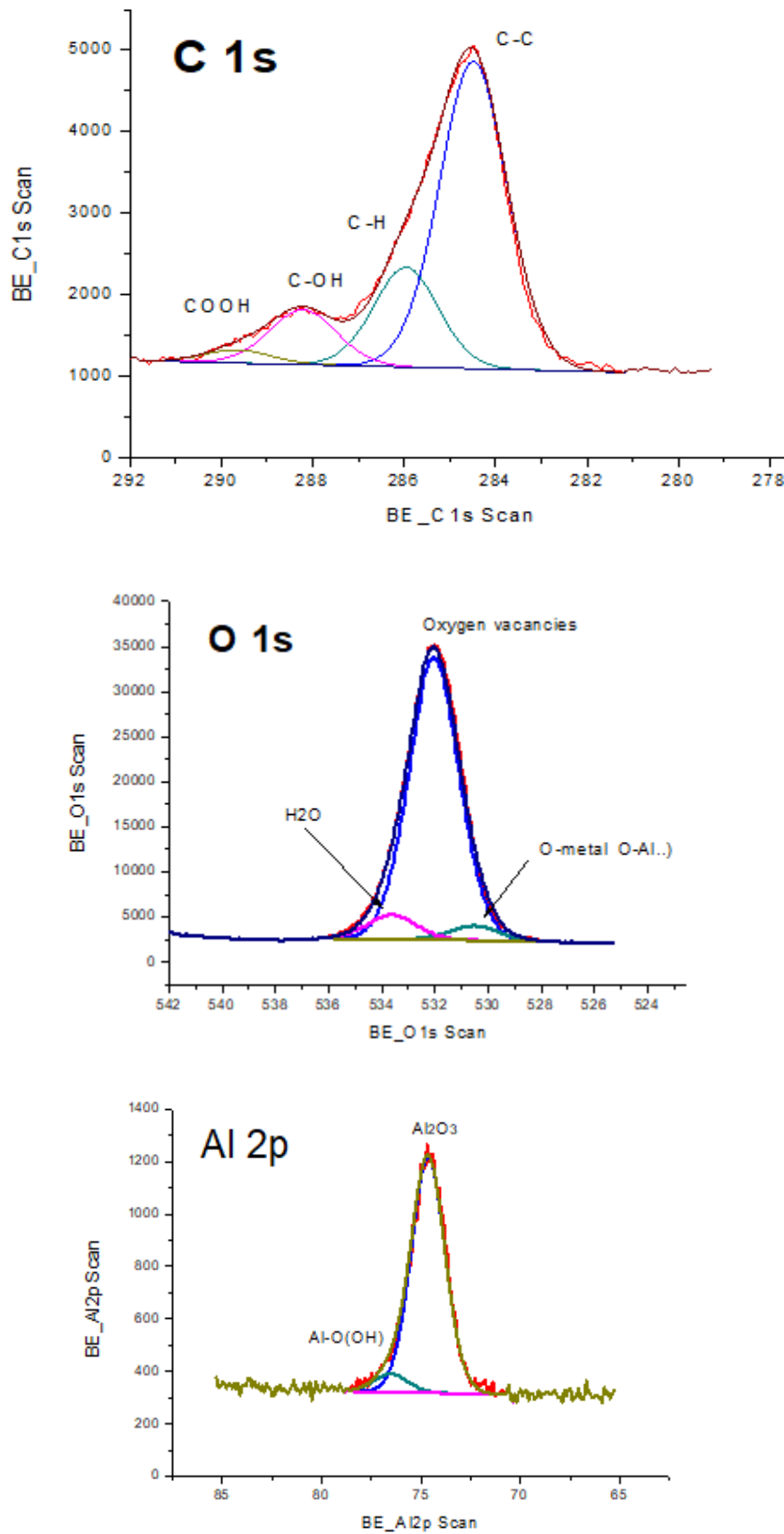


Figure.III.13.Spectre XPS de la couche filtrante (MCG)

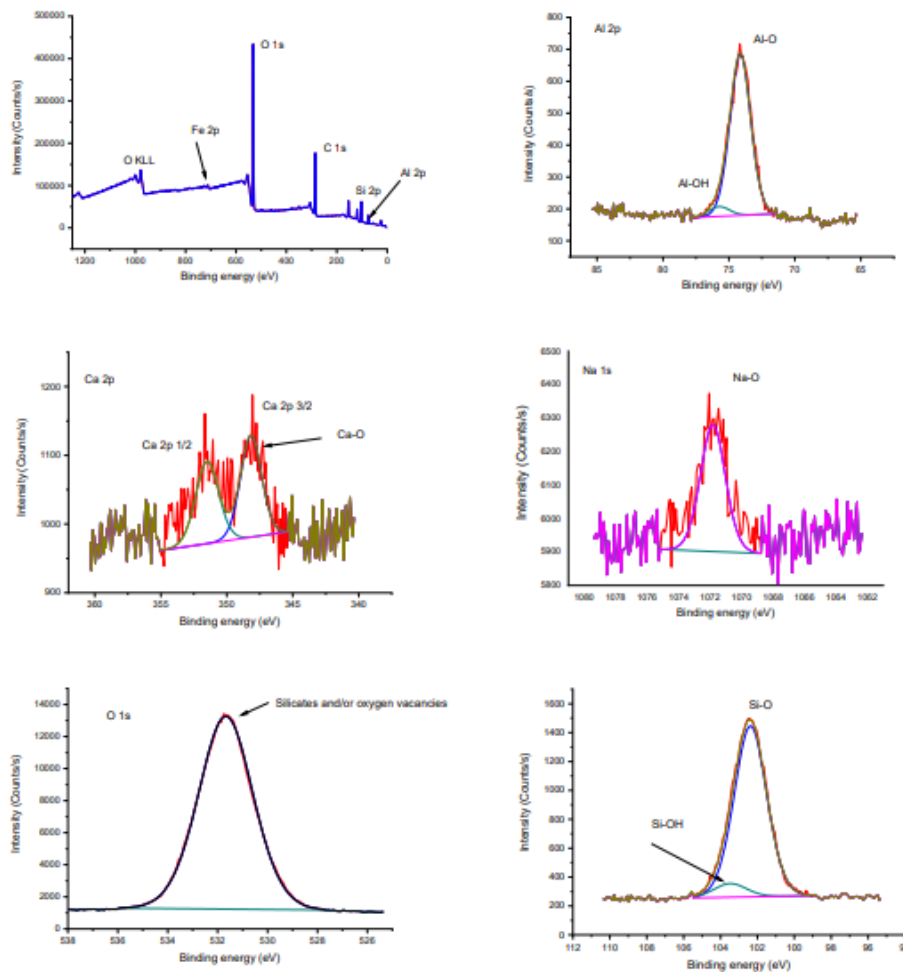


Figure III.14. Spectre XPS de la couche filtrante (MCG) traité

III.1.5. Etude par Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie permettant d'obtenir des images à haute résolution de la surface des échantillons. Cette méthode repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. Pour cela, les échantillons sont placés dans la colonne du microscope électronique, laquelle est maintenue sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 15 à 30 KV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon balayée par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes tels l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X. Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface. Les électrons secondaires de faible énergie, issus de chocs

inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique. Les images présentent une bonne résolution avec une grande profondeur de champ et permettent de bien appréhender la topographie de l'échantillon dans une large gamme de grossissements (x200 à x50000). Cela permet d'obtenir des informations sur la taille et la morphologie des cristaux, ainsi que sur l'homogénéité et l'épaisseur des films préparés.

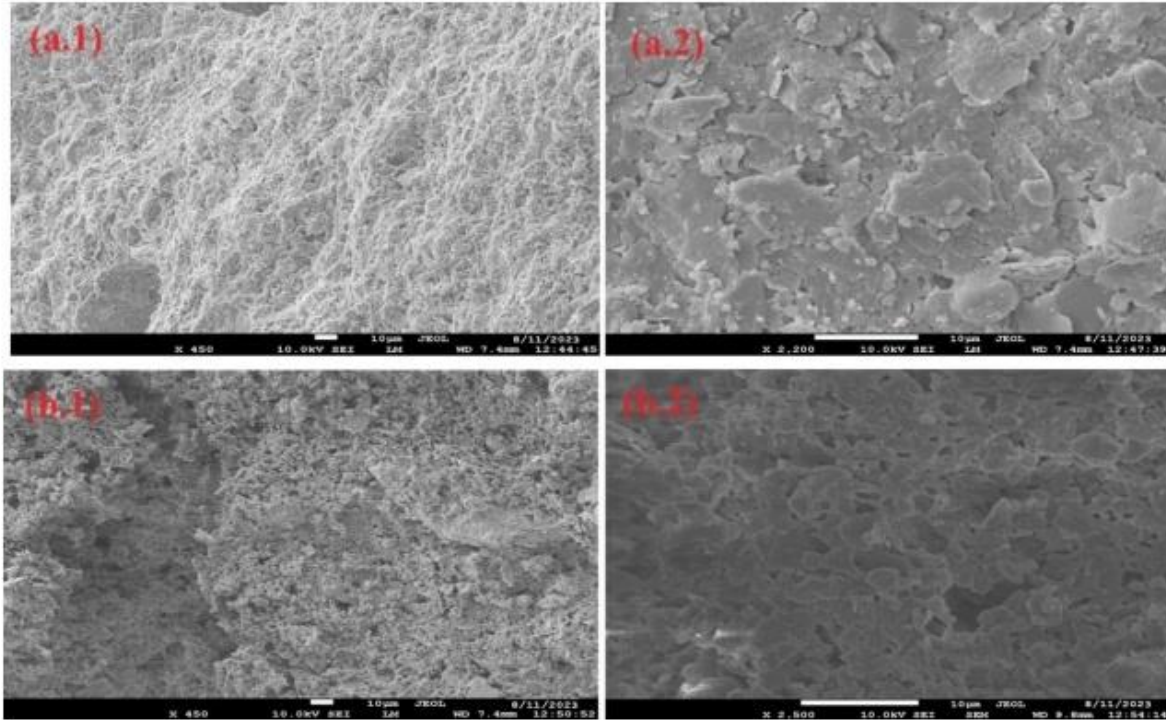


Figure III.15. Images MEB des membranes céramiques

Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un appareil JEOL JSM 7600 F.

La figure III.15. Montre les images MEB de la membrane céramique avant et après revêtement par la couche filtrante (MCG). L'image du MEB révèle une structure hétérogène rugueuse avec l'apparition des pores de différentes tailles de $0.1\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$, et de petites cavités à la surface.

La couche présente une bonne adhésion avec la membrane céramique et dont la surface est sans aucun défaut de microfissure.

La membrane (MC) montre une surface homogène avec des pores plus large et des grains distincts de tailles variables qui correspond à la présence de la mullite. La densification est plus importante par le fait que les grains sont soudés par la présence de la phase amorphe.

IV

Chapitre

Test de filtration

IV.1. Etude de la perméabilité des membranes

La perméabilité d'une membrane céramique est un paramètre important pour déterminer son efficacité dans diverses applications de filtration et de séparation. Cette étude se concentre sur l'évaluation de la capacité de la membrane à permettre le passage de fluides, tels que l'eau ou des solutions spécifiques, sous une pression définie. Plusieurs facteurs influencent cette perméabilité, notamment la taille et la distribution des pores, la porosité globale du matériau, ainsi que les propriétés physiques et chimiques de la membrane. Les mesures de perméabilité sont généralement réalisées à l'aide de dispositifs de filtration sous pression contrôlée, permettant ainsi d'évaluer le débit du fluide à travers la membrane

Un pilote de filtration tangentiel sur un support de 19,5 cm de longueur et de 1,4 mm de diamètre a été utilisé pour mesurer la perméabilité de l'eau de robinet à différentes valeurs de pression, le volume du perméat a été mesuré tout les 5 min pendant 2 heures de traitement à 25 °C.

IV.1.1. Flux en fonction de la pression

Pour évaluer l'efficacité de la membrane MCG face aux effluents liquides, divers tests de filtration ont été effectués. Parmi ces tests, l'évolution du flux de l'eau du robinet en fonction de la pression. Cette étude a été réalisée à une température de 25°C. La figure IV.1 montre que le flux de l'eau du robinet à travers les membranes MC et MCG varie linéairement avec la pression transmembranaire (PTM), conformément à la loi de Darcy [1, 2]. Les valeurs du flux pour la membrane MC varient entre 130 L/hm² et 490 L/hm² pour une PTM appliquée entre 2 et 4 bars. En comparaison, pour la membrane MCG, les flux du perméat sont de 40,019 L/hm² à une PTM de 2 bars et de 78,431 L/hm² à 4 bars. La différence de flux obtenue est due à la morphologie de surface des deux membranes. Ainsi, le rayon des pores et le rapport porosité-épaisseur sont plus significatifs pour la membrane MC que pour la membrane MCG.

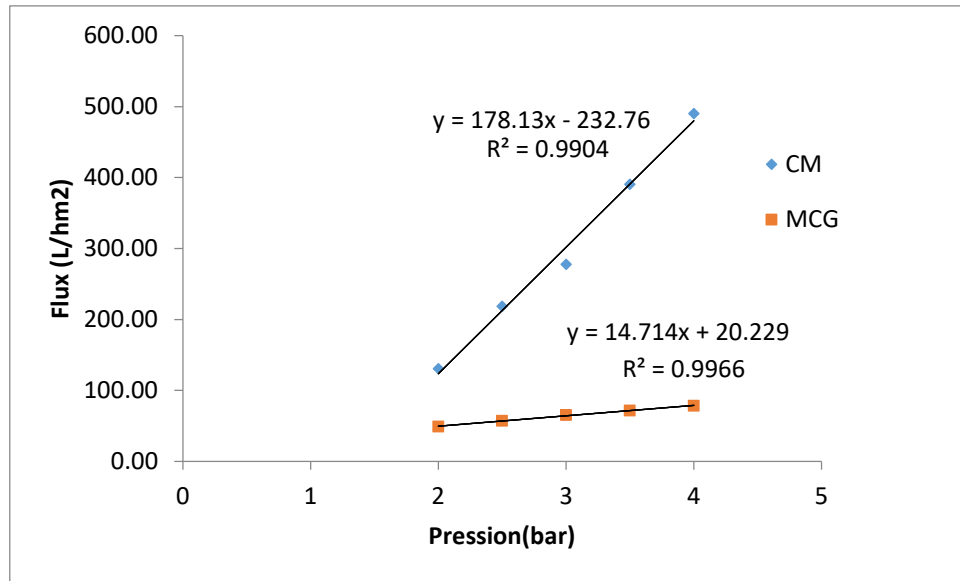


Figure IV.1. Évolution du flux de l'eau de robinet en fonction de la variation de pression pour les deux membranes utilisées.

IV.1. 2. Variation du flux du permeal en fonction du temps

Les résultats de la variation de flux en fonction du temps pour les deux membranes MC et MCG lors de la filtration de l'eau de robinet à une pression de 3,5 bars sont représentés par la figure IV.2. Les résultats montrent une diminution rapide du flux pour la membrane (MC) des premières minutes de traitement puis se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience. Par contre la membrane MCG présente une légère diminution du flux. La diminution du flux est attribuée à la formation de la couche polarisante à la surface de la membrane filtrante.

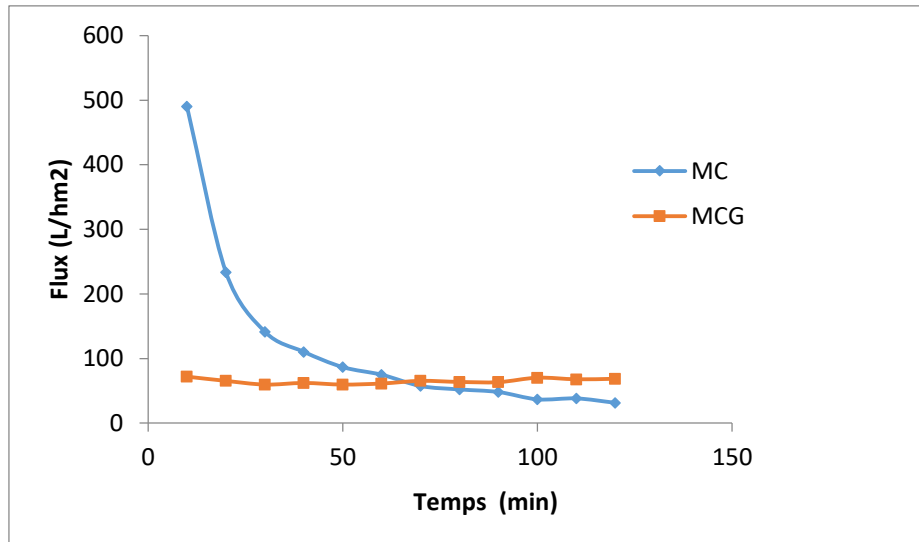


Figure IV.2. Variation du flux du perméat de l'eau de robinet en fonction du temps

IV.1.3. Facteur de réduction volumique(FRV)

Le facteur de réduction du volume (VRF) est un paramètre important pour évaluer l'efficacité d'un processus de filtration membranaire, particulièrement dans les domaines de l'épuration, de la séparation et du traitement des liquides. Il indique le rapport entre le volume initial de la solution à traiter et le volume final du rétentat. La membrane retient les particules et concentre les solutés en réduisant le volume total de la solution. La figure IV.3 montre la variation de ce facteur en fonction du temps pour les deux membranes étudiées. Lors des différents essais de filtration, le rétentat est recyclé dans le réservoir d'alimentation et le perméat est récupéré après chaque intervalle de temps. Les résultats obtenus révèlent une évolution continue au cours du temps.

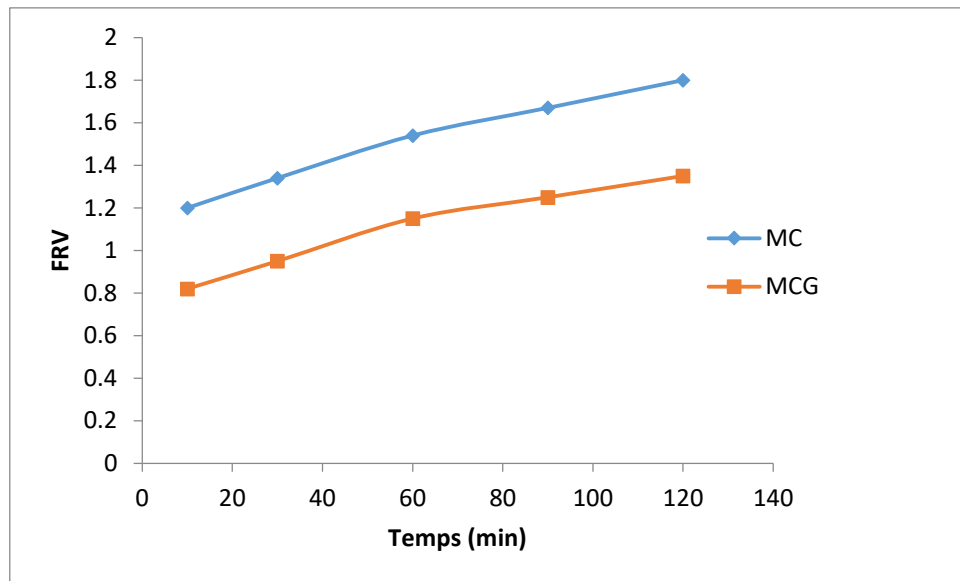


Figure IV.3. Variation du facteur de réduction volumique(FRV) en fonction du temps

IV.1.4. Perméabilité des membranes

En comparant la perméabilité des deux membranes traitées (14,7 L/hm²bar) et non traitées (178,1 L/hm² bar), comme illustré dans la figure IV.4, on observe une diminution de la perméabilité pour la membrane activée. Cette réduction est principalement due à une diminution de la porosité de la membrane, ce qui signifie qu'il y a moins d'espaces ouverts pour permettre le passage des fluides, ce qui limite ainsi le flux. Cette observation confirme que l'utilisation combinée de matériaux avec des perméabilités différentes améliore l'effet de barrière de la membrane, rendant ainsi la filtration plus efficace

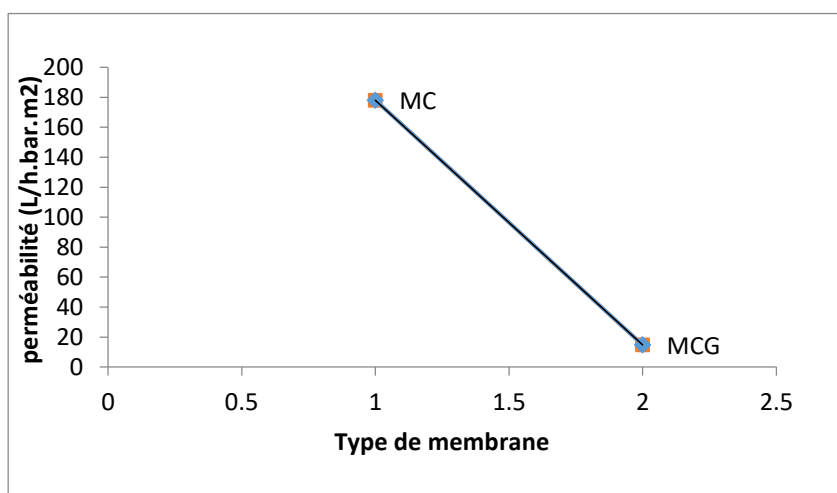


Figure IV.4. Perméabilité des deux membranes

IV.2. Etude des polluants liquides**IV.2.1. Etude des colorants**

Les tests de filtration des quatre colorants ont été réalisés sur les deux membranes

Synthétisées MC et MCG. En utilisant le même pilote de filtration. La filtration est de type tangentielle a été effectuée sous une pression de 3,5 bars pendant deux heures de traitement. Les concentrations des perméats de colorants ont été mesurées par spectrophotométrie UV-visible. Le taux de rétention des différentes membranes est calculé selon la relation suivante :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) * 100 \quad \text{Eq.IV.1.}$$

- R(%) : Rétention
- C₀ : concentration initiale
- C_p : concentration du perméat

Pour la réalisation de cette étude, nous avons choisi deux colorants anioniques, et deux colorants cationiques, ces colorants utilisés sont le jaune Supranol, orange II, le vert de malachite, et le violet cristal.

Les tests de filtration sont réalisés avec des solutions aqueuses de différentes concentration 10⁵ mol/l, 10⁻⁴ mol/l et 10⁻³ mol/l. Le paramètre le plus important dans ces tests de filtration est le suivi de l'efficacité des supports élaborés dans la rétention des colorants.

Le tableau. IV.1. représente la masse moléculaire, les pH des solutions d'alimentation, et la charge des colorants utilisés.

Tableau IV.5. Masse moléculaire et la charge des colorants étudiés

Colorants	Masse moléculaire (g/mol)	pH (initial)	Charge
Jaune de Supranol	452	6,36	-
Orange II	484	7,2	-
Vert de malachite	616	6,12	+
Violet cristal	590	6,49	+

IV.2.1.1 Colorants anioniques

IV.2. 1.1.1. Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol

La courbe d'étalonnage (figure IV.5) de la solution de Jaune de Supranol a été réalisée à partir d'une solution mère de concentration $C_0 = 20 \text{ mg/l}$ à une longueur d'onde donnée

$\lambda_{\text{max}} = 402\text{nm}$.

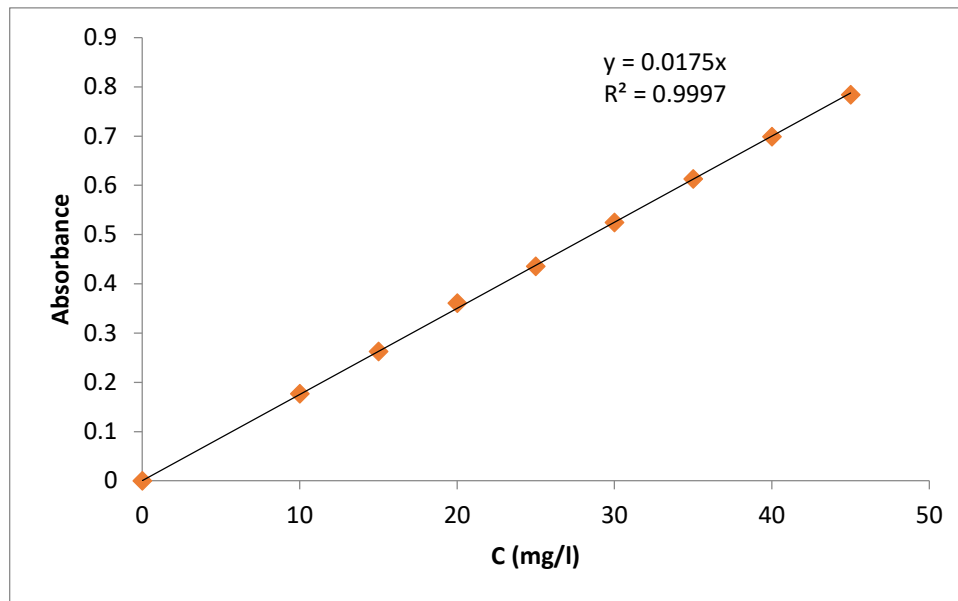


Figure IV.5 courbe d'étalonnage de la solution de Jaune de Supranol

IV.2.1.1.2. Variation du taux de rétention du Jaune de Supranol

La variation du taux de rétention du colorant Jaune de Supranol en fonction du temps à travers les membranes MC et MCG est présentée dans la Figure IV.6. Le taux de rétention du Jaune Supranol à travers la membrane activée (MCG) a atteint une valeur maximale de 100% pendant deux heures de traitement pour les concentrations $C = 10^{-5}M$ et $C = 10^{-4}M$.

Ce taux d'élimination élevé est dû aux interactions de charge entre l'ion du colorant et la membrane chargée négativement. Pour la concentration $C = 10^{-3}M$, le taux de rétention a atteint une moyenne de 55,59 % pendant 30 minutes de traitement, suivi d'une diminution continue jusqu'à 42 %. Pour la membrane non activée (MC), le taux de rétention est moins important varie entre 80,67 % et 86,9 % pour les concentrations $C = 10^{-5}M$ et $C = 10^{-4}M$ et Pour la concentration $10^{-3}M$ le taux de rétention varie entre 18 % à 40,3% jusqu'à la fin de l'expérience. Cela peut être expliqué par la taille des colorants qui est petite par rapport aux pores de la membrane céramique.

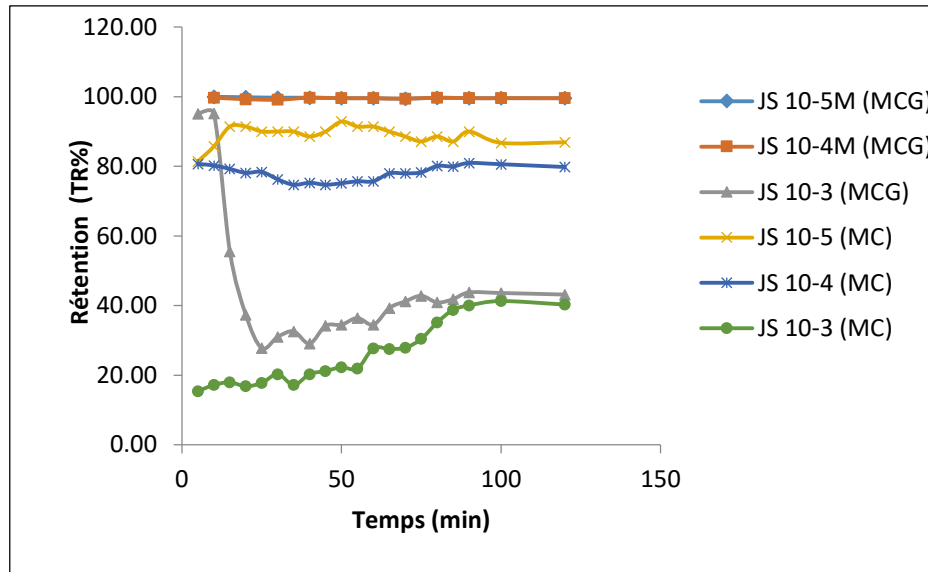


Figure IV.6. Variation du taux de rétention du Jaune de Supranol à différentes Concentration en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.1.3 .Variation du flux de filtration du Jaune Supranol

La variation de flux en fonction du temps de filtration à travers les deux membranes MC et MCG à 3,5 bars pour une concentration de 10^{-5} M donné par la Figure IV.7.

L'analyse des courbes de variation du flux du jaune Supranol montre une diminution progressive du flux au cours du temps pour les deux types de supports membranaires, MC et MCG. Les valeurs de flux pour le support MC sont de l'ordre de $417,99 \text{ L/h.m}^2$ et $239,04 \text{ L/h.m}^2$, ces valeurs plus élevées par rapport aux supports modifiés étant principalement dues à une taille de pores qui est plus importante. En comparaison, les flux pour le support MCG sont d'environ 320 L/h.m^2 et 138 L/h.m^2 . Cette diminution du flux au fil du temps est causée par la formation d'une couche de filtration sur la surface de la membrane, réduisant ainsi la perméabilité. À la fin du cycle de filtration, cette couche devient suffisamment épaisse, entraînant une résistance au passage du perméat. [3,4].

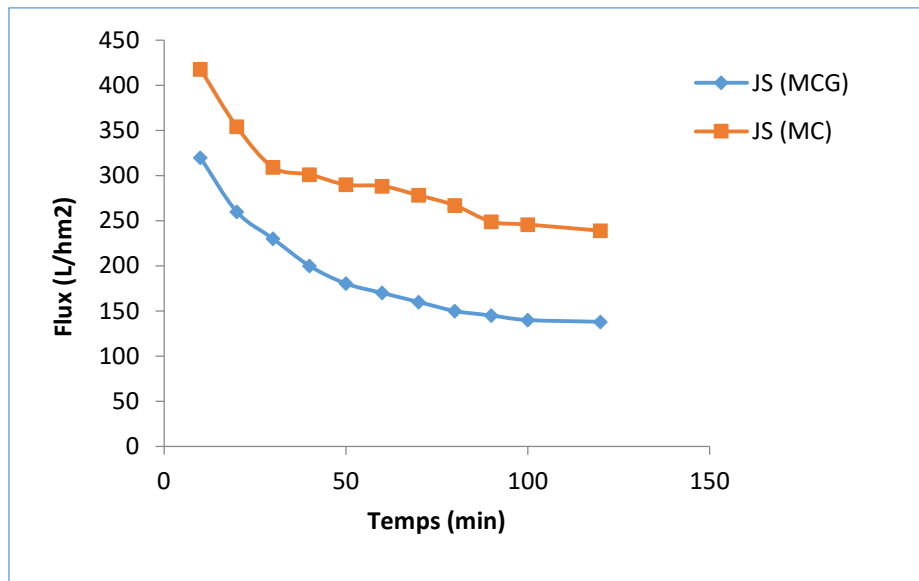


Figure IV.7. Variation du flux de filtration du Jaune de supranol en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.1.4. Variation du pH du Jaune de Supranol

La figure IV.8 montre la variation du pH du jaune de Supranol en fonction du temps. L'augmentation du pH est attribuée aux échanges ioniques au niveau de la surface filtrante. La plupart des matériaux membranaires acquièrent une charge de surface lorsqu'ils sont en contact avec un milieu aqueux. On observe une légère variation du pH pour les deux membranes, MC et MCG, suivie d'une stabilisation jusqu'à la fin de l'expérience. Cette variation du pH est due aux interactions électrostatiques entre la solution de jaune de Supranol et la surface chargée négativement des membranes [5].

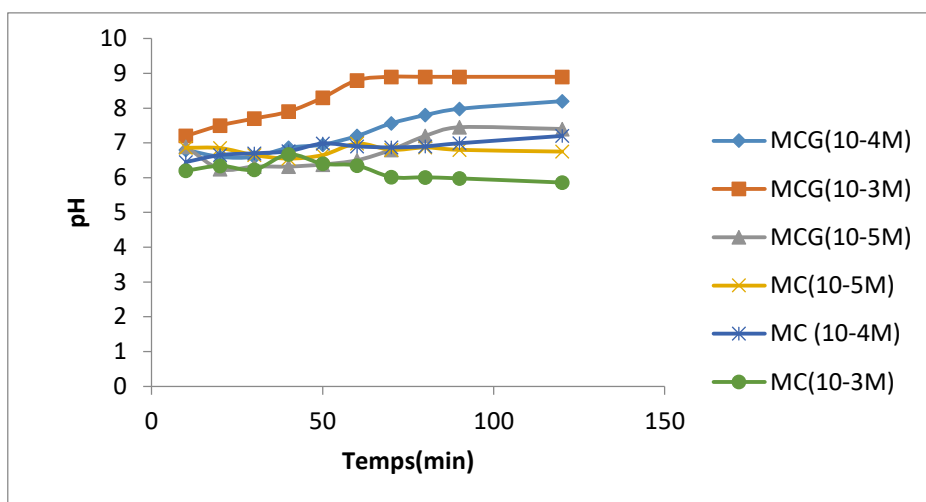


Figure IV.8. Variation du pH du Jaune de Supranol en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.1.5. Courbe d'étalonnage de l'Orange II

La courbe d'étalonnage (figure. IV.9) de la solution d'Orange II a été réalisée à partir d'une solution mère de $C_0 = 25 \text{ mg/l}$ à une longueur d'onde donnée $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$

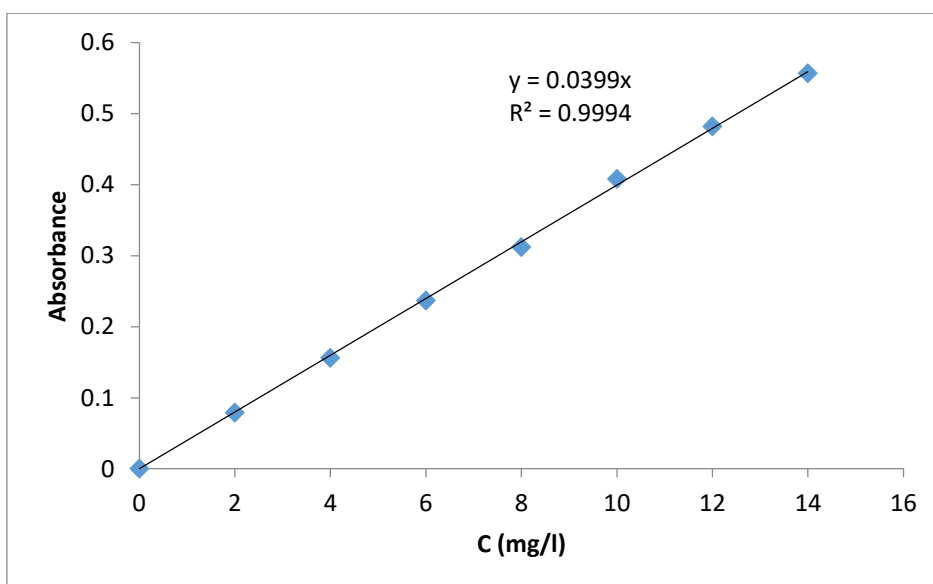


Figure IV.9 courbe d'étalonnage de la solution d'Orange II

IV.2.1.1.6. Variation du taux de rétention de l'Orange II

La rétention de la matière organique sur le support poreux dépend à la fois des propriétés du matériau et des propriétés chimiques de la solution. Les mécanismes de réaction sont

essentiellement des forces électrostatiques. De plus, les charges électriques portées par les substances organiques provoquent des forces attractives avec le matériau si elles ont une charge de signe opposé ou des forces répulsives si les charges sont de même signe. [6,7]

Le support modifié avec la couche filtrante a montré un taux de rétention de 100% et 80% pour les faibles concentrations pendant le traitement de deux heures. Cette rétention est due à l'interaction des charges entre le colorant et la charge de la membrane. En revanche, le taux de rétention enregistré pour la membrane non modifiée a diminué de 54,79% après 15 minutes de traitement à 17,74% après deux heures de traitement. On peut constater que le taux de rétention varie d'une façon non monotone, comme le montre la figure IV.10.

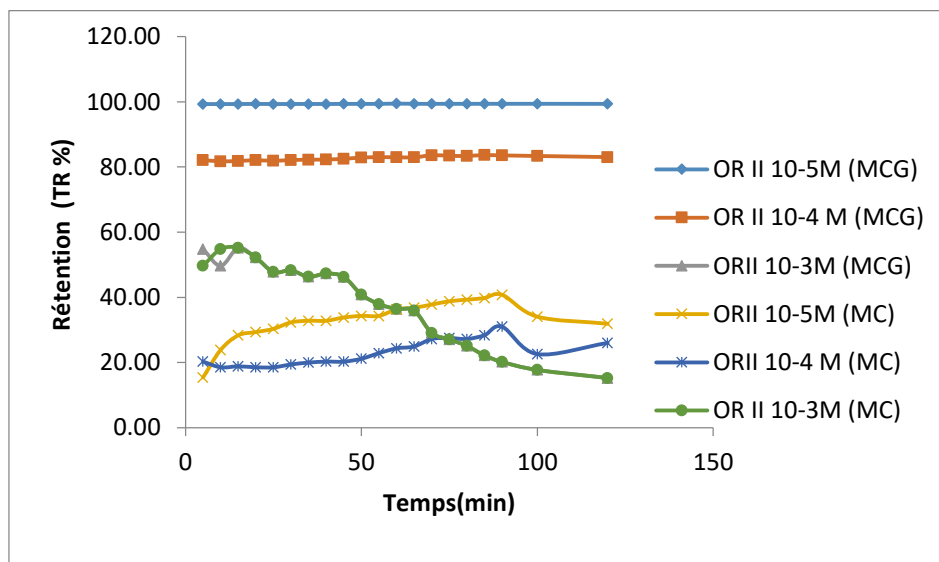


Figure IV.10. Variation du taux de rétention de l'OrangeII à différentes Concentration en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.1.7. Variation du flux de filtration de l'orange II

L'étude de la variation du flux de l'orange II, présenté par la figure IV.11. révèle une diminution du flux en fonction du temps pour les deux membranes MC et MCG élaborées. Cette diminution est d'environ 200 L/hm² pour la membrane MC et 56 L/hm² pour la membrane MCG. Cette baisse est attribuée à la réduction de la taille des pores et à la rétention des colorants

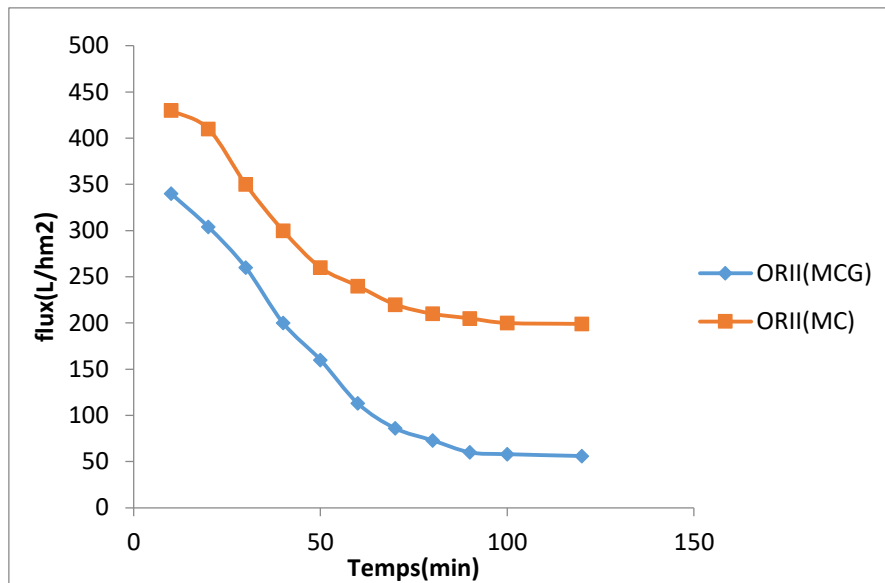


Figure IV.11. Variation du flux de filtration de l'Orange II en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.1.8. Variation du pH de l'orange II

Le processus de filtration peut concentrer ou diluer certains ions dans le perméat affectant ainsi le pH. la membrane présente des propriétés de surface qui influe sur l'interaction chimique avec le soluté. On constate une variation du pH pour les deux membranes élaborées d'après la figure IV.12, cette variation du pH provient de l'échange entre la solution et la membrane au niveau de la surface.

Les membranes céramiques sont souvent sélectives en fonction de la taille des molécules et de leurs charges, elles peuvent retenir préférentiellement les ions chargés positivement (H^+) surtout si la membranes est chargé négativement et les ions (OH^-) passe facilement dans le permeats, augmentant le pH.

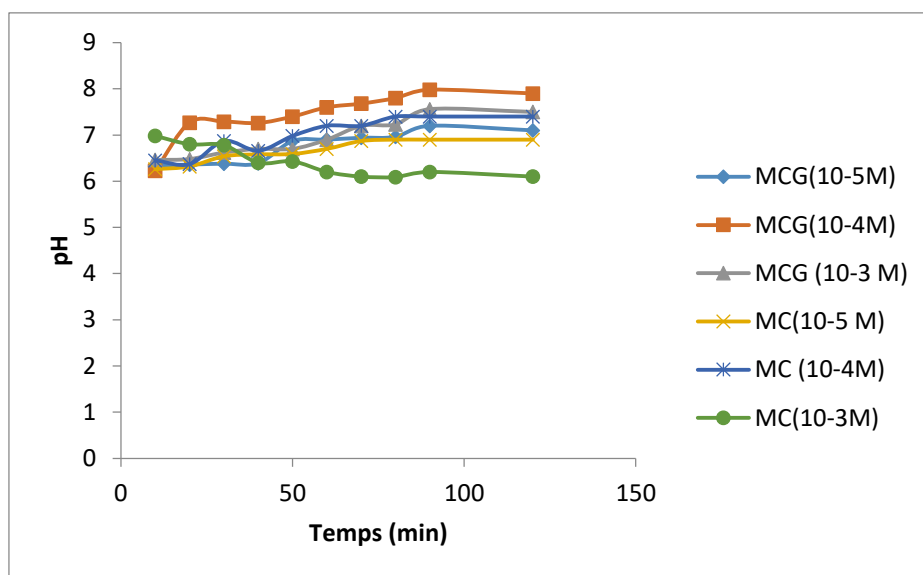


Figure IV.12. Variation du pH de l’orange II en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.1.9. Courbe d’étalonnage du vert de malachite

La courbe d’étalonnage (figure IV.13) de la solution de vert de malachite a été établie en utilisant une solution mère avec une concentration de $C_0 = 10 \text{ mg/l}$ à une longueur d’onde donnée $\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ nm}$.

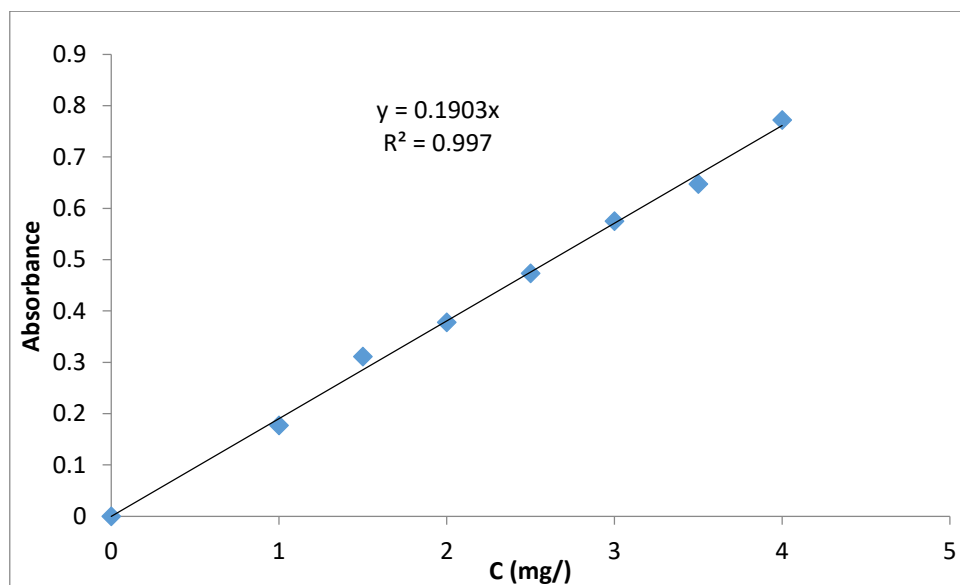


Figure IV.13. Courbe d’étalonnage du vert de malachite

IV.2.1.1.10. Variation du taux de rétention du vert de Malachite

La filtration du colorant vert de malachite varie selon les concentrations. D'après la figure IV.14. La membrane activée MCG présente des taux de rétention de 99,81% et 97,98% pour les faibles concentrations de 10^{-5} M et 10^{-4} M, respectivement, durant les premières minutes de traitement. Ces taux diminuent légèrement pour atteindre 86,45% et 94,90% après deux heures de traitement. Pour la membrane non activée, le taux de rétention reste constant à 95,32% pendant toute la durée du traitement de deux heures. Cette diminution de rétention est attribuée à l'effet de charge et à la taille des pores. Pour la concentration 10^{-3} M le taux de rétention diminue. Il est observé que plus la concentration de la solution est élevée, plus l'effet de charge au niveau des pores est faible.

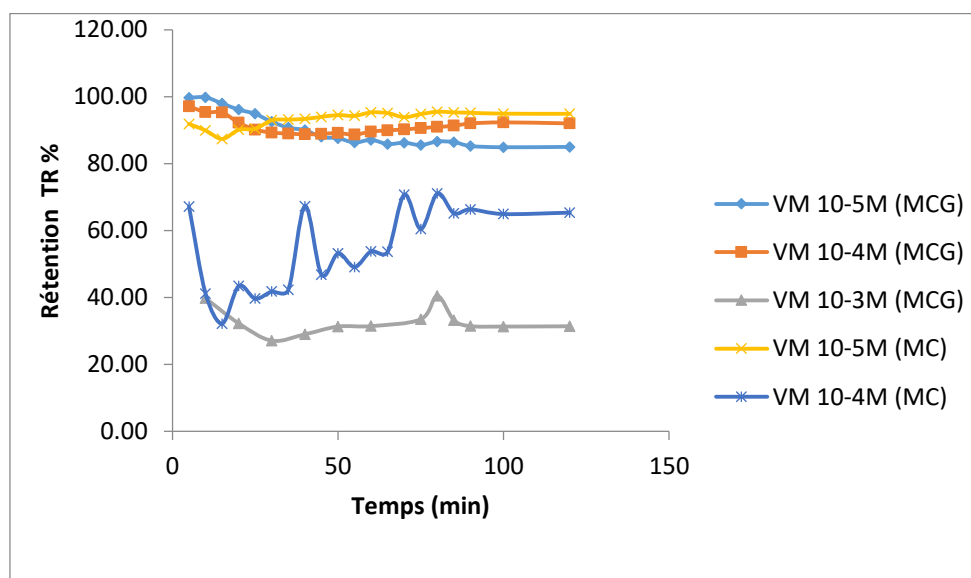


Figure IV.14. Variation du taux de rétention du vert de malachite à différentes Concentration en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.1.2. Variation du flux de filtration du vert de malachite

Les résultats de la figure IV.15 montrent une diminution du flux du perméat au cours du temps, puis se stabilise après 80 minutes de traitement. Cette baisse de flux peut être attribuée au colmatage des pores et à la formation d'une couche qui empêche l'écoulement à travers la membrane avec le temps.

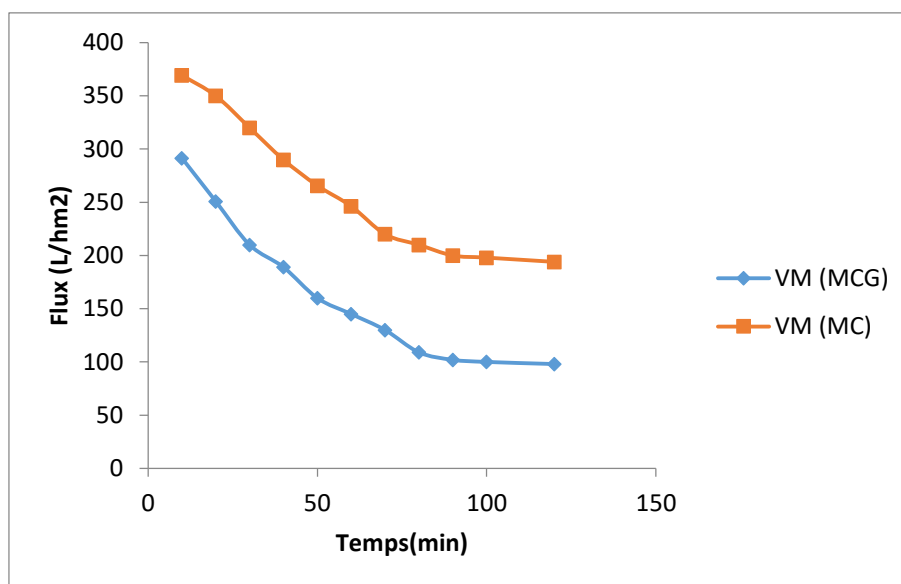


Figure IV.15. Variation du flux de filtration du vert de malachite en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.3. Variation du pH du vert de malachite

On constate d’après la figure IV.16, une légère variation du pH avec la membrane MC, tandis que pour la membrane activée MCG, le pH augmente de 6,12 à 8,75 et 8,24 après 60 minutes de traitement, et reste constant pendant les deux heures suivantes. Cette variation du pH est due à la nature de la charge électrique de la membrane et aux interactions avec le colorant utilisé comme électrolyte [8, 9].

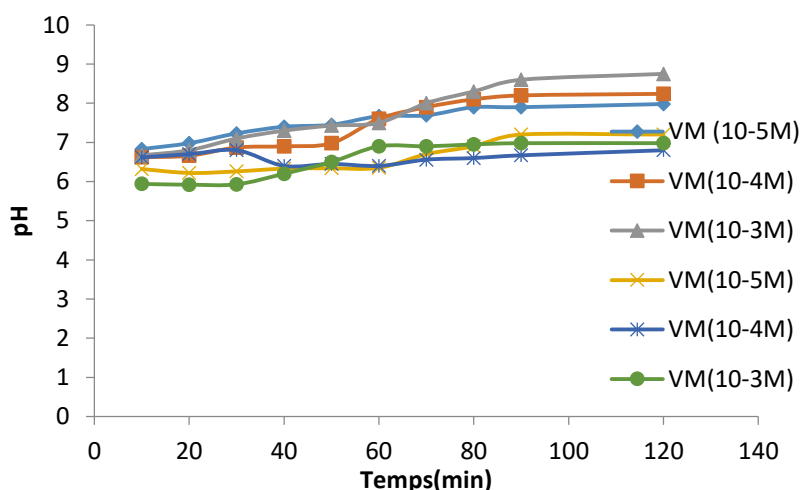


Figure IV.16. Variation du pH du vert de malachite en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.3.1. Courbe d'étalonnage du violet de Cristal

La courbe d'étalonnage (figure IV.17) de la solution de violet de cristal a été établie en utilisant une solution mère avec une concentration de $C_0 = 10 \text{ mg/l}$ à une longueur d'onde donnée $\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ nm}$.

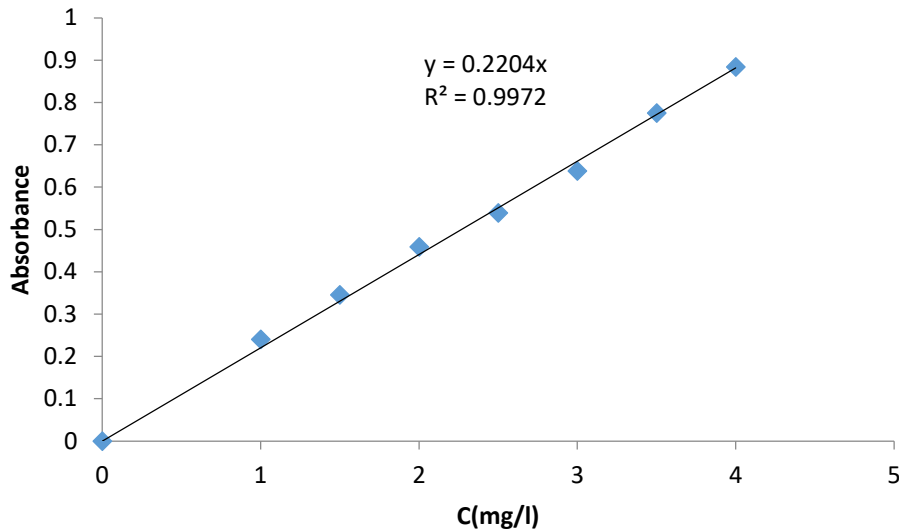


Figure IV.17. Courbe d'étalonnage du violet de Cristal

IV.2.1.3.2. Variation du taux de rétention du violet cristal

La figure IV.18, présente la variation du taux de rétention du violet cristal. Le taux de rétention maximal enregistré pour le cristal violet est de 98,42% à une concentration de 10^{-5} M et de 95,30% à une concentration de 10^{-4} M pour la membrane activée, durant les premières minutes de traitement. Cependant, cette rétention diminue ensuite pour se stabilise à 46,74% et 50,49% respectivement. Pour la membrane non activée, le taux de rétention initial est de 90,02% à 10^{-5} M et de 54,63% à 10^{-4} M . Après une période de traitement de 120 minutes, cette rétention est attribuée à l'adsorption sélective du cristal violet à la surface de la membrane et à l'intérieur de ses pores.

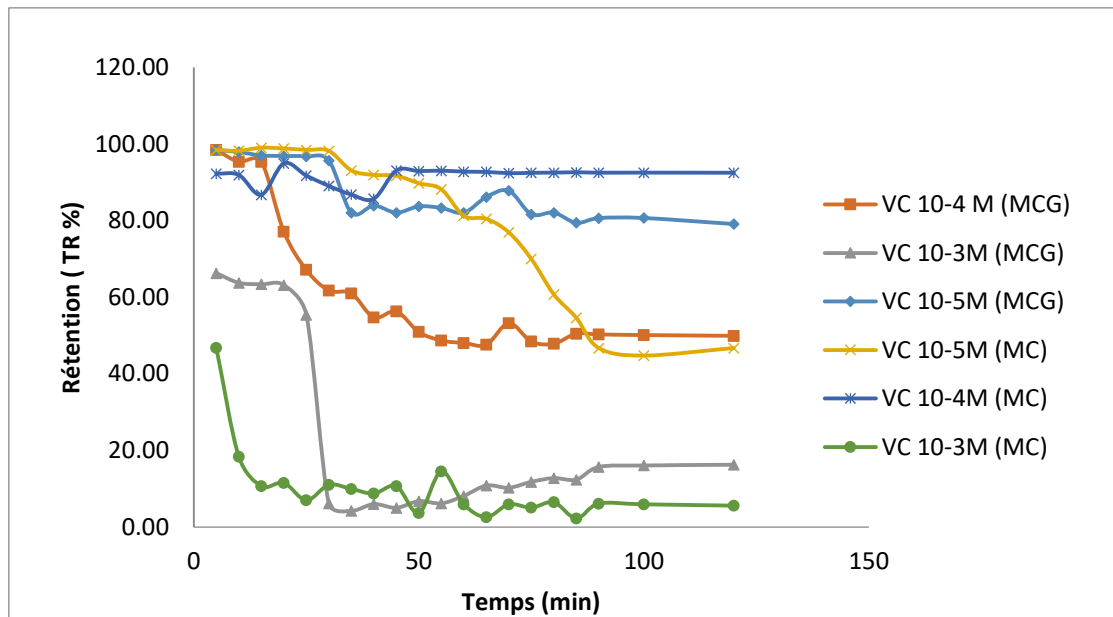


Figure IV.18. Variation du taux de rétention du violet cristal à différentes Concentration en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.3.2 .Variation du flux de filtration du violet cristal

On observe toujours une diminution du flux au cours du temps pour les deux membranes MC et MCG d’après la figure IV.19. Cette diminution est attribuée aux interactions entre la surface des membranes et la solution du colorant, conduisant à la formation d'une couche polarisante à la surface filtrante du support. Cette couche contribue à la réduction du flux au cours du temps pour les deux membranes. Les valeurs de flux sont de l'ordre de 455,23 L/h.m² et 200 L/h.m² pour la membrane non activée MC, et de 360,13 L/h.m² et 92 L/h.m² pour la membrane activée MCG.

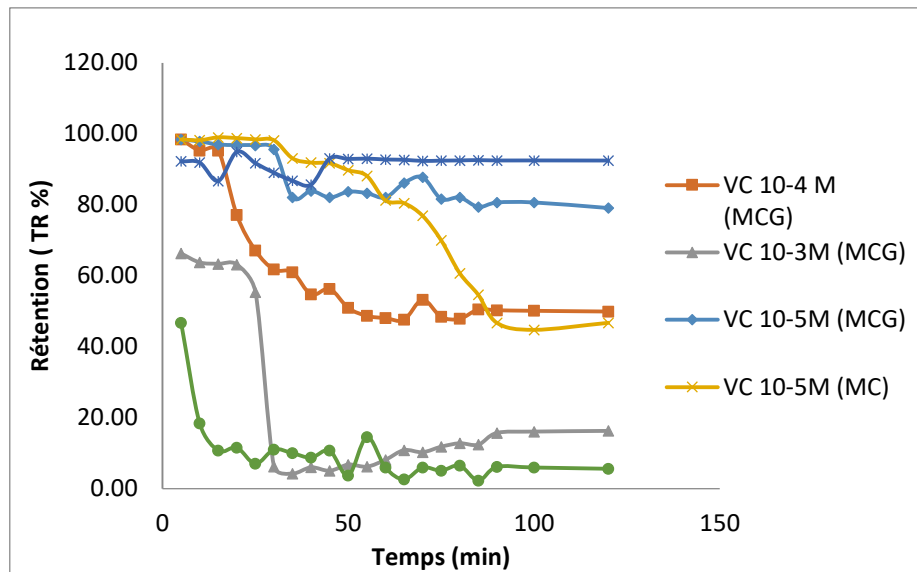


Figure IV.19. Variation du flux de filtration du violet cristal en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

IV.2.1.3.4 .Variation du pH du violet cristal en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

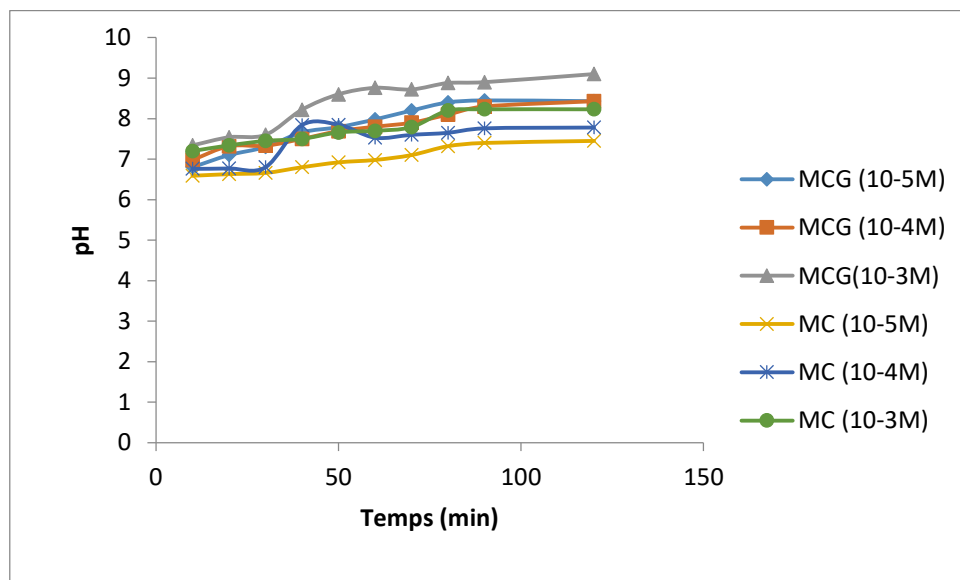


Figure IV.20. Variation du pH du violet cristal en fonction du temps pour les membranes MC et MCG

On remarque une augmentation du pH en fonction du temps pour les deux membranes activée et non activée, pour toutes les concentrations. Comme illustré dans la figure IV.20. Le pH augmente et se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience. Les perméats récupérés sont basiques,

ceci est dû aux interactions entre les solutions et la surface de la membrane filtrante. Un échange se produit entre la solution et les bases de Lewis du matériau, la membrane capte les ions H_3O^+ et laisse passer les ions OH^- perméat, provoquant ainsi l'augmentation du pH.

IV.2.2. Influence de la concentration sur la rétention des colorants :

Les figures (IV.21.) et (IV.22.) montrent l'influence de la concentration sur la rétention des colorants anioniques et les colorants cationiques.

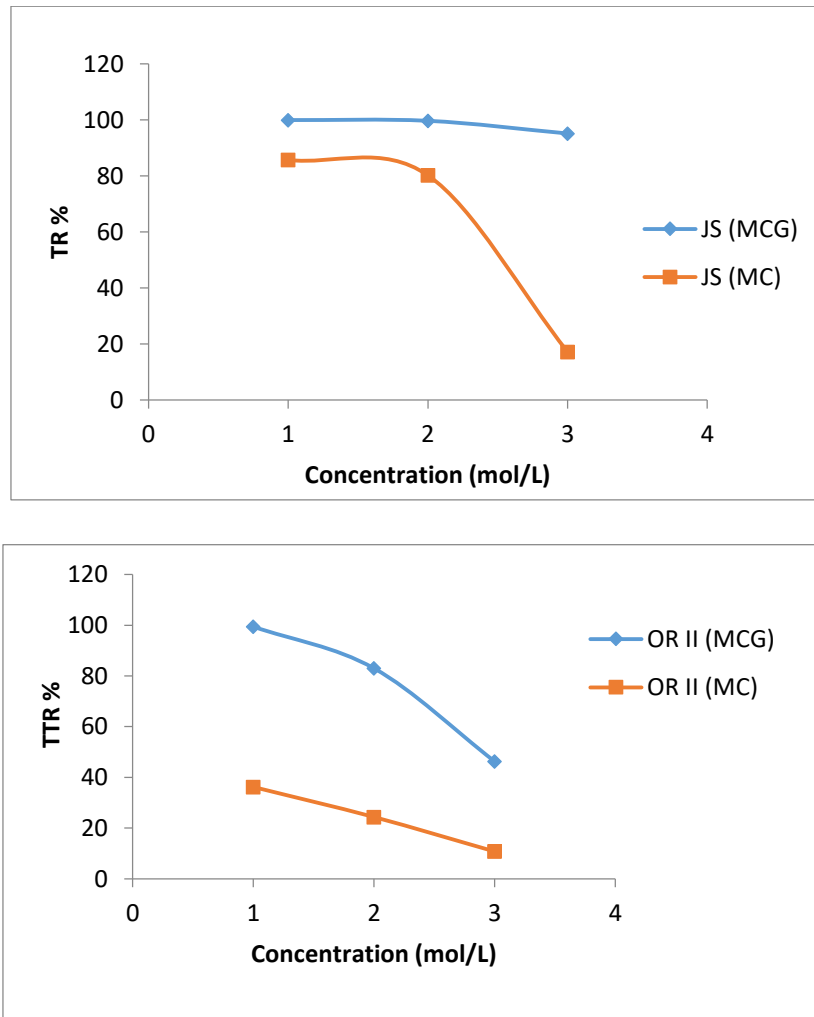


Figure IV.21. Influence de la concentration sur la rétention des colorants anioniques.

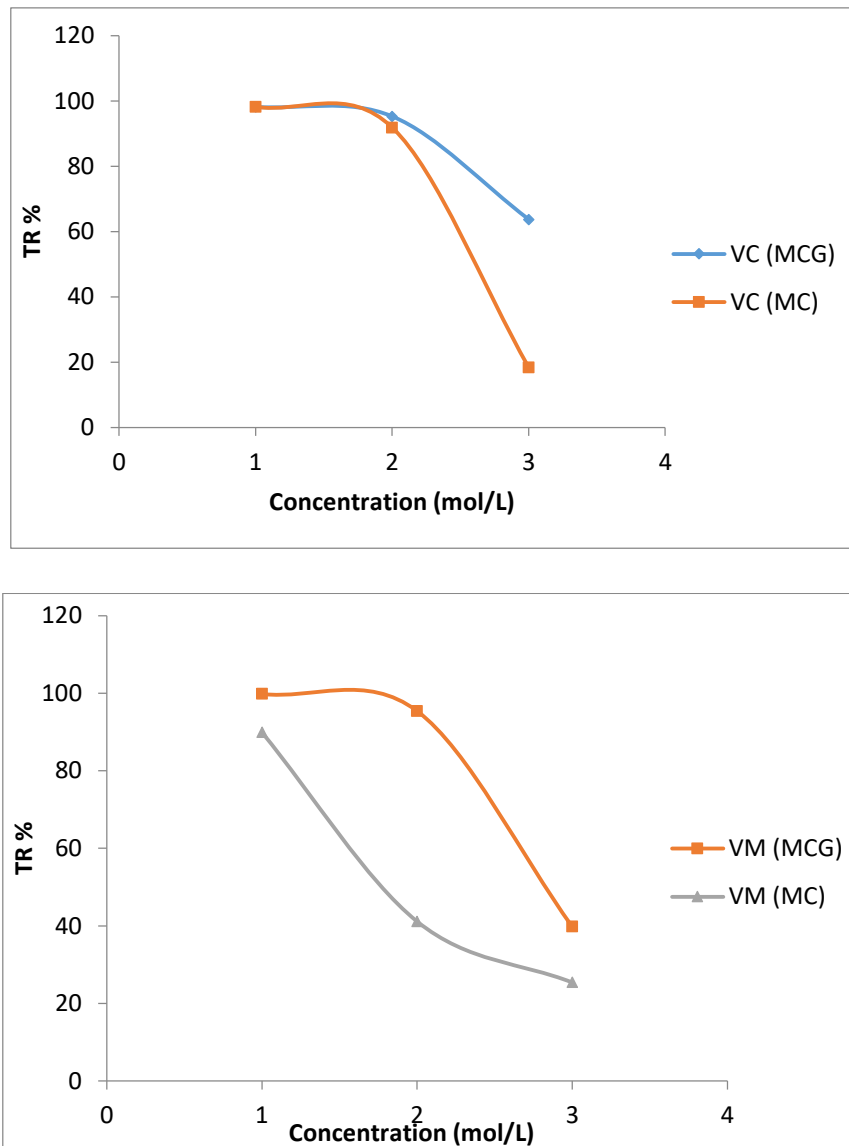


Figure IV.22. Influence de la concentration sur la rétention des colorants cationiques

Il s'avère que La rétention des colorants diminue avec l'augmentation de la concentration. Cela est principalement dû à la formation de la double couche électrique et aux interactions électrostatiques à la surface de la membrane chargée négativement, ainsi qu'à l'adsorption sélective des anions sur cette surface, ce qui conduit à la saturation des sites d'adsorption de la membrane [5].

IV.2.3. Etude des solutions salines

L'étude de la filtration des sels par les membranes céramiques est cruciale pour développer des solutions efficaces, durables, et rentables dans le traitement de l'eau et la gestion des ressources en sels, tout en répondant aux défis environnementaux actuels.

l'impact des sels sur l'environnement est multiple et complexe, affectant les écosystèmes aquatiques, les sols, la végétation, et même la santé humaine. Il est crucial de gérer et de contrôler les sources de pollution saline pour minimiser ces effets négatifs et protéger les écosystèmes et les ressources en eau. Pour réduire la dureté de l'eau, en particulier dans les solutions salines, l'utilisation d'un système de filtration tangentielle peut être efficace, le flux tangentiel permet de réduire l'accumulation de particules sur la membrane, améliorant ainsi son efficacité et sa durée de vie. Pour évaluer la performance des membranes d'ultrafiltration nous avons étudié quatre sels tels que $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Na_2SO_4 , $MgCl_2 \cdot 7H_2O$ et $NaCl$ de différentes concentrations à travers deux membranes MC et MCG. Sous une pression de 3,5 bar et un temps de traitement de 2 heures.

IV.2.3.1. Etude du flux du perméat des sels

Le suivi de la variation de flux des quatre sels en fonction du temps de filtration à travers les membranes MC et MCG à pression 3,5 bar durant deux heures de traitement sont présentés par la Figure IV.23.

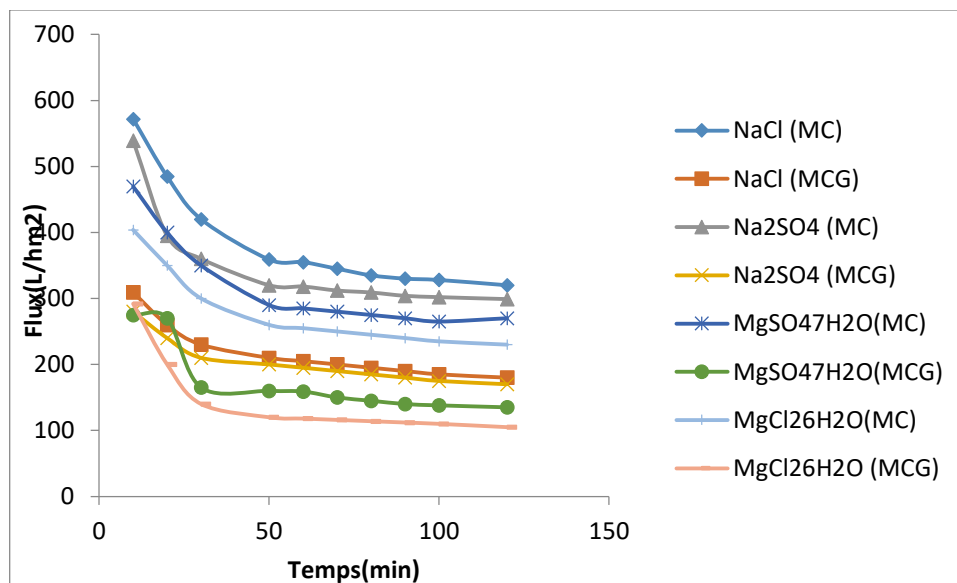


Figure IV.23 . Variation de Flux en fonction du temps des deux membranes MC et MCG

Selon les résultats obtenus, une diminution du flux est observée au cours du temps de traitement pour les membranes MC et MCG, suivie d'une stabilisation en fin de traitement. Cette diminution du flux est attribuée au colmatage progressif des pores, ce qui diminue la capacité de la membrane à permettre le passage du perméat. De plus, les interactions électrostatiques entre les ions du soluté et la membrane peuvent provoquer une rétention

accrue des ions ou un blocage partiel des pores, ce qui contribue à la baisse du flux. Le flux de perméat pour la membrane MC atteint 571,8 L/hm² après 10 minutes de traitement, puis diminue progressivement pour atteindre 320 L/hm² après 120 minutes. En revanche, le flux de perméat pour la membrane MCG est de 309,32 L/hm² après 10 minutes de traitement et se réduit à 180 L/hm² après 120 minutes. La différence de flux entre les deux membranes s'explique par la variation de la taille des pores, l'engorgement de la membrane avec une couche mince ayant pour effet de réduire davantage la taille des pores.

IV.2.3.2. Variation de la conductivité des perméats des sels

La conductivité électrique des solutions salines est un paramètre essentiel pour évaluer la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Elle dépend directement de la concentration et de la mobilité des ions dissous dans la solution. Dans le cas des solutions salines, les sels se dissocient en cations et anions lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, ces ions libres facilitant le passage du courant électrique à travers la solution. Plus la concentration en sels dissous est élevée, plus la conductivité de la solution est importante. La mesure de la conductivité est cruciale pour diverses applications, notamment dans le traitement des eaux, où elle permet de contrôler la salinité et d'évaluer l'efficacité des processus de filtration ou de désalinisation. Elle offre également des informations précieuses sur la pureté de l'eau et la concentration en ions, des facteurs déterminants dans de nombreux processus industriels et environnementaux. Généralement le rapport entre conductivité et concentration ionique s'exprime par approximativement de façon $2\mu\text{S}/\text{cm} = 1\text{ppm}$. La concentration en sel dans les solutions perméables a été mesurée par un conductimètre (model DDSJ -308 A). L'étude de la variation de la conductivité des perméats des sels en fonction de temps à travers les deux membranes MC et MCG sont représentés par la Figure IV.24.

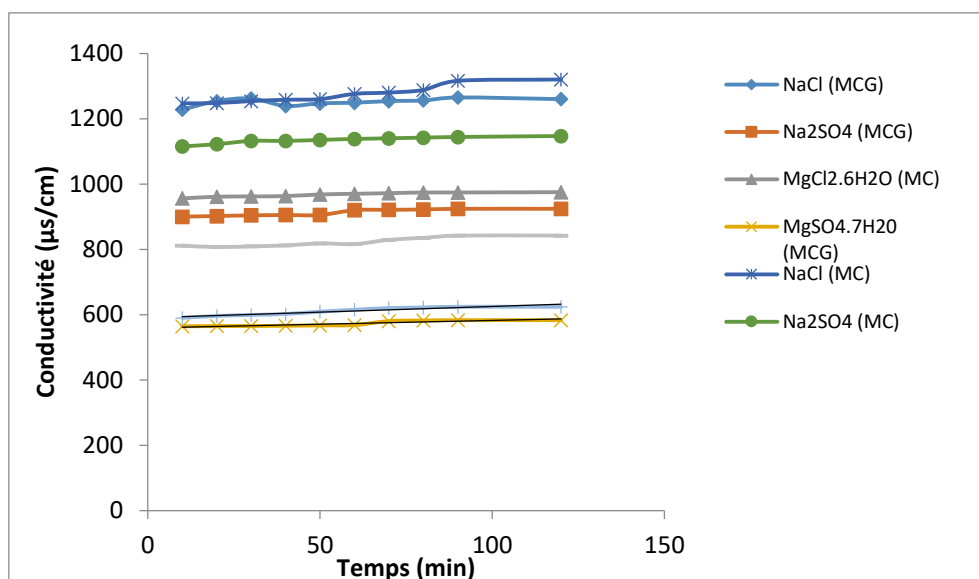


Figure IV.24. Variation de conductivité des sels en fonction du temps des deux membranes MC et MCG (C= 500ppm)

Les résultats présentés dans la figure IV.24 montrent que la conductivité du perméat des sels reste presque stable pendant les deux heures de traitement pour les deux membranes MC et MCG. Ce qui pourrait indiquer une stabilité de sa concentration ionique dans la solution filtrée. La membrane non activée MC montre une conductivité plus élevée par rapport à la membrane activée MCG. Les valeurs de conductivité enregistrées pour le NaCl sont de 1247 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la membrane MC et de 1228 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la membrane MCG. Pour le Na₂SO₄, la conductivité de MC est de 1223 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tandis qu'elle diminue à 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour MCG. Concernant le MgCl₂·6H₂O, la conductivité est de 956 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour MC et de 811 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour MCG. Enfin, pour le MgSO₄·7H₂O, les conductivités enregistrées sont de 564 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour MC et de 590 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour MCG.

IV.2.3.3. Influence de la concentration sur la rétention des sels

Les résultats de variation de rétention des sels en fonction de la concentration sont représentés par les figures suivantes.

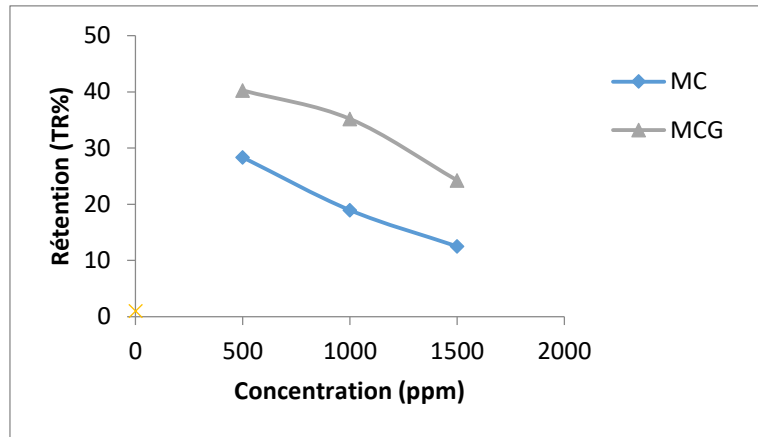


Figure. IV.25. Influence de la concentration de la solution de NaCl sur les rétentions à travers les membranes MC et MCG

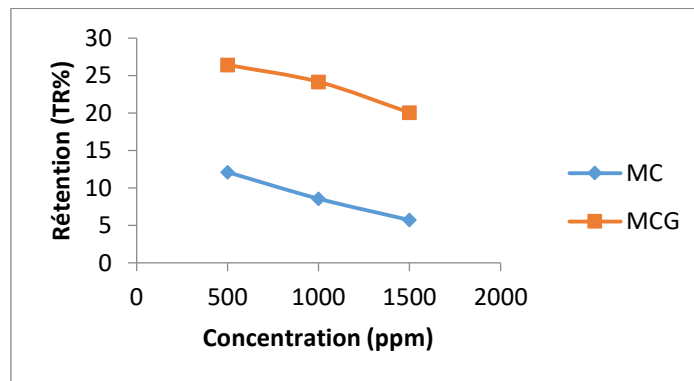


Figure IV.26. Influence de la concentration de la solution de Na₂SO₄ sur les rétentions à travers les membranes MC et MCG

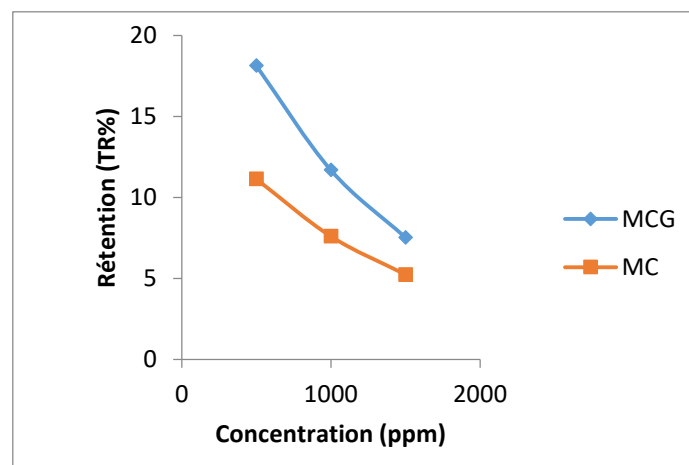


Figure IV.27. Influence de la concentration de la solution de MgSO₄.7H₂O sur les rétentions à travers les membranes MC et MCG

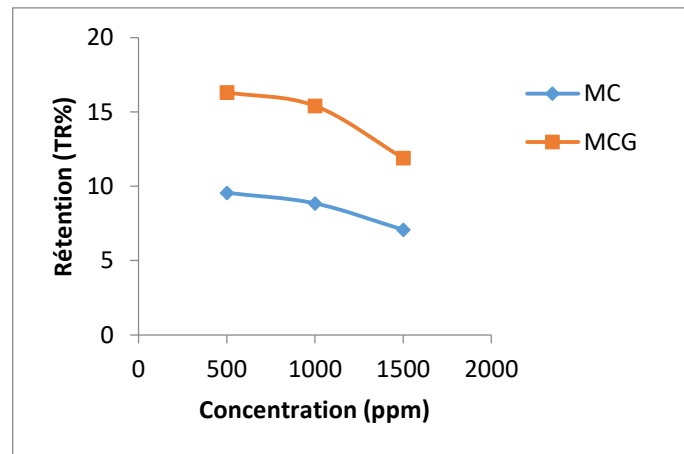


Figure IV.28. Influence de la concentration de la solution de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ sur les rétentions à travers les membranes MC et MCG

Les tests de filtration ont été réalisés sur des solutions contenant quatre sels différents : $NaCl$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Na_2SO_4 et $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, dans des conditions spécifiques de pH (comprises entre 5,8 et 6,2) et sous une pression transmembranaire (PTM) de 3,5 bars . Les résultats montrent un faible taux de rétention des sels pour les membranes MC et MCG, avec une diminution du taux de rétention à mesure que la concentration des sels dans la solution augmente. Ce phénomène s'explique par le mécanisme d'exclusion de Donnan, où les interactions électrostatiques jouent un rôle crucial. À des concentrations de sel plus élevées, la capacité de la membrane à repousser certains ions diminue. Les sels contenant des cations de magnésium comme ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) sont moins bien retenus par les membranes que ceux contenant des cations de sodium comme ($NaCl$ et Na_2SO_4). Cela s'explique par la charge électrique à la surface des membranes, également appelée potentiel

zêta. Les cations bivalents tels que le magnésium (Mg^{2+}) sont plus fortement attirés par la charge négative de la membrane que les cations monovalents comme le sodium (Na^+), ce qui explique pourquoi les sels de magnésium traversent plus facilement la membrane.

IV.2.3.4. Variation du pH du perméat des sels à travers les deux membranes.

Le pH de la solution est un facteur important dans le processus d'adsorption à la surface des membranes et dans la formation de liaisons électrostatiques. Les études montrent que le pH au niveau de l'interface entre la solution et les membranes influence de manière significative la capacité d'échange des ions cationiques et anioniques. Les valeurs de pH mesurées dans le perméat des solutions sont présentées dans le Tableau. IV.2.

Tableau IV.2. Variation du pH du perméat des sels à travers les deux membranes.

Temps (min)	pH							
	MC				MCG			
	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O
0	6,11	5,68	5,92	6,15	5,94	6,10	6,15	5,89
10	6,32	5,76	6,27	6,25	5,99	6,27	6,20	6,12
20	6,36	5,79	6,54	6,32	6,09	6,29	6,29	6,21
30	6,39	5,83	6,61	6,40	6,12	6,54	6,46	6,37
40	6,46	5,84	6,69	6,42	6,27	6,67	6,54	6,55
50	6,49	5,90	6,78	6,44	6,30	6,69	6,67	6,58
60	6,52	5,94	6,81	6,47	6,42	6,74	6,69	6,64
70	6,57	5,97	6,87	6,65	6,47	6,86	6,74	6,74
80	6,62	6,22	6,91	6,93	6,48	6,89	6,86	6,80
90	6,61	6,37	6,95	7,08	6,51	6,94	6,98	6,87
120	6,63	6,78	7,1	7,2	6,65	6,98	7,03	6,92

On observe une augmentation du pH à travers les deux membranes jusqu'à une valeur environ de 7, et demeure stable ceci conformément les interactions électrostatique membrane solution. Cette augmentation du pH confirme les interactions entre les solutions salines et l'interface des membranes utilisées d'après la littérature [113,117]. La surface basale siliceuse par l'intermédiaire des doublets d'électrons disponibles sur les atomes d'oxygènes se lie à la molécule d'eau par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène ce transfert d'électrons de la surface basale siliceuse vers la molécule d'eau favorise la fixation des H⁺.

Les H⁺ se fixent sur les bases de Lewis des supports et les ions OH⁻ passent dans le perméat

IV.2.3.5. Etudes des rejets liquides industriels

La demande chimique en oxygène (DCO) est un paramètre essentiel dans le traitement des eaux industrielles, car elle mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader chimiquement les matières organiques présentes dans un effluent. Elle constitue un indicateur clé de la charge polluante d'une eau usée, permettant d'évaluer son impact potentiel sur l'environnement lorsqu'elle est rejetée dans des milieux naturels. Une DCO élevée indique une forte concentration de substances organiques, qui peuvent nuire à la qualité des eaux réceptrices en consommant l'oxygène dissous, indispensable à la vie aquatique. Par

conséquent, la surveillance et la réduction de la DCO dans les eaux industrielles sont cruciales pour garantir le respect des normes environnementales et prévenir la pollution des écosystèmes aquatiques. En optimisant les processus de traitement pour abaisser la DCO, les industries contribuent à la protection des ressources en eau et à la préservation de la biodiversité. . Les effluents, qu'ils soient rejetés dans l'environnement naturel ou dirigés vers une station d'épuration communale, doivent désormais respecter des normes de DCO de plus en plus strictes. La limite de rejet pour les effluents industriels est fixée à 120 mg/L [10].

Dans notre étude, nous avons procédé au traitement de trois effluents issus de rejets liquides industriels à l'aide de la membrane MCG. Nous avons mesuré divers paramètres, notamment la DCO, le flux, le pH, et la conductivité. Les caractéristiques principales des effluents traités sont présentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3.Caractéristiques des rejets liquides industriels.

Effluent	Conductivité(μS/cm)	pH	DCO (mgO₂/L)
ORSIM, la Société des Industries Mécaniques et Accessoires Oued Rhiou, Relizane	1489	5,35	326,4
SARL SAAC (Société Algérienne d'Accumulateurs) Mostaganem	1236	4,58	480
Laitières Giplait Mostaganem,	1502	5,85	686,4

IV.2.3.6. Réduction de la DCO

La demande chimique en oxygène (DCO) évalue la quantité de dioxygène (en mg/L) nécessaire pour oxyder les substances présentes dans l'eau sous des conditions opératoires bien définies. Cette mesure sert à estimer la concentration des matières oxydables, qu'elles soient d'origine organique ou minérale [11]. Les résultats obtenus, présentés dans la figure IV. 29, révèlent une réduction notable de la DCO des rejets au cours du temps. Cette diminution reflète l'efficacité du traitement appliqué, suggérant une dégradation progressive des substances polluantes, ce qui est crucial pour minimiser l'impact environnemental des effluents.

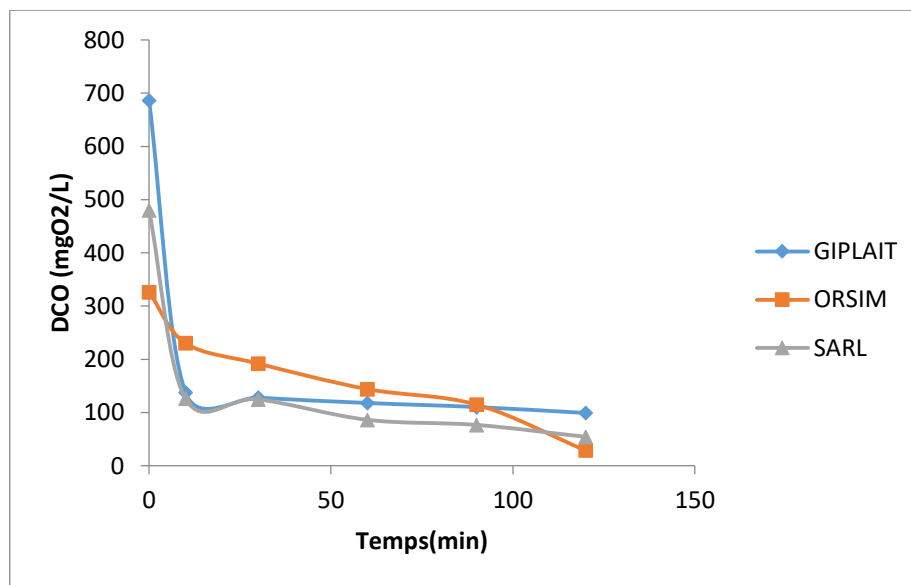


Figure IV. 29. Variation de la DCO des rejets industriels à travers la membrane MCG.

On observe que la DCO à travers la membrane activée varie en fonction de la nature du rejet. La valeur la plus élevée de DCO est celle du rejet de Giplait, atteignant 686,6 mg/L. Ce taux élevé de DCO initial suggère une forte charge organique, probablement due à la présence de matières grasses, protéines et autres résidus organiques typiques des industries laitières. Pour le rejet d'ORSIM, la DCO est de 326,4 mg/L, et pour celui de la SARL, elle est de 480 mg/L. Le traitement de ces trois effluents par la membrane a permis de réduire la charge polluante de manière significative, avec une diminution d'environ 85,54 % pour le rejet de Giplait après 120 minutes de traitement. De même, une réduction de 91,17 % a été observée pour le rejet d'ORSIM, et de 88,66 % pour le rejet de la SARL, témoignant de l'efficacité notable du procédé. La membrane activée utilisée dans cette étude a démontré une capacité de réduction

de la DCO significative pour différents types de rejets industriels, ce qui la rend prometteuse pour le traitement des eaux usées dans diverses industries.

IV.2.3.7. Variation de flux des rejets.

La variation de flux des trois rejets en fonction du temps de filtration à travers la membrane activée est donnée par la figure IV. 30.

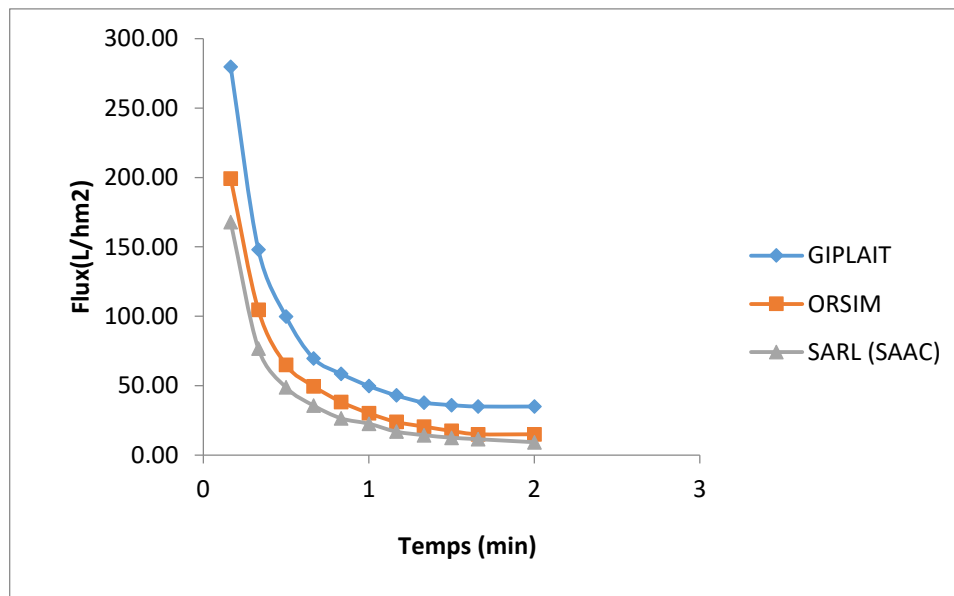


Figure IV. 30. Variation du flux du perméat en fonction du temps à travers la membrane activée.

On observe que le flux diminue en fonction du temps et du type de membrane utilisée. Les valeurs initiales du flux varient entre [279,67 L/hm² et 35 L/hm²] pour le rejet de Giplait, entre [199,27 L/hm² et 15 L/hm²] pour le rejet d'ORSIM, et de [167,80 L/hm² à 9 L/hm²] pour le rejet de SARL, respectivement. La diminution des performances de filtration est principalement attribuée à la composition chimique des rejets traités ainsi qu'à la nature des particules présentes dans ces solutions. Lorsque ces particules interagissent avec la membrane de filtration, plusieurs phénomènes peuvent se produire, entraînant une baisse de l'efficacité du processus. Par exemple, l'encrassement des pores se produit lorsque les particules des rejets se déposent à la surface des membranes. Ce dépôt forme une couche dense, souvent appelée "gâteau de filtration", qui obstrue les pores de la membrane et réduit ainsi le flux de liquide à travers celle-ci. Cette accumulation peut résulter d'interactions physiques et chimiques entre les particules et la surface de la membrane.

IV.2.3.8. Etude du pH des rejets

L'étude du pH des perméats des trois rejets traités par la membrane activée sous une pression de 3,5 bars est présentée dans le tableau Tableau IV.4. On constate que le pH du perméat augmente légèrement avec le temps pour les trois types de rejets jusqu'à atteindre une certaine valeur, puis il se stabilise. Cette augmentation du pH est principalement due aux interactions entre les électrolytes des rejets et la surface de la membrane, qui modifient la distribution des ions et affectent le pH. La stabilisation ultérieure du pH suggère que le système atteint un état d'équilibre où les interactions ioniques deviennent constantes et les changements de pH se stabilisent.

Tableau IV.4. Evolution du pH des rejets en fonction du temps

	pH	pH	pH
Temps (min)	Giplait	ORSIM	SARL
0	5,85	5,35	4,58
10	5,90	5,39	4,82
30	6,24	5,6	4,91
60	6,32	5,83	4,99
90	6,45	6,25	5,45
120	6,62	6,38	5,53

IV.2.3.9. Etude de la conductivité des rejets

Les résultats de l'étude de la conductivité des différents rejets étudiés sont représentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. L'évolution de la conductivité des rejets en fonction du temps de filtration

Temps (min)	Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)		
	ORSIM	SARL	GIPLAIT
10	1489	1236	1502
20	1387	1192	1422
30	1365	1185	1409
60	1305	1123	1389
90	1370	1125	1380
120	1420	1189	1452

On remarque une variation instable de la conductivité elle diminue des les premières minutes de traitement ensuite elle augmente cette diminution est du à la réduction des éléments majeurs tels que (Ca^{2+} , Na^{+} , Cl^{-} , SO_4^{-}) présent dans les rejets.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse s'inscrit dans la valorisation des ressources locales et leur intégration dans des technologies avancées. Dans le domaine des membranes céramiques, les recherches actuelles visent à développer des supports moins coûteux, avec une porosité élevée et une résistance mécanique satisfaisante. L'objectif de ce travail était de préparer des membranes céramiques constituées d'un support macroporeux recouvert d'une couche filtrante active, destinées à la microfiltration. L'innovation réside dans le choix des matériaux céramiques utilisés.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur l'élaboration de supports tubulaires macroporeux, sur lesquels nous avons déposé des couches filtrantes à base d'alcoxydes et de graphène par engobage. Les membranes synthétisées ont été caractérisées par diverses techniques analytiques et soumises à des tests approfondis.

Les résultats ont montré que l'activation a amélioré la porosité des membranes. Des essais de filtration tangentielle sous une pression de 3,5 bar ont été réalisés sur deux membranes synthétisées, MC et MCG, avec des perméabilités respectives de 178,1 L/h·m²·bar pour MC et 14,71 L/h·m²·bar pour MCG. Le flux de perméat a diminué au cours du temps pour les deux membranes, atteignant une stabilité en fin d'expérience. Le pH des perméats a augmenté jusqu'à un optimum avant de se stabiliser, confirmant les interactions entre les solutions et l'interface des membranes.

En ce qui concerne la rétention des sels (Mg₂SO₄·6H₂O, Na₂SO₄, MgCl₂·7H₂O et NaCl), celle-ci a diminué avec l'augmentation de la concentration, bien qu'elle soit relativement faible. En revanche, pour les colorants, la rétention a presque atteint 100 % pour le Jaune de Supranol et l'Orange II, 99,81 % pour le Vert de Malachite, et 98,42 % pour le Violet Cristal. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le support modifié MCG, en raison de sa charge et de la réduction de la taille des pores.

Le traitement de trois effluents avec la membrane activée a permis de réduire significativement la charge polluante, avec des diminutions de 85,54 % pour l'effluent de Giplait après 120 minutes de traitement, 91,17 % pour celui d'ORSIM, et 88,66 % pour celui de la SARL. Ces résultats sont conformes aux normes admissibles (inférieures à 120 mg/L), témoignant de l'efficacité du procédé.

La filtration membranaire est aujourd'hui reconnue comme une technologie à la fois propre et efficace pour le traitement des eaux polluées, expliquant son adoption croissante ces dernières

années. Cependant, elle reste un domaine de recherche en plein essor, avec de nombreux défis, notamment en matière de coût des membranes. Cette étude montre qu'il est possible d'utiliser des matériaux locaux comme alternative dans la fabrication de membranes, réduisant ainsi les coûts de production tout en ouvrant des perspectives d'applications prometteuses.

Références Bibliographiques

Références

INTRODUCTION

- [1] ChenLi, WenjunSun*, ZedongLu, XiuweiAo, SimiaoL; Ceramicnanocompositemembrane Sandmembranefouling; SchoolofEnvironment,TsinghuaUniversity,Beijing,100084,China
Water rechearch 175 (2020) 115674
- [2] Choudhury, R.R., Gohil, J.M., Mohanty, S., Nayak, S.K., 2018. Antifouling, fouling release and antimicrobial materials for surface modification of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Mater. Chem.* 6 (2), 313-333.
- [3] Liu, Z., Cao, J., Li, C., Meng, H., 2017. A review on cleaning of nanofiltration and reverse osmosis membranes used for water treatment. *Desalin. Water Treat.* 87, 27-67.
- [4] Li, W., Dong, H., Yu, H., Wang, D., Yu, H., 2018a. Global characteristics and trends of research on ceramic membranes from 1998 to 2016: based on bibliometric analysis combined with information visualization analysis. *Ceram. Int.* 44 (6), 6926e6934. Li, Y.-X., Cao, Y., Wang, M
- [5] Zoubeik, M., Ismail, M., Salama, A., Henni, A., 2018. New developments in mem brane technologies used in the treatment of produced water: a review. *Arabian J. Sci. Eng.* 43 (5), 2093e2118.
- [6] Hubadillah, S.K., Othman, M.H.D., Matsuura, T., Ismail, A.F., Rahman, M.A., Harun, Z., Jaafar, J., Nomura, M., 2018. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: a comprehensive review. *Ceram. Int.* 44 (5), 4538e4560.
- [7] Monash P, Pugazhenth G.Effect of TiO₂ addition on the fabrication of ceramic membrane supports:a study on the separation of oil droplets and bovine serum albumin (BSA) from its solution. *Desalination.*2011 ; 279 : 104-114.
- [8] Gan, Y., Ding, C., Xu, B., Liu, Z., Zhang, S., Cui, Y., Wu, B., Huang, W., & Song, X. (2023). Antimony (Sb) pollution control by coagulation and membrane filtration in water/wastewater treatment: A comprehensive review. *Journal of Hazardous Materials*, 442, 130072. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.130072>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [9] Abbasi, M., & Habibi, M. M. (2016). Optimization and characterization of Direct Blue 71 removal using nanocomposite of Chitosan-MWCNTs: Central composite design modeling. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 112–121. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2016.01.019>
- [10] Kammakakam, I., & Lai, Z. (2023). Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges. *Chemosphere*, 316, 137669. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.137669>
- [11] Gan, G., Fan, S., Li, X., Zhang, Z., & Hao, Z. (2023). Adsorption and membrane separation for removal and recovery of volatile organic compounds. *Journal of Environmental Sciences*, 123, 96–115. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2022.02.006>
- [12] Asli, B., Chougui, A., Belouatek, A., & Zaiter, K. (2022). Removal of heavy metals and COD containing leachate by ceramic membranes. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 8(2). <https://www.aljest.net/index.php/aljest/article/view/560>

CHAPITRE I

- [1] Mekhalif F. Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d’appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de Magister. Université de Skikda (Algérie), 2009, 139 p.
- [2] Taghzout F. Impact environnemental des rejets d’eau le long du littoral occidental Algérien. Mémoire de Magister. Université d’Oran (Algérie), 2015, 170 p.
- [3] Zheng, X., Zhang, Z., Yu, D., Chen, X., Cheng, R., Min, S., Wang, J., Xiao, Q., Wang, J., 2015. Overview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply. *Resour. Conserv. Recycl.* 105, Part A, 1–10. doi : 10.1016/j.resconrec.2015.09.012
- [4] S. Gulyani, E.M. Bassett, Retrieving the baby from the bathwater: slum upgrading in Sub-Saharan Africa, *Environ. Plan. C Gov. Policy.* 25 (2007) 486-515
- [5] M.C. Almeida, D. Butler, E. Friedler, At-source domestic wastewater quality, *Urban water.* 1 (1999) 49-55.
- [6] S.Banvolgyi, Kiss, Bekassy – MolnarE, VataiG.*Desalination* 198 (2006) 8.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [7] J.RODIER, L'analyse de l'eau naturelle, eaux résiduaires, eaux de mer, 8e éd. Paris: DUNOD technique, 2005.
- [8] MB.Baig,AA.Alkutbi. Desalination 117 (1998) 149 .
- [9] LD. Nghiem, Al. Schafer , M . Elimelech, Environ SciTechnol 38 (2004) 1888.
- [10] WR. Bowen , B.Cassey, P.Jones, DI.Oatley.J Membrane Sci 242(2004) 211.
- [11] Mekaoussi N. Comportement des éléments chimiques dans les eaux de surface de Hammam Debagh (est Algérien). Mémoire de Magister, Université de Batna (Algérie),2014, 126 p.
- [12] Merghem KA, El Halouani H, Alnedhary AA, Dssouli K, Gharibi E, QaidAlansi R, Al-Nahmi F (2016). Etude de l'impact des rejets d'eaux usées brutes et épurées sur la qualité de l'Oued Bani Houat (Bassin de Sanaa): Etude spatio-temporelle (Impact of raw and treatedwastewater on quality surface water of Wadi Bani Houat (Sanaa Basin) Study spatial-temporal). J Mater Environ Sci. 7 (5), 1516-1530.
- [13] Kettab A, Mitiche R, Bennaçar N (2008). De l'eau pour un développement durable : enjeux et stratégies. Revue des Sciences de l'Eau. 21(2), 247-256.
- [14] Lounnas A. Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station HamadiKroma de Skikda. Mémoire de Magister, Université de Skikda (Algérie), 2009, 120p.
- [15] Leynaud G. Les pollutions thermiques, influence de la température sur la vie aquatique B.T.I. Ministère de l'agriculture. 1968.
- [16] Johnson MF, Wilby RL. Seeing the landscape for the trees: metrics to guide riparian shade management in river catchments. Water ResourcesResearch. 2015;51:3754–3769.
- [17] Dufour P, Slepoukha M. l'Oxygène dissous en lagune Ebrié: influences de l'hydroclimat et des pollutions. Documents Scientifiques, Centre de Recherches Océanographiques, Abidjan. 1975;6:75–118.
- [18] Nehme N. Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (Franec),2014, 359 p

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [19] Hull V, Parrella L, Falcucci M. Modelling dissolved oxygen dynamics in coastal lagoons. *Ecological Modelling*. 2008;211:468–480.
- [20] Leynaud G. Les pollutions thermiques, influence de la température sur la vie aquatique B.T.I. Ministère de l'agriculture. 1968.
- [21] Hayzoun H. Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou. Thèse de Doctorat. Université de Toulon (France), 2014, 175 p.
- [22] Tessier L. Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine: identification de signatures naturelles et anthropiques. Thèse de Doctorat. Ecole des Ponts Paris Tech (France), 2003, 349 p.
- [23] Dutordoir S. Bilan des flux de métaux, carbone organique et nutriments contenus dans une rivière alpine: part des rejets urbains de l'agglomération de Grenoble et apport amont (Isère et Drac). Thèse de Doctorat. Université de Grenoble (France), 2014, 383 p.
- [24] Rodier J, Legube B, Merlet N. L'analyse de l'eau. Paris: Dunod; 2009.
- [25] Diab W. Etude des propriétés physico-chimiques et colloïdales du bassin de la rivière Litani, Liban. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2016, 214 p.
- [26] Bougherira N, Hani A, Toumi F, et al. Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux de la plaine de la Meboudja (Algérie). *Hydrological Sciences Journal*. 2017;62:1290–1300.
- [27] Viard G. L'agronome en action: mobiliser concepts et outils de l'agronomie dans une démarche agroécologique. Edition Ouag. 2006 Paris. 2006.
- [28] Larrose A. Quantification et spatialisation de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1 (France), 2011, 400 p.
- [29] Coynel A, Blanc G, Marach A, et al. Assessment of metal contamination in a small mining and smelting affected watershed: high resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. *Journal of Environmental monitoring*. 2009;

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [30] Deveze A, Gomez E, Gilbin R, et al. Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay. *Journal of Total Environment*. 2005;
- [31] R.AUDINOS, les membranes artificielles , collection que sais-je ?..Ed PUF 2096, France , (1983)
- [32] A.WALCH., *Désalination* , 46 (1983) , 303 -312.
- [33] H.MENDJEL.,Thèse U.S.TL, Montpellier, (1984).
- [34] C. GUIZARD, A.LARBOT et L.COT., A new generation of membranes based on organic –inorganic polymers , dans : Proc.5th Ann, meeting north American Membranes society, Lexington , 17-25 Mai 1992.
- [35] S.KHEMAKHEM, P. BEN AMAR, R.BEN HASSEN,A.LARBOT, M.MEDHJOUR, A.BEN SALAHI, L.COT, New ceramic membranes for tangential waste.water Filtration Desalination 167 (2004) 58-63
- [36] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed. 1996. Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [37] Dasgupta J, Sikder J, Chakraborty S et al (2015) Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. *J Environ Manage* 147:55–72. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.008>
- [38] Juang Y, Nurhayati E, Huang C et al (2013) A hybrid electrochemical advanced oxidation/microfiltration system using BDD/Ti anode for acid yellow 36 dye wastewater treatment. *Sep Purif Technol* 120:289–295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.042>
- [39] Drioli E (2008) *Membranes in Clean Technologies. Theory and Practice*. A. B. Koltuniewicz and E. Drioli Copyright. 1:889
- [40] P. Aimar, P. Bacchin, et A. Maurel, « Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspect théorique: Mécanisme de transfert », *Technologie de l'eau* J 2 789. p. 1-21, 10- févr-2010.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [41] W. Li, W. Xing, et N. Xu, « Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes », *Desalination*, vol. 192, no 1-3, p. 340-345, mai 2006.
- [42] Arthanareeswaran G, Thanikaivelan P, Jaya N et al (2007) Removal of chromium from aqueous solution using cellulose acetate and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes. *J Hazard Mater* 139:44–49. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.006>
- [43] Huang J, Zhang K, Wang K et al (2012) Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties. *J MembSci* 423–424:362–370. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.029>
- [44] P. Aptel, P. Moulin, et F. Quemeneur, *Micro et ultrafiltration : conduite et essais pilotes. Traitements des eaux et effluents - Les cahiers du CFM n°2*. France: Club Français des membranes, 2002.
- [45] W. Li, W. Xing, et N. Xu, « Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes », *Desalination*, vol. 192, no 1-3, p. 340-345, mai 2006.
- [46] E. Chevereau, N. Zouaoui, L. Limousy, P. Dutournié, S. Déon, et P. Bourseau, « Surface properties of ceramic ultrafiltration TiO₂ membranes: Effects of surface equilibriums on saltretention », *Desalination*, vol. 255, no 1-3, p. 1-8, mai 2010.
- [47] W. R. Bowen, A. W. Mohammad, et N. Hilal, « Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes — use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy », *J. Membr. Sci.*, vol. 126, no 1, p. 91-105, avr. 1997.
- [48] S. Déon, P. Dutournié, L. Limousy, et P. Bourseau, « Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: Numerical identification of electric and dielectric contributions », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 69, no 3, p. 225-233, oct. 2009.
- [49] Y. Lanteri, P. Fievet, et A. Szymczyk, « Evaluation of the steric, electric, and dielectric exclusion model on the basis of salt rejection rate and membrane potential measurements », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 331, no 1, p. 148-155, mars 2009.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [50] O. Agboola, J. Maree, A. Kolesnikov, R. Mbaya, et R. Sadiku, « Theoretical performance of nanofiltration membranes for wastewater treatment », *Environ. Chem. Lett.*, vol. 13, no 1, p. 37-47, oct. 2014.
- [51] L. Limousy, P. Dutournié, et E. Chevereau-Landais, « Description of the preferential transport of monovalent salts through Na–mordenite membrane: Physico-chemical aspects », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 167, p. 133-136, févr. 2013.
- [52] A. Szymczyk et P. Fievet, « Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model », *J. Membr. Sci.*, vol. 252, no 1-2, p. 77-88, avr. 2005.
- [53] S. Bouranene, A. Szymczyk, P. Fievet, et A. Vidonne, « Effect of salts on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane », *Desalination*, vol. 240, no 1-3, p. 94-98, mai 2009.
- [54] A. Efligenir, P. Fievet, S. Déon, et R. Salut, « Characterization of the isolated active layer of a NF membrane by electrochemical impedance spectroscopy », *J. Membr. Sci.*, vol. 477, p. 172-182, mars 2015.
- [55] Les Cahiers du CFM n°4, « Membranes et Electrochimie », Editeur AMD Coordinateurs : Maxime Pontié / Christian Larchet (Juillet 2008).
- [56] GregorieCrini, Pierre-Marie Badot ;Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; presses universitaire de franche -Comté 978-2- 84867- 197-0, (2007).
- [57] Daufin G.,F.Rene et P.Aimar, Séparateurs par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire , Techniques et Documentation (1998).
- [58] Aptel,P., C.A Buckley.Categories of membrane opérations.(ed.) Mallevalle, J., P.E.Odendaal, M.R.wiesner.WaterTraitement membrane processes .American Water Works .Association Research foundation .lyonnaise des eaux. Water Recherc Commission of South Africa. MC Graw – Hill, (1996).
- [59] Maurel, Techniques séparatives à membranes :Considérations théoriques , Technique de l'ingenieur J2 790, 1-23, (1998).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [60] Bouchard, C., Kouadio, P., Ellis, D., Rahmi, M., Lebrum, R. E. Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable, *Vecteur Environnement* 33 :428 – 38, (2000).
- [61] M.J.T. Raaijmakers, N.E. Benes, Current trends in interfacial polymerization chemistry, *Progress in Polymer Science.* 63 (2016) 86–142. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.004>.
- [62] J.-C. Remigy et S. Desclaux, « Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules », *Technologie de l'eau W4090*. p. 1-21, 2007.
- [63] R. W. Baker, E. L. Kusler, W. J. Koros, R. L. Riley, W. Eykamp, et H. Strahmann, *Membrane Separation System: recent developments and future directions*. New Jersey: Nyes Data Corporation, 1991.
- [64] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd éd. California: John Wiley and Sons, 2004.
- [65] P. Aptel et C. A. Buckley, « Categories of membrane operations », in *Treatment membrane progress*, New York: Mc Graw-Hill, 1996.
- [66] Buisson H., Lebeau T., Le lievre C., Herremans L. Les membranes : Point sur les évaluations d'un outil incontournable en production d'eau potable , *L'eau, l'industrie , les nuisances* 42-47, (1998).
- [67] Van Gauwbergen and Baeyens , D. Van Gauwbergen , J.Baeyens Macroscopic fluid Flow conditions in spiral wound membrane element . *Desalination* 110 : 287 – 299, (1999).
- [68] 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.
- [69] Gaeta S.N., Application of membrane processes to textile industry : development of specific membrane and process, 4th Brite -EuRam Conference Processing, Séville, 86-89 ,1992.
- [70] Maurel A, *Techniques séparatives à membranes : considérations théoriques*, *Techniques de l'ingénieur J2 790* , 1-23, (1988).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [71] P. Aimar, P. Bacchin, et A. Maurel, « Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspect théorique: Mécanisme de transfert », Technologie de l'eau J 2 789. p. 1-21, 10- févr-2010.
- [72] Alkhatim H.S., Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, Desalination, 119, 177-183 ,1998.
- [73] P.Fievet, A.Szymczyk, Chapitre 4 : Caractérisation des membranes poreuses porteuses, Les cahiers du CFM n° « Membranes et Electrochimie » ., Editeur AMD, sous presse.
- [74] R. Singh, Membrane technology and engineering for water purification: application, systems design and operation, Butterworth-Heinemann, 2014.
- [75] R.W. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, J. Memb. Sci. 100 (1995) 259-272
- [76] E.H. Bouhabila, R. Ben Aïm, H. Buisson, Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment), Desalination. 118 (1998) 315-322
- [77] C.K. Teng, M.N.A. Hawlader, A. Malek, An experiment with different pretreatment methods, Desalination. 156 (2003) 51-58
- [78] Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance, J. Memb. Sci. 282 (2006) 456-464
- [79] J. Bohdziewicz, M. Bodzek, J. Górska, Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate, Process Biochem. 36 (2001) 641-646
- [80] Jacques BIKAI 'Etude de l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d'ultra/nanofiltration. These (2015) Université de Haute –Alsace.
- [81] Kim, S-H.Moon, S-Y.,Yoon, C.-H., Yim, S-K. Cho,J-W.2005. Role of coagulationin membrane filtration of wastewater for reuse .Desalination 173,301-307.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[82] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p(1982).

[83] R. Calvet, Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, 2003.

[84] Helgeson, H. C., Garrels, R. M., & MacKenzie, F. T. (1969). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-II. Applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(4), 455–481. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90127-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90127-6)

CHAPITRE II

[1] L. Broussous, Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membranes

[2] Belouatek, A., Benderdouche, N., Addou, A., Ouagued, A., & Bettahar, N. (2005). Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85(1–2), 163–168. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2005.06.007>

[3] Obada, D. O., Dodoo-Arhin, D., Dauda, M., Anafi, F. O., Ahmed, A. S., & Ajayi, O. A. (2017). The impact of kaolin dehydroxylation on the porosity and mechanical integrity of kaolin based ceramics using different pore formers. *Results in Physics*, 7, 2718–2727. <https://doi.org/10.1016/J.RINP.2017.07.048>

[4] S. Benfer, U. Popp, H. Richter, C. Siewert, G. Tomandl, Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 22/23 (2001) p.231–237.

[5] B. Lucile ; A. Larbot (Directeur de thèse) ; Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membranes céramiques. Application à la réduction du colmatage

[6] Larbot, A., Ceramic processing techniques of support systems for membrane synthesis in Burggraaf, A.J., Cot, L., (Eds.) *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands, (1996) p.119-139.

[7] C.A.JOUANNE, *Traité de ceramique et materiaux*. Ed Septma, Paris (1980).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [8] A. Jourdan , La technologie des produits céramiques réfractaires, Gauthier-Villards, Paris, 1969.
- [9] J. Benbow, J.B., paste flow and extrusion. 1993: Oxford University Press Inc., New York.
- [10] C.A. JOUENNE, "TCMM", Augmentation de la rigidité par formation du lieu, p 423.
- [11] O.Z. Stern, Schematic of double layer in a liquid at contact with a negatively-charged solid, *Electrochem.* 30 (1924) 508-516
- [12] F. Duclert, Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane microporeuse, (1990)
- [13] A. Harabi, B. Boudaira, F. Bouzerara, L. Foughali, F. Zenikheri, A. Guechi, B. Ghouil, S. Condom, Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin (DD3) and calcite mixtures *Acta. Phys. Pol. A.* 127(4) (2015) 1164.
- [14] Zanurin, A., Johari, N. A., Alias, J., Ayu, H. M., Redzuan, N., & Izman, S. (2022). Research progress of sol-gel ceramic coating: A review. *Materials Today: Proceedings*, 48, 1849–1854. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.09.203>
- [15] A.L. Olatomiwa, T. Adam, S.C.B. Gopinath, S.Y. Kolawole, O.H. Olayinka, U. Hashim, Graphene synthesis, fabrication, characterization based on bottom-up and top-down approaches: an overview, *J. Semicond.*, 43 (2022) 061101, doi: 10.1088/1674-4926/43/6/061101.
- [16] M. Liu, X. Zhang, W. Wu, T. Liu, Y. Liu, B. Guo, R. Zhang, One-step chemical exfoliation of graphite to ~100% fewlayer graphene with high quality and large size at ambient temperature, *Chem. Eng. J.*, 355 (2019) 181–185
- [17] C. Zhang, W. Lv, X. Xie, D. Tang, C. Liu, Q.H. Yang, Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production, *Carbon N.Y.*, 62 (2013) 11–24.
- [18] F.S. Al-Hazmi, G.H. Al-Harbi, G.W. Beall, A.A. Al-Ghamdi, A.Y. Obaid, W.E. Mahmoud, One pot synthesis of graphene based on microwave assisted solvothermal technique, *Synth. Met.*, 200 (2015) 54–57.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [19] H. Jahandideh, J.-R. Macairan, A. Bahmani, M. Lapointe, N. Tufenkji, Fabrication of graphene-based porous materials: traditional and emerging approaches, *Chem. Sci.*, 13 (2022) 8924–8941.
- [20] Brunet P., (2017). Procédé de dépôt de couches minces nanocomposites par décharge à barrière diélectrique : de l'aérosol d'une suspension colloïdale à la morphologie du dépôt. Thèse de Doctorat, Université de Perpignan-France, 162p.
- [21] Erdem, İ., (2017). Sol-gel applications for ceramic membrane preparation, *Membranes MDPI*, 10p. <https://doi.org/10.1063/1.4975426>.
- [22] Perrin F.X., (2007). Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel. *Mat. Trait. des métaux*, 11p.
- [23] A. CHOUGUI, Application des membranes dans la filtration des polluants liquides, (s. d.)
- [24] P.Borgardt, Krischke, W., Trosch, W., Brunner, H., Integrated bioprocess for the simultaneous production of lactic acid and dairy sewage treatment, *Bioprocess Engineering*, 19 (5), (1998) p.321- 329.
- [25] M.Capon, V.Courilleu, C.Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [26] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15(4) (1986) 479-491.
- [27] F.P. Van der Zee, "Anaerobic azo dye reduction", thèse doctorat; Wageningen University, the Netherlands, (2002).
- [28] E.Bizani, K.Fytianos, I.Poulios, V.Tsiridis, *J.Hazardous Materials* 136, 85–94, (2006).
- [29] J.Swamy, "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*", thèse doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [30] M.N.Crepy, "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [31] A. F .Strickland, W.S. Perkins, *Textile Chemist and Coloris*, 27 (1995) 11-15.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [32] J.T. Sapadary, L. Isebell, V. Renganathan, Environ. Sci. Technol. 28(1994) 1389-1393.
- [33] T. Robinson, b. Chandran, P. Nigam, Water. Res, (2001).
- [34] K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, water Sci. Technol. 36 (1997) 189-196. [15] P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Bioresour. Technol
- [35] P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Bioresour. Technol, 72 (2000) 219-226.
- [3] C. O'Neill, F.R. Hawkes, N.D. Lourencou, H. M. Pinheiro, w. Delee, a review, J. Chem. Technol. Biotechnol 74 (1999) 1009-1018.
- [37] [17] J.S. Nyamhongo, J. Gomes, G.M. Gûbitz, R. Zvauya, J. Read, W. Steiner, Water Res. 36 (2002) 1449-1456.
- [38] V.M. Correia, T. Sepsenson, S. J. Judd, a review, Environ. Technol, 15 (1994) 917-919.
- [39] K.T. Chung, C.E. Cerniglia, Mutat Res, 77 (1992) 201-220.
- [40] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, —The Study of the effects of the Variables On H₂O₂/UV decoloration of Vinylsulphone Dye: Part III, Dyes and Pigments, (2002).
- [41] Belouatek, N. Benderdouche, A. Addou, A. Ouagued, N. Bettahar, Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment, Microporous mesoporous Mater. 85 (2005) 163-168
- [42] C. Anselme, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, (1996) p. 401-1087
- [43] Gao, H.; Liu, Y.; Zeng, G.; Xu, W.; Li, T.; Xia, W., "Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-rice straw", J. Hazard. Mater., 150(2007) 446-452.

CHAPITRE III

- [1] S.G.Derveaux. « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine ». Thèse de doctorat ès science en biochimie. (2004).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [2] Chai et al., 2020 J.B. Cha, P.I. Au, M. Mujawar, M. Khalid, W. Ng, P. Jagadish, et al. Adsorption of heavy metal from industrial wastewater onto low-cost Malaysian kaolin clay-based adsorbent *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27 (2020) [Google Scholar](#)
- [3] Panda et al., 2010. A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh
Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay
Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 363 (1) (2010), pp. 98-104
- [4] Santra, B., Ramrakhiani, L., Kar, S., Ghosh, S., & Majumdar, S. (2020). Ceramic membrane-based ultrafiltration combined with adsorption by waste derived biochar for textile effluent treatment and management of spent biochar. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 18(2), 973. <https://doi.org/10.1007/S40201-020-00520-W>
- [5] Aouadja, F., Bouzerara, F., Guvenc, C. M., & Demir, M. M. (2022). Fabrication and properties of novel porous ceramic membrane supports from the (Sig) diatomite and alumina mixtures. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61(5), 531–540. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2021.04.002>
- [6] W.L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. A* 89, p248 and W.H. Bragg, *Proc. Roy. Soc. A* 89, p277 (1914).
- [7] N. BROLL. Caractérisation des solides cristallisés par diffraction des rayons X. *Technique de l'ingénieur* p1080
- [8] Alsubei, M. D., Reid, B., Aljlil, S. A., Coppens, M. O., & Campos, L. C. (2024). Fabrication and characterization of coated ceramic membranes from natural sources for water treatment applications. *Journal of Membrane Science*, 690, 122226. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2023.122226>
- [9] Rafya, M., Misrar, W., Saâdi, L., Mansori, M., Waqif, M., Hafidi, A., Zehhar, N., & Benkhalti, F. (2023). Ceramic membrane support based on kaolin and solid waste from hydrodistillation of *Rosmarinus officinalis* L. *Materials Chemistry and Physics*, 295, 127030. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2022.127030>
- [10] Lyklema J., *Fundamentals of interface and colloid science*, vol. II, Academic Press,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [11] D. Lafarga, A. Lafuente, M. Menendez, J. Santamaria, Thermal stability of γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ mesoporous membranes, J.
- [12] G.W. Brindley, J.H. Sharp, J.H. Patterson, B.N. Narahari, Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, I. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite, Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 52 (1967) 201-211
- [13] . Yang, H., Li, F., Shan, C., Han, D., Zhang, Q., Niu, L., Ivaska, A., (2009). "Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement", J. Mater. Chem., 19: 4632-4638
- [14] Martinez, L., Roman, E., Nevshupa, R. (2012). Advanced Aspects of Spectroscopy. M.A. Farrukh, Intech, 165-168.
- [15] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. (2010). The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, 39(1), 228-240.
- [16] Asli, B., Chougui, A., Belouatek, A., & Zaiter, K. (2022). Removal of heavy metals and COD containing leachate by ceramic membranes. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 8(2). <https://www.aljest.net/index.php/aljest/article/view/560>

CHAPITRE IV

- [1] Masturi, Widodo, R. D., Edie, S. S., Amri, U., Sidiq, A. L., Alighiri, D., Wulandari, N. A., Susilawati, & Amanah, S. N. (2018). Performance of zeolite ceramic membrane synthesized by wet mixing method as methylene blue dye wastewater filter. Journal of Physics: Conference Series, 983(1), 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/983/1/012001>
- [2] Oliveira Neto, G. L., Oliveira, N. G. N., Delgado, J. M. P. Q., Nascimento, L. P. C., Magalhães, H. L. F., de Oliveira, P. L., Gomez, R. S., Farias Neto, S. R., & Lima, A. G. B. (2021). Hydrodynamic and Performance Evaluation of a Porous Ceramic Membrane Module Used on the Water–Oil Separation Process: An Investigation by CFD. Membranes, 11(2), 1–25. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES11020121>
- [3] F. Bouzerara, A. Harabi, B. Ghouil, N. Medjemem, B. Boudaira, S. Condom, Procedia Eng. 33 (2012) 78.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [4] A. Chougui, K. Zaiter, A. Belouatek, B. Asli, Heavy metals and color retention by a synthesized inorganic membrane, *Arabian Journal of Chemistry* (2014) 7, 817–822.
- [5] Zaiter Khaled, Modification de la texture argileuse par des oxydes et leur application dans le traitement des rejets industriels, thèse université de Mostaganem ,Algérie 2016.
- [6] M. Aissat, S. Hamouda, N. Bettahar, B. J. Abu Tarboush, A. Bahmani, Characterization and application of ceramic membranes prepared from Algerian kaolin, *Cerâmica* 65 (2019) 554-561
- [7] A. Chougui, Application des membranes dans la filtration des polluants liquides, these de doctorat, université de mostaganem (2015)
- [8] Koalinko, Nabarstoomian, K.M. Lhmar. Exploitation des carrières alger.O.P.U,s.d 302p
- [9] Jouenne. C.A. Ed. Traite de céramiques et matériaux minéraux.. p240-250,1984
- [10] Décret exécutif n° 06-141, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Du 19 avril (2006)
- [11] J.RODIER L'analyse de l'eau , eaux naturelles , eaux résiduaires , eau de mer .Dunod , BORDAS, Paris (1984).
- [12] A.Giovannie.Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Elément céramurgie et de technologie.(1980) 277-286.

