

République Algérienne Démocratique Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة ابن خلدون - تيارت  
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière  
كلية علوم المادة  
Département de Chimie  
قسم الكيمياء

## Mémoire

**Présenté par :**

M<sup>lle</sup>. KHIATI MERIEM  
M<sup>lle</sup>. MIMOUN KARIMA

*Pour obtenir le diplôme de*

**Master**

Filière : Chimie  
Spécialité: Chimie des Matériaux

**Sujet :**

***Elaboration et caractérisation des supports  
membranaires à base d'argile***

Soutenu le :24/06/2018

Devant le jury:

Mr. M. BADAOU	Président (M.C.B)	UNIV -Tiaret
Mme .S.DAHANNE	Examineur (M.C.B)	UNIV -Tiaret
Mr. A. CHOUGUI	Promoteur(M.C.B)	UNIV -Tiaret

Année Universitaire : 2017/2018

# Remerciement

*Nos premiers remerciements vont pour le bon dieu, le tout puissant, qui nous a donné la force et la sagesse d'arriver à ce stade dans nos études.*

*Nous vifs remerciements vont aussi à notre encadreur Mr. Chougui abdelkader qui a fait tout son possible pour nous aider. pour avoir su nous guider dans ce travail, pour avoir encore et toujours posé les bonnes questions, pour ses conseils, son intérêt et sa grande disponibilité.*

*Merci Mr. Chougui abdelkader!*

*Nos remerciements vont à l'endroit du chef de département de chimie pour son total dévouement aux poursuites des programmes des cours.*

*Nous remercions également les techniciens de laboratoires et le membres des jurys pour l'effort qu'ils bferont dans le but d'examiner ce modeste travail.*

*A tous les professeurs de l'Université Ibn Khaldoun pour leur profonde attention portée à notre égard durant les cinq années de formation.*

*Nous remercions également les techniciens de laboratoires et les membres des jurys pour l'effort qu'ils feront dans le but d'examiner ce modeste travail.*

*Nous remercions aussi tous nos amis pour leur aide, leur patience, leur compréhension et leur encouragement.*



# Dédicace

*Allah le bénéfique soit loué et qu'il nous guide sur la bonne voie*

*Mon cher père Hadje Mokhtar qui n'a pas cessé de m'encourager et de se sacrifier pour que je puisse franchir tout obstacle durant toutes mes années d'études, que dieu me le garde en très bonne santé.*

*Ames plus belles étoiles qui puissent exister dans l'univers ; mes chères mères Fatma et Fatma , celles à qui je souhaite une longue vie.*

*Une deuxième personne qui a partagé ce travail avec moi dans les bons et mauvais moments ; à ma binôme Karima*

*Mon cher oncle Benameur qui a toujours été avec moi , mon deuxième père , que dieu prolonge sa vie avec une bonne santé.*

*A mes très chères sœurs*

*Naima. Fatima. Nacira. Safia. Zoubida. Amina. Asma. Kheira. Halima. Rahma. Saida . Zouzou) et mes chers frères (Mohamed. Abderahime. Sofian. Mokhtar. Abdou).*

*A mes très chères*

*(Mebarka. Samira. Hanan. Sarah. Aicha. Halima. Imane. Rejaya. Mokhou. Manel. Meriem. Malika. Houda et Fatima). (Mohamed. Hamid. Oussama et Hamza)*

*Mes collègues de la promotion 2017-2018*

*A tous ceux que j'ai oublié qui m'ont apporté d'aide et soutien durant ces années de formation.*

*Meriem*

# *Dédicace*

*Allah le bénéfique soit loué et qu'il nous guide sur la bonne voie*

*Mes chers pères Ahmed et Djaloul qui n'a pas cessé de m'encourager et de se sacrifier pour que je puisse franchir tout obstacle durant toutes mes années d'études, que dieu me le garde en très bonne santé.*

*A mes plus belles étoiles qui puissent exister dans l'univers ; ma chères mère Khaira , celles à qui je souhaite une longue vie. Une deuxième personne qui a partagé ce travail avec moi dans les bons et mauvais moments ; à ma binôme Meriem*

*Je le dédie aussi à mes chers frères Youcef, Mohamed et mes hères sœurs Bakhta, Awali, Khalddia ,Khadidja, Messouda*

*Mes très chères sœurs Zineb ,Zahia, Hayet.*

*Ma tante Khaldia.*

*Mes très chères*

*Katre el Nada ,Hassina, Niamat Allah, Hanan,Djihad , Hamid,Siham et Amina*

*Mes collègues de la promotion 2017-2018*

*A tous ceux que j'ai oubliés qui m'ont apporté d'aide et soutien durant ces années de formation.*

*Karima*

---

---

# Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale .....	02

## Chapitre – I– Matériaux membranaires

I.1. Les argiles : généralité .....	05
I.1.1. Définition et la structure : .....	05
I.1.2 Propriétés et application : .....	07

## Chapitre – II– Généralité sur les procédés membranaires

II.1. Définitions .....	11
II.2. Classification des membranes.....	12
II.2.1. Structures et matériaux .....	12
II.2.1.1.Types de membranes .....	12
II.2.1.1.1. Membranes symétriques .....	12
II. 2.1.1.2. Membranes asymétriques ou anisotropes .....	12
II.2.1.1.3. Membranes composites .....	13
II.2.1.2. Matériaux membranaires .....	14
II.2.1.2.1. Matériaux organiques .....	14
II.2.1.2.2. Matériaux minéraux.....	15
II.2.2. Géométrie .....	17
II. 2.2.1 Membranes planes.....	17
II.2.2.2. Membranes tubulaires .....	18
II.2.2.3. Membranes en fibres creuses .....	19
II.3. Modes de fonctionnement .....	20
II.3.1. Filtration frontale et tangentielle.....	20

II. 3.2. Flux constant ou pression constante.....	21
II.4. Procédés de filtration membranaire .....	21
II.4.1. Microfiltration .....	21
II.4.2. Ultrafiltration .....	21
II.4.3. Nano filtration .....	22
II.4.4. Osmose inverse .....	22
II.5. Grandeurs caractéristiques des membranes.....	22
II.5.1. Perméabilité hydraulique et flux volumique .....	23
II.5.2. Rétention des solutés et taux de rejet .....	24
II.5.3. Seuil de coupure et diamètre de pore moyen .....	24
II.5.4. Sélectivité d'une membrane .....	25
II.5.5. Caractérisation de la charge des membranes.....	25
II.5.6. Détermination du caractère hydrophile/hydrophobe des membranes.....	25

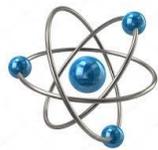
### **Chapitre – III–**

#### **Elaboration des supports membranaire**

III.1. Elaboration des supports membranaires .....	28
III.1.1. Choix et description des substrats utilisée.....	28
III.1.2. Protocole générale de synthèse des supports membranaires .....	29
III.1.3. Caractéristique des supports membranaires .....	33
III.1.3.1. Etude de retrié .....	34
III.1.3.2. Etude du taux d'absorption.....	35
III.1.4. Activation des supports membranaires .....	36
III.1.4.1. Préparation des couches active des supports membranaires .....	36
III.1.4.1.a. Préparation de la couche à partir TEOS (tetraethylorthosilicate) .....	36
III.2. Caractérisation des supports membranaires .....	37
III.2.1. Identification des phases diffraction des X .....	37
III.2.1.1. Traitement du spectre et identification des minéraux argileux.....	39
III.2.2. Morphologie (microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
III.2.3. Perméabilité des supports membranaires .....	41
III.2.3.1. Teste de filtration des supports membranaires .....	42
III.3. Etude comparative entre cinétique d'adsorption et procédé membranaires.....	43
III.3.1. Cinétique d'adsorption .....	43
III.3.2. Isotherme d'adsorption .....	44
III.3.3. Essai de filtration. ....	44

---

III.4.Comparaison entre procédé membranaire et l'adsorption .....	44
Conclusion Générale .....	47
Référence bibliographique .....	49
Annexe	
Résumé	



## Liste des:

- ▶ Symboles
- ▶ Figures
- ▶ Tableaux

## Liste des symboles

**MF** : Microfiltration .

**UF** : Ultrafiltration .

**OI** : Osmose inverse .

**SK** : Support kaolin .

**SK 5** : Support kaolin et 5% de bentonite .

**SKB 10** : Support kaolin et 10% de bentonite .

**SKB 20** : Support kaolin et 20% de bentonite .

**SKB 35** : Support kaolin et 35% de bentonite .

**SB** : Support bentonite .

**BM** : Bleu de Méthylène .

**SA** : Support avec couche active .

**CA** : Couche active .

**PF** : perte au feu .

**ben** : bentonite.

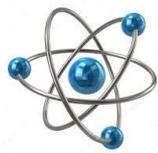
## Liste des figures

<b>Figure .I.1:</b> Résumé pour les constituants en général de l'argile. [30].....	05
<b>Figure.I.2:</b> Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 .....	06
<b>Figure.I.3:</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	07
<b>Figure.I.4:</b> Image au microscope électronique de plaquettes d'argiles (kaolinite) de quelques 07 microns (1 micron = 0,001 mm) [26] .....	07
<b>Figure.II.1:</b> Représentation schématique d'une membrane permsélective. ....	11
<b>Figure.II.2:</b> Fonction membranaire. ....	12
<b>Figure.II.3:</b> Représentation schématique de membranes symétriques (A), Membranes asymétriques ou anisotropes(B) [1,18].....	13
<b>Figure.II.4:</b> Membranes composites [20,21] .....	14
<b>Figure.II.5:</b> Structure d'une membrane plane(a), et d'un module spiralé (b) .....	18
<b>Figure.II.6:</b> Exemples de membranes tubulaires .....	19
<b>Figure .II.7:</b> Membrane à fibre creuse.....	20
<b>Figure.II.8:</b> Comparaison entre filtration classique (ou frontale) et filtration tangentielle. ....	20
<b>Figure.II.9:</b> Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : pression constante et flux constant.....	21
<b>Figure.II.10:</b> Membranes en fonction de leur diamètre de pore [29].....	22
<b>Figure.III.1:</b> Diagramme de traitement thermique des supports membranaires. ....	31
<b>Figure.III.2:</b> Diagramme schématique des principaux processus pour la préparation d'un support céramique .. ..	32
<b>Figure.III.3:</b> Exemple des configuration du support membranaire .....	33
<b>Figure.III.4:</b> Variation de taux de retrié en fonction de l'ajoute de bentonite .....	35
<b>Figure.III.5:</b> Evolution des taux d'absorption avec l'ajoute de bentonite.....	36
<b>Figure.III.6:</b> Diffractogramme des RX de kaolin cuit .....	37
<b>Figure.III.7:</b> Diffractogramme des RX de bentonite brut.. ..	38
<b>Figure.III.8:</b> Diffractogramme des RX de bentonite-kaolin.....	38
<b>Figure.III.9:</b> Diffractogramme des RX de kaolin brut. ....	39
<b>Figure.III.10:</b> Microscopie MEB de kaolin cru .....	40
<b>Figure.III.11:</b> Microscopie ME de SK. ....	40
<b>Figure.III.12:</b> Microscopie MEB de SKA.....	41
<b>Figure. III.13:</b> Microscopie MEB de SKB35 .....	41

<b>Figure.III.14:</b> Evolution du flux des supports membranaires.....	42
<b>Figure.III.15:</b> Centrique d'adsorption de BM .....	43
<b>Figure.III.16:</b> Isotherme d'adsorption de BM .....	44
<b>Figure.III.17:</b> Evolution de la rétention de l'adsorption pour les supports SK et SKB.....	45
<b>Figure.III.18:</b> Evolution de la rétention des supports SK et SKB et SA.....	45

## Liste des Tableaux

<i>Tableau II.1.</i> Principaux polymères organiques utilisés en MF, UF, NF et OI .....	15
<i>Tableau II.2.</i> Matériaux minéraux formant les membranes minérales d'après [2] .....	17
<i>Tableau III.1.</i> Composition minéralogique de kaolin. ....	29
<i>Tableau III.2.</i> Composition chimique de kaolin .....	29
<i>Tableau III.3.</i> Composition minéralogique de bentonite.....	29
<i>Tableau III.4.</i> Composition chimique de bentonite .....	29
<i>Tableau III.5.</i> Composition chimique du support amélioré par 100% kaolin(SK).....	33
<i>Tableau III.6.</i> Composition chimique du support amélioré par 5% bentonite(SKB5) .....	33
<i>Tableau III.7.</i> Composition du support amélioré par 10% bentonite(SKB10).....	33
<i>Tableau III.8.</i> Composition chimique du support amélioré par 20% bentonite(SKB20) .....	34
<i>Tableau III.9.</i> Composition du support amélioré par 35% bentonite(SKB35).....	34
<i>Tableau III.10.</i> Composition chimique du support amélioré par 100% bentonite(SB) .....	34
<i>Tableau III.11.</i> Résultat de l'étude de retrie. ....	35
<i>Tableau III.12.</i> Résultat de l'étude de taux d'absorption .....	36
<i>Tableau III.13.</i> Résultat de la perméabilité des supports membranaires.....	42



# Introduction générale

Depuis les quatre dernières décennies, les techniques de séparation mettant en œuvre des membranes suscitent d'importants efforts de recherche et de développement. Ces procédés sont de plus en plus utilisés dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés comme les industries chimiques, l'agro-alimentaire, le domaine pharmaceutique, les biotechnologies, la production d'eau potable, le traitement des effluents industriels... Ce développement est lié aux avantages que les procédés à membranes présentent par rapport aux techniques de séparation conventionnelles.

Le développement des techniques membranaires est également lié à la sévérité croissante des lois environnementales qui a incité les industriels à investir dans des techniques de retraitement d'eaux usées. D'autre part, dans les pays industrialisés, la consommation d'eau ne cesse pas de croître, ce qui génère des volumes d'eaux usées considérables, lesquels doivent être par la suite traités de manière à répondre aux exigences imposées par les règlements en vigueur. Le traitement des eaux usées, domestiques et industrielles, est devenu une priorité pour tout secteur industriel et toute communauté urbaine. Parmi les solutions possibles, les techniques membranaires occupent une place privilégiée grâce à leurs performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles.

Parmi les différents types de membranes (organiques, inorganiques ou hybrides), les membranes céramiques présentent de nombreux avantages. Elles sont capables d'opérer dans une large gamme de température et de pH, contrairement aux membranes organiques.

De nos jours, sous l'effet combiné de la compétition industrielle et de nouvelles contraintes liées à la protection de l'environnement, les recherches se basent sur le développement de nouveaux supports membranaires surtout minérales à bases de matières premières à base prix de revient, cordiérite argile par exemple [1, 2].

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques.

L'argile peut être utilisée comme adsorbants du phénol et de colorants présents à fortes concentrations dans les eaux résiduaires.

Le but de travail présente dans ce mémoire est l'élaboration et caractérisation des supports membranaires issus des quelques type d'argiles (kaolin, bentonite) choisirent pour leurs propriétés physique et chimique adaptées.

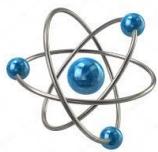
Nous avons structuré notre mémoire en trois chapitres.

Dans le premier chapitre : nous avons représenté les propriétés de la matière première brute (crus).

## **Introduction Générale**

---

Le deuxième chapitre : concerne les procédés membranaires,  
le troisième chapitre : englobe la partie expérimentale, en premier lieu l'élaboration des supports céramique. La caractérisation de ces supports par les différentes techniques a permis, dans une seconde étape, une meilleure compréhension l'influence de l'ajout de la bentonite sur l'amélioration des performances des supports à base de kaolin.



# CHAPITRE I :

Matériaux membranaire

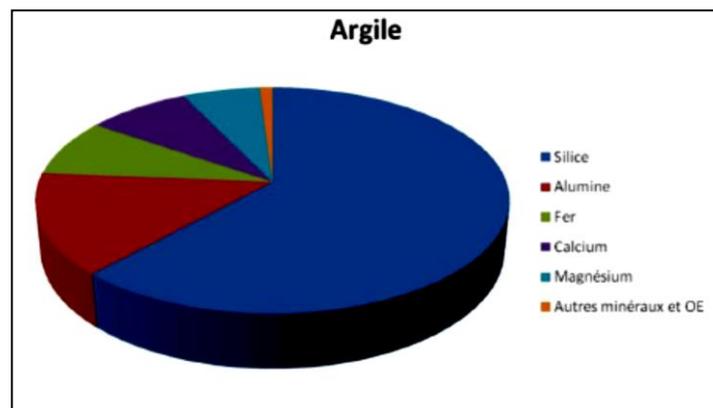
Les produits céramiques sont extrêmement intéressants dans le domaine des supports membranaires à cause de leurs grandes stabilités chimiques et mécaniques. L'utilisation d'un matériau est liée à son coût de fabrication d'où la nécessité d'orienter les recherches actuelles vers l'exploitation des matières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

Nous avons identifié comme sujets pertinents sur les nouveaux matériaux membranaires, les travaux publiés ayant conduit à la réalisation d'un vrai système séparatif. Parmi les travaux marquants récents, de nombreux travaux portent sur la modification ou l'amélioration (par l'ajout d'éléments complémentaires) de configurations membranaires préexistantes. La modification peut par exemple concerner un type d'élaboration traditionnel de membranes céramiques avec cependant l'utilisation de matières premières naturelles [3, 4] ou une élaboration plus contrôlée pour améliorer la sélectivité [5]. A l'heure actuelle plusieurs travaux ont été publiés, sont décrits le développement des matériaux en céramique microporeux basés sur l'argile pour le traitement des polluants organiques [3, 4, 6,7].

### I.1. Les argiles : généralité

#### I.1.1. Définition et la structure :

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



**Figure.I.1** : Résumé pour les constituants en général de l'argile. [8]

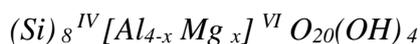
La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement type de phyllosilicate constituée de montmorillonite ( $(SiO_2)_m (Al_2 O_3)_n (H_2 O)_p$ ). Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement.

La bentonite est une argile dont le nom vient de **Fort Benton aux Etats-Unis**, connue aussi sous le terme de terre à foulon. Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale [9] [10].

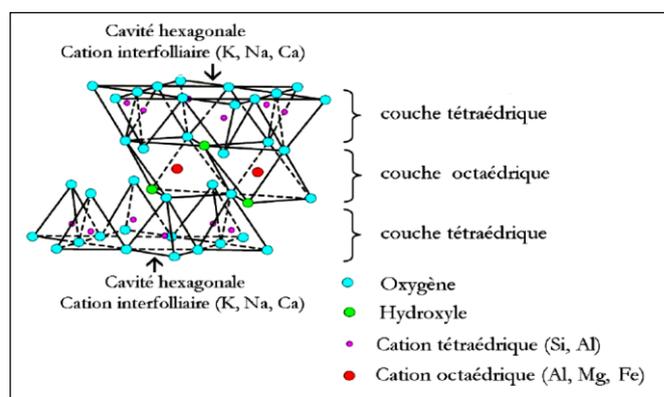
La structure de la bentonite, la montmorillonite est le constituant principal de la bentonite, c'est un phyllosilicate (2 : 1) (famille de smectites), elle est constituée par une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont formés de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxydes reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordination. La structure de la montmorillonite est obtenue en substituant dans le réseau pyrophyllite un certain nombre d'ions d'aluminium dans la couche octaédrique par les ions de magnésium  $Mg^{+2}$  ou de fer  $Fe^{+2}$ , il en résulte ainsi un déficit de charge positives qui est compensé par la fixation d'un cation ( $H^+$ ,  $Na^+$  et  $Ca^{+2}$ ) qui se placent dans l'espace interfoliaire des feuilles.

La composition chimique de la pyrophyllite est  $[Si_4 Al_2 O_{10} (OH)_2]_2$

Elle devient pour la montmorillonite :



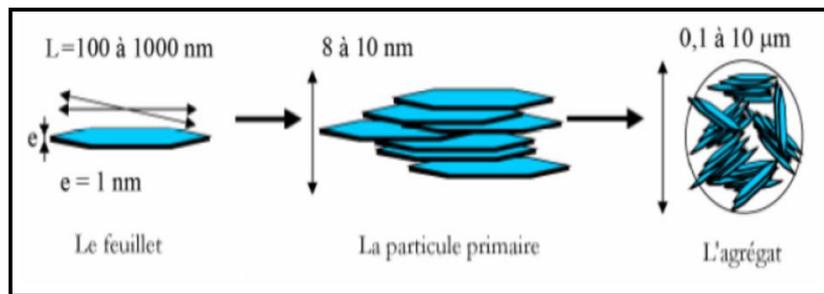
Cette formule est celle de la montmorillonite dont les feuilles sont caractérisés par une superposition désordonnée, par contre dans la pyrophyllite, les feuilles sont superposés régulièrement de façon à former un réseau cristallin à trois dimensions.



**Figure.I.2.** : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 : 1

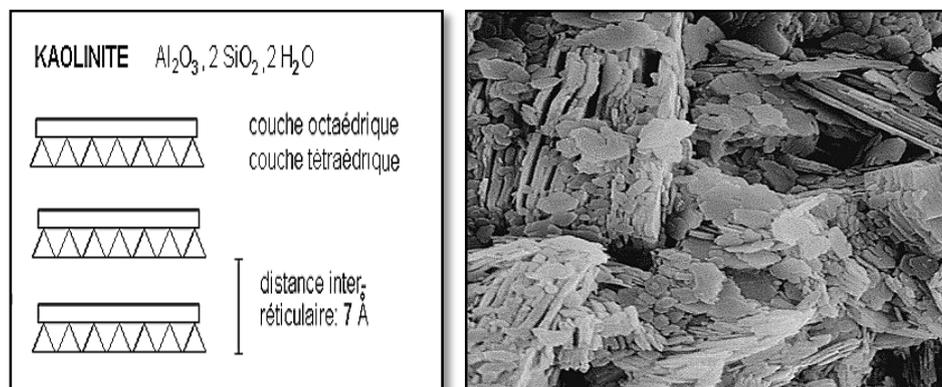
En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites (calcique et sodique), et bentonite activée.

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différents « objets » caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la figure suivante : [9] [10]



**Figure.I.3** : Structure multi-échelle de la montmorillonite

La Kaolinite :est une argile blanche, douce et plastique composée principalement de fines particules sous forme de plaquettes. Le kaolin est le résultat de l'altération des aluminosilicates anhydres que l'on retrouve dans les roches riches en feldspaths, se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ses cristaux sont souvent grands (jusqu'à 15 µm). [11]



**Figure.I.4.** Image au microscope électronique de plaquettes d'argiles (kaolinite) de quelques microns (1 micron = 0,001 mm) [9]

### I.1.2 Propriétés et Applications :

Les propriétés des argiles ont été reconnues et utilisées depuis la plus haute antiquité. Nos ancêtres de la préhistoire fabriquaient des poteries rudimentaires et des outils en silex. La composition d'une solution saline est modifiée au contact de l'argile : des cations "disparaissent" et sont remplacés par d'autres empruntés à l'argile elle-même ; c'est le phénomène d'échange de cations [12].

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

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

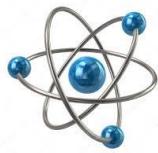
Dans le milieu naturel, les argiles favorisent aussi bien la fertilité des sols, la rétention de polluants (pesticides par exemple), la formation de barrières géochimiques pour le stockage des déchets, les propriétés rhéologiques des boues de forage. Les matériaux argileux sont également des traceurs pétro-géochimiques : produits d'altération hydrothermale, indicateurs de diagenèse, propriétés chimiques d'adsorption, etc.) [13.14]. De tous les minéraux argileux, les argiles kaolinitiques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur. Toutes les bentonites doivent être préalablement mises à gonfler dans l'eau, l'eau froide du robinet est suffisante, l'eau chaude à 50-60° C permet uniquement d'accélérer le gonflement, notamment elle absorbe les protéines réduit l'activité des enzymes [9] [10].

Les bentonites ont de larges applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [9, 10].

Le kaolin est utilisé dans de nombreuses applications. C'est un minéral unique qui reste chimiquement inerte sur une plage relativement large de pH et possède un excellent pouvoir couvrant lors de son utilisation comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Il est également non abrasif et possède une faible conductibilité thermique et électrique. Ses deux plus importantes applications sont le

couchage du papier pour masquer les fibres de la pâte à papier et la production de produits céramiques de haute qualité. Il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels (Papier, Céramiques, Peinture, Cosmétiques et produits pharmaceutiques). [11]



# CHAPITRE II :

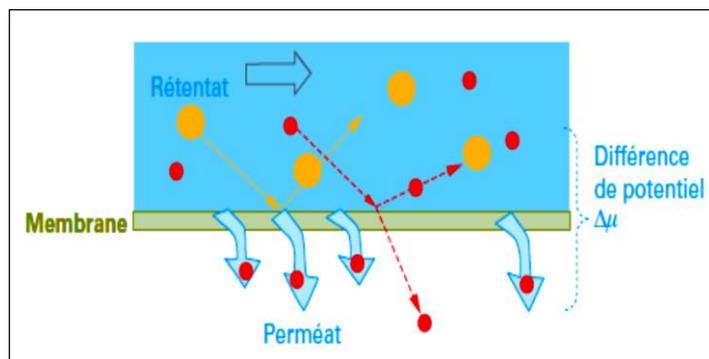
Généralité sur les procédés  
membranaires

## II.1. Définitions

Considérée du point de vue des applications que l'homme a pu en faire, l'utilisation des technologies membranaires est récente. Il y a 50 ans, leur rôle était mineur [1]. Leur développement en tant que techniques séparatives a connu depuis lors un essor considérable, que l'on considère les domaines d'activités ciblés ou bien encore le type des techniques elles-mêmes. Cela n'a pu être réalisé que grâce aux progrès réalisés dans le domaine des matériaux et aussi à des concepts d'ingénierie nouveaux. Une démarche qui n'est pas sans rappeler ce qui s'est produit au milieu du XX<sup>e</sup> siècle avec la mise au point des premières « puces » pour le développement des circuits électroniques... [2].

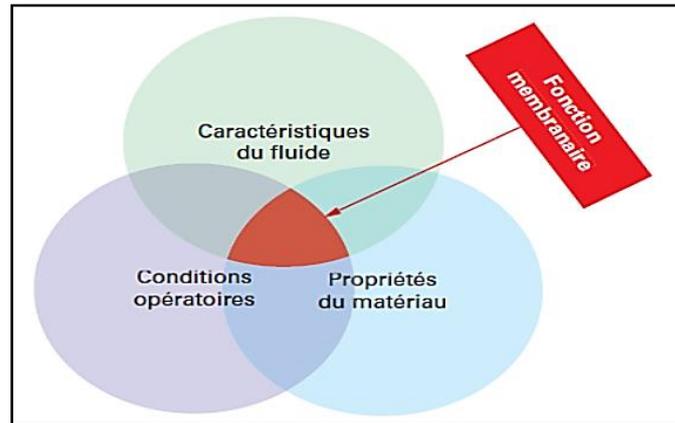
Le schéma de la **figure II-1** rappelle le principe de base des technologies membranaires « classiques ». Il souligne la garantie unique de « barrière » offerte dans le domaine des séparations et rappelle le rôle d'outil-clef de recyclage qui est le leur, suite à la séparation d'un courant dit de « rétentat » d'un courant extrait dit « perméat ».

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



**Figure.II.1.** Représentation schématique d'une membrane permselective.

La fonction membranaire [3] résultante d'une intersection complexe (figure II-2) entre les caractéristiques des matériaux en couche mince – ou « membranes » – utilisées comme barrières, les conditions opératoires ou de procédés et les propriétés des fluides utilisés, représente la performance du système en conditions normales de travail.



**Figure.II.2.** Fonction membranaire

## II.2. Classification des membranes

### II.2.1. Structures et matériaux

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

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

#### II.2.1.1.Types des membranes

##### II.2.1.1.1. Membranes symétriques

Les membranes symétriques sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses (figure II-3-A). Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective. Les membranes de microfiltration / haute ultrafiltration fabriquées par irradiation de particules chargées ou par étirement sont des membranes symétriques poreuses. Les membranes de microfiltration fabriquées par inversion de phase sont symétriques ou faiblement asymétriques. On peut également considérer les couches sélectives des membranes d'osmose inverse comme des membranes symétriques denses.

##### II. 2.1.1.2. Membranes asymétriques ou anisotropes

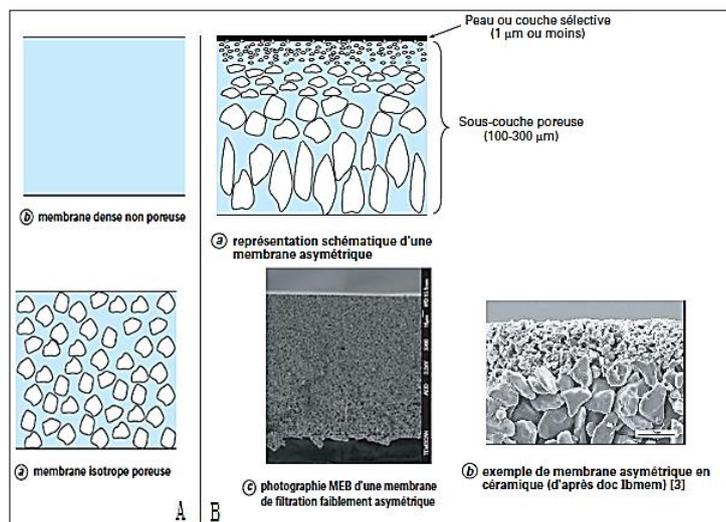
Les membranes asymétriques ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. On distingue deux parties bien distinctes : la peau et la sous-couche poreuse (figure II-4-B).

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

performances de la peau. La peau sera donc mise directement en contact avec le fluide à filtrer.

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

Dans le cas de membranes planes, une seule peau est observée (figure II-3-B). Dans le cas de membranes de géométrie à fibres creuses, une ou deux peaux peuvent être réalisées(s).



**Figure .II. 3.** Représentation schématique de membranes symétriques (A), Membranes asymétriques ou anisotropes(B) [1,18].

### II.2.1.1.3. Membranes composites

Les membranes composites (parfois dénommées TFC – *Thin Film Composite*) sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques (figure II-4). Elles ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active sélective. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées. Les autres couches ont une porosité croissante et permettent de garantir la tenue mécanique de la couche active. Les membranes composites sont essentiellement des membranes planes ou tubulaires de nanofiltration ou d'osmose inverse (à l'exception près d'une fibre creuse de nanofiltration).

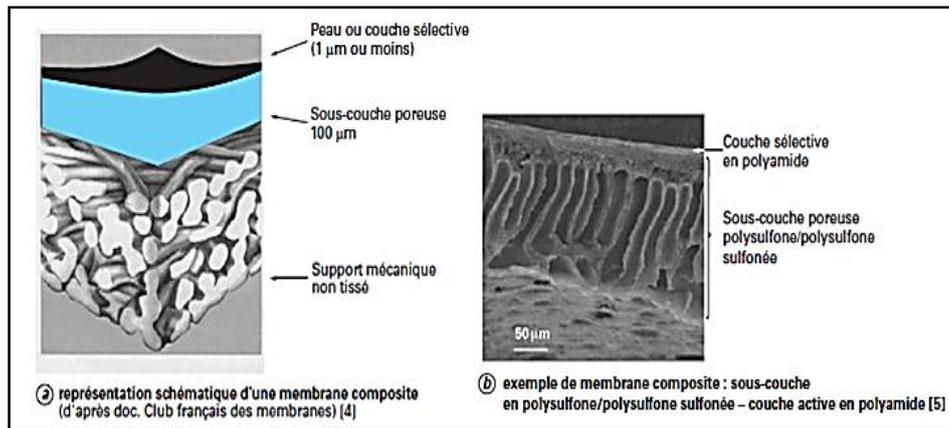


Figure .II.4. Membranes composites [20,21]

### II.2.1.2. Matériaux membranaires

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

#### II.2.1.2.1. Matériaux organiques

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

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

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

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

**Tableau II.1.** Principaux polymères organiques utilisés en MF, UF, NF et OI

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

#### II.2.1.2.2. Matériaux minéraux

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

II.3 donne un aperçu de la composition de ces membranes.

Les avantages reconnus des membranes minérales sont :

- Une grande résistance thermique avec des températures d'utilisation pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés.
- Une grande résistance chimique. Elles sont, la plupart du temps, adaptées à la filtration de solvants organiques ou de fluides agressifs (acides, bases, oxydants...).
- Une grande résistance mécanique qui autorise des pressions élevées (10 à 100 bar), pressions qui sont cependant peu utilisées en filtration.

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

Elles sont disponibles uniquement sous forme de membrane plane ou tubulaire, du fait de la rigidité des matériaux utilisés. Des efforts sont faits pour diminuer le diamètre des membranes tubulaires et fabriquer des membranes capillaires.

- Les faibles tailles de pore ne sont pas disponibles. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de véritable membrane de nanofiltration – seuil de coupure inférieur à 1 000 Da – et encore moins de membrane d'osmose inverse. Il s'agit donc de membranes de MF et de l'UF.
- Les membranes minérales sont fragiles et cassent facilement.
- Elles ont un coût supérieur à dix fois le coût des membranes organiques. Leur domaine d'application est donc limité à la production de produit à forte valeur ajoutée et/ou à la filtration dans des conditions sévères de température ou d'environnements chimiques (milieu oxydant, nettoyages intensifs).

**Tableau II.2.** Matériaux minéraux formant les membranes minérales d'après [2]

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

### II.2.2. Géométrie

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

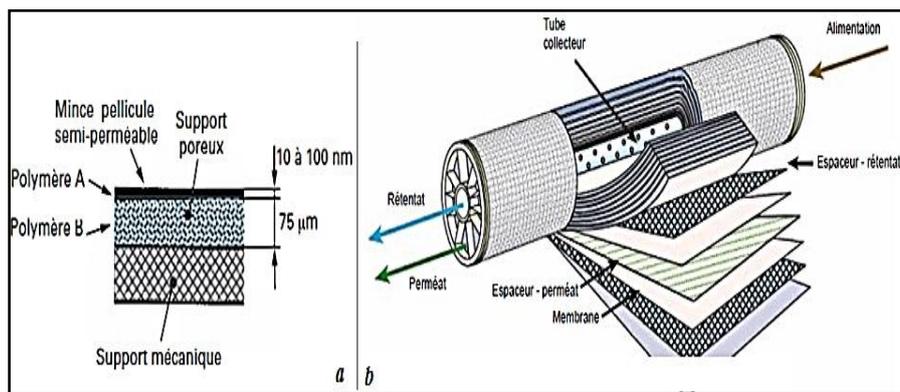
Nous décrirons cependant trois formes : les membranes planes, tubulaires et fibres creuses.

#### II. 2.2.1 Membranes planes

La structure d'une membrane plane est décrite figure II-5-a. Le support mécanique est constitué d'un non-tissé en polyester, par exemple. Les couches des polymères peuvent être constituées d'un même matériau (membrane préparée par inversion de phase) ou non (membrane composite). Les membranes planes minérales sont entièrement fabriquées avec des composés minéraux, mais les différentes couches précédemment décrites existent.

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

Ces mêmes membranes planes organiques sont utilisées dans les modules spiralés en étant enroulées autour de l'axe de la spirale. Les membranes des modules spiralés (figure II-5-b) sont donc généralement disponibles sous forme de membranes planes pour effectuer des tests préliminaires.



**Figure.II.5** :Structure d'une membrane plane(a), et d'un module spiralé (b) [8].

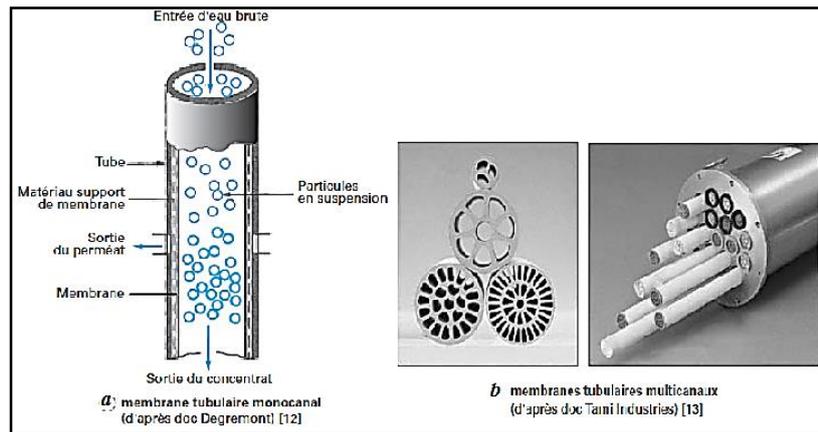
Les membranes planes en céramique sont formées de couches de céramiques de porosité croissante de la couche active jusqu'au support. Elles sont rigides et ne peuvent pas être enroulées. Elles ne sont donc utilisables que dans des modules plans de type filtre-pressé.

### II.2.2.2. Membranes tubulaires

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

Elles peuvent être monocanaux (figure II-6-a) ou multicanaux (figure II-6-b). Elles sont constituées d'un support poreux dans lequel circule le perméat sur lequel est déposée la couche active. Celle-ci est généralement située à la surface interne des canaux.

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



**Figure II.6. :** Exemples de membranes tubulaires [23,22]

### II.2.2.3. Membranes en fibres creuses

Les membranes en fibres creuses sont uniquement fabriquées en matériau organique. Elles sont dites autosupportées (absence de support textile) et généralement composées d'un seul matériau, bien que des fibres creuses composites existent. On distingue usuellement les peaux et la sous-couche de porosité différente. Suivant les conditions de fabrication, les fibres creuses peuvent être à peau interne, à peau externe ou à double peau. Il conviendra de filtrer du côté où la peau se situe : dans le cas d'une peau interne (figure II-7-**a** et **b**), l'alimentation se fera à l'intérieur de la fibre creuse et le perméat sera récupéré à l'extérieur de la fibre ; dans le cas d'une peau externe, l'alimentation se fera à l'extérieur de la fibre.

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

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

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

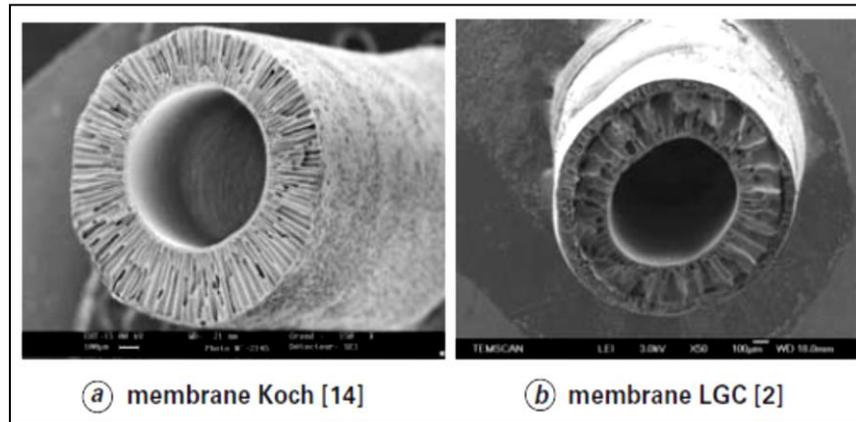


Figure II.7. Membrane à fibre creuse [18 ,19]

### II.3. Modes de fonctionnement

#### II.3.1. Filtration frontale et tangentielle

Il existe deux modes de filtration selon la direction de l'écoulement de la solution d'alimentation par rapport à la surface de la membrane. Lorsque la solution d'alimentation arrive perpendiculairement à la surface de la membrane, il s'agit d'une filtration frontale (figure II-8-a). La deuxième mode de filtration, la filtration tangentielle (figure II-8-b), le flux d'alimentation parallèle à la surface de la membrane. Dans ce cas on distingue trois courants, la solution d'alimentation, le rétentat (appelé aussi concentrât) et le perméat.

La plupart des procédés de filtration mis en œuvre actuellement le mode tangential. La filtration tangentielle présente l'avantage de limiter la formation de dépôt sur la membrane grâce au cisaillement créé par l'écoulement tangential du fluide sur la surface de la membrane [7]. La filtration frontale principalement utilisée dans l'industrie pour éliminer les métaux lourds par précipitations des cations métalliques sous forme de boues d'hydroxydes [6].

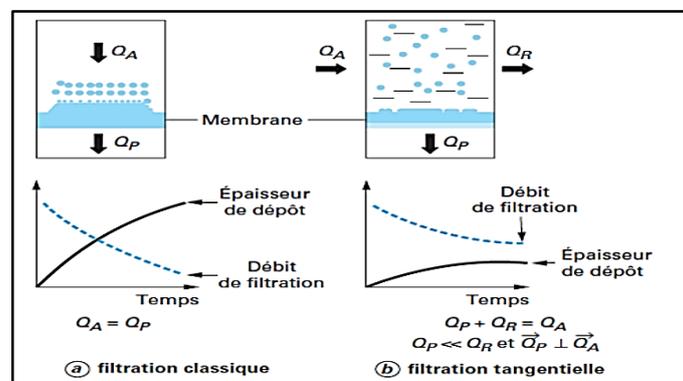
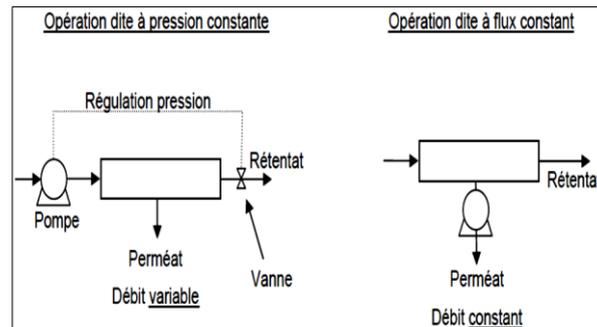


Figure II.8. Comparaison entre filtration classique (ou frontale) et filtration tangentielle

### II. 3.2. Flux constant ou pression constante

Dans les exemples précédents, la filtration a été présentée avec une pression appliquée sur la membrane. Le gradient de pression peut être généré par le fonctionnement d'une pompe qui fait circuler le liquide au-dessus de la membrane ; la pression transmembranaire étant régulée par une vanne en fin de module (Figure II-9). L'opération fonctionne alors à pression constante. Si par contre la pompe est installée coté perméat le flux de perméation est régulé par la pompe et l'opération fonctionne alors à flux constant (Figure II-9).



**Figure .II.9.** Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : pression constante et flux constant

## II.4. Procédés de filtration membranaire

### II.4.1. Microfiltration

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

### II.4.2. Ultrafiltration

Utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes) [8]. Le seuil de coupure est décrit par la masse moléculaire maximale des composés susceptibles de traverser la membrane pour les membranes d'ultrafiltration. Le seuil de coupure s'exprime alors en unité de poids moléculaire, le Dalton ( $1\text{D} = 1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Cette appellation est expliquée par l'étalonnage des membranes d'ultrafiltration, qui se fait grâce à des protéines et des sucres purifiés de poids moléculaires bien connus. Par ailleurs, l'utilisation du poids moléculaire plutôt que d'une mesure métrique des pores dans l'ultrafiltration est justifiée par le fait que d'autres paramètres que la taille entrent en jeu. C'est par exemple le cas de la couche de

polarisation qui est plus grande que la taille des pores. Pour passer au travers du pore, le composé doit également franchir les interactions avec la couche de polarisation.

### II.4.3. Nano filtration

Permet la séparation de composants ayant une taille voisine de celle du nanomètre. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 200 - 250 g.mol<sup>-1</sup> ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g.mol<sup>-1</sup> sont, par contre, fortement retenus [8].

### II.4.4. Osmose inverse

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

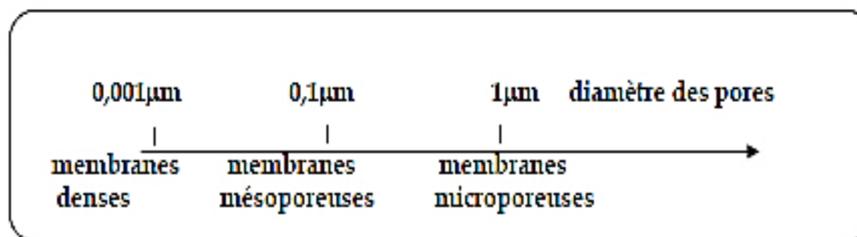


Figure .II.10. Membranes en fonction de leur diamètre de pore [29]

## II.5. Grandeurs caractéristiques des membranes

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

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

Lors du choix d'une membrane, les caractéristiques structurales et de transfert (perméabilité hydraulique et courbe de sélectivité) sont les plus importantes car elles nous

renseignent sur les performances de la membrane pour une séparation choisie : débit de perméat que nous pouvons espérer et taille des molécules qui sont susceptibles d'être retenues par la membrane.

Interviennent également, dans le choix des membranes, les propriétés physico-chimiques et chimiques de surface (charge, caractère hydrophile-hydrophobe, composition chimique) qui permettent, dans une certaine mesure, de prédire les phénomènes de colmatage et les interactions entre les différents types de molécules à la surface de la membrane. De plus, elles peuvent avoir un rôle dans les mécanismes de transport.

### II.5.1. Perméabilité hydraulique et flux volumique

Le flux volumique de perméat est une mesure de volume de perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire. On l'exprime généralement en m<sup>3</sup> par heure et par mètre carré de membrane. Le flux à l'eau pure ( $J_P$ ) est une caractéristique de la membrane qui est généralement indiquée par le fournisseur. Il obéit à la loi de Darcy qui montre notamment que le flux à l'eau est proportionnel à la pression transmembranaire ( $\Delta P$ ) à une température donnée :

$$J_P = \frac{\Delta P}{\eta R_H}$$

Où  $\eta$  représente la viscosité dynamique de l'eau (Pa.s) à la température considérée et  $R_H$  la résistance hydraulique (intrinsèque) de la membrane (Pa. (s.m)-1) et  $\Delta P$  (Pa) la pression transmembranaire.

La perméabilité hydraulique ( $L_P$ ) représente le flux volumique de perméat par unité de pression (m<sup>3</sup>.m-2). C'est une propriété intrinsèque de la membrane qui permet de comparer les matériaux entre eux (il est nécessaire de préciser la température à laquelle sont réalisées les mesures en raison de l'influence de celle-ci sur la viscosité du fluide). En l'absence de soluté (solvant pur) :

$$J_P = \frac{L_P}{\eta} \cdot \Delta P$$

En faisant l'hypothèse que les pores sont cylindriques et monodispersés, la perméabilité hydraulique peut s'écrire :

$$L_P = \frac{\epsilon \cdot r_p^2}{8 \cdot L}$$

Où,  $\epsilon$  est la porosité de la membrane (sans dimension),  $r_p$  le rayon de pore (m),  $L$  la longueur des pores (m).

Le flux de perméation au solvant (ici l'eau pure) est communément défini par le fournisseur de la membrane.

### II.5.2. Réjection des solutés et taux de rejet

Le taux de rejet d'une espèce (ou Réjection ; noté R) est une grandeur sans dimension définie comme le pourcentage d'espèces retenues par la membrane. Dans le cas de mélanges complexes, un taux de rejet individuel est défini pour chaque type de soluté *i*.

L'accumulation éventuelle d'espèces au voisinage de la membrane (polarisation de concentration) conduit à définir le taux de rejet de deux manières différentes. On distinguera, en effet, le taux de rejet observé ( $R_{i,obs}$ ) donné par l'équation (a), défini à partir de la concentration de la solution d'alimentation ( $C_i^a$ ) et de la concentration du perméat ( $C_i^p$ ) et le taux de rejet intrinsèque ( $R_{i,int}$ ) donné par l'équation (b), où la concentration de la solution d'alimentation a été remplacée par la concentration réelle du soluté au voisinage de la surface de la membrane ( $C_i^w$ ).

$$R_{i,obs} = 1 - \frac{C_i^p}{C_i^a} \quad \text{(a)} \quad . \quad R_{i,int} = 1 - \frac{C_i^p}{C_i^w} \quad \text{(b)}$$

Le taux de rejet observé est une grandeur directement accessible par l'expérience mais qui présente l'inconvénient d'être fonction des conditions hydrodynamiques de fonctionnement telles que la vitesse de circulation et la géométrie de la lame liquide en contact avec la membrane (celle-ci dépend à la fois de la géométrie de la membrane et du module membranaire).

Le taux de rejet intrinsèque est quant à lui indépendant des conditions hydrodynamiques de filtration. C'est une grandeur accessible à partir de la mesure du taux de rejet observé si les conditions hydrodynamiques sont connues. Il reflète les performances réelles de séparation d'une membrane vis-à-vis d'un soluté.

### II.5.3. Seuil de coupure et diamètre de pore moyen

Les membranes d'ultra- et de nanofiltration sont caractérisées par leur seuil de coupure. Il s'agit de la masse molaire de la plus petite molécule arrêtée à 90% (ou à 95% selon le fournisseur) par la membrane dans des conditions opératoires données. Il s'exprime généralement en Dalton (unité équivalente à des grammes par mole). Le seuil de coupure renseigne l'utilisateur sur la plage d'utilisation de la membrane mais sa valeur exacte ne doit être considérée qu'à titre indicatif. En effet, les molécules ont des géométries variées et il est possible que des espèces de masse molaire inférieure au seuil de coupure soient retenues par la membrane, de même que des espèces de masse moléculaire légèrement supérieure la traversent. Il est donc important de retenir que le seuil de coupure est défini par rapport à un

soluté donné. Par ailleurs, l'hétéroporosité (loi de distribution des pores suivant leur diamètre) des membranes peut être plus ou moins importante.

Cette grandeur n'est pas utilisée dans le cas des membranes de microfiltration pour lesquelles les pores sont caractérisés par leur diamètre nominal moyen. Celui-ci représente le diamètre de la plus grosse particule sphérique indéformable capable de traverser la membrane.

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à environ un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. En deçà du nanomètre, le mécanisme de transfert de solvant est plutôt de type solution/diffusion que convection; l'eau n'est pas seulement poussée pour s'infiltrer au travers de la membrane, mais aussi elle diffuse au travers du matériau membranaire.

#### **II.5.4. Sélectivité d'une membrane**

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle. C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la traversent. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique].

La sélectivité d'une membrane est en général définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir. [24]

#### **II.5.5. Caractérisation de la charge des membranes**

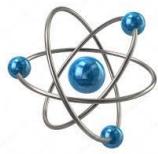
Une membrane poreuse n'étant jamais neutre mais porteuse de charges, des interactions de type électrostatique participent également au transfert. De ce fait, de plus en plus de chercheurs et d'industriels ressentent aujourd'hui la nécessité de caractériser d'autres propriétés que la distribution de tailles de pores, comme le potentiel zêta.

#### **II.5.6. Détermination du caractère hydrophile/hydrophobe des membranes**

Le caractère hydrophile d'un matériau est un paramètre très important puisqu'il conditionne les interactions soluté-membrane et solvant-membrane. Dans de nombreuses applications, l'efficacité des membranes hydrophiles est supérieure à celle des membranes hydrophobes, ces dernières étant confrontées à un colmatage plus important dès lors que des molécules ou particules hydrophobes (protéines, colloïdes...) sont présentes dans le fluide filtré [4]. Il en est de même avec les tensioactifs dont l'adsorption est plus prononcée sur les matériaux hydrophobes [5].

De plus, l'énergie des interactions entre molécules hydrophobes et surface hydrophile étant plus faible que pour un système hydrophobe-hydrophobe, la régénération de la surface par lavage sera plus facile dans le premier cas [6]. Le caractère hydrophile/hydrophobe d'une

membrane est déterminé en réalisant des mesures d'angle de contact ou en utilisant une balance de mesure d'ascension capillaire.



# CHAPITRE III :

Elaboration et caractérisation  
des supports membranaires

L'utilisation des techniques membranaires pour la dépollution se heurte à leur coût relativement élevé alors que des matériaux naturels abondants comme les argiles pouvant servir à l'élaboration de support voir de membranes existent en abondance. Il a pu ainsi être préparé des supports tubulaires à partir de kaolin qui présentent des qualités de porosité et de résistance mécanique satisfaisante.

Ce travail décrit l'élaboration et la caractérisation d'un support en céramique microporeux à base de kaolin. Nous nous proposons d'améliorer le support argileux par l'ajout de la bentonite qui a subis à un traitement thermique jusqu'à 1050 C° est l'applique dans la filtration d'un polluant organique.

### **III.1.Elaboration des supports membranaires.**

#### **III.1.1.Choix et description des substrats utilisée.**

Les composantes principales utilisées pour la fabrication des supports céramique sont des poudres inorganiques, additifs organique et dissolvant. Les facteurs important sont dimension particulaire et distribution aussi bien que la forme des particules. Ils exercent un effet sur la distribution de porosité, de la taille du pore et la grandeur du produit fini [15].

Des additifs organique, tels que des plastifiants, des lubrifiants, des défloculants, favoriser la porosité, des agents de rétention de l'eau, antistatique, sont employés pendant le processus de fabrication pour donner au support les propriétés requises. Le choix et la quantité d'additifs organiques est très important. Il exerce un effet sur les propriétés des supports, qui affectent le choix de la méthode de fabrication (extrusion, coulage, etc...) et les propriétés du produit fini [15, 16,17].

Pour cette étude en utilise une argile type kaolin comme matière première pour la synthèse de la tubulaire améliorée par l'ajout de bentonite à différents pourcentage (5, 10, 20, 35%).

Le kaolin et la bentonite utilisé dans notre travail provient de la région de Ghazaouet (Tlemcen), sous forme de poudre finement broyée. Le kaolin est une matière de couleur blanche, est produit naturel disponible qui comporte très peu d'impuretés et la bentonite de couleur verte sa composition chimique et minéralogique regroupé dans les tableaux suivants :

**Tableau III.1 :** Composition minéralogique de kaolin.

Matériaux minéral	Kaolinite	Halloysite	Quartz	Illite
%	83	8	5	4

**Tableau III.2 :** Composition chimique de kaolin

Minéral	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	PF
%	49.4	35.5	0.9	<0.3	1.55	<0.1	<0.1	<0.4	11.8

**Tableau III.3 :** Composition minéralogique de bentonite.

Matériaux	Montmorillonite	Illite	Quartz	Dolomite	Calcite
%	47 à 60	3 à 5	15 à 20	8 à 10	2 à 3

**Tableau III.4 :** Composition chimique de bentonite.

Minéral	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	As
%	69.4	14.7	1.2	0.2	0.8	0.5	0.3	1.1	0.05

### III.1.2. Protocole générale de l'élaboration des supports membranaires

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

**1.** Préparation de la barbotine à partir d'une poudre (kaolin +%bentonite) mélange par une quantité d'eau (solvant) convenable pour le gâchage.

Ajout d'un agent défloculant pour favoriser la dispersion des particules argileux à l'intérieur de la phase liquide, ce qui permet de diminuer la viscosité de la barbotine jusqu'à une valeur adéquate pour le coulage (viscosité élevée à pour inconvénient de limiter la coulabilité de la barbotine), on a utilisé le silicate de soude Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. (La viscosité de la barbotine est souvent déterminée utilisant un viscosimètre à écoulement (type Lehmann)).

La viscosité de la barbotine calculée par la formule suivant :

$$\eta = \frac{t\rho}{k} \dots\dots\dots(1)$$

**Avec :**

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

**t** : temps d'écoulement(s) ;

**$\rho$**  : densité en (kg/m<sup>2</sup>) ;

**K** : constant de l'appareil (N.s/m<sup>2</sup>).

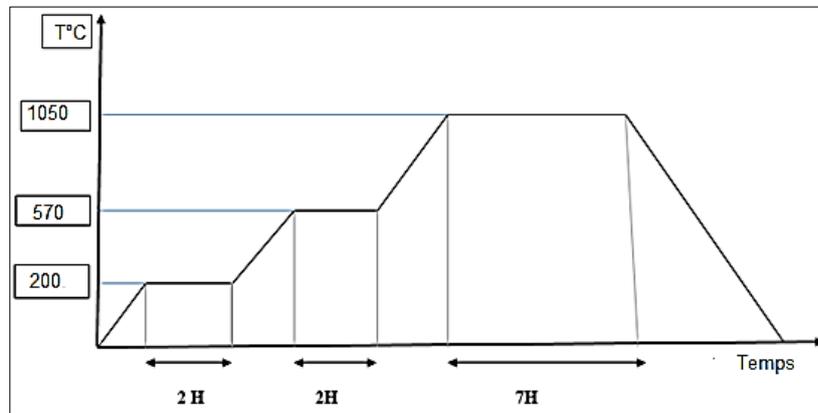
La valeur de la viscosité trouvée est :  $\eta = 1.8$  cPo (centpoise).

**2.** Les moules en plâtre sont préparés avec un plâtre poreux imbibant bien avec de l'eau.

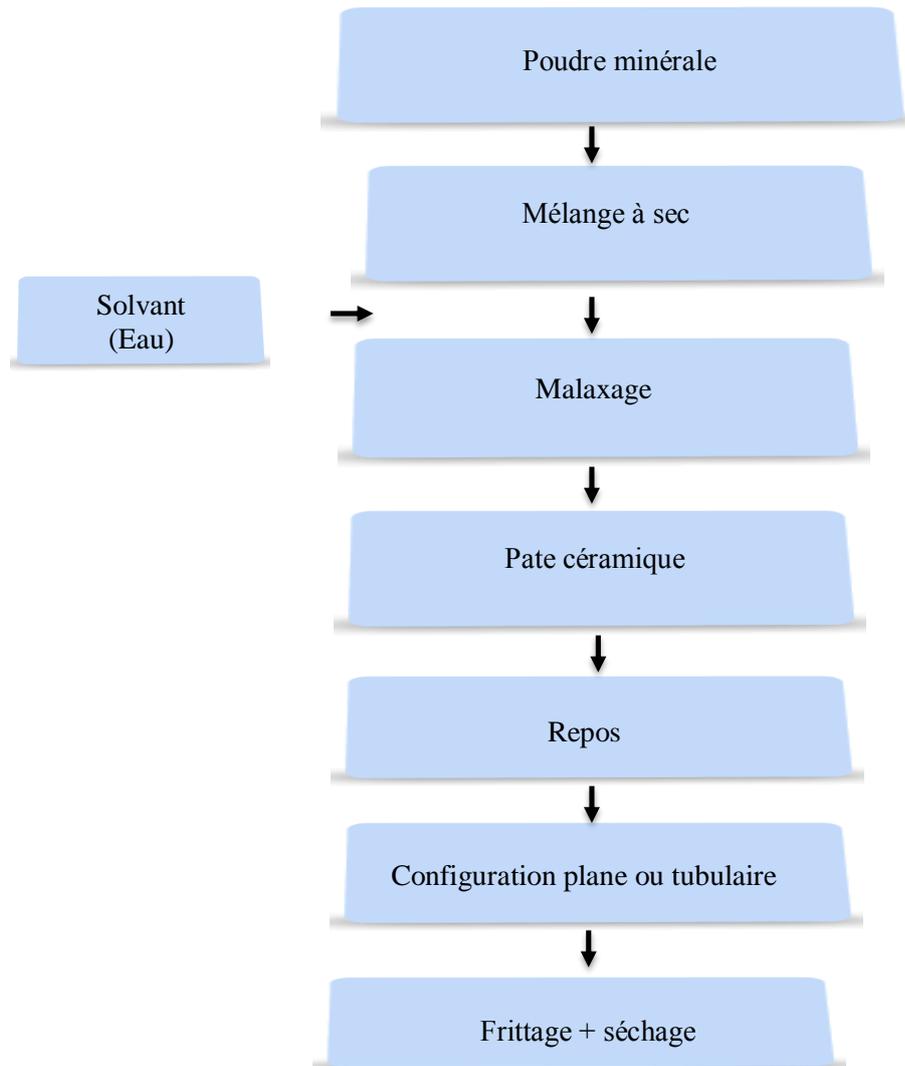
Après mélange, la barbotine obtenue ainsi a été moulé dans des moules de plâtre afin de permettre l'absorption du liquide par la capillarité causant la solidification de la pâte. Le mécanisme de l'arrangement de barbotine est dû principalement des forces capillaires de la texture fine des pores de plâtre. Pendant le bâti, ont été remplis et vidangé manuellement et l'excès de barbotine a été récupéré .le plâtre a été alors expulsé pour obtenir un support tubulaire. le support est en suit démoulé, séché puis traité thermiquement jusqu'à 1050°C avec une vitesse de montée en température de 5°C /min.

**3.** Le traitement thermique confère au produit en céramique leur forme finale et la taille aussi bien que leur résistance et propriétés mécaniques ont exigé pour le produit final. Dans le traitement thermique régulier actuel a été imposée à l'échantillon pour déterminer la température de déplacement des additifs provisoires et de consolidation. le diagramme illustre dans la Figure III.1 .montre une augmentation régulière dans la température jusqu'au 200°C suivi d'un plateau correspondant à l'élimination complète des matières organiques et de l'eau qui n'a pas être élimine aux cours de séchage ainsi que l'eau éventuellement absorbé après séchage, dans l'intervalle de température 100-170°C, puis derrière une augmentation de la température jusqu'au 570 °C a été obtenu où cette région correspond à la transformation de quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$ . Le traitement induit des transformations liées au changement de volume et/ou de poids. L'eau structurale est dégagée à l'intervalle de température entre 400-700°C qui a comme conséquence de la destruction la formation de la métakaolinite [42, 43,44]. Le départ de cette eau et irréversible et s'accompagne de deux phénomène important : retrait et absorption de chaleur (réaction endothermique). La métakaolinite décompose de 900 à 950°C, et la mullite sous forme à partir de 950 °C, à partir de 970°C il y a formation d'alumine- $\gamma$ . En conclusion, la température a été augmentée jusqu'au 1050°C et à ce niveau maintenue pendant sept heures suivies d'un refroidissement lent pour éviter des fissures dans le support.

Le frittage et l'agglomération ont été exécutés au 1050°C pour la consolidation, et pour permettant la transformation de la variété monoclinique stable à basse température, en variété quadratique pour la bentonite s'accompagnée d'une contraction [4]. Le support se compose seulement de mullite, de cristobalite et de phase vitreuse.



**Figure III. 1.** Diagramme de traitement thermique des supports membranaires



**Figure III.2.** Diagramme schématisé des principaux processus pour la préparation d'un support céramique.

La (FigureIII.2) montre les différentes configurations des tubes ont élaborés et traité thermiquement.



**Figure. III.3.** Exemple des configurations du support membranaire.

### III.1.3. Caractéristique des supports membranaires.

Les tableaux, III.5, III.6, III.7, III.8, III.9, III.10, donnent respectivement les compositions Chimiques des supports SK, SKB5, SKB10, SKB20, SKB35 et SB.

**Tableau III.5.** Composition chimique du support amélioré par 100% kaolin(SK)

Oxyde (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Pf
Cru	49.4	35.5	0.9	<0.3	1.55	<0.1	<0.1	<0.4	11.68
<b>Cuit</b>	55.93	40.19	1.01	< 0.33	1.75	<0.11	<0.11	<0.45	/

**Tableau III.6.** Composition chimique du support amélioré par 5% de bentonite. (SKB5)

Oxyde (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	ben	pF
Cru	47.04	33.8	0.85	< 0.28	1.47	<0.09	<0.09	<0.38	5	11.68
<b>Cuit</b>	53.6	38.26	0.96	< 0.31	1.66	<0.10	<0.10	<0.43	5.66	/

**Tableau III.7.** Composition chimique du support amélioré par 10% de bentonite (SKB10).

Oxyde (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	ben	Pf
Cru	44.5	32.2	0.81	< 0.27	1.40	<0.09	<0.09	< 0.36	10	11.68
<b>Cuit</b>	50.38	36.45	0.91	< 0.305	1.58	< 0.101	< 0.101	< 0.407	11.32	/

**Tableau III.8.** Composition chimique du support amélioré par 20% bentonite(SKB20).

Oxyde (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	ben	PF
<b>Cru</b>	41.16	29.5	0.75	< 0.25	1.29	< 0.08	< 0.08	<0.33	20	11.68
<b>Cuit</b>	46.60	33.40	0.84	<0.28	1.46	<0.09	<0.09	< 0.37	22.6	/

**Tableau III.9.** Composition chimique du support amélioré par 35% bentonite(SKB35).

Oxyde (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	ben	pF
<b>Cru</b>	36.5	26.29	0.66	< 0.22	1.14	< 0.07	< 0.07	<0.29	35	11.68
<b>Cuit</b>	41.32	29.76	1.88	< 0.24	1.29	<0.079	<0.079	<0.32	39.6	/

**Tableau III.10.** Composition chimique du support amélioré par 100% bentonite(SB).

Oxyde (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	As	pF
<b>Cru</b>	69.4	14.7	1.2	0.2	0.8	0.5	0.3	1.1	0.05	11.68
<b>Cuit</b>	78.57	16.6	1.35	0.22	0.90	0.56	0.34	1.24	0.056	/

### III.1.3.1. Etude du retrait

Le retrait exprimé en pourcentage peut concerner le retrait linéaire, le retrait de surface et de volume. Choix de la mesure dépend de considération pratique, pour les supports tubulaire on mesure le retrait linéaire, on mesure les longueurs avant et après cuisson. Le retrait permet néanmoins d'estimer la compacité du matériau obtenue.

Le calcul de taux de retrait  $R_c(\%)$  est donné par la formule suivante :

$$R_c(\%) = \frac{L_0 - L_c}{L_0} \times 100 \dots (2)$$

$L_0$  : la longueur du tesson avant la cuisson ;

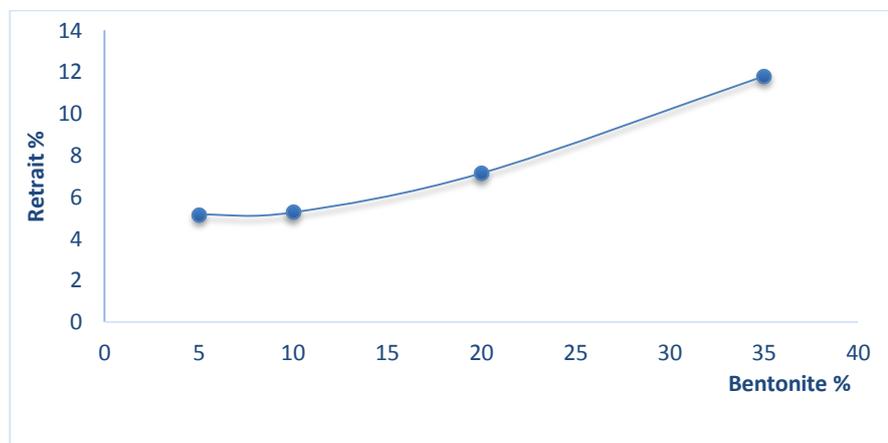
$L_c$  : la longueur du tesson après la cuisson ;

Les résultats de taux de retrait réalisé sur trois échantillons de chaque tesson sont consignés dans Tableau III.11.

**Tableau III.11.** Résultats de l'étude de retrait.

Bentonite%	L <sub>0</sub> (cm)	L <sub>c</sub> (cm)	Retrait %
5	19,4	18,4	5,154639
10	20,9	19,8	5,263158
20	21	19,5	7,142857
35	19,5	17,2	11,79487

La (Figure III.4) illustre la variation du taux de retrait en fonction de l'ajout de bentonite.

**Figure. III. 4.** Variation du taux de retrait en fonction de l'ajout de bentonite.

On remarque que le taux de retrait augmente si on augmente la teneur de bentonite.

On peut expliquer que la bentonite hydratée gonfle pour former une liaison imperméable, Ce changement s'accompagne l'augmentation de retrait.

### III.1.3.2 Etude du taux d'absorption

Le taux d'absorption est la quantité d'eau nécessaire que peut absorber un support jusqu'à saturation, la capacité d'absorption est une mesure de la porosité ouverte. Les supports ont été immergés dans l'eau bouillante 100°C pendant deux heures, en pesant les supports avant et après immersion. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.12.

Le taux d'absorption A(%) est calculé par la formule au-dessous :

$$A(\%) = \frac{P_H - P_S}{P_S} \times 100 \dots(3).$$

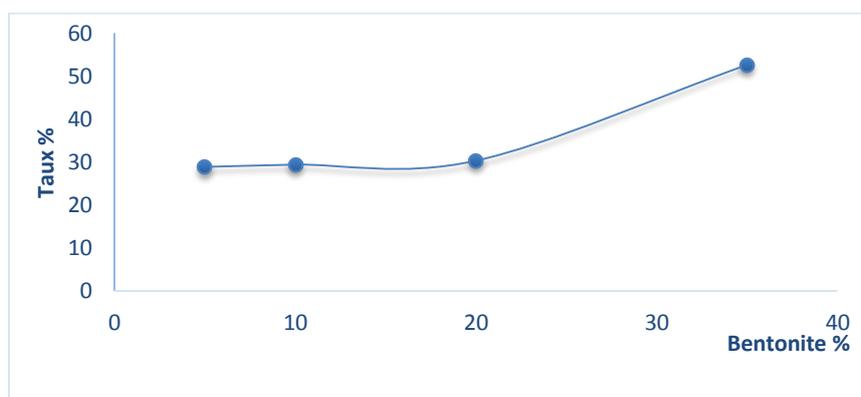
P<sub>H</sub> : poids humide des tessons.

P<sub>S</sub> : poids sèche des tessons.

**Tableau III.12.** Résultats de l'étude du taux d'absorption.

Bentonite %	P <sub>s</sub> (g)	P <sub>h</sub> (g)	Taux d'absorption
5	29,64	38,2	28,87989
10	25,5	33	28,90625
20	18,8	24,5	29,56108
35	15,4	23,5	52,5974

La (Figure III.5) au-dessous présenté l'évolution du taux d'absorption avec l'ajoute de bentonite. Le taux d'absorption varie de façon croissante avec l'augmentation de la teneur de bentonite ajouté, ce qui implique une amélioration de la porosité.

**Figure.III.5.** L'évolution du taux d'absorption avec l'ajout de bentonite.

### III .1.4. Activation des supports membranaires.

#### III. 1.4.1. Préparation des couches active des supports membranaires

##### III.1.4.1.a. Préparation de la couche à partir TEOS (tetraethylorthosilicate)

La préparation de la phase solide des silicates à partir d'alkoxide a fait l'objet de nos investigations à pH acide. La couche est préparée en mélangeant deux volumes de deux solutions A de composition : acide nitrique HNO<sub>3</sub> (1N) et l'eau distillée et B de composition : TEOS ;'éthanol.

Dans un premier temps, on fait la peptization de la solution A dans la solution B dans le même Bécher à 80°C qui est ensuite couvert afin d'éviter l'évaporation. L'agitation du mélange est maintenue constante pendant 3 heures dans le but d'empêcher la sédimentation.

## III.2. Caractérisation des supports membranaires :

### III.2.1. Identification des phases (Diffraction de rayons X).

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique classiquement utilisée pour l'identification des phases cristallines qui apportent des informations sur les espèces minérales présentes dans le matériau. La DRX des composés réduits en poudre (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides [5].

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

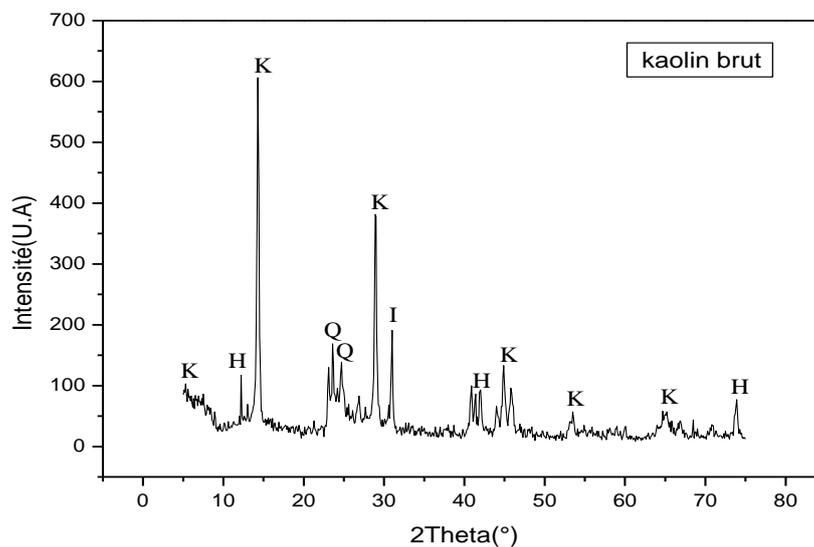
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où  $n$  : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion

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

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

$\theta$  : l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et  $n$  est l'ordre de la diffraction.



**Figure.III.6.** Diffractogramme des rayons X de kaolin brut

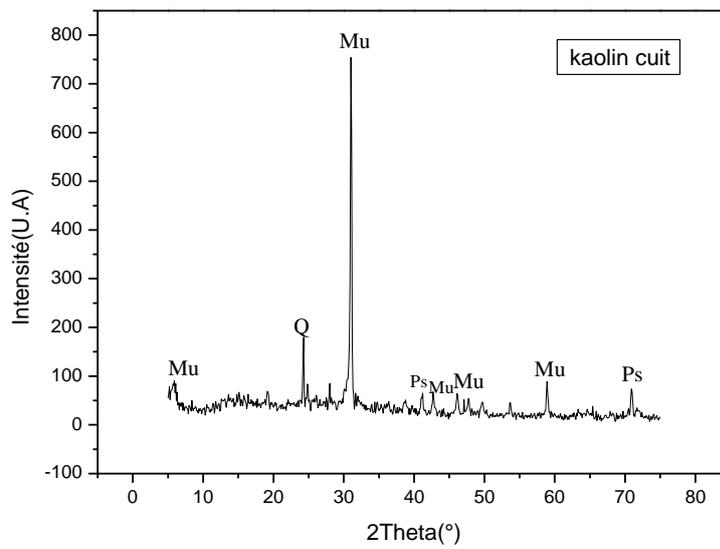


Figure.III.7. Diffractogramme des rayons X de kaolin cuit

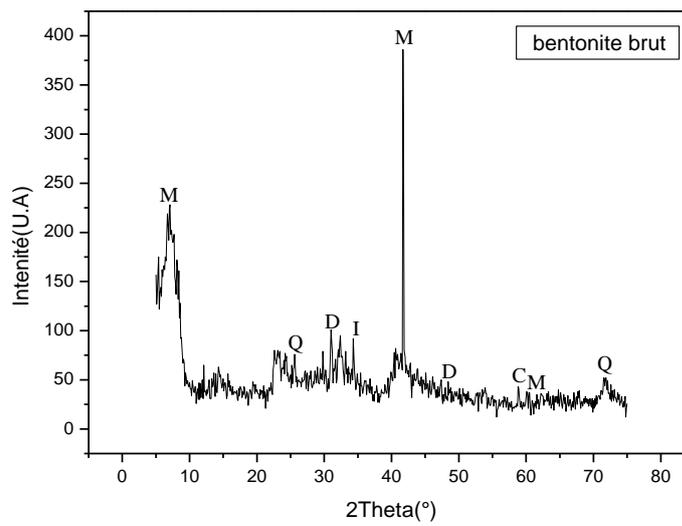
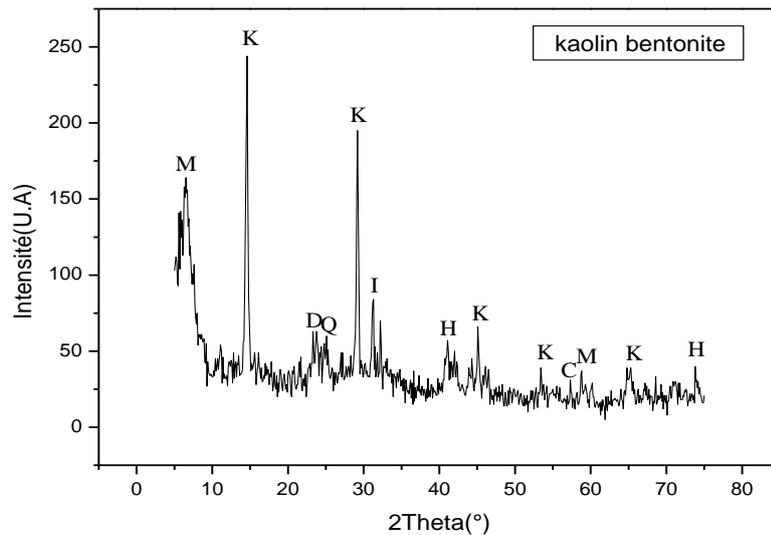


Figure.III.8. Diffractogramme des rayons X de la bentonite brute



**Figure.III.9.** Diffractogramme des rayons X de la bentonite-kaolin.

### III.2.1.1. Traitement du spectre et identification des minéraux argileux.

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Dans ce spectre, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal  $d$  (en Angströms) en appliquant la Loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde  $K\alpha$  de l'anode utilisée Pour produire le rayonnement X incident de source cobalt. L'utilisation des normes ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite brute, kaolin brute et cuit et bentonite – kaolin.

**1.** L'examen Préliminaire du diffractogramme du kaolin brute (Figure III.6) révèle la présence des minéraux suivants :

Kaolinite(K) ( $5.13^\circ$  ;  $14.41^\circ$  ;  $28.99^\circ$  ;  $44.89^\circ$  ;  $53.65^\circ$  ;  $65.2^\circ$ ), Illite(I) ( $30.94^\circ$ ), Quartz(Q) ( $23.65^\circ$ ,  $24.93^\circ$ ), Halloysite (H,) ( $12.14^\circ$ ,  $41.98^\circ$ ,  $73.96^\circ$ ).

**2.** Le Diffractogramme de poudre exploitée à température ( $1050^\circ\text{C}$ ) est représenté sur la (Figure III.7) de kaolin cuit le spectre indique l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction caractéristique du support, des raies intenses et fines deviennent diffuses, et mal résolues, avec l'augmentation du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets de la kaolinite, la formation d'une phase de structure spinelle(Ps) serait favorisée par les traitements permettant la lente séparation du méta kaolin en domaines riches, en alumine et en silice, respectivement, alors que la mullite cristallise au sein de l'amorphe désordonné.

Les pics caractéristiques de kaolin cuit sont : Mullite (Mu)(5.97 ;30.94 ;42.62 ;46.04 ;58.86) (,Quartz(Q)(24.29), phase spinelle (Ps) (41.18 ;70.86 )

**3.** la bentonite brute (figure III.8) révèle la présence des minéraux suivants :

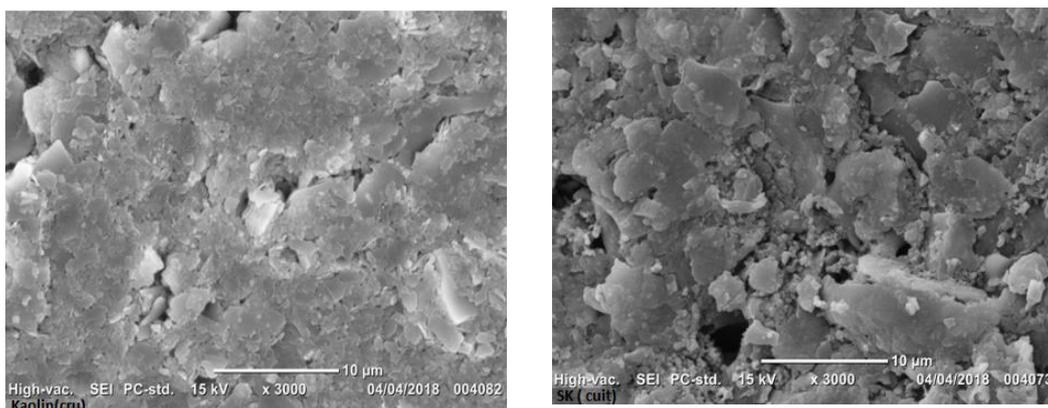
Montmorillonite (M) (6.92 ; 41.66 ; 60.5), Quartz (Q) (25.60 ; 71.85), Dolomite (D) (31.10, 48.47) Calcite (C) (58.86).illite (I) (34.37)

**4.** kaolin - bentonite (Figure III.9) révèle la présence des minéraux suivants :

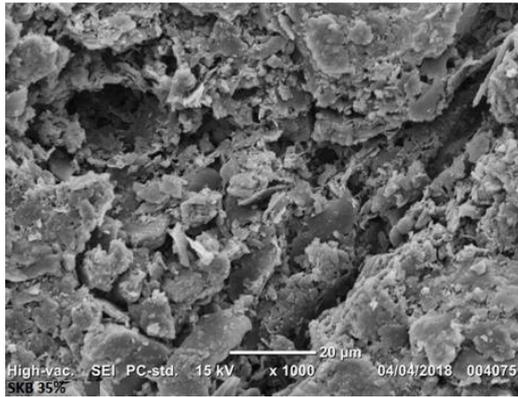
Kaolinite (K) (14.75.29.15, 45,53.49, 65), Illite (I) (31.26), Quartz (Q) (25.09), Halloysite (H) (41,73.80), Montmorillonite (M) (58.86, 6.60°). Dolomite (D) (23.65), Calcite (C) (57.23). Les phases cristallines majeures contenues dans kaolin - bentonite sont les minéraux suivants : la montmorillonite, Kaolinite.

### III.2.2.Morphologie (Microscopie Electronique à Balayage (MEB)).

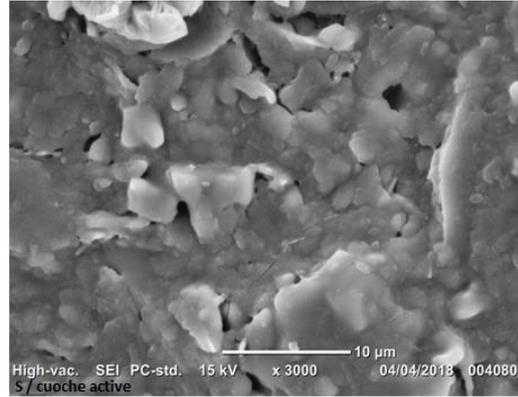
Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un solide lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques Kev. Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est d'abord accéléré puis concentré. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner. Au point d'impact, plusieurs rayonnements sont émis, mais seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés contribuent à la formation de l'image de la topographie de l'échantillon. Cette technique apporte des informations sur la morphologie du support. Les morphologies observées au microscope électronique à balayage du support S sont représentées sur les figures suivantes :



**Figure.III.10** Microscopie MEB de kaolin cru. **Figure.III.11.** Microscopie MEB de SK



**Figure.III.12.** Microscopie MEB de SKA



**Figure.III.13.** Microscopie MEB de SKB35

L'image MEB (figureIII.11) support SK révèle une structure hétérogène, avec l'apparition des pores à différentes tailles. On observe aussi des grains distincts de tailles variables correspondant probablement à la présence de la mullite, et d'une masse vraisemblablement amorphe.

Dans le cas du support SKB35 (figureIII.13), on observe une porosité plus importante due aux canaux apparents sur la micrographie, et a la porosité liée à la formation de nouvelles phases cristallines (phases intermédiaires telles que la mullite primaire...).

Pour le support SKA on remarque la disparition de la plus part des pores avec la formation d'une couche qui formé par le gel engobé sur la surface du support SK

### III.2.3. Perméabilité des supports membranaires.

La perméabilité caractérise la quantité d'eau par unité de surface et du temps qui travers le support tubulaire à une pression et température données. La perméabilité est une propriété très important des supports qui nous avons élaboré, et amélioré car elle conditionné l'intérêt que peut présenter leur utilisation dans le traitement des effluents liquides industriels.

Le flux de perméat est donné par la relation suivante :

$$J_P = \frac{Q_P}{S} \dots\dots\dots(4)$$

Avec :

$J_P$ : le flux de perméat (l/hm<sup>2</sup>)

$Q_P$ : le débit de perméat (l/h) ;

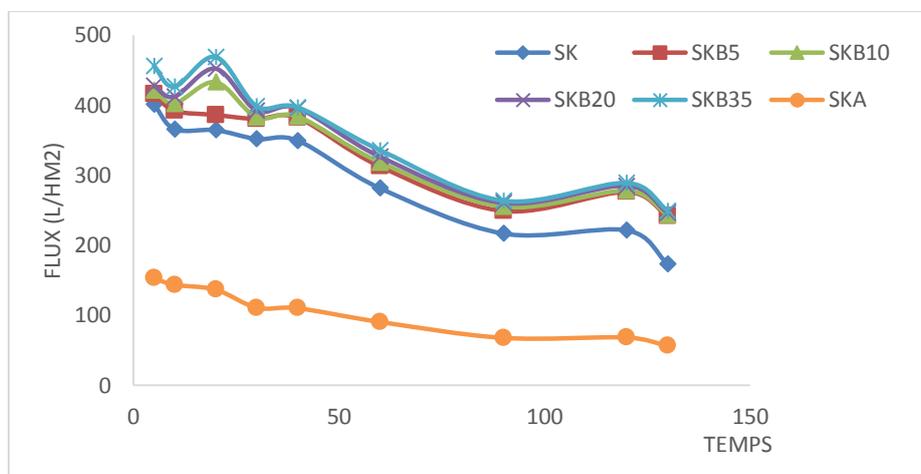
$S$  : la section (m<sup>2</sup>) ;

Les tests de perméabilité sont réalisés sur les supports améliorés par l’ajout de bentonite (5% - 10% - 20% -35% ) précédemment cités et dont les caractéristiques sont déterminées : (surface=0.0126m<sup>2</sup>) .

La filtration est de type tangentiel et la pression appliquée est de 4 bars. La solution d’alimentation est une eau de robinet. Le volume d’eau récupéré est mesuré durant 140 min, à des intervalles de temps (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60,90, 120 et 140min).

**III.2.3.1. Test de filtration des supports membranaires.**

Les résultats de la variation de flux en fonction du temps et de l’ajout de bentonite de filtration à travers les supports sont représentés par la Figure suivant.



**Figure.III.14.** Evolution du flux des supports membranaires.

On remarque une diminution du flux en fonction du temps de filtration pour tous les supports membranaires, La chute du flux peut être expliquée par le colmatage des pores et la formation d’une couche qui empêche l’écoulement à travers les supports avec le temps

**Tableau .III.13.** Résultats de la perméabilité des supports membranaires.

SK	SKB5	SKB10	SKB20	SKB35	SKA
75,69	84,30	86,61	88,81	91,22	26,02

1. D’après cette étude pour la perméabilité des supports membranaire, le support SKB35 qu’a une grande perméabilité. La perméabilité des membranes est de l’ordre SKB35 (91.22 L/hm<sup>2</sup>bar) > SKB20 (88.81L/hm<sup>2</sup>bar) > SKB10 (86.61L/hm<sup>2</sup>bar) > SKB5 (84.30L/hm<sup>2</sup>bar) > SK (75.69 L/hm<sup>2</sup>bar) > SKA (26.02L/hm<sup>2</sup>bar)

2. La différence du flux de perméat entre ces supports due à la différence de la taille des pores.

### III.3. Etude comparative entre cinétique d'adsorption et la filtration :

#### III.3.1. cinétique d'adsorption :

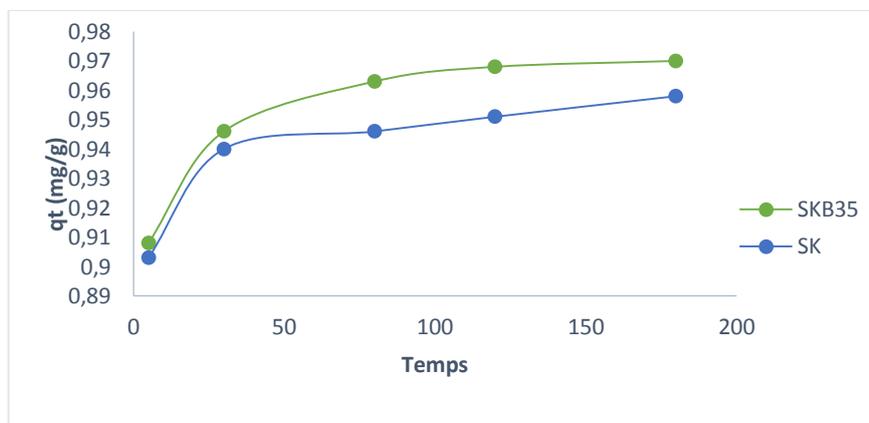
Pour étudier les cinétique d'adsorption des colorants à 25°C, un volume de 0.5 l de solution contenant le bleu de méthylène de concentration 50mg/L est mis en contact au temps, avec une quantité de 1g d'adsorbant dans un bécher de 0.02L .pour déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps , l'échantillon est centrifugé, puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV \_ visible .

La quantité de colorant fixé par d'adsorbant est donnée par la relation suivant :

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m}$$

Avec :

- $q_t$  : la quantité de colorant en mg par gramme d'adsorbant.
- $C_o$  et  $C_t$  : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/l).
- $V$  : le volume de la solution (l).
- $m$  : la masse de l'adsorbant utilisé (g).



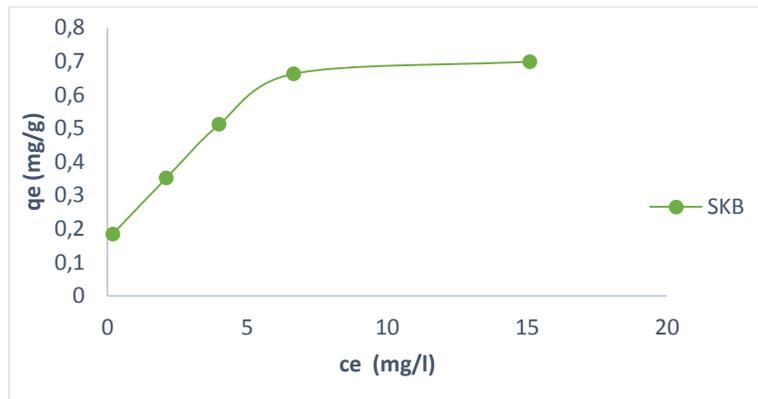
**Figure III.15..** Cinétique d'adsorption du BM.

La cinétique d'adsorption de colorant sur les argiles utilisées présentent les allures caractérisées par une forte adsorption du colorant sur l'argile de les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponible à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps.

### III.3.1. Isotherme d'adsorption.

Pour étudier les isotherme d'adsorption des colorants par l'argile utilisée .des volumes de 0.02 l de concentrations différentes de colorant allant de (10 à 50mg/l) ; sont mis en contact avec une masse de 1g de l'adsorbant. Les conditions expérimentales sont analogues à celles des cinétiques d'adsorption.



**Figure.III.16.** .Isotherme d'adsorption du BM.

D'après l'allure ,nous observons que les isotherme d'adsorption du BM sur l'argile ,une forte adsorption de colorant sur l'argil de les premier faible concentration jusqu'à atteindre l'équilibre à une certain concentration .

### III.3.3.Essai de filtration.

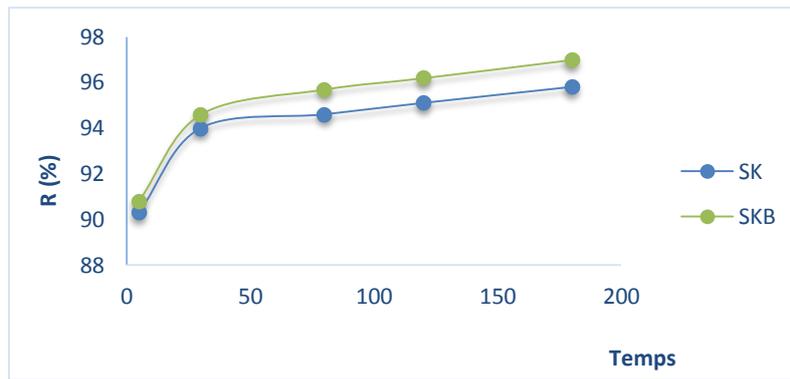
La rétention de BM est examinée en filtration, de concentration 50 mg/l, le PH entre 7.5 à 8.8, est filtrer par les supports membranaire (SKA ; SK ; SKB) mis en contact ou temps. Détermine les concentrations instantanées du colorant en fonctions du temps puis calculer la rétention par la formule suivant :

$$R(\%) = 1 - \frac{C_t}{C_0}$$

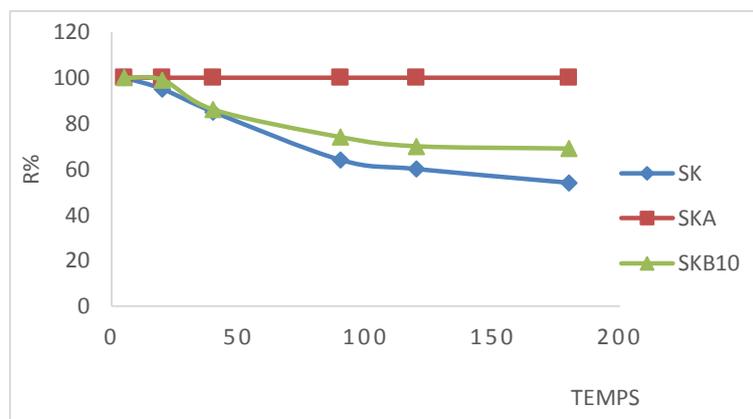
Avec :  $R(\%)$  la rétention en % ;  $C_0$  et  $C_t$  sont des concentrations initiale et instantanée.

### III.3.3.Comparaison entre procédé membranaire et cinétique d'adsorption.

Pour une bonne comparaison entre la cinétique d'adsorption et filtration, calcule la rétention de l'adsorption.



**Figure.II.17 :** Evaluation de la rétention de l'adsorption pour les supports (SK ; SKB).



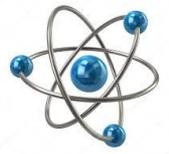
**Figure.III.18.** Evolution de la rétention Des supports (SK ; SKB ; SKA).

Comme comparaison entre ces deux études, nous observons un rapport ou une proportion inversement.

La rétention augmente dans l'adsorption au contraire elle est diminuée dans la filtration en fonction du temps jusqu'à l'équilibre.

On peut expliquer que dans l'adsorption les sites actifs sont disponibles dès les premières minutes, cela satisfait l'augmentation de la rétention.

La rétention diminue dans la filtration, ceci explique que le support dans les premières minutes doit être propre et tous les pores disponibles. Alors la rétention est décroissante.



# Conclusion générale

## Conclusion Générale

---

L'objectif principal de ce travail est comment élaboré et caractériser des supports membranaires.

(i) Tout d'abord, études bibliographiques sur les argiles leurs propriétés et applications.

(ii) Deuxièmement, On parle généralement sur les procédés membranaires.

(iii) Enfin, la partie expérimentale, nous avons élaboré et caractériser des supports membranaires. Dans cette partie, notre étude a divisé en trois points :

Le premier est consacré à l'élaboration des supports membranaires tubulaire et leurs caractérisations par les différentes méthodes à savoir :

- La diffraction des rayons X pour permettre la détermination des phases cristallines présente.

- Le microscope électronique à balayage (MEB) pour donner des informations sur la morphologie du support.

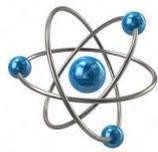
- Etudes des taux de retrait et d'absorption

Le deuxième consisté à l'étude de la perméabilité.

Dans le troisième point, nous avons effectué une étude comparative entre les performances de filtration et l'adsorption de bleu de méthylène (BM). Les tests de filtration, de type tangentiel sont réalisés sur les supports (SK et SKB) et sous une pression de 4 bars.

*Les résultats obtenus sont:*

1. Le taux de retrait augmente si on augmente le pourcentage de la bentonite ajouté.
2. Le taux d'absorption varie de façon croissante avec l'ajoute de la bentonite.
3. La perméabilité des membranes est de l'ordre SKB35 (91.22 L/hm<sup>2</sup>bar) > SKB20 (88.81L/hm<sup>2</sup>bar) > SKB10 (86.61L/hm<sup>2</sup>bar) > SKB5 (84.30L/hm<sup>2</sup>bar) > SK (75.69 L/hm<sup>2</sup>bar) > SKA (26.02L/hm<sup>2</sup>bar)
4. Le flux de perméat diminue en fonction du temps pour tous les supports membranaires, avec une stabilité du flux vers la fin de l'expérience.
5. Le taux de rétention du bleu de méthylène a atteint 54%, durant le temps de traitement pour les deux supports, et le taux d'élimination du BM a atteint 97% par adsorption.

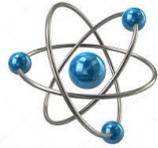


# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] Ali SAID, L'Université de Haute Alsace Ecole doctorale Physique et Chimie-Physique (ED 182) et L'Université Libanaise Ecole Doctorale des Sciences et Technologie. 13 Novembre 2015.
- [2] Mme Khelidja KHIDER née MOULTI Université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES. 09/11/2005.
- [3] A. Belouatek, N. Benderdouche, A. Addou, A. Ouagued, N. Bettahar. J Microporous Mesoporous Mater (2005) 85:163–8.
- [4] A. Julbe, D.Cot (IEM), F.Cellier, D.Hittner. Membranes ultra-microporeuses en silice pour la purification de He (Framatome-ANP) Enveloppe Soleau N° 212971 du 6-12-2004, et brevet Framatome/CNRS est cours de dépôt.
- [5] A. Belouatek, A.Ouagued, M. Belhakem, A. Addou. J. Biochem. Biophys. Methods 70 (2008) 1174–1179.
- [6] S.Caillere, S. Henin, M. Ratureau, Minéralogie des Argiles, Tomes I et II, 2ème édition Masson et Cie (1982).
- [7] J.Yvon, P.Garin, J.F. Delon, J.M.Cases, Minéral. (1982)105.
- [8] BOUCETTA HADJIRA, HAMADA ABLA Université Kasdi Merbah Ouargla (05/2016).
- [9] CHIKHI Khalid. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA (2012/2013).
- [10] Mme SERIR Souâd épouse BRAHIMI. UNIVERSITE DE TLEMCEN (26 /11 / 2015).
- [11] EKA – Association Européenne du Kaolin (Membre d'IMA-Europe). Site internet: [www.ima-eu.org/eka.html](http://www.ima-eu.org/eka.html).
- [12] D. Njopwouo, Ann. Fac. Sci. Chim.(1988) 1(2).
- [13] A. PAUL, Cours de Chimie Physique. Paris : Bordas. (1992) 506.
- [14] S. Hong et G. Messing: "Anisotropic Grain Growth in Boria doped Diphasic Mullite Gels", J. Eu. Ceram. Soc. (1999) 19
- [15] L. Cot, C. Guizard, A. Larbot, First international conférence on Inorganic membranes, F-Montpellier, ICIM 5 (1989) 44–51.
- [16] Mémento technique de l'eau. Sté Degrémont. Ed. Technique et Documentation, Paris (1989).
- [17] S. Banvolgyi, Kiss I, Bekassy-Molnar E, Vatai G. Desalination 198 (2006) 8.
- [18] B. Gyia, G. Chagneau. G. Bablon. Tanghe N. Desalination 147(1998) 69.

- [19] D. Gohen, HM. Conrad. Desalination 117(1998) 19.
- [20] MB. Baig, AA. Al Kutbi. Desalination 117(1998) 149.
- [21] C. Anselme., Jacobs E.P., Ultrafiltration, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 10, McGraw-Hill(1996) 88.
- [22] P. Sidheswaran, A.N. Bhat, Indian J. Chem. 36A (1997) 672–676.
- [23] A.Vergnes, M. Nobili, P. Delord, L. Cipelletti, R.J.P. Corriu, B. Boury, Auto-organisation in silica-based organic–inorganic gels obtained by sol–gel process, J. Sol–Gel Sci. Technol. 26 (2003) 621–624.
- [24] A. Larbot, J.A. Alary, C. Guizard, L. Cot, J. High Technol. Ceram. 3 (1987) 143.
- [25] P. Aptel, P. moulin, F. Quemeneur , coordinateurs : les cahiers du Cem, n° 2. Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes- traitement des eaux et effluents(2002).
- [26] P. Mafrat, E. Béliard, Genie industriel alimentaire. Tech. & doc, tome ii, Lavoisier(1992).
- [27] Nathalie Fagel Département de Géologie Université de Liège Site : [www.ages.ulg.ac.be](http://www.ages.ulg.ac.be).
- [28] Manttari M, Pihlajamaki A, Nystrom M. Desalination 149(2002)131.
- [29] F. Lipnizki. Desalination 199(2006)159.
- [30] A. Belouatek, N. Benderdouche, A. Addou, A. Ouagued, N. Bettahar. Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. J Microporous Mesoporous Mater (2005) 85:163–8.



# Annexe

**Tableau 1** : Le perméat et le flux pour SK

<b>Pression</b>	<b>Temps</b>	<b>Volume</b>	<b>Aire</b>	<b>Flux</b>	<b>Perméat</b>
4	0,083	0,42	0,0126	401,6064	100,4016
4	0,166	0,765	0,0126	365,7487	91,43718
4	0,33	1,515	0,0126	364,3579	91,08947
4	0,5	2,215	0,0126	351,5873	87,89683
4	0,66	2,905	0,0126	349,3266	87,33165
4	1	3,545	0,0126	281,3492	70,3373
4	1,5	4,095	0,0126	216,6667	54,16667
4	2	5,575	0,0126	221,2302	55,30754
4	3	6,655	0,0126	176,0582	44,01455

**Tableau 2** : Le perméat et le flux pour SKB5

<b>Pression</b>	<b>Temps</b>	<b>Volume</b>	<b>Aire</b>	<b>Flux 2</b>	<b>Permeat</b>
4	0,083	0,435	0,0126	415,9495	103,9874
4	0,166	0,82	0,0126	392,0444	98,01109
4	0,33	1,605	0,0126	386,0029	96,50072
4	0,5	2,395	0,0126	380,1587	95,03968
4	0,66	3,175	0,0126	381,7941	95,44853
4	1	3,937	0,0126	312,4603	78,11508
4	1,5	4,705	0,0126	248,9418	62,23545
4	2	6,955	0,0126	275,9921	68,99802
4	3	9,135	0,0126	241,6667	60,41667

**Tableau 3** : Le perméat et le flux pour SKB10

Pression	Temps	Volume	Aire	Flux 3	Permeat
4	0,083	0,441	0,0126	421,6867	105,4217
4	0,166	0,842	0,0126	402,5626	100,6407
4	0,33	1,8	0,0126	432,9004	108,2251
4	0,5	2,41	0,0126	382,5397	95,63492
4	0,66	3,191	0,0126	383,7181	95,92953
4	1	4,012	0,0126	318,4127	79,60317
4	1,5	4,821	0,0126	255,0794	63,76984
4	2	7	0,0126	277,7778	69,44444
4	3	9,201	0,0126	243,4127	60,85317

**Tableau 4** : Le perméat et le flux pour SKB20

Pression	Temps	Volume	Aire	Flux 4	Permeat
4	0,083	0,447	0,0126	427,424	106,856
4	0,166	0,862	0,0126	412,1247	103,0312
4	0,33	1,88	0,0126	452,1405	113,0351
4	0,5	2,47	0,0126	392,0635	98,01587
4	0,66	3,291	0,0126	395,7431	98,93579
4	1	4,112	0,0126	326,3492	81,5873
4	1,5	4,921	0,0126	260,3704	65,09259
4	2	7,18	0,0126	284,9206	71,23016
4	3	9,301	0,0126	246,0582	61,51455

**Tableau 5** : Le perméat et le flux pour SKB35

<b>Pression</b>	<b>Temps</b>	<b>Volume</b>	<b>Aire</b>	<b>Flux 5</b>	<b>Permeat</b>
4	0,083	0,477	0,0126	456,1102	114,0275
4	0,166	0,892	0,0126	426,4678	106,6169
4	0,33	1,95	0,0126	468,9755	117,2439
4	0,5	2,51	0,0126	398,4127	99,60317
4	0,66	3,3	0,0126	396,8254	99,20635
4	1	4,23	0,0126	335,7143	83,92857
4	1,5	4,98	0,0126	263,4921	65,87302
4	2	7,28	0,0126	288,8889	72,22222
4	3	9,42	0,0126	249,2063	62,30159

**Tableau 6** : Le perméat et le flux pour SKA.

<b>Pression</b>	<b>Temps</b>	<b>Volume</b>	<b>Aire</b>	<b>Flux 6</b>	<b>Permeat</b>
4	0,083	0,16	0,0126	152,9929	38,24823
4	0,166	0,3	0,0126	143,4309	35,85772
4	0,33	0,568	0,0126	136,6041	34,15103
4	0,5	0,698	0,0126	110,7937	27,69841
4	0,66	0,915	0,0126	110,0289	27,50722
4	1	1,14	0,0126	90,47619	22,61905
4	1,5	1,28	0,0126	67,72487	16,93122
4	2	1,72	0,0126	68,25397	17,06349
4	3	2,135	0,0126	56,48148	14,12037

**Tableau 7** : La rétention pour SK.

<b>Temps</b>	<b>V (l) sk</b>	<b>R%</b>
5	0,38	100
20	1,232	95
40	2,76	85
90	3,87	64
120	5,24	60
180	6,18	54

**Tableau 8** : La rétention pour SKA.

<b>Temps</b>	<b>V (l) ska</b>	<b>R%</b>
5	0,14	100
20	0,23	100
40	0,81	100
90	1,11	100
120	1,45	100
180	1,99	100

**Tableau 9** : La rétention pour SK10.

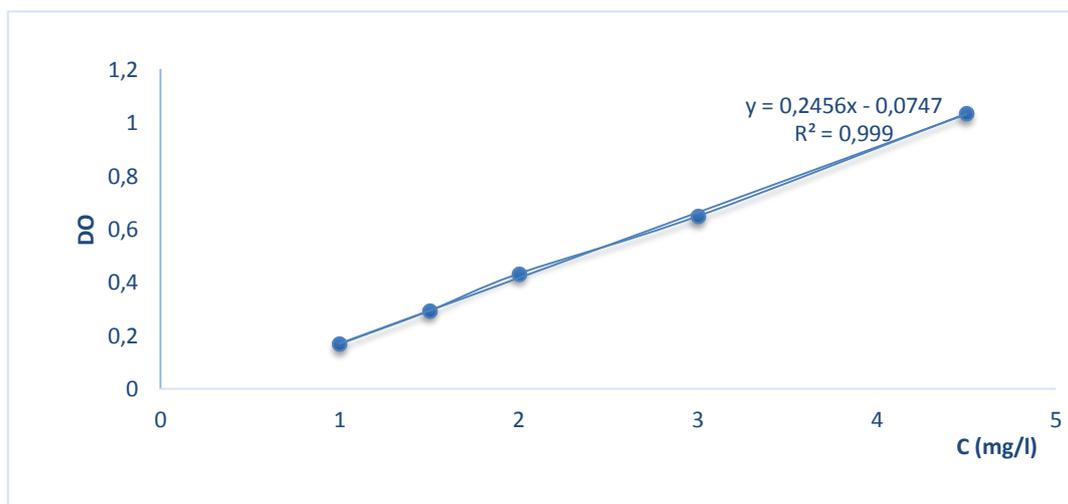
<b>temps</b>	<b>V (l) SKB</b>	<b>R%</b>
5	0,4	100
20	1,3	99
40	2,8	86
90	3,94	74
120	5,31	70
180	6,3	69

**Tableau 13** : rétention de l'adsorption du SK.

Temps	C (mg/l)	SK
5	4,85	90,3
30	3	94
80	2,7	95,6
120	2,45	95.1
180	2,1	95.8

**Tableau 14** : rétention de l'adsorption du SKB.

Temps	C (mg/l)	SKB
5	4,6	90,8
30	2,7	94,6
80	2,14	95,7
120	1,9	96,2
180	1,5	97

**Figure** : la courbe ethanolage de BM

## ملخص:

الطين هو أحد أهم المواد للأغشية الخزفية وأيضاً للدعامات الغشائية، بحث الكولين المعدل بغشاء البنتونيت هو غشاء السيراميك الأكثر استخداماً في عمليات الفصل المختلفة في هذا العمل، تمت دراسة تعديل دعم الكولين المسامي الجزئي بإضافة البنتونيت بتركيز مختلف، حيث تم استخدام وحدة ترشيح على مستوى المختبر مع دعم انبوبي تحت ضغط 4 بار. الهدف من هذه الدراسة هو وصف خصائص غشاء الدعم الأنبوبي بواسطة MEB وDRX. وظهرت النتائج تزايد لنفاذية مختلف الدعامات مع إضافة تركيز البنتونيت. تأثر معدل رفض أزرق الميثيلين بشكل قوي بتكوين الغشاء كان الحد الأقصى للاحتفاظ باستخدام غشاء SKA هو 100%.  
**الكلمات المفتاحية:** غشاء، كولين، بنتونيت، دعامة.

## Résumé:

L'argile est un des plus importants matériaux pour les membranes céramiques et aussi pour les supports membranaires, et la membrane kaolin modifiée par la bentonite est actuellement la membrane céramique la plus largement utilisée dans divers processus de séparation. Dans ce travail, la modification du support de kaolin microporeux par addition de bentonite a été étudiée avec différentes concentrations.

Une unité de filtration à l'échelle du laboratoire avec un support tubulaire sous une pression de 4 bars a été utilisée.

L'objectif de cette étude est de caractériser les propriétés de la membrane de support tubulaire par DRX, microscopie MEB.

Les résultats montrent que la perméabilité pour différents supports augmente avec l'ajoute de la concentration de bentonite. Le taux de rejet de BM a été fortement influencé par la composition de la membrane. La rétention de soluté maximal observée, en utilisant la membrane SKA, était de 100%.

**Mots clés:** Membrane, kaolin, bentonite, support

## Abstract:

Clay is one of the most important materials for ceramic membranes and also for membrane supports, and the kaolin modified by bentonite membrane presently is the most widely used ceramic membrane in various separation processes. In this work, the modification of micro-porous kaolin support by adding of bentonite was studied with different concentration. A laboratory-scale filtration unit with tubular support under a pressure of 4 bar was used.

The objective of this study is to characterize the properties of tubular support membrane by XRD and SEM microscopy.

The results showed permeability for different supports increase with adding bentonite concentration. The rejection rate of MB was strongly influenced by the composition of membrane. The maximum observed solute retention, using SKA membrane, was 100%.

**Key words:** membrane, kaolin, bentonite, Support ....