



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Centre Universitaire de Tissemsilt
Institut des Sciences et Technologies

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme
De master académique en
Génie de Raffinage

Contribution à l'amélioration d'un support membranaire à base d'argile

Réalisé par :

SADAoui Mohamed

ZADEK El hadj

Membres du jury

Président du jury: Mr. KASS M MAA Centre universitaire de Tissemsilt

Encadreur: Mr. AISSAT M MAA Centre universitaire de Tissemsilt

Examineur: Mr. CHELLALI R MCB Centre universitaire de Tissemsilt

Année Universitaire: 2018/2019

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier **DIEU** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre encadreur Monsieur AISSAT Miloud, avec qui on 'a eu le grand plaisir de travailler tout le long de ce semestre. Nous tenons exprimer nos sincères remerciements et gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements, sa patience et sa gentillesse.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance au Dr. AMZERT Sid Ahmed pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de Chimie des réacteurs et d'avoir permis de préparer mon mémoire dans les meilleures conditions. Nous tenons le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude.

Nos plus vifs remerciements vont aux messieurs Dr. ARBAOUI F (Chef Département de Chimie), Dr. SELMI N., ZOURANENE B.

Ce travail a été réalisé aussi au laboratoire de l'Institut National Supérieure d'Irrigation et de Drainage INSID de Ksar Chelalla. Nous adressons également tous nos remerciements et nous tenons à remercier en particulier, Monsieur le Directeur de l'institut Mr. BOUDAOUED et tous les travailleurs de cet établissement.

Profond respect à l'égard des membres du jury qui ont accepté de participer au jury de notre mémoire et qui m'ont fait l'honneur de juger le fruit de notre travail durant ce second semestre.

Dédicace

A ma femme

A mes Enfants: Imad, Loudjeyn

et Djouri

A ma grande famille et mes amis

SADAOUI Med

Dédicace

Je dédie ce mémoire à tous ceux que m'ont entouré pour leurs savoirs, leur conseil mon père et ma mère.

A ma femme, mes enfants ; Housseme, Khallile et Abde raouf.

A mes frères et sœurs

A tous qui porte le nom de famille zedak et amani et baghdali.

A mes amis, BENTAMERA , Tayeb , Ramzi , Bouziane , Lakhder , Mohamed , Kamel , Abderahmane et Nadjib.

Et tous les étudiants de pétrochimie et raffinage.

ZEDAK EI hadj

ملخص

من أجل معالجة المخلفات السائلة الصناعية الملوثة بالأصبغ المستخدمة بشكل عام في مجال المنسوجات، قمنا بتطوير تقنية الغشاء العامل تحت الضغط على أساس الطين المحلي، بدأنا في صنع أغشية مكوية في درجات حرارة مختلفة، ثم تابعنا التوصيف التقني

الأغشية المنتجة مثل (DRX ، الأشعة تحت الحمراء ، XRF ، AAN ...)

وفي النهاية قمنا باختبار فعالية هذه المنتجات مع نيلي كارمين صبغ أزرق

RESUME

Dans le but de traité les effluents liquides industriels pollués par les colorants utilisés généralement dans le domaine du textile, nous avons élaborés une technique de baro-membranaire, nous somme commencé par la confection des membranes cuites à différentes températures, en suite nous avons procédé des techniques des caractérisations de ces membranes produites (DRX, IR, XRF, AAN...), et à la fin nous avons testé l'efficacité de ce produit par un colorant bleu qu'il s'appelle Carmin indigo.

ABSTRACT

In order to treat the industrial liquid effluents polluted by the dyes generally used in the field of textiles, we have developed a baro-membrane technique based on local clay, we started by making the calcination membranes at different temperatures, then we proceeded with technicals characterizations of these membranes produced (DRX, IR, XRF, AAN ...), and in the end we tested the effectiveness of this products with a blue dye Carmine indigo.

LISTE DES ABREVIATIONS

M.E.S: Matières en suspension

M.V.S: Matières volatiles en suspension

pH: Potentiel hydrogène

DBO5: La Demande Biochimique en Oxygène

DCO: La Demande Chimique en Oxygène

RX: Rayon X

CEC: La capacité d'échange de cation

MF: La microfiltration

UF: L'ultrafiltration

NF: La nanofiltration

OI: L'osmose inverse

DRX: Diffraction des rayons X

IR: Analyse par Infrarouge

XRF: Spectrométrie de fluorescence X

SOMMAIRE

RESUME.....	V
LISTE DES ABREVIATIONS.....	VI
SOMMAIRE.....	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
LISTE DES FIGURES.....	VIII
INTRODUCTION GENERALE.....	18
I-1. Introduction.....	21
I-2. Les sources de pollution.....	21
I-2.1. Les sources et les voies naturelles.....	21
I-3. Les différentes formes de la pollution des eaux.....	22
I-3.1. La pollution chimique.....	22
a) Pollutions chimiques d'origine minérale.....	22
b) Pollutions chimiques d'origine organique.....	22
I-3.2. La pollution bactériologique.....	23
I-3.3. La pollution thermique.....	23
I-3.4. La pollution radioactive.....	23
I-4. Les paramètres de la pollution « physique-chimique ».....	23
I-4.1. Les paramètres physiques.....	23
a) Température.....	24
b) Matières en suspension «M.E.S».....	24
c) Matières volatiles en suspension «M.V.S».....	24

TABLE DE MATIERE

d) pH	24
I-4.2. Les paramètres chimiques.....	24
a) La Demande Biochimique en Oxygène « D.B.O5 »	25
b) La Demande Chimique en Oxygène « D.C.O ».....	25
c) L'azote.....	25
d) Le Phosphore.....	25
e) Les Chlorures.....	25
f) Le soufre et les composants soufrés.....	25
I.5. Conclusion	26
II-1. Généralités.....	28
II-2. L'argile	28
II-2.1. Définition :.....	28
II-2.2. Structure	28
II-3. Le Kaolin.....	29
II-3.1. Description	29
II-3.2. Le Kaolin de la région de Tamazert de Milia.....	30
II-3.2.1. Historique du gisement.....	30
II-3.3. Propriétés des kaolins industriels	30
II-3.3.1. Couleur	31
II-3.3.2. Capacité d'échange cationique	31
II-3.3.3. Cristallinité	31
II-3.3.4. Propriétés thermiques	31

TABLE DE MATIERE

II-3.3.5. Dureté	32
II-3.4. Les principaux usages industriels du kaolin.....	33
II-4. Conclusion.....	33
III-1. Généralités.....	35
III-2. L'importance des membranes synthétiques dans l'industrie	35
III-3. Les techniques membranaires	36
III-3.1. La microfiltration	36
III-3.2. L'ultrafiltration	37
III-3.3. La Nanofiltration.....	37
III-3.4. L'osmose inverse	37
III-4. Matériaux et structure des membranes de filtration.....	38
III-4.1. Nature de la membrane	38
a) Membranes naturelles modifiées.....	38
b) Membranes synthétiques.....	38
c) Membranes minérales.....	38
d) membranes composites	39
III-5. Structure des membranes	39
III-5.1. Membranes poreuses et membranes denses.....	39
III-5.2. Membranes symétriques et asymétriques.....	40
a) Les membranes symétriques.....	40
b) Les membranes asymétriques.....	41
III-6. Géométrie des membranes céramiques et modules de filtration adaptés	42

TABLE DE MATIERE

III-7. Les différents modes de fonctionnement	42
III-8. Mécanismes de colmatage des membranes.....	43
a) Le colmatage à l'extérieur de la membrane.....	43
b) Colmatage à l'intérieur de la membrane.....	43
III- 9.Conclusion	45
IV-1. Stratégie à suivre.....	47
IV-2. Synthèse des membranes	47
IV-3. La cuisson des supports membranaires :	47
IV-4. Préparation du gel.....	48
IV-4.1. Méthode sol-gel	48
IV-4.2. Principe	48
IV-4.3. Caractéristiques de sol gel	49
IV-4.3.1 Aspects chimiques de la polymérisation sol-gel.....	49
IV-4.4. Application.....	50
IV-5. Elaboration des membranes céramiques.....	50
IV-5.1. Liste de matériels et équipements.....	51
IV-5.1.1. Matériels utilisés dans l'opération de la synthèse des membranes.....	51
IV-5.1.2. Equipement utilisés durant les caractérisations des membranes.....	52
IV-5.2. Préparation des membranes à base du kaolin brut.....	52
IV-5.2.1. Le mixage et le moulage	52
IV-5.2.2. Le séchage.....	53
IV-5.2.3. La cuisson	54

TABLE DE MATIERE

IV-5.3.Caractérisations des supports réalisés	55
IV-5.3.1. Etude de retrait	55
IV-5.3.2. Perte de feu.....	56
IV-6.Caractérisation des membranes à base d'argile	57
IV-6.1. Diffractométrie des Rayons X (DRX)	57
IV-6.2. Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR.....	58
IV-6.3. Analyse par la fluorescence des rayons X (XRF).....	59
IV-6.4.Analyse par activation neutronique	60
IV-6.5. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	61
IV-6.6.Spectroscopie Ultra-Violet-Visible.....	61
IV-7. Préparation de l'eau colorée par Carmin d'indigo	62
IV-7.1. Nature du colorant Carmin d'indigo.....	62
IV-7.2.Préparation de la solution a filtrée	63
IV-8.Montage expérimental	63
IV-8.1. Interprétation des résultats	64
IV-8.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	64
IV-8.3. Infrarouge (IR)	66
IV-8.4. La spectrométrie de fluorescence des rayons X.....	68
IV-8.5. Analyses par Activation Neutronique (AAN).....	69
IV-8.6. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	70
IV-9.Les essais de filtration	70
IV-9.1.Filtration par membrane traitée à 1100 °C sans Sol-Gel	71

TABLE DE MATIERE

IV-9.2.Filtration avec la membrane traitée à 1100 °C Avec couche inorganique :.....	72
CONCLUSION GENERALE	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	78

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau II. 1 : Utilisations industrielles du kaolin33

Chapitre III

Tableau III. 1 : Classification des différentes techniques membranaires en milieu liquide36

Tableau III. 2 : Les différents types des membranes et leurs propriétés40

Chapitre IV

Tableau IV. 1 : Transformation du kaolin en fonction de la température de calcination48

Tableau IV. 2 : Variation de taux de retrait en fonction de la température de la cuisson.....56

Tableau IV. 3 : Principales bandes Infra-Rouge caractéristiques de l'argile étudiée.....68

Tableau IV. 4 : Composition chimique élémentaire de la kaolinite brute ; à 1100 et à 1250°C.....69

Tableau IV. 5 : Tableau représente les valeurs trouvées après l'analyse de l'échantillon irradiée69

LISTE DES FIGURES

Chapitre II

Figure II. 1 : Structure d'une argile.....	29
Figure II. 2 : Structure cristalline de la kaolinite d'apres Bish and Von Dreele (1989)	30
Figure II. 3 : Schéma des transformations des trois composants principaux des argiles kaoliniques.	32

Chapitre III

Figure III. 1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permsélective	35
Figure III. 2 : Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure	40
Figure III. 3 : Structures des membranes inorganiques poreuses.....	41
Figure III. 4 : Coupe transversale d'un support tubulaire commercial céramique en α -alumine (PallExekia) qui présente les différentes couches macroporeuses du tube ainsi que de la couche active	41
Figure III. 5 : Géométrie des membranes inorganiques.....	42
Figure III. 6 : Principe de la filtration membranaire en a) mode frontal et b) en mode tangentiel.....	43
Figure III. 7 : Schéma présentant de différents mécanismes du colmatage des membranes ...	44
Figure III. 8 : Influence des propriétés de la membrane, des propriétés du fluide et des conditions de mise en œuvre sur le colmatage des membranes	44

Chapitre IV

Figure IV. 1 : Photo montre la préparation du gel.....	50
Figure IV. 2 : Organigramme montrant les différentes étapes de la réalisation d'un support membranaire.....	51

LISTE DES FIGURES

Figure IV. 3 : Photos représentent l'outil de moulage des membranes.	53
Figure IV. 4 : Etuve utilisée pour le séchage des membranes.....	53
Figure IV. 5 : Photos du four de cuisson.....	54
Figure IV. 6 : Les différentes étapes effectuées de la cuisson des membranes en kaolin dans le laboratoire.....	55
Figure IV. 7 : Poids avant calcination.	56
Figure IV. 8 : Poids après calcination	56
Figure IV. 9 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.	57
Figure IV. 10 : Photos de l'Equipement DRX utilisé.	58
Figure IV. 11 : Equipement FTIR BRUKER ALPHA avec ATR.	59
Figure IV. 12 : Principe de fonctionnement de la technique XRF.	59
Figure IV. 13 : Spectromètre portable XRF utilisé	60
Figure IV. 14 : Exemple d'une fenêtre qui montre l'affichage d'un spectre.	60
Figure IV. 15 : Equipement DSC Setsys-Evolution 1500.....	61
Figure IV. 16 : Spectrophotomètre UV-Visible HACH DR 5000	62
Figure IV. 17 : Formule détaillée	63
Figure IV. 18 : Schéma synoptique du montage expérimental	63
Figure IV. 19 : Photo du montage de laboratoire.	63
Figure IV. 20 : Diffractogramme de la kaolinite état brut.	65
Figure IV. 21 : Diffractogramme de la kaolinite cuite à 1100°C.....	65
Figure IV. 22 : Diffractogramme de la kaolinite cuite à 1250°C.....	66
Figure IV. 23 : Les spectres IR séparés de chaque échantillon.....	67

LISTE DES FIGURES

Figure IV. 24 : Les spectres IR fusionnés des trois échantillons.	67
Figure IV. 25 : Spectre de DSC pour le kaolin brut.	70
Figure IV. 26 : La longueur d'onde maximale du colorant carmin d'indigo.....	71
Figure IV. 27 : Evolution de l'opération de filtration par la membrane traitée à 1100 °C sans Sol-Gel et en légende la courbe du rendement.....	72
Figure IV. 28 : Evolution de l'opération de filtration par la membrane traitée à 1100 °C Avec Sol-Gel et en légende la courbe du rendement.....	73

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'environnement et les problèmes écologiques retiennent de plus en plus l'attention du monde, surtout ces dernières années, après que l'homme a vu se développer son savoir-faire. Les problèmes de la pollution sont devenus une réalité incontournable qui menace la vie actuelle et la future de l'homme. Les activités humaines exercent sur l'environnement diverses formes de pollution qui peuvent conduire à des effets nuisibles sur la faune, la flore et l'homme lui-même. Tous les compartiments de l'entourage sont affectés; l'air, les sols et l'eau. Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel par la civilisation contemporaine [1]

Parmi les polluants les plus connus, les colorants qui, une fois dissous dans l'eau, seront difficiles à traiter, car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2,3] pour cette raison ils constituent des facteurs de risques pour notre santé et des nuisances pour notre environnement, de ce fait il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants. [4]

Des nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [5,6]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. [7]

En outre, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adapté intégrant une unité de décoloration.

Les méthodes de séparation par membranes sont très utilisées dans les différents domaines tels que l'industrie agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique et la déminéralisation des eaux de mer et des eaux saumâtres. L'objectif principal de ces procédés est la clarification, la purification, et la séparation des molécules et des sels inorganiques en

vue d'une éventuelle valorisation des molécules séparées ou des eaux déminéralisées dans les différentes activités liées à la vie quotidienne des citoyens [8].

L'objectif de ce travail est l'élaboration de supports membranaires à partir d'un produit locale (Kaolin KT2 de El-Milia) connu sous le nom de Kaolin de Tamazert, ces supports membranaires sont ensuite améliorée par l'ajout d'une couche inorganique préparée par la méthode sol gel. Ces membranes sont ensuite utilisées dans la clarification de solutions colorées. Le colorant testé dans cette étude est le "Carmin d'indigo". Ces membranes ont été fabriquées en plusieurs étapes, moulage, séchage et cuisson à différentes températures. Deux températures de cuisson ont été testées pour la préparation des supports membranaires. La première température à atteint les 1100°C et la deuxième cuite à 1250°C.

Ce mémoire est divisé en plusieurs parties, le premier volet de ce mémoire présente une étude bibliographique relative aux descriptions des pollutions des eaux, généralités sur l'argile et le kaolin et aux procédés membranaires et aux membranes en céramique et leurs caractéristiques.

Le second volet, est consacré aux paramètres opératoires tels que la réalisation des membranes à base de kaolin au niveau du laboratoire, la caractérisation de ces derniers par les différentes méthodes d'analyses, et enfin la réalisation de test de filtration.

Enfin, nous avons comparé les performances de différentes membranes synthétisées (membranes cuite à 1250°C et à 1100°C sans couche inorganique, et membranes cuite à 1250°C et 1100C°améliorée avec couche inorganique) ce qui nous a permis de conclure quant à la possibilité de produire, à partir du kaolin, une membrane efficace pour l'élimination des colorants.

La pratique de ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de chimie des réacteurs au niveau du centre de recherche nucléaire de Birine CRNB (la cuisson, caractérisations des membranes), une partie du travail a été effectué au niveau de laboratoire du INSID(Institut National Supérieure d'Irrigation et de Drainage.) (Préparations et collages des membranes, Préparation du gel et filtration des eaux par les membranes produites).

CHAPITRE I
LA POLLUTION DES EAUX

I-1. Introduction

Le terme de pollution désigne l'ensemble des rejets des composés toxiques que l'homme libère dans l'écosystème, aussi les substances qui peuvent être vraiment dangereuses pour les organismes et exercent une influence perturbatrice sur l'environnement.

En d'autres termes la pollution est une modification défavorable du milieu naturel pouvant affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, hydriques ou d'ordre biologique. Elle peut affecter aussi ou modifier le milieu physique et les possibilités récréatives dans la nature [9].

I-2. Les sources de pollution

La pollution de production peut être considérée sous la rubrique des quatre grands secteurs d'activités humaines: l'industrie, l'énergie, le transport et l'agriculture. Avec l'augmentation marquée de la population et l'industrialisation, un nouvel ensemble des polluants est apparu[10].

I-2.1. Les sources et les voies naturelles

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes et voies, soit pollution d'origine naturelle comme suit:

- A. les retombées océaniques et les sels;
- B. le lessivage des sols et l'érosion;
- C. la dissolution minérale par les eaux souterraines;
- D. les processus biogéochimiques dans les écotones;
- E. les processus au sein des masses des eaux;
- F. l'évaporation[11].

I-2.2. Les sources anthropiques et leur voies

On trouve aussi beaucoup des sources des pollutions anthropiques on peut on peut résumer comme suit :

A. la pollution atmosphérique; **B.** la libération directe des eaux des mines, **C.** la sortie des eaux usées urbaines; **D.** le rejet des déchets industriels dans les eaux; **E.** les eaux de ruissellement provenant des terres agricoles; **F.** les eaux de ruissellement provenant des zones urbaines; **G.** Les eaux de ruissellement provenant des résidus des mines; **H.** le lessivage des sols contaminés aux eaux souterraines; **I.** la lixiviation de résidus de mines des eaux souterraines, des décharges de polluants **J.** Les fuites; **K.** les libérations des déchets vers les eaux souterraines; **L.** les canalisations; **M.** Les barrages[12].

I-3. Les différentes formes de la pollution des eaux

En général il existe quatre formes de pollutions des eaux :

- La pollution chimique;
- La pollution bactériologique;
- La pollution thermique;
- La pollution radioactive [13].

I-3.1. La pollution chimique

Les industries chimiques continuent à synthétiser des milliers des substances chaque année. Plusieurs de ces produits sont spécifiquement conçus pour être toxiques et persistants. Ce type de pollution est classé en deux catégories :

a) Pollutions chimiques d'origine minérale

Les substances minérales peuvent être classées en :

- Eléments essentiels : N, P, Na.....
- Eléments désirables : Fe, Mn, Zn, Cu.....
- Eléments toxiques les métaux lourds(Pb, Se, Hg, As, Cr, Sn, Cd,)

b) Pollutions chimiques d'origine organique

Ce type de pollution constitue une partie importante de la pollution hydrique parmi les polluants chimiques d'origine organique figurant:

-les détergents

-les pesticides.

-les phénols.

-les hydrocarbures.

- les matières organiques banales (protides, lipides....).

I-3.2. La pollution bactériologique

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète: les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable ; par conséquence l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes [14].

I-3.3. La pollution thermique

La pollution thermique due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement des installations industrielles diverses, par exemple les centrales électriques et leur système de refroidissement de l'eau [11].

I-3.4. La pollution radioactive

Les risques nucléaires résultent des accidents divers ou des rejets des centrales nucléaires, ou dans le pire des cas, à partir d'une explosion nucléaire. Surtout lorsqu'il s'agit de produits à très longue durée de vie, exemple : Plutonium [15].

I-4. Les paramètres de la pollution « physique-chimique »

Dans ce travail on va traiter l'eau contient des colorants par les membranes en céramique, la pollution des eaux par les colorants c'est une forme des pollutions physique.

I-4.1. Les paramètres physiques

La pollution physique est due essentiellement aux substances en suspension (matières solides) [16]; Bien que sa forme commune soit la pollution thermique. Elle peut englober également plusieurs autres aspects : couleur, transparence, pH dont on peut citer:

a) Température

- La pollution thermique due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement des installations industrielles diverses [11].

b) Matières en suspension «M.E.S»

- Les matières en suspension désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la troublent [17].

Les M.E.S se composent des substances suivantes : sable, argile, boues, diverses matières organiques, minérales et végétales..... [13].

- Les déchets solides divers (objets d'origines variés) posent des problèmes d'esthétiques.

- Les matières colorantes modifiant la transparence du milieu [17].

Les M.E.S constituent la partie la plus importante de la pollution des eaux, cette partie doit être éliminée car, des teneurs élevées peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissout et limitent le développement de la vie aquatique [13].

c) Matières volatiles en suspension «M.V.S»

Elles représentent la fraction organique des M.E.S, elles constituent (70-80%) des M.E.S.

d) pH

Ce paramètre exerce une influence directe sur la solubilité des différents contenus dans une solution (les acides et les alcalins déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles). En effet, l'agressivité d'une eau est en fonction du pH [13].

I-4.2. Les paramètres chimiques

La pollution chimique est due à l'introduction d'un (ou plusieurs) éléments indésirables dans la composition chimique de l'eau initialement destinée à un usage bien précis [18].

a) La Demande Biochimique en Oxygène « D.B.O5 »

La D.B.O5 est la demande biochimique en oxygène nécessaire pendant cinq jours aux micro-organismes, pour dégrader ou minéraliser la matière organique présente dans un litre d'eau donc plus la charge organique est élevée, plus la D.B.O5 est grande.

b) La Demande Chimique en Oxygène « D.C.O »

Elle exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement la matière organique et minérale présente dans un litre d'eau. Le D.C.O constitue un paramètre très important pour la surveillance des eaux usées urbaines et des rejets industriels.

c) L'azote

Les eaux usées renferment des quantités importantes des substances nutritives telles que l'azote et le phosphore qui favorisent, par suite de leurs versement dans le milieu naturel la croissance rapide d'algues et de plantes aquatiques.

d) Le Phosphore

Dans les eaux résiduaires le phosphore peut se rencontrer sous forme de sels minéraux (ortho-phosphate et poly-phosphate) ou sous forme des composés organiques qui sont soit solubilisés soit fixés sur les matières en suspension, le phosphore participe à la diminution de la dureté de l'eau, il facilite l'émission des huiles et des graisses.

e) Les Chlorures

Les chlorures présents dans les eaux à des concentrations différentes [13].

f) Le soufre et les composants soufrés

Ces éléments ont une origine urbaine et industrielle. Le soufre colloïdal libre et les composés soufrés réducteurs se trouvent généralement dans les eaux minérales naturelles mais on peut rencontrer certains composés soufrés dans l'eau après certaines pollutions ou sous l'action de bactéries ou germes pouvant entraîner la réduction des sulfates [15].

I.5.Conclusion

Dans ce chapitre on a remarqué que la pollution est un élément nocif pour l'environnement ainsi que les polluants ont plusieurs formes (la pollution chimique, bactériologique, thermique, radioactive etc.).

Nous sommes convaincus que la pollution due aux colorants provoque une grande altération sur l'environnement et la santé humaine. Afin de résoudre ces problèmes il faut procéder à des méthodes de traitement qui ont pour objectif de minimiser la nocivité d'eaux polluées.

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ARGILE ET LE KAOLIN

II-1. Généralités

Les argiles sont des matières minérales naturels, présentes depuis la formation de la Terre, est utilisée par l'homme depuis des millénaires. Contrairement à ce que l'on peut penser il n'existe pas une mais des argiles.

L'utilisation des argiles, et des matériaux à base d'argiles, s'est développée dans de nombreux secteurs d'activité [19].

On les retrouve partout, dans la construction, l'alimentation animale et humaine, le plastique, la pétrochimie, le milieu de la santé, etc. Ces roches ont prouvé leurs capacités à maintes reprises.

Oubliées en médecine, céramiques, moules pour la métallurgie, fabrication des ciments, extraction, textile, agriculture, papeterie, leurs applications nombreuses en thérapeutique méritent un retour sur le devant de la scène [20].

II-2. L'argile

II-2.1. Définition :

Les argiles sont des composés minéraux fins, Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante " [21].

Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage [22]. Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuillets, d'où leur appellation de phyllite ou d'agrégats fibreux dont la dimension moyenne est de $2\mu\text{m}$ [23].

II-2.2. Structure

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associés, des études montrent que ces couches ne sont que des chaînes tétraédriques et octaédriques[24], par ailleurs les études en montre qu'il existe aussi un espace entre les feuillets appelé l'espace interfoliaire ou espace interlamellaire.

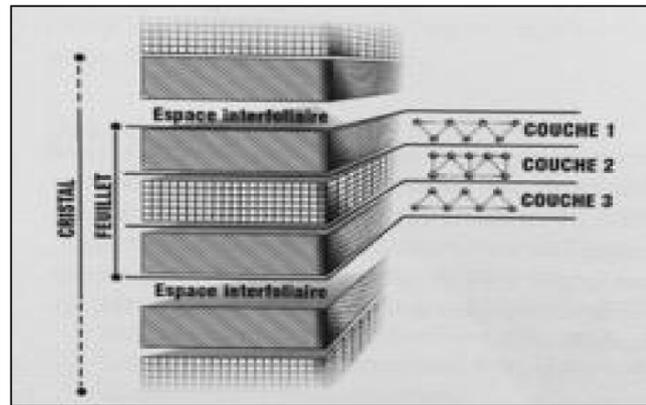


Figure II. 1 : Structure d'une argile.

II-3. Le Kaolin

II-3.1. Description

Le kaolin est un minéral composé de silicates d'aluminium hydratés, de formule générale $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et fait partie de la famille des phyllosilicates. D'origine chinoise, il vient du mot "Kaoling" signifiant terre des hautes collines.

Ces sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite qui est le minéral majoritaire, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$).

Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les oxyhydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocre) ou vert. Sa densité varie de 2,4 à 2,64 [25].

Le kaolin fait partie de la famille des phyllosilicates de type 1/1, il est constitué d'une succession alternée de feuillets en tétraèdre (silice) et de feuillets en octaèdre (aluminium).

Le feuillet de la kaolinite est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$. La kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [26].

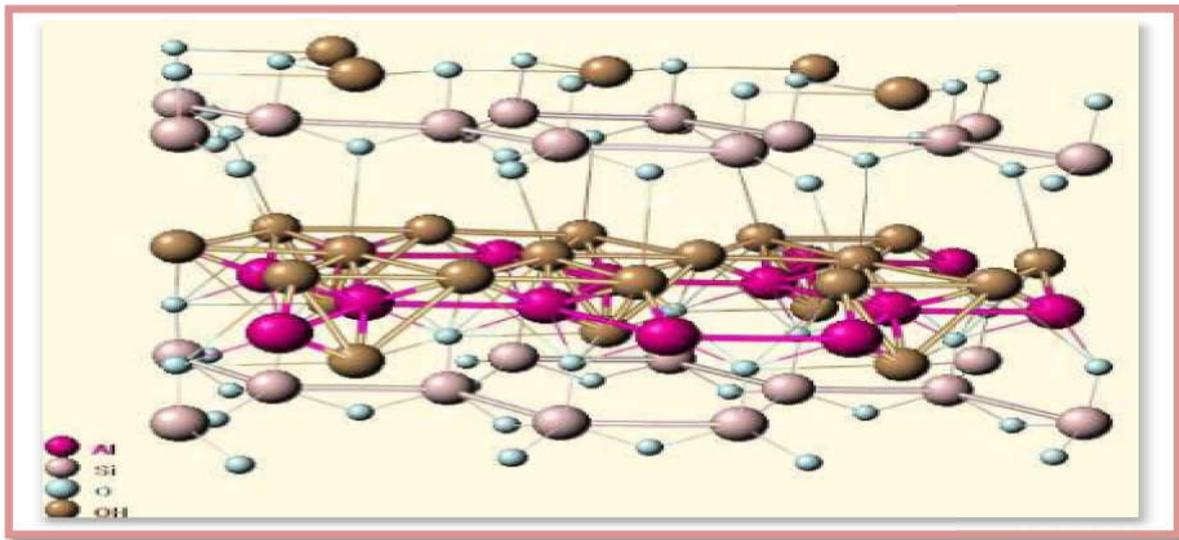


Figure II. 2 : Structure cristalline de la kaolinite d'après Bish and Von Dreele (1989) [27]

II-3.2. Le Kaolin de la région de Tamazert de Milia

II-3.2.1. Historique du gisement

L'exploitation du gisement de kaolin de Tamazert a débuté en 1927 sur le compte d'une compagnie franco-africaine pendant une période d'environ 5 ans (1927-1932). En 1933 la carrière de Tamazert a été abandonnée à cause d'une apparition sur le marché international du kaolin de qualité supérieure aux autres gisements, avec une teneur plus réduite en oxyde de fer Fe_2O_3 selon l'opinion des spécialistes de cette période, il est difficile d'éliminer ce dernier au niveau du gisement de Tamazert.

Pendant la période 1967-1968 une mission chinoise a effectué une prospection et une évaluation préliminaire du gisement en vue d'approvisionner l'usine de céramique de Guelma, pour cela elle avait délimité un bloc d'exploitation d'environ 150000 tonnes. Ces travaux sont pour le compte de BAREM1. Entre 1969 et 1970 l'exploitation de cette carrière a repris et actuellement les travaux d'exploitation ont lieu dans les limites de gites centrales [22].

II-3.3. Propriétés des kaolins industriels

Les utilisations du kaolin sont régies par plusieurs facteurs comprenant la composition minéralogique et les propriétés physiques et chimiques de l'ensemble, celles-ci étant déterminées par les conditions géologiques dans lesquelles le kaolin a été formé, les

caractéristiques importantes concernant les applications des minéraux argileux sont les suivantes :

La nature et les dimensions des particules, leurs formes, la cristallinité, la chimie globale et celle de la surface des cristaux, la surface spécifique, la charge de la surface et de la bordure. Et d'autres propriétés qui en découlent, spécifiques aux applications particulières, telles que la viscosité, la plasticité, la résistance mécanique en verre, la résistance mécanique d'échantillon sec et cuit, l'absorption et l'adsorption, l'abrasivité et le pH [28].

II-3.3.1. Couleur

Le kaolin a habituellement une couleur blanche ou proche du blanc. Cependant la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transition tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxy-hydroxydes, sulfures et carbonates, peut les colorer en jaune, orangé rouge (ocre) ou vert.

II.3.3.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange de cation (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100 g d'argile. Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Pour une kaolinite idéale la valeur de la CEC à un pH donné va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales [29].

II-3.3.3. Cristallinité

Le niveau d'organisation structurale de la kaolinite est un paramètre utile dans l'industrie du kaolin. Diverses relations ont été employées pour déterminer des « indices de cristallinité », à partir des diagrammes de diffraction X, de courbes d'analyses thermiques différentielles ou de spectres infrarouges [30].

II-3.3.4. Propriétés thermiques

La kaolinite est un minéral réfractaire (température de liquides d'environ 1800°C), mais en association avec des minéraux comme les micas, les feldspaths ou les carbonates, la température d'apparition d'une phase liquide lors du frittage se trouve abaissée [31].

On peut noter quatre réactions lorsqu'on chauffe une argile kaolinique. Les deux premières sont endothermiques, et les deux dernières sont exothermiques (**Figure II.3**).

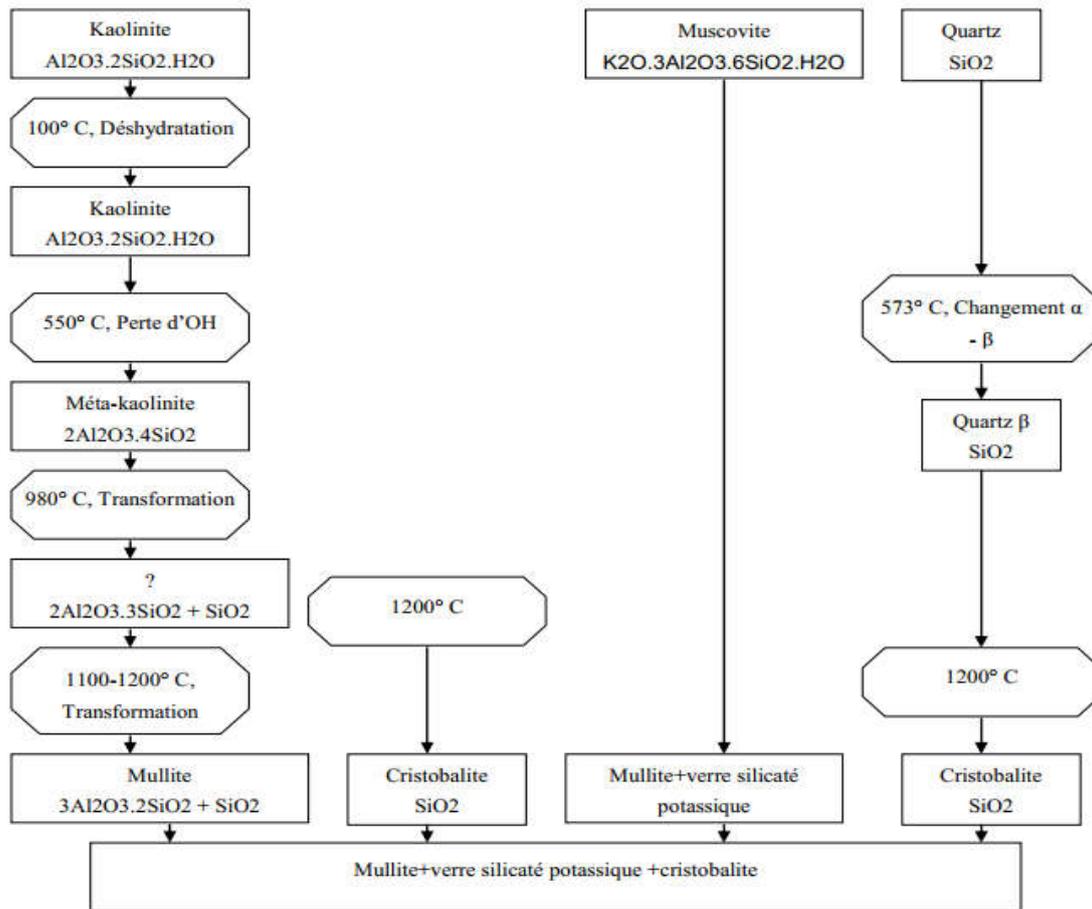


Figure II. 3 :Schéma des transformations des trois composants principaux des argiles kaoliniques [32].

L'eau absorbée est éliminée vers 100 °C. A 600°, la kaolinite perd son eau de cristallisation pour donner la métakaolinite. A 980° C environ on a la transformation de la métakaolinite en mullite + Al₂O₃.

Finalement vers 1200° C on peut observer la transformation rapide de la silice en cristobalite et la réaction entre Al₂O₃ et SiO₂. Le produit de cette réaction est encore la mullite.

La figure I.8 montre schématiquement les transformations des trois composants principaux des argiles [32].

II-3.3.5. Dureté

La kaolinite est tendue avec une dureté entre 1 et 2 (de ~1.5) sur l'échelle de Mohs ce qui signifie que les kaolins relativement purs ne sont pas abrasifs. Cette propriété est très

importante dans beaucoup d'applications industrielles. Puisque le kaolin est plus tendre que presque tous les matériaux avec lesquels il entre en contact, l'usure et l'abrasion de l'équipement sont minimal (Murray 1999). La présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie bien évidemment ce paramètre [33].

II-3.4. Les principaux usages industriels du kaolin

La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser comme pigment de couche dans le papier, ce qui augmente la brillance, le lissé et la blancheur du papier tout en prévenant le dégorgeement de l'encre. Le kaolin peut également jouer le rôle d'un diluant, adsorbant ou transporteur ; il peut être utilisé comme vecteur de médicament, produit pharmaceutique, produit de beauté comme il peut être utilisé dans la fabrication des engrais, insecticides, détergents et en tannerie de cuirs et polissage [34].

Quelques autres utilisations du kaolin sont présentées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II. 1 : Utilisations industrielles du kaolin [34]

Rôle	Utilisation
Couchage	couchage de papier, peinture, encre
Charge	charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum
Matière première	catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite
Diluant, adsorbant ou transporteur	polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticide, détergents, produits pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie des cuirs

II-4. Conclusion

Les argiles sont des matières minérales naturelles, parmi ses différents types le kaolin qui a des propriétés spéciales comme la couleur blanche, la capacité d'échange de cation, la cristallinité et la propriété thermique, etc.

La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser dans beaucoup de domaines et jeux plusieurs rôles, comme blancheur du papier, diluant, adsorbant, transporteur, médicament, produit de beauté, la fabrication des engrais, etc.

CHAPITRE III : LES PROCÉDES MEMBRANAIRES

III-1. Généralités

Une membrane peut être définie comme une barrière sélective ou semi-perméable de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur séparant deux compartiments, et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (**Figure III.1**). Dans le cas des procédés de filtration baromembranaire, la force de transfert nécessaire à la réalisation de la séparation est une différence de pression hydrostatique appliquée de part et d'autre de la membrane [35].

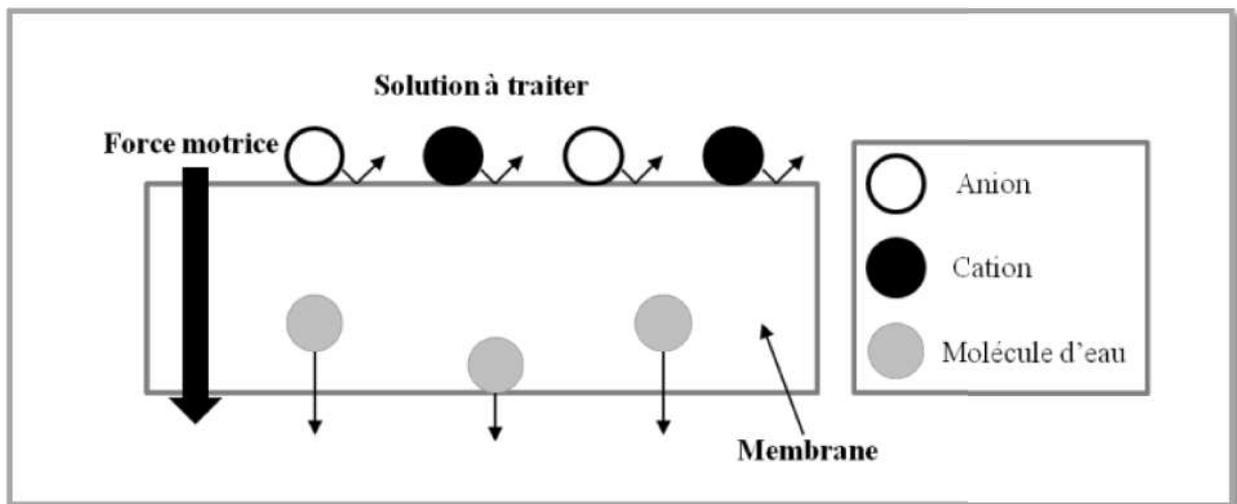


Figure III. 1 :Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective [36]

III-2. L'importance des membranes synthétiques dans l'industrie

Les procédés de séparation, de purification et de concentration utilisant les membranes synthétiques prennent une place de plus en plus importante dans de nombreux secteurs. Ces technologies sont utilisées à grande échelle pour produire de l'eau potable à partir de l'eau de mer, pour clarifier les effluents industriels, pour concentrer, purifier ou séparer des solutions macromoléculaires de l'industrie agroalimentaire.

Dans de nombreuses régions du monde, des installations conventionnelles de dessalement thermique ont été remplacées par des procédés à membrane (osmose inverse) grâce à leur efficacité énergétique 10 fois meilleure que celle des options thermiques ; des stations classiques de traitements des eaux à boues activées ont été transformées en bioréacteurs à membranes pour bénéficier de leur compacité (jusqu'à 5 fois plus compact que les stations conventionnelles), de leur production de boues réduite et le meilleur niveau de désinfection des eaux produites.

Dans l'industrie alimentaire, des opérations membranaires offrent des opportunités intéressantes à la concentration des produits tels que le lait ou les jus de fruits. On retrouve des technologies membranaires dans différents projets de production énergétique par osmose retardée, électrodialyse inverse, par piles à combustible, dans la production de biocarburants ou encore dans le captage de CO₂ en pré ou post combustion de centrales thermiques.

III-3. Les techniques membranaires

La particularité des techniques membranaires réside dans l'utilisation de la filtration tangentielle, où le fluide circule parallèlement à la membrane. Cette disposition autorise un traitement en contenu du liquide et supprime la formation de couches de colmatage.

Arbitrairement, les procédés membranaires sont classés en quatre familles selon la taille des particules qu'elles retiennent: la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Ces techniques membranaires de séparation en milieu liquide agissent sous l'effet d'un gradient de pression. Selon le type de procédé, les phénomènes d'interactions mis en jeu au cours du transfert du liquide.

Tableau III. 1 : Classification des différentes techniques membranaires en milieu liquide [37]

Taille (micromètres)	Microscopie électronique			Microscopie optique		Œil nu
	Ion	Molécule	Macromolécule	Microparticule	Macroparticule	
	0.001	0.01	0.1	1.0	10	100
Poids moléculaires	10 ²	10 ³ 10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶		
Nature des particules	Sels minéraux Ions Sucres	Virus Colloïdes	Fumés de tabac	Pigments Bactéries	Planctons Parasites	Sable Aérosols
Procédés de séparation membranaires	O.I Nanof	Ultrafiltration	Microfiltration	Filtration		
Procédés de séparation gravitaires		Ultracentrifugation	Centrifugation	Décantation		

III-3.1. La microfiltration

La microfiltration est une technique qui permet de retenir les bactéries et les matières en suspension de l'ordre du micron, sous une pression de travail de 0,2 à 2 bars. Elle

s'applique au traitement des émulsions huile/eau, à la purification des eaux de processus, à la filtration de boisson ou de jus de fruits et à la débactérisation du lait.

III-3.2. L'ultrafiltration

Elle permet de retenir les macromolécules de taille comprise entre $0,01\mu\text{m}$ et $0,1\mu\text{m}$, sous une pression de travail de 3 à 10 bars. Les ultrafiltres sont caractérisés par un coefficient de perméabilité à l'eau à différentes pressions et par un seuil de coupure déterminé par la plus petite masse moléculaire de soluté retenue à 95%. L'ultrafiltration possède actuellement la gamme la plus large d'applications industrielles de toutes les technologies utilisant des membranes.

III-3.3. La Nanofiltration

Elle est apparue sur le marché en 1984. Elle se caractérise par la rétention des sels bivalents et des molécules de l'ordre du nanomètre. Les membranes ne sont perméables qu'à l'eau et aux sels monovalents sous une pression de travail de 10 à 25 bars. Elle se situe entre l'ultrafiltration et l'osmose, appelée aussi ultrafiltration à faibles pores ou osmose inverse à faibles pressions. Elle présente un double intérêt car elle retient les solutés que l'ultrafiltration laisse passer tandis qu'elle laisse passer les sels monovalents que l'osmose inverse retient. La Nanofiltration est utilisée pour la déminéralisation des lactosérums et pour le perméat de moût de fermentation car elle permet la concentration dans le retentât des matières organiques valorisables et la baisse de la DCO (Demande chimique en Oxygène en mg/l) dans le perméat.

III-3.4. L'osmose inverse

La membrane d'osmose inverse fait intervenir des membranes denses. Elle permet de séparer le soluté du solvant bien qu'ils aient des dimensions moléculaires très voisines. Elle retient les molécules de quelques angströms et les sels monovalents sous une pression de travail pouvant atteindre 80 bars. Elle s'applique principalement pour le dessalement de l'eau (puisque'elle retient tous les sels), au traitement des eaux de chasse et de rinçage ainsi qu'au traitement du sérum de laiteries et de fromageries. La séparation entre les deux espèces se base sur un mécanisme de solubilisation-diffusion[38].

Si une membrane sépare deux volumes, l'un d'eau pure, l'autre constitué d'une solution aqueuse concentrée, on observera un passage spontané du milieu le moins concentré (eau pure) vers le milieu le plus concentré (solution). La pression augmente alors dans la solution

aqueuse jusqu'à un niveau d'équilibre, c'est la pression osmotique qui caractérise le phénomène d'osmose.

Pour obtenir l'osmose inverse, on appliquera une pression destinée à inverser le flux osmotique normal. Le flux d'eau passera du côté le plus concentré (solution) vers le moins concentré (eau pure). La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique exercée par la solution filtrée pour avoir un flux de solution à travers la membrane [39].

III-4. Matériaux et structure des membranes de filtration

III-4.1. Nature de la membrane

Les matériaux qui constituent les membranes sont très nombreux. Ils peuvent être classés en trois groupes [40].

a) Membranes naturelles modifiées

Dits de première génération, ils sont généralement des dérivés de la cellulose (acétate de cellulose, acétylbutyrate de cellulose, cellulose régénérée...). Ils ont comme inconvénients majeurs leur faible résistance thermique (température maximale d'utilisation voisine de 50°C), chimique (plage de pH limitée, faible tenue aux agents oxydants) et biologique (contamination par des micro-organismes) [41].

b) Membranes synthétiques

Dits de deuxième génération, ils sont fabriqués à partir de polymères de synthèse (polyamide, polybenzimidazole, polysulfone, polyfurane, acétate de polyvinyle, chlorure de polyvinyle). Ces membranes organiques résistent mieux aux températures élevées (70-80°C) et ont une plus grande plage d'utilisation de pH (2 à 12) mais elles résistent mal aux désinfectants chlorés[41].

c) Membranes minérales

Constituant les membranes dites de troisième génération, elles sont à base de polyélectrolytes complexes, de silice, de carbone, d'oxyde de graphite, de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé[42].

d) membranes composites

Les membranes mixtes dites composite qui sont apparues il y a une dizaine d'années, sont composées d'un support déposé une membrane elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la couche active est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques, organo-minérales ou minérales [43].

III-5. Structure des membranes

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la membrane.

III-5.1. Membranes poreuses et membranes denses

Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm ;
- Mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm ;
- Macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm [35] ;

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane.

Une membrane poreuse doit posséder une très bonne résistance mécanique tout en permettant un débit de perméation élevé. Les propriétés de séparation dépendent de la taille des pores, mais aussi de la présence de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire et du pH du milieu.

Tableau III. 2 :Les différents types des membranes et leurs propriétés[44].

	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose Inverse
Diamètre de pore	0,1-10 μm	2-100 nm	0,5-2 nm	Membrane dense
Rétention	Microorganismes et particules	Macromolécules Protéines	Ions multivalents et molécules	Ions
Perméation	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
Pression transmembranaire	0,1 à 5 bar	0,5 à 9 bar	4 à 20 bar	≥ 20 bar

III-5.2.Membranes symétriques et asymétriques

Le marché commercial actuel des membranes inorganiques est dominé par les membranes poreuses. Les membranes peuvent être classées en membranes symétriques ou asymétriques [45] [46] [47].

La **Figure III.2** représente la différence entre les deux types des membranes poreuses (asymétriques et symétrique):

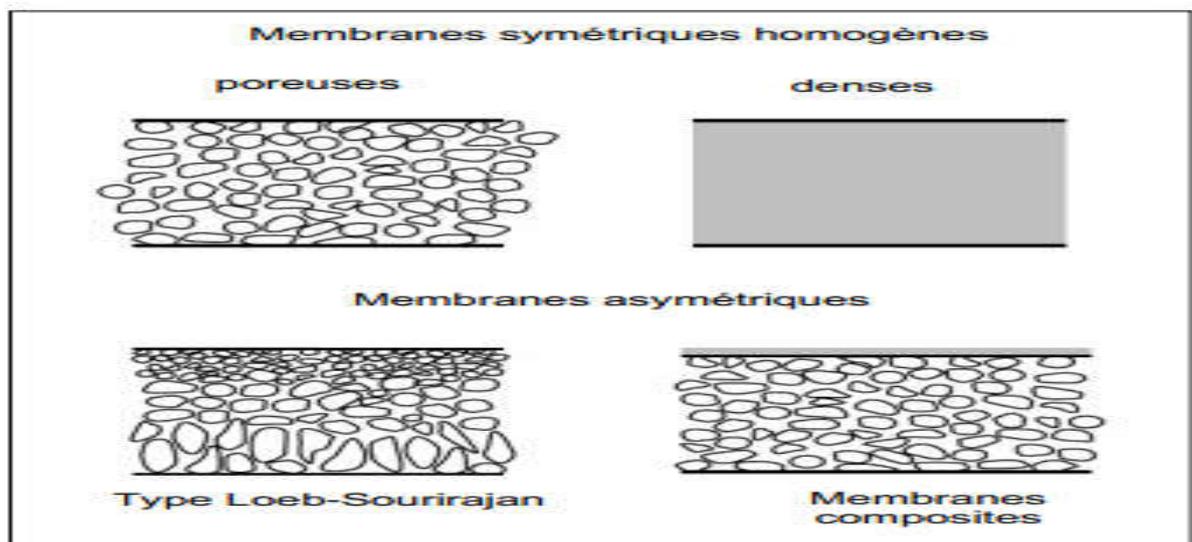


Figure III. 2 :Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure [48].

a) Les membranes symétriques

Par exemple les membranes en verre Vycor, présentant une taille de pore homogène.

b) Les membranes asymétriques

Les membranes asymétriques présentent une taille de pore variable. Dans la plupart des cas, cependant, les membranes sont constituées de plusieurs couches avec une taille de pore décroissante (Figure III.4). Cette structure multicouche permet de renforcer la tenue mécanique des membranes et d'éviter la pénétration des précurseurs de la couche séparatrice dans les larges pores du support pendant leur fabrication [49][50][51].

La couche supérieure constitue la couche séparatrice et contrôle le transfert de matière. Ces membranes sont très utilisées en microfiltration et nanofiltration. Récemment des membranes inorganiques composites ont été développées possédant une structure différente à celle des membranes asymétriques classiques. Dans ce type de membranes, la couche séparatrice est intégrée dans la matrice macro- ou mésoporeuse du support [52][53][54][55].

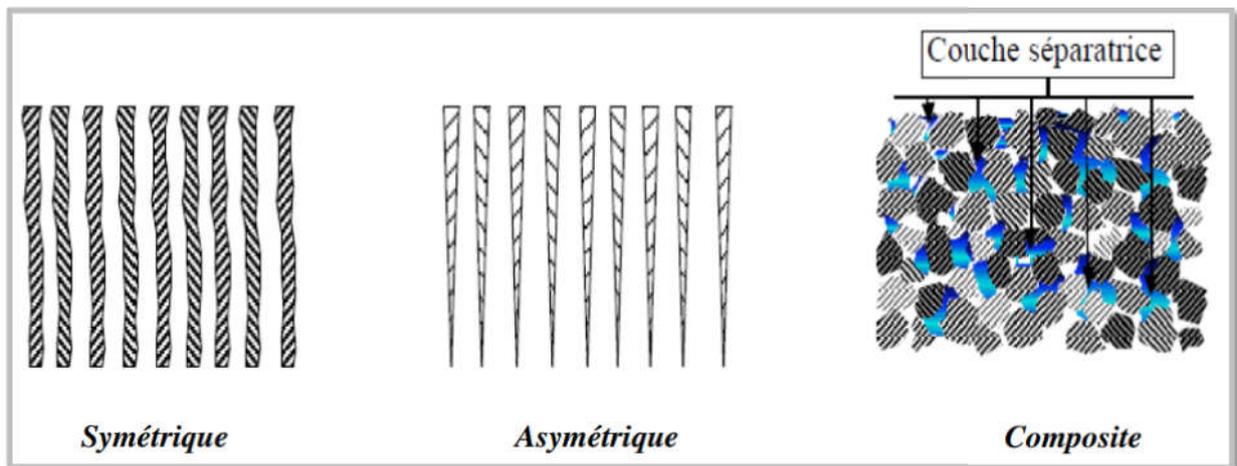


Figure III. 3 :Structures des membranes inorganiques poreuses.

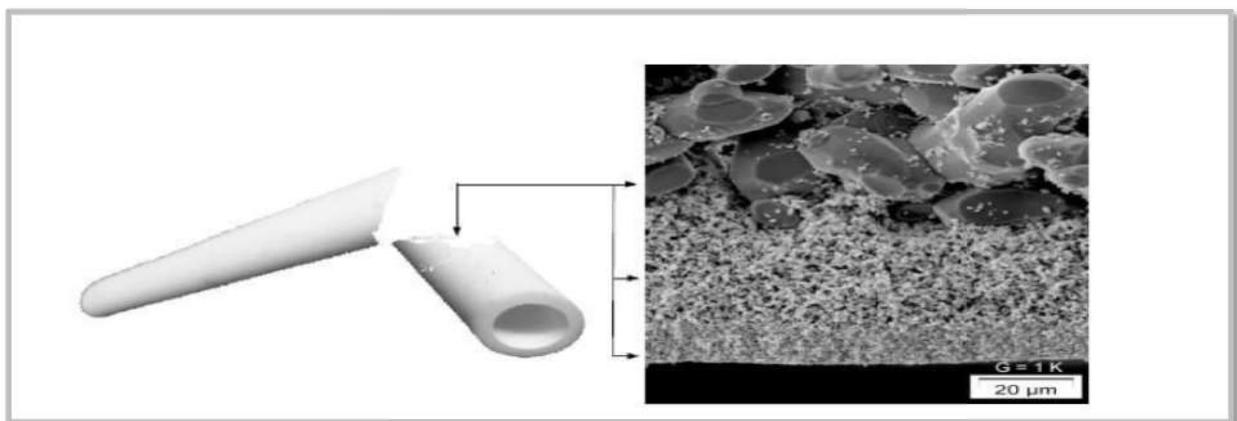


Figure III. 4 :Coupe transversale d'un support tubulaire commercial céramique en α -alumine (PallExekia) qui présente les différentes couches macroporeuses du tube ainsi que de la couche active[56]

III-6. Géométrie des membranes céramiques et modules de filtration adaptés

Les membranes inorganiques sont commercialisées sous trois types de géométries (**Figure III.5**): plaques, tubes et multicanaux. Les plaques sont limitées à une petite échelle industrielle, telle que des applications médicales et de laboratoire. Les tubes et les multicanaux sont employés dans plusieurs applications industrielles [57][58] grâce à leur plus grande surface membranaire disponible par rapport à l'encombrement du module et un système d'écoulement de type piston plus approprié aux débits importants.

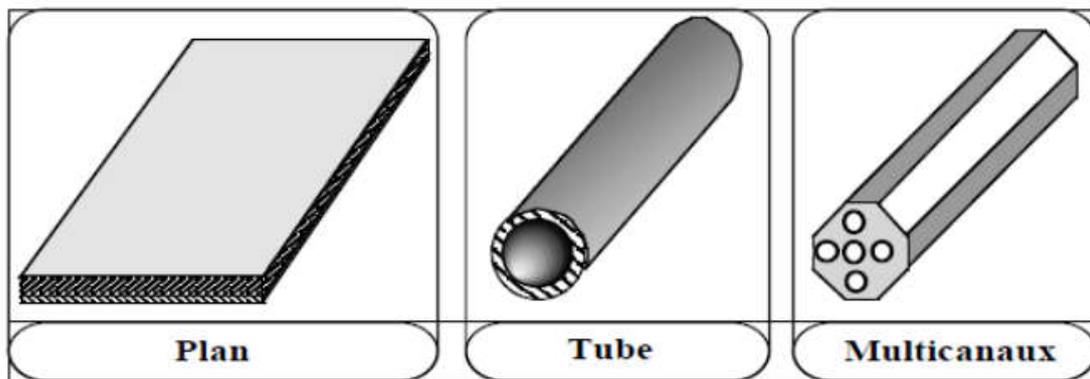


Figure III. 5 :Géométrie des membranes inorganiques.

Selon leur géométrie, elles sont mises en œuvre dans les modules suivants :

III-7. Les différents modes de fonctionnement

Une opération de filtration membranaire peut être mise en œuvre selon deux configurations différentes : en mode frontal (dead-end filtration) ou tangential (cross-flow filtration).

Dans le cas d'une filtration en mode frontal, le fluide à filtrer circule perpendiculairement à la membrane. Ce mode de fonctionnement induit une accumulation importante de matière à la surface de la membrane au cours de son utilisation, ce qui en réduit progressivement la perméabilité. Afin de limiter ce phénomène, la filtration en mode tangential consiste à imposer au fluide de circuler parallèlement à la surface de la membrane (**Figure III.6**). Cette configuration permet d'obtenir dans une certaine gamme de débits, des contraintes de cisaillement constantes à la surface de la membrane, et donc de limiter le colmatage [36].

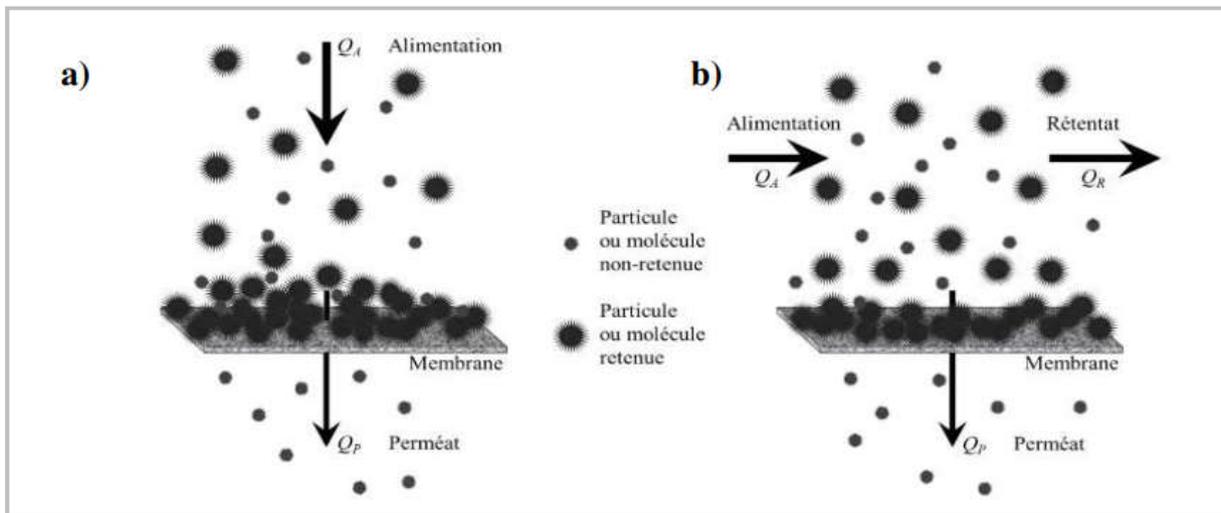


Figure III. 6 : Principe de la filtration membranaire en a) mode frontal et b) en mode tangential [36].

III-8. Mécanismes de colmatage des membranes

Le colmatage des membranes d'UF et de MF peut se classer en deux grandes catégories :

a) Le colmatage à l'extérieur de la membrane

Ce qui se traduit par un dépôt de matière à la surface de la membrane, dépôt dont l'épaisseur croît au cours de la filtration et dont la porosité dépend de la structure de la matière colmatante et des conditions hydrodynamiques du dépôt. Ce mécanisme provient des matières en suspension et/ou colloïdales retenues par le filtre. Nous parlons de gâteau de filtration lorsque l'épaisseur de ce dépôt dépasse une dizaine de diamètres des particules les plus grosses.

b) Colmatage à l'intérieur de la membrane

Ce qui se traduit par une obstruction graduelle des pores, selon des mécanismes variés dont quelques-uns ont été maintes fois décrits dans la bibliographie. Ce blocage dépend de la taille relative des pores et des espèces colmatantes, de la forme des pores, de l'affinité relative des uns pour les autres et des conditions hydrodynamique de dépôt (cf. **Figure III.7** et **Figure III.8**). Ce phénomène est important en microfiltration et en ultrafiltration, mais il n'intervient quasiment pas en nanofiltration et osmose inverse [59].

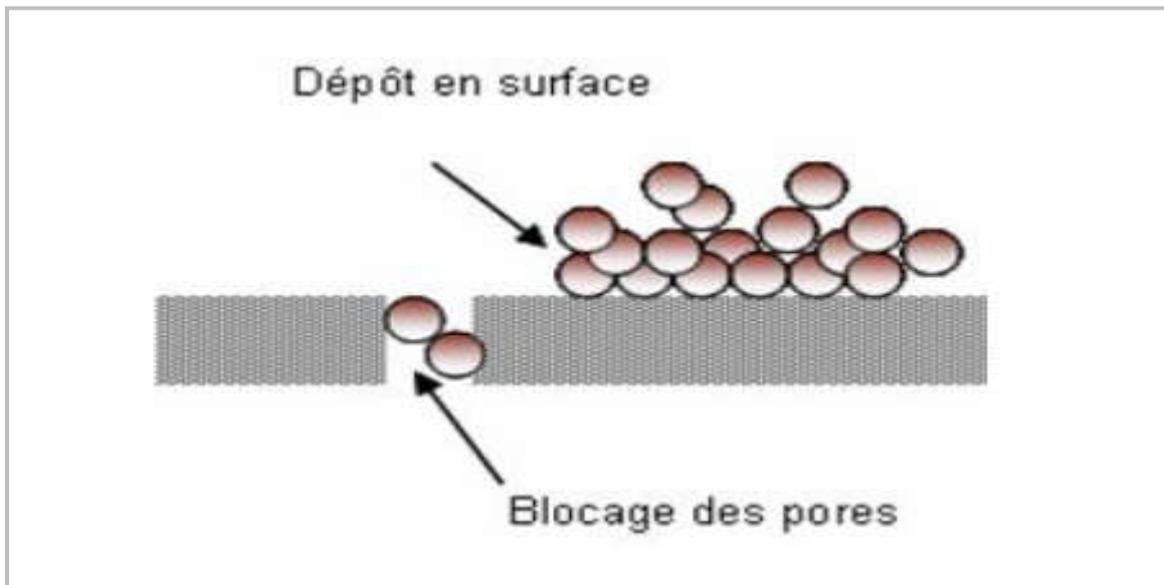


Figure III. 7 : Schéma présentant de différents mécanismes du colmatage des membranes D'UF et de MF [59].

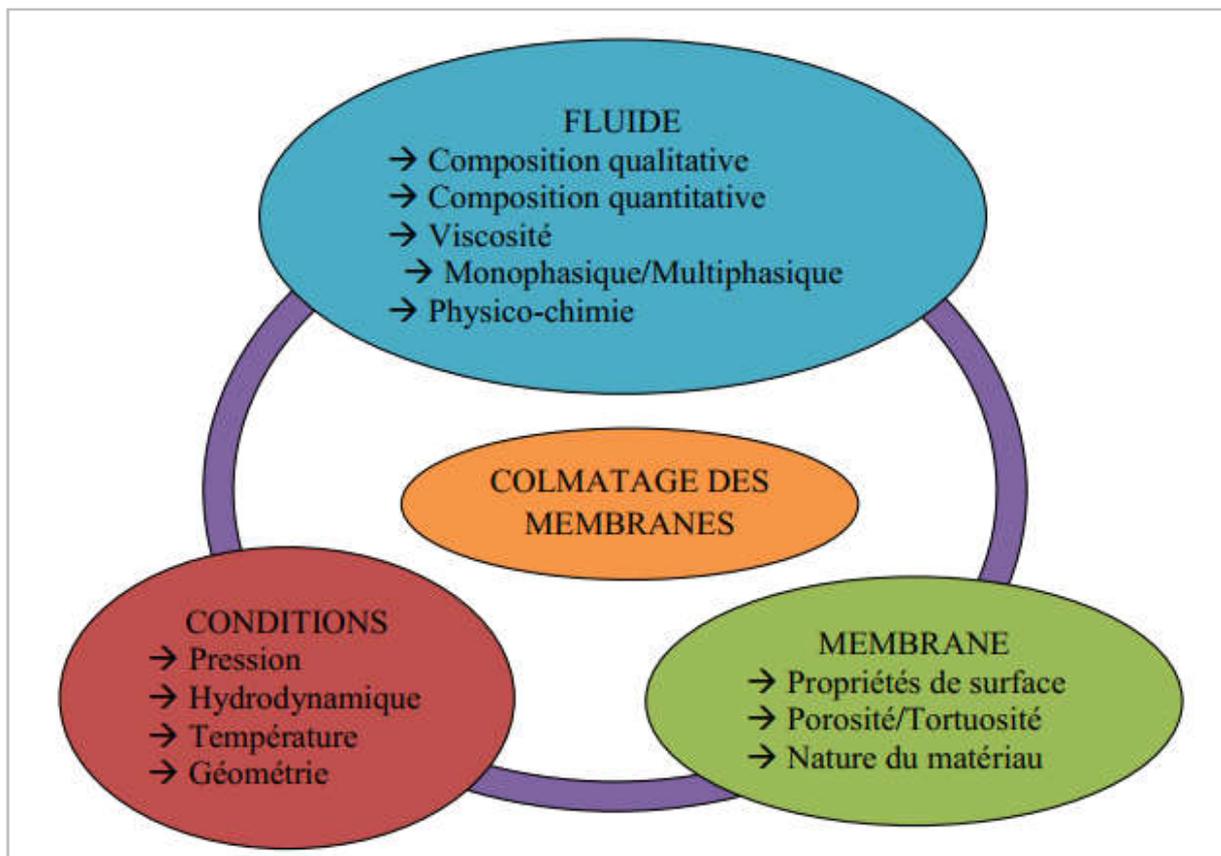


Figure III. 8 : Influence des propriétés de la membrane, des propriétés du fluide et des conditions de mise en œuvre sur le colmatage des membranes [59]

Le colmatage des membranes sera toujours influencé par une combinaison des propriétés de la membrane, des propriétés du fluide et des conditions de mise en œuvre. Si

bien que pour des besoins de recherche ou de qualification technologique, l'étude et la caractérisation du colmatage ont jusqu'ici été divisées en trois grandes approches :

- La caractérisation du caractère colmatant d'un milieu, en fixant le type de membrane et de conditions opératoires, que nous verrons dans les paragraphes suivants, la caractérisation des membranes, la plupart du temps en fixant plus ou moins bien, les conditions de filtration et de fluide, que nous verrons également dans les paragraphes suivants ;
- L'étude des mécanismes de colmatage lié aux conditions opératoires, en idéalisant les fluides et les membranes sous la forme de leurs descripteurs physiques (distribution de taille de pores potentiel zêta, concentration, taille de molécules et particules, etc.) ce qui a conduit au concept de flux critique[60].

Le dépôt de matière sur le filtre/la membrane est un phénomène intrinsèquement lié à la filtration. Plusieurs moyens ont été envisagés pour le réduire ou l'éliminer en apportant de l'énergie dans le système sous forme:

- Hydrodynamique : régime turbulent, non stationnaire, écoulements secondaires,
- Electrique : application d'un champ électrique,
- Mécanique : vibrations, utilisation d'une lame rotative, bullage[59].

III- 9.Conclusion

Les membranes sont des filtres extrêmement fins de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, les procédés membranaires sont classés en quatre familles suivant la taille des particules qu'elles retiennent, les familles sont: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

Les matériaux qui constituent les membranes sont nombreux (naturels, synthétiques, minéraux ou composites). Sa structure géométrie divise en trois types: plaques, tubes et multicanaux. Ces membranes fonctionnent selon différents modes soit mode frontal ou tangential, parmi les inconvénients de cette technique est le colmatage qui se divise en deux types colmatage à l'extérieur ou à l'intérieur de la membrane.

CHAPITRE IV

PARTIE PRATIQUE

IV-1. Stratégie à suivre

Au cours de la partie expérimentale, nous allons suivre une certaine méthodologie qui consiste à élaborer les membranes à base de la kaolinite, suivi par une amélioration de ces membranes par le dépôt d'un gel inorganique préparée par la méthodes sol gel. Avant de procéder aux essais de filtration nous avons caractérisé ces membranes par des différentes techniques, DRX, XRF, FTIR, AAN.

IV-2. Synthèse des membranes

En premier lieu, nous avons élaboré ces supports membranaires seulement avec le Kaolin KT2 d'El-Milia, deux types de membranes ont été produits, une série de membranes à base du kaolin KT2 cuit à 1100°C et une autre série cuite à une température de 1250°C. La méthode de synthèse des membranes est basée sur :

IV-3. La cuisson des supports membranaires :

Les kaolins, seuls ou mélangés à d'autres composés, se transforment par cuisson à haute température, en produits céramiques. La cuisson permet l'agglomération des différents composés par frittage et vitrification.

Les kaolins subissent des transformations importantes et irréversibles à chaque domaine de température pendant la cuisson, pour donner, un final, des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques, ou structurales.

La cuisson des kaolins consiste donc dans une première étape, pour les températures comprises entre 600 et 900 °C en une destruction de la kaolinite (ou de l'halloysite).

La deuxième étape, qui correspond aux températures de cuisson supérieures à 900°C environ, ou on voit l'apparition puis la transformation de phases cristallines divers, selon le domaine de température ainsi que l'apparition et l'évolution également d'une ou plusieurs phases vitreuses qui joueront un grand rôle dans les propriétés mécaniques, thermodynamiques et thermiques des matériaux réfractaires[61].

Les différentes étapes des transformations structurelles en fonction de la température sont les suivantes (Tableau IV.1).

Tableau IV. 1 : Transformation du kaolin en fonction de la température de calcination [61]

Domaine de température	Etapes de la transformation du kaolin
Ambiante → 110°C	Eau de gâchage
110 → 500 à 600°C	Eau de structure retrait : 20% en volume, 7% linéaire
600 → 700°C	Kaolinite → méta-kaolinite : $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$
700 → 800	Affaiblissement de la structure de la méta-kaolinite
800 → 900	Décomposition de la méta-kaolinite → alumine γ , spinel
900 → 1000	Cristallisation de la mullite $3 \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$
1000 → 1100	Cristallisation de la cristobalite SiO_2
1100 → 1500	Développement des cristaux de mullite
	Développement des cristaux de cristobalite
	Développement de la phase vitreuse
>1500°C	d ↑ , porosité ↓ , retrait de 30% en volume et 10% linéaire Ramollissement par vitrification

IV-4. Préparation du gel

IV-4.1. Méthode sol-gel

Les procédés sol-gel (ou solution – gélification) permettent la production de matériaux vitreux, éventuellement microporeux à macroporeux par polymérisation (et éventuellement thermique) sans recevoir à la fusion.

L'application sol-gel est une contraction des termes « solution – gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés.

Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux [62].

IV-4.2. Principe

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique ou bien hybride. La synthèse est effectuée à partir d'alcooates de formules $\text{M}(\text{OR})_n$ ou M est un métal ou le silicium et R un groupement organique alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Les particules solides (plus denses que

le liquide) doivent être très petites afin que les forces de gravitation ne dépassent pas celles qui sont responsables de la dispersion homogène de ces particules dans le liquide puis dans le gel (réseau tridimensionnel de liaison de van der Waals). La réaction de gélification prend un certain temps (dit temps de gel ou point de gel[63]).

IV-4.3. Caractéristiques de sol gel

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide non déformable.

IV-4.3.1 Aspects chimiques de la polymérisation sol-gel

Il est possible de réaliser la polymérisation sol-gel à partir d'autres précurseurs que les alcoxydes (par exemple, à partir d'halogénures). Etant donné que ceux-ci font l'objet de 95% des travaux décrits dans les littératures [64].

La polymérisation sol-gel peut être « hydrolytique », c'est-à-dire nécessiter l'ajout de l'eau et donc inclure une ou plusieurs étapes d'hydrolyse ou, au contraire, être « non hydrolytique » lorsqu'elle est réalisée sans eau. Le cas des gels hydrolytiques est de loin le plus important et le plus répandu.

Dans notre cas nous avons utilisé un sol-gel hydrolytique, le mode de préparation est comme suite :

On mélange 3,94g de NiCl₂, 3,11g de AlCl₃, 100 ml de méthanol, on chauffe à 100°C avec agitation durant une période d'une heure(01h) en suit on ajoute par goutte à goutte 4,34g de l'acide acétique de concentration 80 %, plus 30 ml diméthyle glycol et 50 ml eau distillée. Avec l'échauffement avec une plaque chauffante à 80°C et l'agitation on laisse le mélange jusqu'à la formation du gel.



Figure IV. 1 : Photo montre la préparation du gel.

IV-4.4. Application

Les applications des matériaux sol-gel sont nombreuses. Comme la chimie sol-gel constitue une méthode « douce » d'élaboration des verres, la principale utilisation concerne la production de fines couches de verres de composition variée.

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration des couches minces. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multicouches[65].

IV-5. Elaboration des membranes céramiques

Durant notre pratique nous avons utilisé plusieurs équipements et matérielles, soit au niveau de laboratoire de l'institut agronomie ...ou au niveau des laboratoires de centre de recherche nucléaire de Birine.

Concernant la préparation des membranes et les essais des performances de traitement des eaux les opérations ont été effectuées au niveau de l'Institut National Supérieure d'Irrigation et de Drainage, Ksar Chellala.

Les opérations de cuisson et les analyses de caractérisation des supports membranaires et l'analyse par spectromètre UV-Visible du perméat produit par la membrane ont été effectuées au niveau du Centre Nucléaire CRNB.

Les supports membranaires dans notre cas, sont préparés à base de la kaolinite KT2 d'El-Milia, ils sont obtenus par la méthode de coulage, les étapes de préparation d'une membrane sont résumées dans le diagramme suivant:

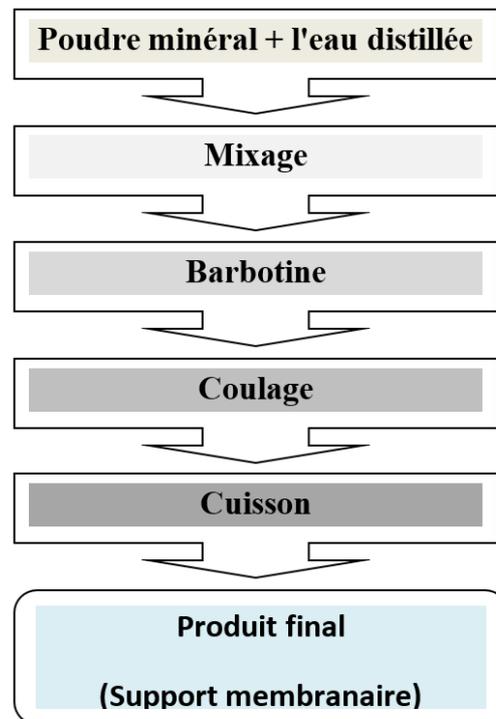


Figure IV. 2 : Organigramme montrant les différentes étapes de la réalisation d'un support membranaire.

IV-5.1. Liste de matériels et équipements

IV-5.1.1. Matériels utilisés dans l'opération de la synthèse des membranes

- **Balance :** toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque(Voyager),
- **Agitateur :** Un agitateur de marque (Nahita),
- **Etuve :** Le séchage a été effectué dans une étuve de marque(Memmert),
- **Mortier :** pour un broyage manuel d'argile,
- **Tamis :** Après le broyage, la montmorillonite a été tamisée par un tamis de 100 μm ,
- **Bain-marie :** utilisé pour l'immersion des solutions polymère,
- **La verrerie :** Bêchers, Ballon, pipettes éprouvettes, ...etc.
- **Four pour la cuisson :** de la marque Nabertherm Température max est 1300°C.

IV-5.1.2. Equipement utilisés durant les caractérisations des membranes

- DRX : Diffractometer system=XPERT-PRO MPD (PHILIPS);
- XRF ;
- FTIR ;
- AAN : Le logiciel de spectrométrie *GENIE 2000* ;
- DSC ;
- UV-Visible.

IV-5.2. Préparation des membranes à base du kaolin brut

La première étape dans notre travail pratique c'est la préparation des supports membranaires à base du kaolin.

Le procédé d'élaboration des supports membranaires comporte les étapes suivantes :

IV-5.2.1. Le mixage et le moulage

- Le kaolin est broyé dans un broyeur pour réduire sa granulométrie, ensuite on ajoute à une quantité entre 350 à 400 g du kaolin de l'eau distillée (300ml) petit à petit jusqu'à obtenir un mélange homogène ;
- Agitation jusqu'à le mélange devient suffisamment visqueux ;
- Les supports membranaires sont obtenus par la méthode de coulage dans des moules en plâtres ;
- Séparation des supports membranaires du moule du plâtre puis en sèche à l'air libre pendant 24h ;
- Le support membranaire est ensuite cuit dans un four à haute température.



Figure IV. 3 : Photos représentent l'outil de moulage des membranes.

IV-5.2.2. Le séchage

Les membranes sont déposées sur un papier absorbant pour éviter leur déformation et pour permettre le séchage homogène à température ambiante, le séchage est composé en deux étapes :

- ✓ **Séchage primaire :** la durée est environ 24 h et à température ambiante ;
- ✓ **Séchage secondaire :** elle est effectuée dans une étuve pendant 48 h et à une température du 70 à 80C.

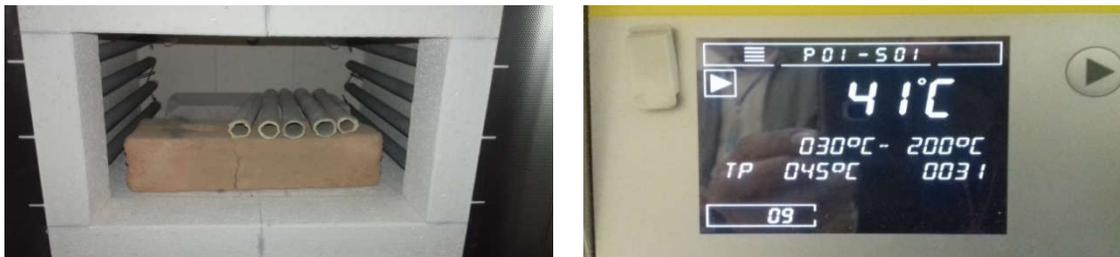


Figure IV. 4 : Etuve utilisée pour le séchage des membranes.

IV-5.2.3. La cuisson

La cuisson est effectuée dans un four à moufle à température très élevée, dans notre cas la cuisson a été effectuée au niveau de laboratoire de chimie des réacteurs au niveau du centre de recherche nucléaire de Birine, le programme de cuisson suivi est le suivant :

- Une montée de 5°C/min en température jusqu'à 200°C avec un palier de deux heures pour l'élimination complète de l'eau qui n'a pas été éliminée au cours du séchage ainsi que l'eau éventuellement absorbée après séchage.



- Ensuite on augmente la température à 573°C, pendant 2 heures, où il y aura la transformation du quartz de forme α à la forme β .



- Ensuite on augmente durant 5 heures la température au 1100°C pour la première série de membranes et au 1250°C pour la deuxième série.



Figure IV. 5 : Photos du four de cuisson

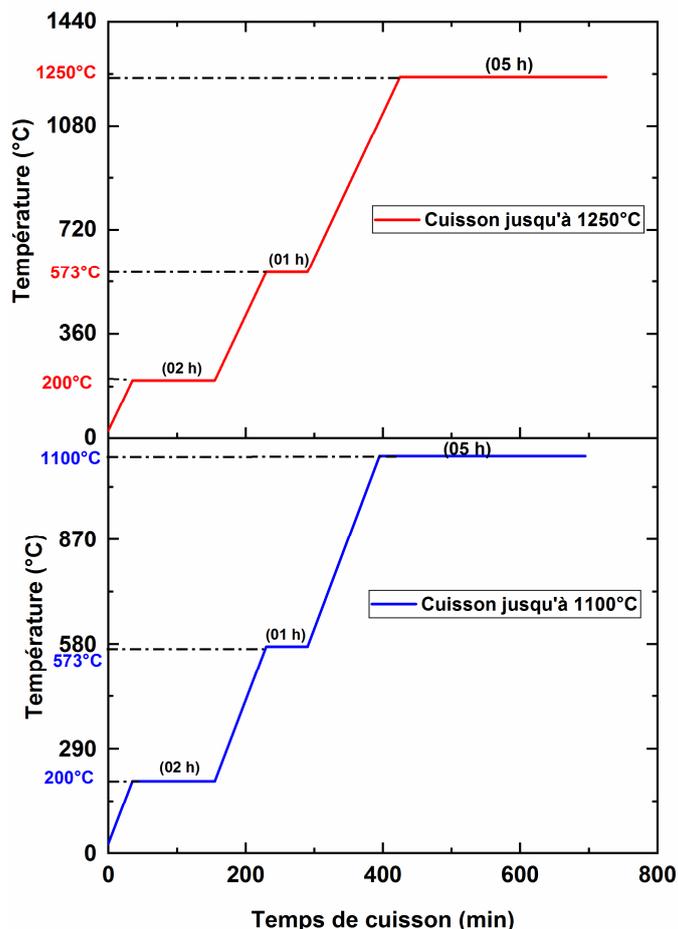


Figure IV. 6 : Les différentes étapes effectuées de la cuisson des membranes en kaolin dans le laboratoire.

IV-5.3.Caractérisations des supports réalisés

La deuxième étape dans ce travail est de caractérisés par différentes méthodes et analyse notre support en céramique, cette caractérisation a été effectuée par les analyses suivants :

IV-5.3.1. Etude de retrait

On mesure la longueur d'un support céramique avant et après la cuisson pour déterminer le retrait. Le retrait su support membranaire est représenté avec la formule suivante :

$$R_i = (\% \text{ retrait total}) = [(L_i - L_c) / L_i] \cdot 100$$

Avec :

L_i : Longueur initiale ;

L_c : Longueur après cuisson.

Le tableau suivant représente le retrait de deux échantillons cuiller à 1100°C et l'autre à 1250°C :

Tableau IV. 2 : Variation de taux de retrait en fonction de la température de la cuisson.

Membrane cuiller à	Longueur avant cuisson Li [cm]	Longueur après cuisson Lc [cm]	R retrait total %
1100 °C	27	25.9	4.07
1250°C	27.5	24.3	11.63

D'après les résultats obtenus le retrait est faible pour la température 1100°C par rapport à la membrane qui a été cuite à 1250°C.

IV-5.3.2. Perte de feu

La perte en poids exprimée en (%) est la perte de poids d'un échantillon après calcination à 1100°C, rapportée au poids initial. Il permet de connaître la quantité des produits susceptibles de se décomposer ou de se volatiliser au cours de la cuisson. La perte au feu a été mesurée par la mise d'une quantité d'argile dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit son poids P_1 . Le creuset est mis dans un four, avec augmentation progressive de la température jusqu'à 1000°C pendant 1h. Le creuset a ensuite été retiré et mis dans un dessiccateur pour refroidir et pesé, soit son poids P_2 [66].



Figure IV. 7 :Poids avant calcination.



Figure IV. 8 :Poids après calcination

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$\text{PAF} = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100$$

$P_1 = 5,0010\text{g}$; $P_2 = 4.3813\text{g}$;

La perte aux feux trouvée est de **PAF = 12,39 %**

IV-6. Caractérisation des membranes à base d'argile

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées dans ce travail pour caractériser la structure des membranes telle que la Diffractogramme des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), XRF, et l'analyse par l'activation neutronique (AAN).

IV-6.1. Diffractométrie des Rayons X (DRX)

La DRX constitue une des techniques les plus répandues pour l'identification des minéraux. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$;[67].

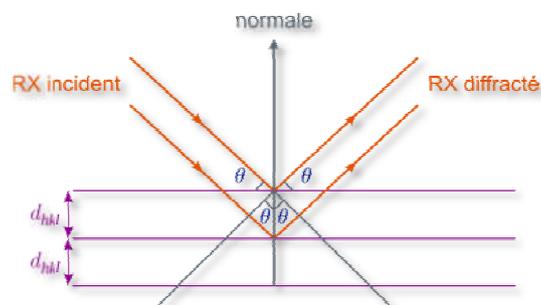


Figure IV. 9 :Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

Nous avons effectué les analyses de DRX pour nos membranes au niveau de laboratoire de Division des Techniques Nucléaires (DTN) de Centre de Recherche Nucléaire de Birine, nous avons effectué l'analyse du kaolin brut KT2 de El-Milia et le membrane cuite à 1100°C et l'autre de 1250°C .



Figure IV. 10 : Photos de l'Équipement DRX utilisé.

L'équipement utilisé est un diffractomètre, de marque Philips de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) fonctionnant à une tension de 45 kV et une intensité de 40 Ma. L'enregistrement des spectres est fait dans une plage d'angle 2θ comprise entre 20 et 70 °. Le pas de mesure 2θ est de 1° avec un temps d'accumulation de 1 seconde par pas. Le traitement des diffractogrammes a été fait par le logiciel X'PertHighScore Plus version 2.1 (2004) édité par PANalytical[68].

IV-6.2. Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR

La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR en anglais) – est une technique d'analyse permettant d'obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. D'un caractère non destructeur, la Spectroscopie FTIR mesure la quantité de lumière absorbée par un échantillon en fonction de la longueur d'ondes émise par un faisceau infrarouge[69].

Les mesures ont été effectuées au niveau de laboratoire de chimie des recteurs au niveau de centre de recherche nucléaire de Birine, avec l'instrument du marque BRUKER Alpha.



Figure IV. 11 : Equipement FTIR BRUKER ALPHA avec ATR.

IV-6.3. Analyse par la fluorescence des rayons X (XRF)

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons, généralement, cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide[70].

On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées.

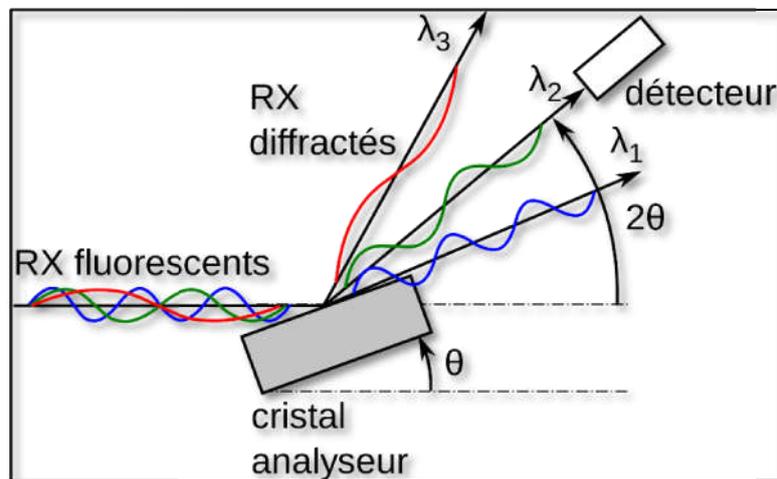


Figure IV. 12 : Principe de fonctionnement de la technique XRF [71].

Les mesures élémentaires de l'argile ont été effectuées au niveau de laboratoire de chimie des recteurs au niveau de centre de recherche nucléaire de Birine, avec l'instrument de la marque : **Thermo Scientific Niton XL2 XRF portable**.



Figure IV. 13 : Spectromètre portable XRF utilisé

IV-6.4. Analyse par activation neutronique

L'activation neutronique est une méthode analytique, sensible et précise, permettant l'identification ainsi que la quantification des éléments présents dans un échantillon. En effet, cette technique permet une analyse des rayons gamma caractéristiques qui ont été émis pendant la désintégration après que ces derniers s'irradient dans un réacteur nucléaire. Ces signatures énergétiques vont pouvoir permettre l'identification des composés présents ciblés alors que leur taux de comptage sera proportionnel à leur concentration dans l'échantillon.[72].

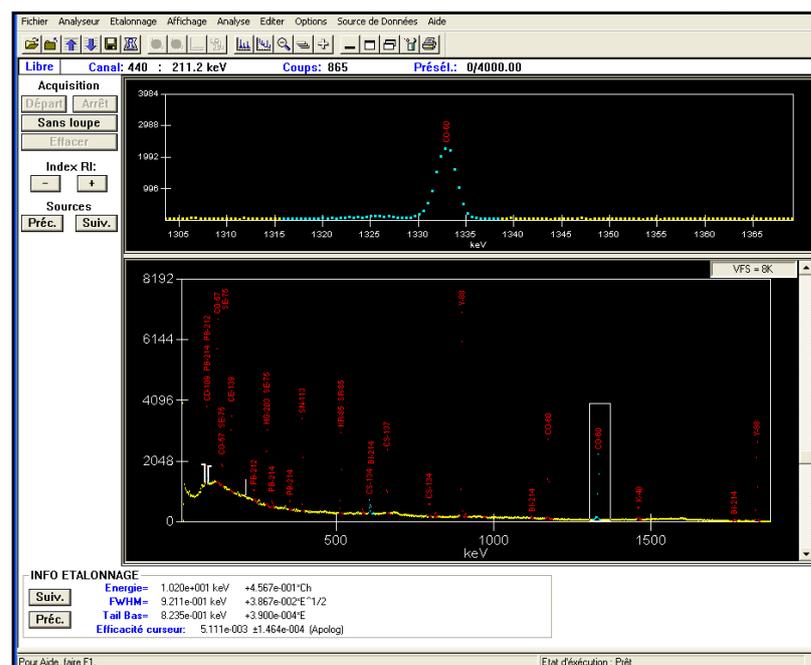


Figure IV. 14 : Exemple d'une fenêtre qui montre l'affichage d'un spectre.

IV-6.5. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique permet de mesurer la différence de la chaleur émise ou absorbée par le matériau à étudier et une référence considérée inerte (l'Argon). Parmi les applications classiques de la DSC, on peut citer : (i) La détermination de la température de transition vitreuse ; (ii) les mesures de cristallinité; (iii) l'étude des transformations de phases; (iv) mesure de capacités calorifiques [73].

Le CRNB dispose d'un appareil DSC Setsys-Evolution 1500 avec SETSOFT2000 illustré par la figure IV.15. Nous avons fait appel à cette technique pour renforcer dans cette étude l'identification des phases existantes au cours des traitements thermiques réalisés.



Figure IV. 15 : Equipement DSC Setsys-Evolution 1500.

IV-6.6. Spectroscopie Ultra-Violet-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde[74].

L'analyse par cette technique qui est très pratique, dans le domaine de traitement des eaux a été réalisée au sein du Centre CRNB au laboratoire de chimie. Cette analyse est largement utilisée pour la caractérisation des colorants (voir **Figure IV.16**).



Figure IV. 16 : Spectrophotomètre UV-Visible HACH DR 5000

IV-7. Préparation de l'eau colorée par Carmin d'indigo

IV-7.1. Nature du colorant Carmin d'indigo

Le carmin d'indigo est un colorant bleu naturel extrait de l'indigotier. Il fait partie de la famille des indigoïdes. Il est utilisé comme colorant alimentaire, sous la référence E132, [75]. Aussi c'est un indicateur de pH dont la couleur change pour des pH élevés.



Ce colorant est contenu dans les effluents des industries textiles, l'indigo carmin devient une source majeure de pollution pour les rivières[77].

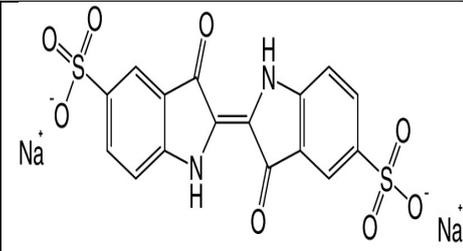
<p>Synonyme : Bleu acide 74 // E132 // Indigotine</p> <p>Formule : $C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2$</p> <p>Poids moléculaire : 466.36 g/mol</p> <p>Aspect : solide violet.</p> <p>Odeur : inodore.</p> <p>pH ~5,3 (10 g/l)</p> <p>Solubilité: 10 g/l dans l'eau à 25°C</p> <p>λ_{max} = 610 nm [78]</p>	 <p>Formule détaillée</p>
---	---

Figure IV. 17 : Formule détaillée

IV-.7.2.Préparation de la solution a filtrée

On a préparé cinq (05) litres de solution de carmin indigo de concentration 10^{-5} mol/l, on a fait mélange de 0.0233 g du colorant avec 5 litres d'eau dés ionisée.

IV-8. Montage expérimental

Après conception, réalisation et caractérisation des membranes céramiques, nous allons passer à leurs essais sur le montage expérimental approprié.

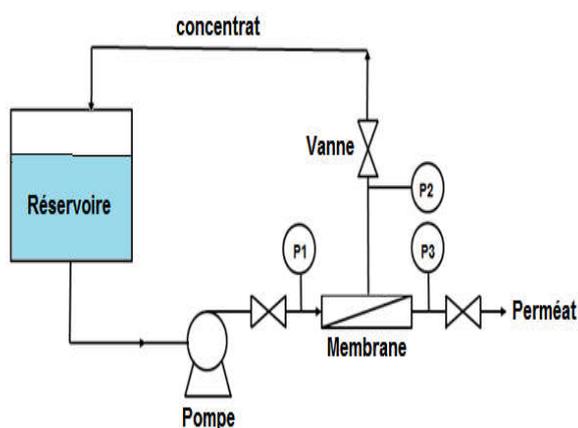


Figure IV. 18 : Schéma synoptique du montage expérimental



Figure IV. 19 : Photo du montage de laboratoire.

La **figure IV.19**, montre les différents organes constitutifs du banc d'essai afin de qualifier les membranes céramiques conçues :

1. Pompe Max 0,8 Bar ;
2. Un réservoir de capacité 20 litres ;
3. Des vannes d'arrêt ;
4. La membrane.
5. Baromètre
6. récipient de récupération d'eau traitée

IV-8.1. Interprétation des résultats

Ce chapitre récapitule tous les résultats trouvés dans cette étude, on commence par les résultats de la caractérisation des membranes en céramiques, suivi par la rétention de ces membranes dans différentes conditions opératoires.

IV-8.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes ont été obtenus à partir des échantillons désorientés (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon). Le diffractogramme DRX de l'argile brute et celle traitée thermiquement à 1100 et à 1250 °C sont illustrés par les Figure IV.19 et figure IV. 20 et figure IV.21.

L'analyse spectrale indique qu'elle est composée de Quartz(SiO_2), Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, Kaolinite $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$, Illite $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2]$ et vermiculite $[(\text{Mg},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2,4\text{H}_2\text{O}]$. Il révèle principalement la présence de deux pics intenses, l'un correspond à la **Calcite** et l'autre à un mélange de Quartz, Illite, Kaolinite et Vermiculite, ce qui implique que notre argile est hétérogène.

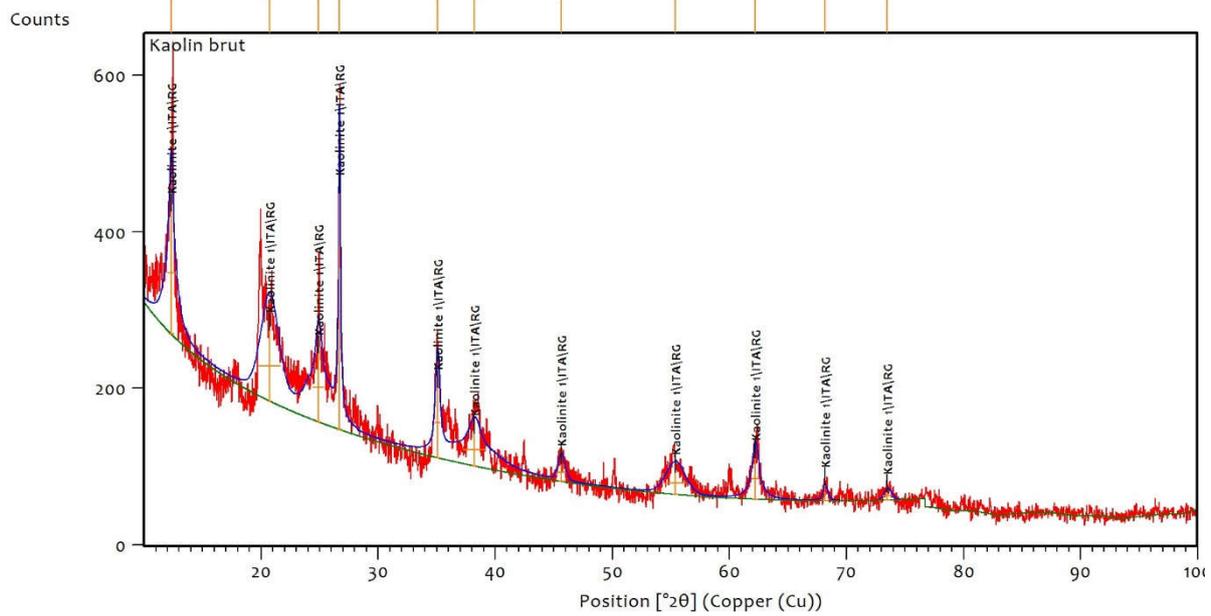


Figure IV. 20 : Diffractogramme de la kaolinite état brut.

La fraction argileuse de notre matériau est constituée de Quartz et de Calcite comme impureté majeure dans notre échantillon, cela confirme les résultats de la Fluorescence X qui montre des proportions élevées de SiO₂ (Quartz) et de Calcite.

La figure IV.21 et Figure IV.22 illustrent les diffractogrammes de la kaolinite traitée thermiquement à 1100°C et à 1250 °C respectivement.

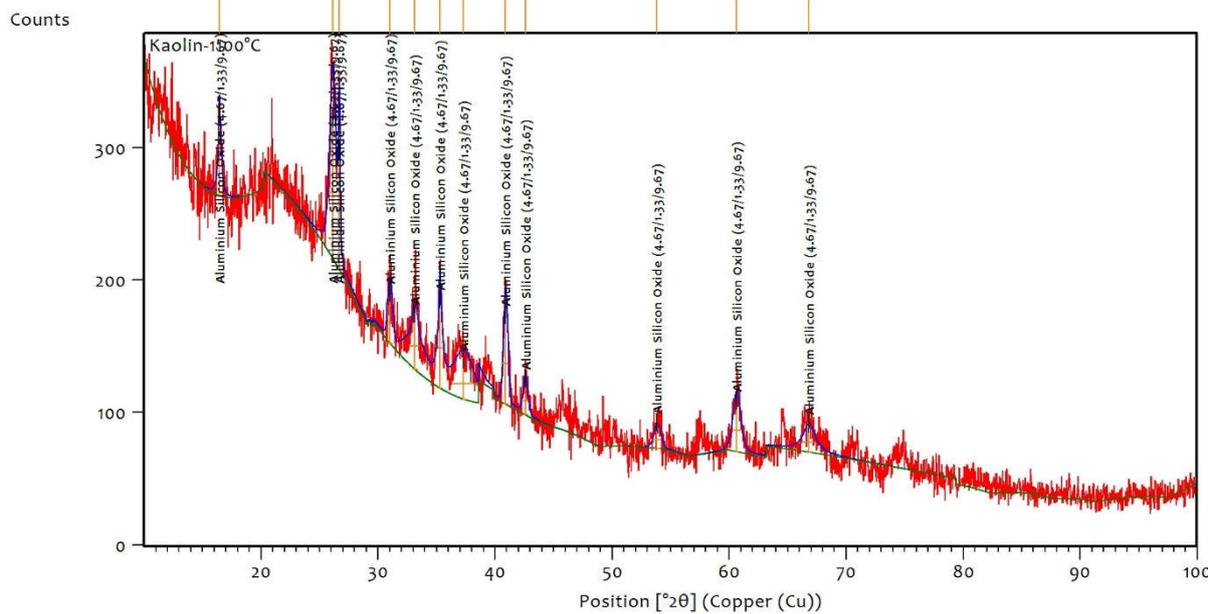


Figure IV. 21 : Diffractogramme de la kaolinite cuite à 1100°C.

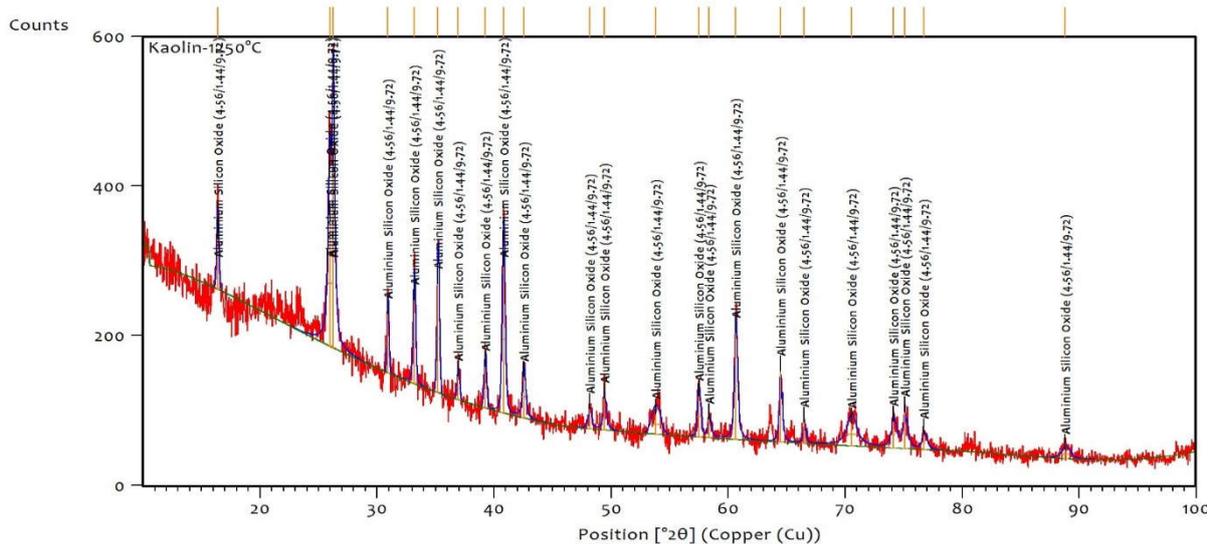


Figure IV. 22 : Diffractogramme de la kaolinite cuite à 1250°C.

IV-8.3. Infrarouge (IR)

La spectroscopie Infra Rouge a été utilisée pour compléter l'analyse de l'échantillon d'argile. Les spectres obtenus sont illustrés par la Figure IV.22. On constate:

Deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} :

- La bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, en plus des vibrations de liaison de l'eau adsorbée situées à 1646,2.
- La bande qui s'étale entre 3200-3800 cm^{-1} , située à 3614,0 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements –OH interne.
- La bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1008,9 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [79].

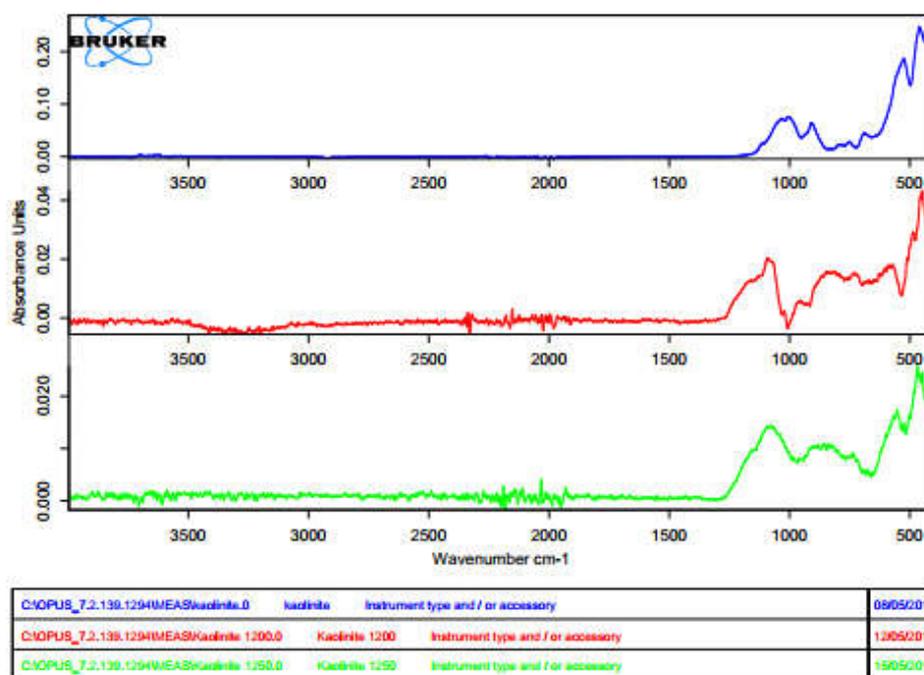


Figure IV. 23 : Les spectres IR séparés de chaque échantillon.

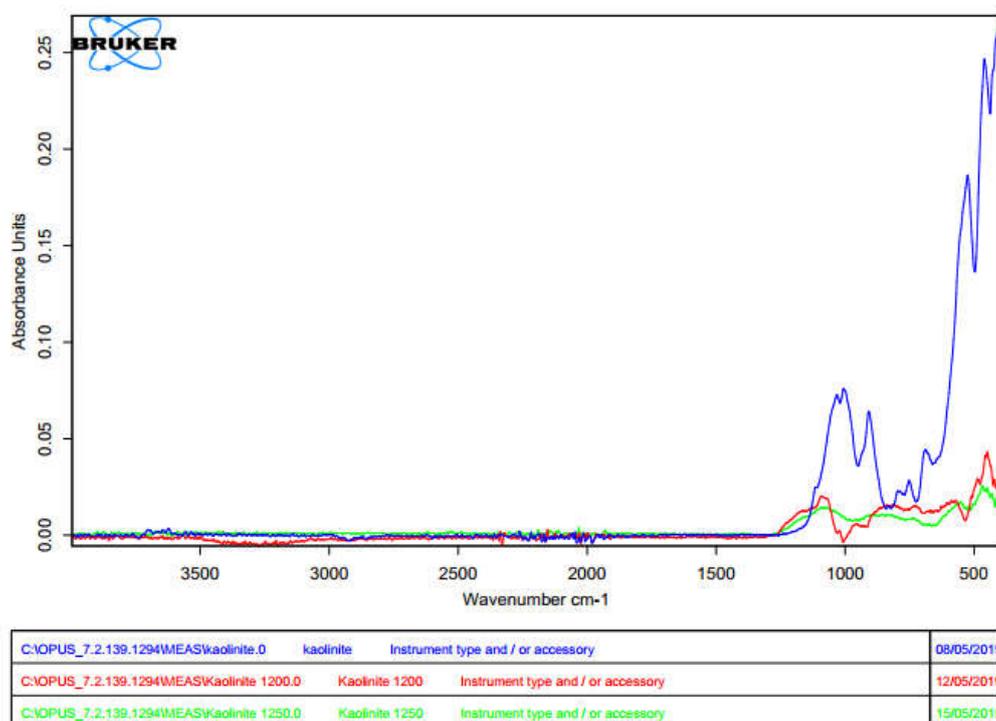


Figure IV. 24 : Les spectres IR fusionnés des trois échantillons.

Les bandes entre 795 et 748 cm^{-1} , provenant de la liaison Si-O-Al, font également place à une bande autour de $778,4\text{ cm}^{-1}$ [79]. Les bandes d'absorption situées à $1008,9\text{ cm}^{-1}$ sont en accord avec la DRX indiquant la présence de la Kaolinite dans l'argile. Les bandes observées à 798 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Al et aux hydroxyles perpendiculairement à la surface (-OH translationnel) [80]. La bande à 663 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de déformation des hydroxyles dans les minéraux argileux tri-octaédriques en général.

Néanmoins, les bandes d'absorption à 797 et 779 cm^{-1} peuvent correspondre au Quartz [81]. La bande 872,6 cm^{-1} correspond à la présence de carbonate de calcium CaCO_3 [82].

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés à partir de DRX. Ils confirment la présence du Quartz, de la Kaolinite et de l'illite dans l'argile étudiée. Le tableau IV.3, regroupe les bandes de vibrations et de déformations issues de la figure IV.22.

Tableau IV. 3 : Principales bandes Infra-Rouge caractéristiques de l'argile étudiée.

Les bandes cm^{-1}	Attributions
3500	3200-3800 O-H l'eau
1100	900-1200 Si-O
1071	Liaisons caractéristiques de K₂O
900-1000	Liaisons C-O du carbonate de calcium
800	Liaisons Si-O-Al
780	Quartz
630	Liaisons Si-OH ou bien Si-O (déformation) et /ou Al-O (élongation)
558	Liaisons caractéristique du Fe₂O₃

IV-8.4. La spectrométrie de fluorescence des rayons X

L'analyse par XRF a montré l'efficacité du traitement thermique, De cette analyse, il ressort que la fraction argileuse contient d'importantes quantités de silice (61,15% -55,63) et d'alumine (33,6%-25,7). L'oxyde de fer a un titre égal à (2,8%), tandis que les autres oxydes sont présents avec des teneurs peu élevées. La perte au feu est de (12,39 %), valeur pas très éloignée de celle de la kaolinite (13,9%).

Il a été constaté que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui caractérise le quartz libre est au environ de **2,0**, ce qui indique une forte teneur en kaolinite, ainsi les éléments majoritaires le silicium et l'aluminium et peu de fer comme il est présenté dans le tableau.

Tableau IV. 4 : Composition chimique élémentaire de la kaolinite brute; à 1100 et à 1250 °C.

	Brute	1100 °C	1250°C
	%		
SiO₂	61,155	56,155	55,276
MnO	0,000	0,000	0,000
CuO	0,024	0,024	0,027
ZnO	0,008	0,008	0,000
MgO	0,000	0,000	0,000
Al₂O₃	33,672	25,672	26,867
P₂O₅	0,771	0,271	0,274
Fe₂O₃	2,779	2,279	2,777
K₂O	3,091	2,591	2,279
P.A.F*	12,390		

IV-8.5. Analyses par Activation Neutronique (AAN)

L'analyse par AAN du kaolin brute, KT2 d'El-Milia, se fait exclusivement au niveau du Centre de Recherche Nucléaire de Birine, les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV. 5 : Tableau représente les valeurs trouvées après l'analyse de l'échantillon irradié [83]

ELEMENT CHIMIQUE	Concentration mg/Kg	ELEMENT CHIMIQUE	Concentration mg/Kg	ELEMENT CHIMIQUE	Concentration mg/Kg
K%	2,53	Ga	33,5	Yb	4,861
Fe%	1,43	Pr	26,73	Co	4,795
Na %	0,116	Sm	26,43	Eu	3,357
Ba	354,3	Th	25,76	Tb	2,413
Ce	153,4	As	16,76	W	2,004
Rb	131	Cs	15,45	Br	1,76
Sr	126,4	U	13,87	Tm	1,301
Nd	117,3	Cr	9,934	Ta	0,959
La	92,59	Sc	9,404	Hf	0,71
Zn	80,44	Sb	5,785		

Nous remarquons que les composés principaux silicium et aluminium ne figurent pas dans les résultats présentés dans le tableau.IV.5, cela est dû au temps de mesure de l'échantillon est plus grand que le temps de demi-vie de ces éléments (très court 3.60sec pour

l'aluminium Al-30 et 4.16 sec pour la silice Se-27) ce qui implique la non détection. On remarque aussi que les éléments actinides et lanthanides sont présentés.

IV-8.6. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La disponibilité de l'équipement calorimètre différentiel à balayage (DSC) au niveau du Centre CRNB nous a permis de faire une analyse le kaolin par cette technique.

Comme nous l'avons indiqué au chapitre II parmi les applications de la DSC l'étude des transformations des phases. Les mesures sont faites sous un balayage d'argon à la pression de 120 mm de Hg à la vitesse de chauffe de 10 °C/min. La gamme de température étudiée peut aller jusqu'à 1100°C. La figure IV.25 représente une courbe de la DSC où nous avons tracé la variation d'enthalpie en fonction de la température.

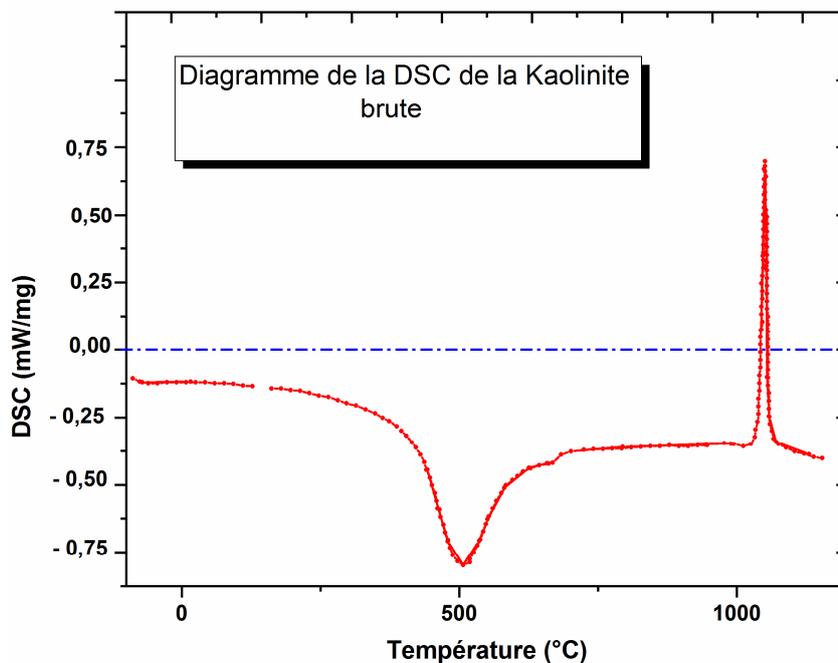


Figure IV. 25 : Spectre de DSC pour le kaolin brut.

La figure ci-dessus montre deux pics endothermiques et un pic exothermiques. Les pics endothermiques sont situés à 535°C et à 672 °C ces deux pics correspondent à la dés-hydroxylation de son composant principal qui est la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Le pic exothermique qui apparaît à la température 998 °C (100 °C environ) provient de la formation de mullite.

IV-9. Les essais de filtration

Après avoir caractérisé les membranes élaborées, nous procédons aux essais de filtration afin de qualifier les membranes réalisées.

Nous avons établi le spectre d'absorption représenté sur la figure IV.25, pour déterminer la longueur d'onde maximale correspondante au colorant choisis pour cette étude. Après un balayage entre 300 et 1000 nm, nous avons déduit la longueur λ_{\max} qui est de 610 nm.

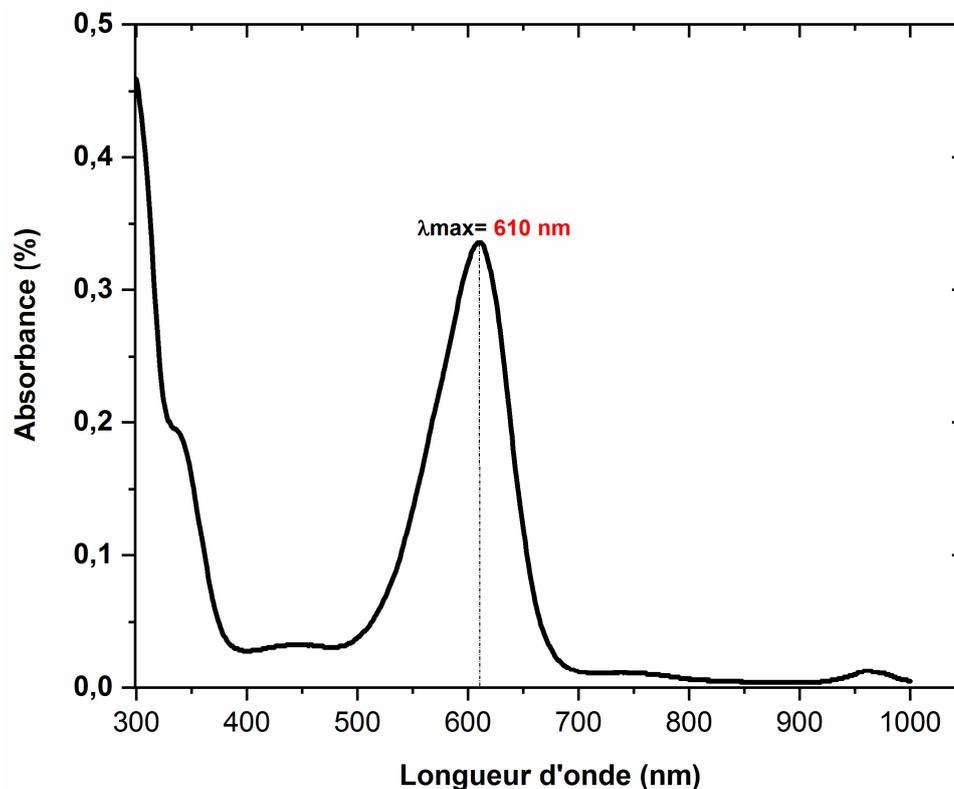


Figure IV. 26 : La longueur d'onde maximale du colorant carmin d'indigo.

Après une recherche bibliographique sur le colorant nommé carmin indigo nous avons trouvé la longueur λ_{\max} qui vaut entre 610 - 611 nm [77], notre longueur λ_{\max} appartient à cet intervalle. En analysant le Brut (colorant) nous a donné une absorbance de **0,346 %**.

IV-9.1. Filtration par membrane traitée à 1100 °C sans Sol-Gel

Les résultats présentés au cours de cette expérience où nous avons choisi la membrane cuite à 1100°C traitée avec le sol-gel, montrent une efficacité importante comparée à celle utilisée sans sol-gel, comme le montre la figure IV.27.

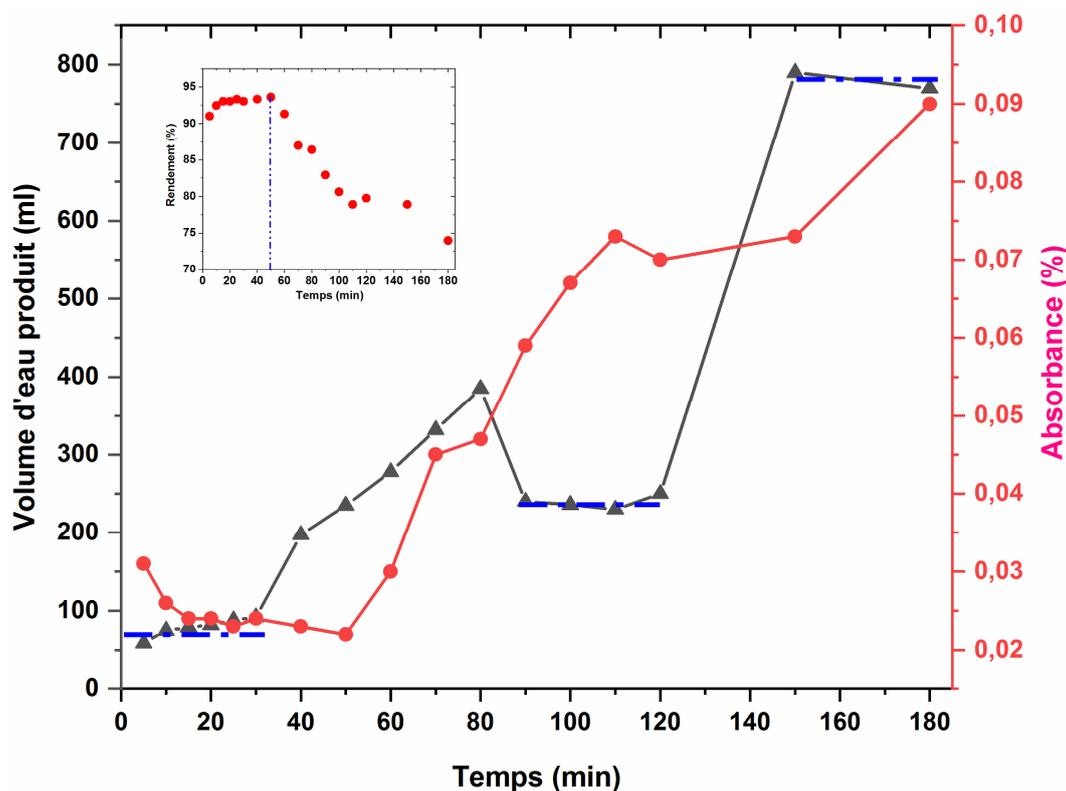


Figure IV. 27 : Evolution de l'opération de filtration par la membrane traitée à 1100 °C sans Sol-Gel et en légende la courbe du rendement.

La figure IV.27 illustre le fruit de travail de cette étude, On constate une quantité importante d'eau traitée par la membrane en céramique (traitée à 1100 °C), seulement en voyant l'absorbance qui a augmenté d'une manière remarquable après 01 heure de filtration ce qui est visible sur la courbe du rendement à peu près 50 minute de filtration. On constate aussi comme s'il y a des paliers (indiqués en bleu) cela est probablement est dû à la morphologie des pores de la membrane.

IV-9.2. Filtration avec la membrane traitée à 1100 °C Avec couche inorganique :

La filtration par cette membrane a donnée des résultats intéressants en comparant à ceux trouvés avec la membrane non améliorées voir Figure IV.28.

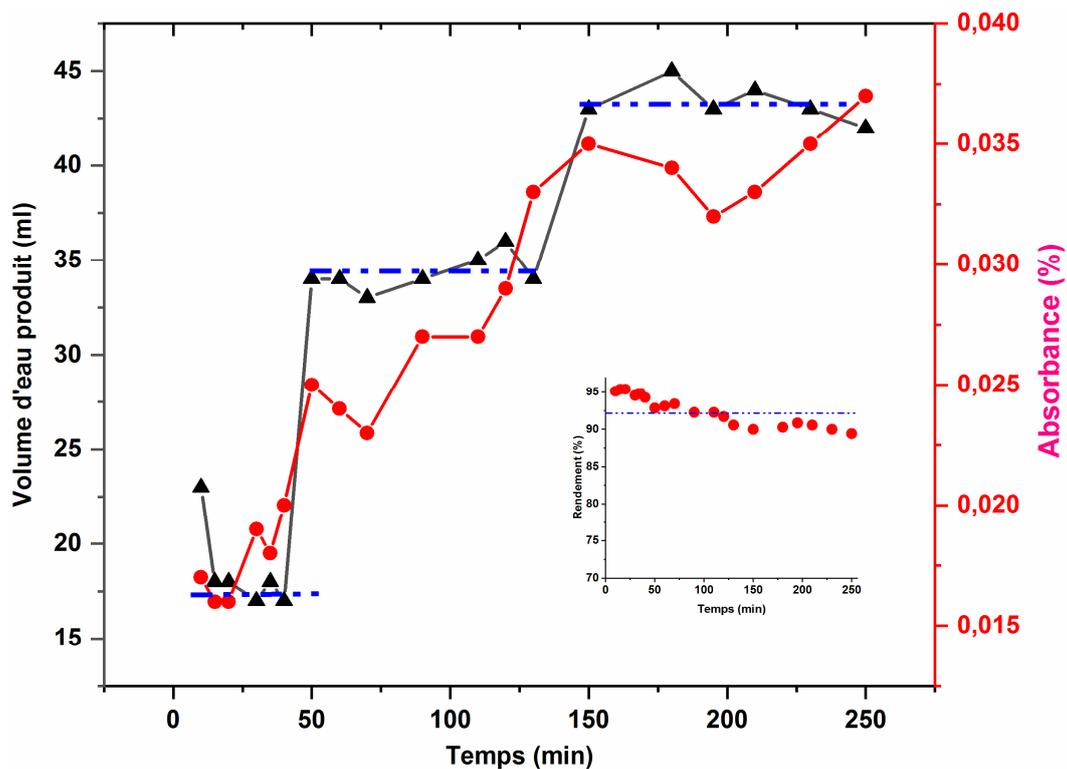


Figure IV.28 : Evolution de l'opération de filtration par la membrane traitée à 1100 °C Avec Sol-Gel et en légende la courbe du rendement

La figure IV.28 nous montre l'évolution de l'opération de filtration par la membrane en céramique traitée à 1100 °C améliorée par le de pot de la couche inorganique. On déduit le même phénomène qui est l'apparition de paliers inférieur à 01 heure, à 02 heures et demi et à 03 heures. On constate aussi le volume d'eau produit est dans ce cas-là vaut presque 20 fois moins par rapport à celui sans Sol-Gel, cela peut être expliqué par la dimension des pores après traitement avec le sol-gel qui a rétréci davantage. On constate aussi qu'après un temps plus de 03 heures de filtration l'absorbance n'a pas excédé 0,032 % par rapport au premier cas (sans Sol-Gel) à la même durée de filtration où l'absorbance est à 0,090 %.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail, faisant l'objet de ce mémoire, est une contribution à la valorisation de l'argile très abondante en Algérie, notamment dans l'Est de l'Algérie, l'argile Tamazert KT2, pour l'élimination des colorants susceptibles d'être présents dans les eaux résiduaires de l'industrie algérienne particulièrement l'industrie de textile et du cuir. Dans notre cas expérimental nous avons utilisé comme polluant le colorant Carmin indigo.

L'objectif de cette étude est d'élaborer et de caractériser des membranes minérales à base d'argile KT2, les travaux présentés dans ce mémoire décrivent l'ensemble des processus qui interviennent dans la transformation d'argile brute en membrane pour la procédé baro-membranaires.

Nous nous sommes intéressés en première partie à préparer une membrane à base d'argile KT2, et nous avons choisi de préparer les membranes en plusieurs étapes: moulage, séchage, cuisson et en fin l'ajout d'une couche fine du gel pour quelques membranes. Ensuite, nous les avons cueillis à différentes températures à 1100°C et à 1250°C puis on a ajouté à la moitié de ces membranes une couche très fine du gel préparé par nous même au niveau de laboratoire.

La deuxième partie de notre travail et avant d'étudier la possibilité d'éliminer le colorant carmin d'indigo présent en solution de l'eau désionisée par le procédé baro-membranaire, nous avons déterminé les performances et les caractérisations des membranes fabriquées par l'utilisations des techniques de caractérisation minéralogique, nous avons caractérisés les membranes par les techniques suivantes, la DRX, IR, XRF, AAN et la DSC.

D'après Le diffractogramme des RX obtenus de l'échantillon du kaolin brut a montré une présence du Kaolinite, Quartz, Calcite, illite et vermiculite. Il révèle principalement la présence de deux pics intenses, l'un correspond à la Calcite et l'autre à un mélange de Quartz, Illite, Kaolinite et Vermiculite, ce qui implique que notre argile est hétérogène avec majorité de la kaolinite.

Le diffractogramme des RX des échantillons frittés à 1100°C et à 1250°C durant cinq heure, l'apparition d'un premier pic à faible intensité qui correspond aux grains de mullite suivant, la faible intensité indique le faible développement des grains dans cette direction, nous constatons également la présence d'un pic plus intense du quartz chevauchant à la base avec deux pics de mullite.

CONCLUSION GENERALE

Les résultats de l'infrarouge montrent que la fraction argileuse de notre matériau cuit à 1100°C et 1250° est constituée de Quartz et de Calcite comme impureté majeure dans notre échantillon, il montre aussi des proportions élevées de SiO₂ (Quartz) et de Calcite et indiquant la présence de la Kaolinite dans l'argile, et la présence des liaisons Si-O-Al et les hydroxyles perpendiculairement à la surface (-OH transactionnel), cela confirme les résultats de la Fluorescence X.

L'analyse par XRF a montré l'efficacité du traitement thermique, il ressort que la fraction argileuse contient d'importantes quantités de silice (61,15% -55,63) et d'alumine (33,6%-25,7).

Ce travail a permis de donner les éléments nécessaires à une éventuelle utilisation de l'argile dans le domaine du traitement des eaux usées industrielles. Cette utilisation (baro-membranaires) devra se baser sur les principaux résultats suivants :

- Les membrane préparées à partir du kaolin par moulage est un matériau filtrant capable d'éliminer les colorants à partir de solutions aqueuses;
- Il a été constaté que la pression nécessaire selon le diamètre des ports et ce dernier varié selon la température de cuisson et aussi l'amélioration par le depot de la couche inorganique ;
- Comme la pression, la surface de filtration et aussi assez important pour augmenté le rendement de l'eau filtré.

En perspective, il serait intéressant d'étudier les points suivants :

- Les capacités de filtration de l'eau colorée par le colorant Carmin d'indigo avec des membranes à base de kaolin qui renforcées par une couche du gel sont d'un très bon niveau. Ce procédé nécessite des études complémentaires afin d'être mis point.
- L'application baro-filtration adopté pour le traitement des effluents liquides pourrait être une suite importante à donner aux travaux de la présente mémoire.
- Des essais de la fabrication du membranes minérales à base de kaolin permettraient d'obtenir des filtres encore plus performants.

A la fin, Ces résultats démontrent le grand potentiel de l'argile préparés à partir du kaolin KT2, en tant que micro-filtre peu coûteux et matière première locale disponible pour le traitement économique des effluents industriels. L'ensemble de ces résultats montre que la fabrication des membranes permet d'obtenir des filtres membranaires ayant des bonne rendements massiques, on peut améliorée les rendements de filtration par la modification de la matière de membrane, par l'ajout de couche inorganique synthétisée par la méthode sol gel pour augmenté le rendement de filtration.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Kadous, A., 2011. Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions solideliquide & membrane liquide supportée. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [2] Welham A., 2000. The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116 140-143.
- [3] A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Souleimani., 2004. Role of emulsification in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique. Desalination 62, 237-247.
- [4] KONE, M., 2018. Cinétique d'élimination du bleu de méthylène (BM) par échange ionique. Mémoire master. Université Badji Mokhtar Annaba.
- [5] Rana, T., Gupta, S., Kumar, D., Sharma, S., Rana, M., Rathore, V.S., Pereira, Ben M.J., 2004. Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, Environ, Toxicol, Pharmacol, 18 (1), 1-7.
- [6] Ali, M., Sreekrishnan, T.R., 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, Adv, Environ, Res, 5 (2), 175-196.
- [7] REFFAS, A., 2010. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse Doctorat. Université Mentouri Constantine.
- [8] Alfa, A., 2008. Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire. revue de littérature. Saint-Norbert d'Arthabaska, ACER.
- [9] DESJARDINS, R., 1999. Le traitement des eaux. 2e édition. ingénieur. professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [10] GOLDSTEIN, B. D., 2002. Encyclopedia of Public Health. Ed. Lester Breslow. New York, Macmillan Reference USA.
- [11] GAAMOUNE, S., 2010. Le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux. Mémoire magister, UNIVERSITE FARHAT ABBAS –SETIF.
- [12] TREVORS, J., ET SAIER, JR M. H., 2007. Regulation of Pollution. Water Air Soil Pollution.
- [13] GUERGOUR, S., 2014. Élimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par électro-fenton, thèse magister, université Farhat Abbas-Setif-1.

- [14] MEYBECK, MICHEL H., 2001. Encyclopedia of Global Change : Water Quality . Ed. Andrew S. Goudie. Oxford University Press : www.oxfordreference.com.edlis.ied.edu.hk/views/ENTRY.html?subview=Main&entry=t178.e0459.
- [15] KARA, L., 1994. diagnostic de l'état de l'environnement, Mémoire Mester en écologie et L'environnement, Institut de biologie, université de Bejaia,.
- [16] BOYD, C.E., 1970. Chemecal analyse of some vascular aquaic plants. P.50.
- [17] KOLLER, E., 2004. Trainement des pollutions industrielles, Dunod, Paris . P23 .
- [18] SADAoui, M., ZEDAK, E., 2016. Application des procedes membranaires dans le traitement des eaux (station d'installation nucleaire de Birine, memoire de licence, Centre universitaire el-wancharissi, Tissemsilt.
- [19] HERNOT, F., 2016. L'argile, son utilisation a l'officine. Thèse de doctorat. Université Angers.
- [20] MILLOT, G., 1963. Géologie des argiles, édition Masson. Chapitre 10 et 14. Paris.
- [21] CHAVANNE, P., 2011. 200 remèdes à l'argile .page 11, ISBN :978-2-7540-3136-3
- [22] CAILLER, S., HENIN, S., 1963. Minéralogie des argiles, 1er édition Masson. Paris.
- [23] JOUENNE, C., 1975. traite de céramiques et matériaux minéraux. 7 éditions Dunod. Paris.
- [24] ADRIANNE, P., 2003. L'argile, médecine ancestrale de la tradition aux preuves scientifiques. Éditions Amirys SPRL. page 50, ISBN : 2-930353-15-5
- [25] MEROUFEL-ZENASNI, B., 2018. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, université de lorraine.
- [26] MIRAoui, A., 2016. Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (th (iv), nd (iii) et sm(iii)) par des extractants magnétiques, thèse doctorat.
- [27] BENGATTANE, A., BEN ALI, A., 2015. Traitement des eaux usées de la ville d'El-oued à l'aide des matériaux à base d'argile, Memeoire Master
- [28] KONESHLOO, M., 2007. Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [29] CASES, J.M., CUNIN, P., GRILLET, Y., POINSOIGNON, C., YVON, J., 1986. Methodes of analysing morphology of kaolinities : relations between crystallographic and morphological properties , Clay Minerals, Vol.21, pp. 55-68.

- [30] GALAN, E., APARICIO, P., GONZALEZ, I., LA IGLESIA, A. 1994. Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD. Vol. 3, N° 2, p. 59-75.
- [31] HOLM, J.L., 2001, Kaolinites-mullite transformation in different Al₂O₃-SiO₂ systems :Thermo-analytical studies. Phys. Chem. Chem. Phys. N° 3, pp.1362-1365.
- [32] ALIPRANDI, G., 1979. Matériaux réfractaires et céramiques techniques I. Eléments de céramique et de la technologie. SEPTIMA, Paris, 612p.
- [33] MURRAY, H.,H., 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. Clay Minerals, N° 34, pp. 39-49.
- [34] BUNDY, W,M., 1993. The diverse industrial applications of kaolin. dans : H.H. Murray, Bundy W., Harvely C., «Kaolin genesis and utilisation», Clay Minerals Society, pp. 43-74.
- [35] ALI, S., 2015. Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux. Thèse doctorat. Université de Haute Alsace.
- [36] SZYMCZYK, A., FIEVET, P., 2007. Les procédés de filtration membranaire appliqués au traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation chimique. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté.
- [37]GUTMAN, G., KNIBBS, R, H., 1988. Processes, Commission of European Communities, Brussels. p 16-30.
- [38] VELIKOVA, S., MAVROV, V., et MARINOV, M., 1993. Desalination, p 293-306.
- [39] KHEMAKHEM, S., 2005. Préparation de membranes à base d'argile tunisienne.Thèse de Doctorat. Université De Sfax.
- [40] PARMENTIER, M., FANNI, J., LINDER, M., 2003. Technologies membranaires en lipotechnie. In Lipides et corps gras alimentaires. Ed. J. Graille, Editions Tec & Doc, Paris, pp 107-146.
- [41] BARBAR, R., 2006. Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthylcellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation. Thèse doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.

- [42] KHETTAL, N., 2017. Contribution à la synthèse d'une membrane à base d'argile pour le traitement des effluents liquides. Mémoire Master. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen,
- [43] BERLAND, J, M., 2002. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document technique fndae.
- [44] PONTIE, M., LARCHET, C., 2008. Les Cahiers du CFM n°4,. Membranes et Electrochimie. Editeur AMD Coordinateurs .
- [45] SORIA, R., 1995. Catal Today, 25. 285-290.
- [46] KEIZER, K., Verweij, H., 1996. Chemtech Jan. 37-41.
- [47] HSIEH, H,P., 1990. Membranes Materials and Processes, 84, 1-18.
- [48] BAKER, R,W., 2004. Membrane technology and applications. 2ème édition, Ed. John Wiley and sons, Chichester.
- [49] LESCOCHE, P., BERGEL, J.Y., AKIN, F.T., 2004. Proceedings of the Eighth International Conferences on Inorganic Membranes In (ICIM 8th- 2004). USA. Cincinnati, OH.
- [50] SEKULIC, J., TEN ELSHOF, J.E., 2004. D.H.A.A. Blank, Advanced materials, 16. 1546-1550.
- [51] HAO, Y., LI, J., YANG, X., WANG, X., LU, L., Mater Sci Eng A, 367, 2004, 243-247.
- [52] RAMSAY, J., GIROIR-FENDLER, A., JULBE, A., DALMON, J.A., vol. Brevet N° 9405562; 1994.
- [53] MIACHON, S., Landrивon, E., Aouine, M., Sun, Y., Kumakiri, I., Li, Y., Prokopov, O.P., Guilhaume, N., Giroir-Fendler, A., Mozzanega, H., Dalmon, J.A., 2006,. J Membr Sci, 281, 228- 238.
- [54] ALSHEBANI, A., Pera-Titus, M., Schiestel, T., Landrивon, E., Miachon, S., Dalmon,J.A., 2008. Microp Mesop Mater, 197, 197-205.
- [55] MIACHON, S., CIAVARELLA, P., Dy, L.V., Kumakiri, I., Fiaty, K., Schuurman, Y., Dalmon, J.A., 2007. J Membr Sci. 298, 71–79
- [56] ALSHEBANI, A., 2008. Développement de membranes céramiques pour la séparation des gaz. Fibres creuses et composites mésoporeux de nouvelle génération, Université Claude Bernard - LYON, p 33.
- [57] SORIA, R. 1995. Catal Today, 25, 285-290.
- [58] KEIZER, K., VERWEIJ, H., 1996. Chemtech Jan, 37-41.

- [59] WARITHA, Jantaporn,. 2016. Technologies membranaires innovantes pour la réutilisation des eaux. thèse doctorat université de Toulouse.
- [60] BACCHIN, P., AIMAR, P., FIELD, R.W,. 2006. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, Journal of Membrane Science, vol.281, No.1-2, pp.42-69.
- [61] AKLI, Z,. ABDI, Z,. 2018. Valorization d'une argile locale et son application dans le traitement des effluents. Memoire Master. Centre Universitaire de Tissemsilt.
- [62] Pinjari, D,. Parsad, K,. Gogate, p,. Mahashe, S,. Pandit, A,. 2005. Synthese of titanium dioxide by ultrasound assisted sol-gel technique: effect of calcination and soniction.
- [63] Sanchez, C,. Arribart, H,. Guille, M,. 2005. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systemes.
- [64] GALCERAN, M,. Pujol, C,. AGRUILO, M,. DIAZ, F,. 2007. Sol-gel modified pechini method for obtaining nanocrystalline KRE.
- [65] Article élaboration et caractérisation des sources solides de diffusion sur silicium par la méthode sol-gel pour la réalisation de l'émetteur d'une cellule solaire. 2014.
- [66] Qlihaa. A., Dhimni*. S., Melrhaka, F., Hajjaji, N., Srhiri , A,. 2016. Physico-chemical characterization of a Moroccan clay, J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) 1741-1750].
- [67] BELAMRI, Z,. 2008. Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin dd et KT2.Memoire Magister. Université Mentouri Constantine.
- [68] Manuel de l'appareil DRX, Philips type PW1710
- [69] <https://filab.fr/laboratoire-analyse-irtf-ftir>
- [70] THIRION-MERLE, V 2014. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, Collection Sciences Archéologiques.
- [71] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_des_rayons_X#/media/Fichier:Analyse_wdx.svg.
- [72] ARAREM, A,. AKHAL, T,. 2006. Etude comparative entre méthodes physiques d'analyse rapport scientifique CRNB Premier semestre.
- [73] ZOUBIR, Ibtissam,. 2017. Elaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère-ZnO. Mémoire Master. Université de Tlemcen.
- [74] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_ultraviolet-visible
- [75] FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ , Carmin d'indigo,. <https://www.sordalab.com/RESSOURCES/documents/FR/121246.pdf>

- [76] LECOMTE, M., fiche technique Carmin d'indigo. Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B.).
- [77] RANDRIANANTOANDRO, T, L., RAJERISON, W, A., RAKOTOBE, R, V., 2014. Étude du devenir de l'indigo carmin dans la rivière Ikopa, Antananarivo - Madagascar. P. 101. *Afrique SCIENCE 10(2) (2014) 98 - 117*. <http://www.afriquescience.info>.
- [78] ALAHIANE , S., QOURZA, S., EL OUARDI, M., BELMOUDEN, M., ASSABBANE, A., AIT-ICHOU, Y., 2012. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂) . Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, Maroc.
- [79] Aarfane, A., Salhi, A., El Krati ,M., Tahiri, S., Monkade, M., Lhadi, E.K., Bensitel, M., 2014. *J. Mater. Environ. Sci.* 5(6) 1928.
- [80] Konan K. L., Soro J., Andji J.Y.Y., Oyetola S., Kra G., 2010. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*
- [81] Bouna L., *Univ. Cadi Ayyad FST – Marr.* Vol 1. (2012) 122.
- [82] Lahsini A., J. Bentama, A. Addaou, M. Rafiq, *J. Chim. Phys.* 95 (1998) 1001.
- [83] ARAREM, A., 2009. Adsorption du césium et du strontium sur supports argileux modifiés à base d'une bentonite Algérienne. Thèse de Doctorat. Université Saad Dahlab de Blida.