

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université 8 mai 1945 de Guelma



Faculté de Mathématique et de l'informatique et des sciences de la
matière

Département des sciences de la matière

MEMOIRE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

Thème

Préparation et caractérisation physique et mécanique des
membranes céramiques à base des kaolins DD1 et DD3.

Application dans le traitement d'une solution du colorant textile
Rouge FBB.

Présenté par :

Brahmia Manal

Belhaoues Ikram

Sous la direction de : **Pr. MAOUI (Née EL BERRICHI) Fatima Zohra**

2023-2024

Remerciements

En tout premier lieu, nous remercions le dieu, nous remercions le Dieu, tout puissant pour la patience, la sante, la volonte et la capacite à mener à bon ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de chimie (L6-25) de l'université 8 Mai 1945-Guelma sous la direction de Pr Fatima Zohra MAOUJ.

C'est un grand plaisir d'exprimer toute notre gratitude à notre encadreur le professeur Fatima Zohra MAOUJ de nous avoir fait confiance pour mener à terme ce travail sous sa direction et de nous avoir encouragé et conseillé ; plus particulièrement nous la remercions pour sa patience ; sa gentillesse ; son aide précieuse.

Notre gratitude s'adresse aux membres de jury et les autres professeurs de notre université, pour tout ce qu'ils ont pu nous apprendre durant notre cycle d'étude.

Nous tenons à remercier les membres de laboratoire en particulier Mme. Leila Essalhi pour son soutien effectif et surtout sa gentillesse, Sans oublier les membres de laboratoire de biologie et spécialement Mme.Ratiba pour leur aide technique et leur gentillesse.

Nos remerciements à Monsieur Fahar DRABLA, Mme. Sihem et Mlle. Nadia CHICHEB pour leurs Précieuses aides.

Nos remerciements vivement Messieurs professeurs Fateh BOUFELDJA et Ammar MAOUJ, du laboratoire de génie civil et hydraulique de l'université de Guelma pour leurs aides.

Nous remercions infiniment Mr Majid BELKHOUDA de l'université de Tlemcen pour sa collaboration dans la réalisation du plan d'expérience.

Beaucoup d'analyse de caractérisation ont été effectués pour la réalisation de ce mémoire, nous tenons à remercier vivement Mr Brahim GASMI de l'université de Biskra pour les analyses de MEB et DRX.

Finalement, nous souhaitons finir par une grande pensée pour les proches qui nous ont encouragé, soutenu tous ces années : nos familles.

Dédicaces

(وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

A mes plus grands soutiens et sources d'inspiration, je dédie ce travail avec tout mon amour et reconnaissance infinis.

A celui qui façonne une femme, ma source de vie, d'amour et d'affection, à mon soutien qui était toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, à mon prince, mon père. Tu m'as inspirée à viser plus haut et à poursuivre mes rêves. Je te suis infiniment reconnaissante pour ton soutien indéfectible, ta confiance en moi et ton amour.

A mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et de mon bonheur, ma mère, ma lune et le fil d'espoir qui illumine mon chemin. Merci, tu as été la lumière qui a éclairé mon passage dans les moments sombres, et tu as toujours cru en moi, même lorsque je doutais.

À mon côté solide et à la sécurité de mes jours, à ceux avec qui j'ai renforcé mes jours, ils sont pour moi des sources où je me désaltère, à la joie de mes yeux, mes sœurs: Imane, Saida, Ines, Marwa. Merci pour votre soutien constant, votre humour contagieux et votre présence réconfortante, vous êtes ma source de joie et de bonheur, et je suis fière d'avoir dans ma vie.

A mes nièces et neveux Myriam, Jessnim, Céline et Mouhamed qui ont rempli ma vie de tant de bonheur et de joie.

A mes très chères amies et collègues Ikram, Rania, Zayneb, Belqays et Rania qui ont été mes piliers dans les moments difficiles et mes partenaires de fête dans les moments de joie, merci pour votre amitié sincère, votre soutien sans faille et votre amour inconditionnel.

Enfin, à mon binôme Ikram, ma meilleure amie, celle qui partage avec nous tous les moments, bons et mauvais, merci pour ta collaboration fructueuse et notre amitié. Tu m'as toujours aidé et soutenu dans toutes les situations possibles et inimaginables. Tu as été une source d'inspiration et de motivation pour moi tout au long de ce parcours. Je suis heureuse de pouvoir compter sur toi et te confier mes doutes et mes peurs.

Au-delà des noms cités, il existe un cercle précieux de personnes qui ont joué un rôle significatif dans mon parcours. Je vous exprime ma reconnaissance pour votre présence et votre soutien qui ont marqué positivement ma vie.

Manal

Dédicaces

(وَأَجْزُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

C'est avec un énorme plaisir, un cœur ouvert, une immense joie que je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers, magnifiques parents.

Ma mère Wassila Soraya la lumière de mes jours, le symbole de force, l'école de mon enfance, l'exemple de ma vie.

Mon père Ali l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

Je dédie ce travail pour leurs sacrifices et leurs soutiens tout au long de ma vie qui m'ont toujours laissée libre de mes choix, fait confiance et encouragée, qui m'ont toujours poussé à aller vers l'avant, pour tout ce qu'ils m'ont donné, pour leur amour, et leurs conseils, aucun remerciement ne serait leur exprimer mon profond amour.

A ma très chère sœur : Wissam aucune dédicace ne peut exprimer mon amour et ma gratitude la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, pour son encouragement permanent, et son soutien moral, qui a toujours été présent lorsque j'en ai eu besoin.

A mon chère Frère : Bourhane toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Ton amour ne me procure que confiance et stabilité.

A la mémoire de ma grande mère et ma tante qui sont toujours dans mon cœur. A toute ma Famille.

A ma binôme Manal, ma copine merci pour tous les moments inoubliables et de m'a toujours encouragé et m'aimé, qui est partagée avec moi les moments les plus difficiles mais aussi les meilleurs. Kanka que j'adore. Tu n'es pas seulement un binôme ou une amie, tu es une force, un lien qui ne se perd jamais.

A tous mes amis (es) surtout Manal, Amel, Ines, Zeynel, Rania, Belkiss, Bouchera et mes collègues.

A moi-même et à tous ceux que j'aime.

Merci de tout cœur d'être toujours là pour moi.

Ikram

Résumé :

Notre étude intitulée «"Préparation et caractérisation physique et mécanique des membranes céramique à base des kaolins DD1 et DD3.Application dans le traitement d'une solution de colorant textile Rouge FBB"» a pour objectif général de contribuer à la valorisation des matériaux locaux tels que le kaolin de Djebel Debagh à travers la production des membranes céramiques peu coûteuses, pouvant être efficaces et efficients pour aider à économiser l'eau potable.

L'élaboration et la caractérisation par DRX et MEB des membranes céramiques ont montré que les membranes synthétisées à partir du DD3 sont meilleures par rapport à celles obtenues à partir du kaolin DD1 et également les membranes mixtes de proportion importante en DD3 qu'en DD1. Les températures de frittage qui varient de 800°C à 1200°C ont abouti à une membrane de DD3 de propriétés structurales et morphologiques prometteuses précisément celles obtenue à la température de frittage 1000°C.

D'autre part l'étude de la capacité d'adsorption du colorant industriel textile Rouge FBB par les membranes DD3 et DD1 a montré la grande efficacité de la membrane synthétisée à partir du DD3 avec un taux de rétention maximal et sous des conditions opératoires de pH, concentration initiale du colorant et masse de l'adsorbant optimisées par le plan d'expériences.

Mots clés : DD1, DD3, membranes céramiques, colorant textile FBB , Cinétique d'adsorption.

Abstract :

Our study entitled “Preparation and physical and mechanical characterization of ceramic membranes based on DD1 and DD3 kaolins : application in the treatment of a FBB textile dye solution” has the overall aim of contributing to the valorization of local materials such as the kaolin from Djebel Debagh through the production of low-cost ceramic membranes that can be effective and efficient in the supply of drinking water to households.

The development and characterization by XRD and BEM of the ceramic membranes showed that membranes synthesized from DD3 are better than those obtained from DD1 kaolin, and also mixed membranes with a higher proportion of DD3 than DD1. Sintering temperatures ranging from 800°C to 1200°C resulted in a DD3 membrane with promising structural and morphological properties, precisely those obtained at a sintering temperature of 1000°C.

A study of the adsorption capacity of the industrial textile dye Red FBB by the DD3 and DD1 membranes showed the high efficiency of the membrane synthesized from DD3 with a maximum retention rate and under operating conditions of pH, initial dye concentration and adsorbent mass optimized by the experimental design.

Key words : DD1, DD3, ceramic membranes, FBB textile dye, adsorption kinetics.

ملخص:

تهدف دراستنا المعنونة "التحضير والتوصيف الفيزيائي والميكانيكي للأغشية الخزفية القائمة على الكاولين 1 DD و DD3 التطبيق في معالجة محلول صبغة نسيج" FBB إلى المساهمة في تثمين المواد المحلية مثل الكاولين المستخرج من جبل دباغ من خلال إنتاج أغشية خزفية منخفضة التكلفة يمكن أن تكون فعالة وكفؤة للمساعدة في توفير مياه الشرب.

وأظهر التطوير والتوصيف بواسطة DRX و MEB للأغشية الخزفية أن الأغشية المصنعة من DD3 أفضل من تلك التي تم الحصول عليها من الكاولين DD1 وكذلك الأغشية المختلطة التي تحتوي على نسبة كبيرة من DD3 مقارنة DD1. أدت درجات حرارة التلييد التي تتراوح بين 800 درجة مئوية و1200 درجة مئوية إلى الحصول على غشاء DD3 بخصائص هيكلية ومورفولوجية واعدة، وتحديدًا تلك التي تم الحصول عليها عند درجة حرارة تلييد 1000 درجة مئوية.

من ناحية أخرى، أظهرت دراسة قدرة الامتزاز لصبغة النسيج الصناعية FBB Rouge بواسطة أغشية DD1 و DD3 الكفاءة العالية للغشاء المصنوع من DD3 مع أقصى معدل احتفاظ وتحت ظروف تشغيل الاس الهيدروجيني والتركيز الاولي للصبغة وكتلة المادة الماصة التي تم تحسينها من خلال التصميم التجريبي.

الكلمات المفتاحية: DD1، DD3، أغشية خزفية، صبغة نسيج FBB، حركية الامتزاز

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste d'abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Partie 1: Les argiles	5
I.1.1. Introduction	5
I.1.2. Définitions	5
I.1.3. Origine de kaolin	6
I.1.4. Groupes de Kaolin	6
□ La kaolinite	6
□ L'Halloysite :	6
□ Dickite et Nacrite	7
□ Les serpentines	7
I.1.5. La structure du kaolin	7
I.1.6. Morphologie	9
I.1.7. Propriétés des kaolins industriels	10
I.1.7.1. Couleur	10
I.1.7.2. Forme et taille	10
I.1.7.3. Capacité d'échange cationique	10
I.1.7.4. La Cristallinité	11
I.1.7.5. Dureté	11
I.1.8. Propriétés thermiques	11
Partie 2 : Les membranes	12
I.2.1. Introduction	12
I.2.2. Généralités sur les membranes	12
I.2.2.1. Définition	12
I.2.2.2. Classification	13
I.2.2.2.1. Classification des membranes selon leur nature chimique	13
a. Membrane Organique	13
b. Membrane minérale (ou inorganique)	14
c. Membrane Hybride ou mixte (organique – inorganique)	14
d. Membrane composite	15

e. Membrane échangeuse d'ion (MEI).....	15
I.2.2.2. 2.Classification d'après Leur porosité	15
a. Membrane poreuse	15
b. Membrane dense :.....	16
I.2.2.2.3. Selon leur morphologie.....	16
a. Membrane symétrique (isotrope).....	17
b. Membrane asymétrique ou anisotrope.....	17
c. Les membrane composite:	18
I.2.2.2. 4.Classification selon la géométrie	19
I.2.3. Les membranes céramiques	21
I.2.3.1. Historique.....	21
I.2.3.2 Définition	21
I.2.3.3. Caractérisation des membranes céramiques	22
a. Porosité.....	22
b. Taille des pores	22
c. Épaisseur	23
d. Sélectivité	23
e. Perméabilité hydraulique	23
I.2.3.4. Composition de la pâte céramique	24
I.2.3.5. Le composé minéral	24
I.2.3.6. Le solvant.....	24
I.2.3.7. Additifs organiques	24
I.2.3.8. Domaines d'applications des membranes céramiques.....	25
I.2.4. Les Procédés membranaires	26
I.2.4.1. Microfiltration(MF)	26
I.2.4.2. Ultrafiltration(UF).....	26
I.2.4.3. Nanofiltration (NF)	26
I.2.4.4 Osmose inverse(OI)	26
Partie 3 : les colorants textiles et l'adsorption	28
I.3.1 Définition de colorant.....	28
I.3.2 différents types de colorants.....	28
I.3.2.1 Les colorants naturels.....	28
I.3.2.2 Les colorants synthétiques	28
I.3.3. Classification des colorants tinctoriale.....	29
□ Colorants réactifs	29

□ Colorants acides ou anioniques.....	29
□ Colorants basiques ou cationiques.....	29
□ Colorants à mordants.....	30
□ Les colorants de cuve	30
□ Les colorants dispersés.....	30
□ Les colorants directs	30
I.3.4 Impacts des colorants sur l'environnement	30
I.3.5 Traitement des polluants	31
I.3.5.1 Méthodes biologiques	31
□ Traitement aérobie	31
□ Traitement anaérobie.....	32
I.3.5.2 Méthodes chimiques	32
I.3.5.3 Méthodes physico-chimiques.....	32
I.3.5.4 Méthodes physiques.....	33
I.3.6 l'adsorption.....	33
I.3.6.1. Capacité d'adsorption	33
I.3.6.2 pourcentage d'adsorption.....	34
I.3.6.3 Facteurs influençant l'adsorption.....	34
□ nature de l'adsorbat	34
□ Surface spécifique.....	34
□ pH.....	34
□ Solubilité	35
□ La température	35

Chapitre II : Etude expérimentale

II.1.Introduction.....	44
II.2.Préparation des membranes céramiques	44
II.2.1. Le kaolin de Djebel Debagh	44
II.2.2. Préparation de kaolins DD.....	45
II.2.3.Préparation de membranes.....	46
II.2.4.Programme thermique	47
Le séchage	47
Le frittage.....	48
II.3.Propriétés mécaniques	49
II.3.1.Introduction	49

II.3.2. Résistance à la flexion	49
II.4. Microscope électronique à balayage (MEB).....	52
II.5. La diffraction des rayons X.....	54

Chapitre III : L'adsorption du colorant Rouge FBB par les kaolins DD

III.1. L'adsorption du Rouge FBB par les kaolins DD1 et DD3	59
III.1.1 Présentation du colorant	59
III.1.2.Détermination de λ_{max}	60
III.1.3 Traçage de courbe d'étalonnage.....	61
III.1.4 Préparation des argiles étudiées	62
III.1.5. L'étude cinétique d'adsorption du Rouge FBB.....	63
□ Mode opératoire	63
III.1.6 L'effet du temps de contact	65
III.1.7 Masse de l'adsorbant.....	65
III.1.8 Concentration initiale	67
III.6. Influence du pH.....	67
III.2 Plan d'expérience	68
□ Matériels et méthodes.....	68
Résultats et discussions	70
III.2.1 Réalisation des expériences.....	70
III.2.2 Analyse de la variance	71
Haut du formulaire	72
III.2.3 Modèle mathématique	72
..... Erreur ! Signet non défini.	
III.2.4 Méthode de surface de réponse	74

Chapitre IV : Caractérisation des membranes céramiques a base de kaolin DD1 et DD3 et leur application dans l'adsorption du colorant textile Rouge FBB.

IV .1.Introduction	80
IV .2. Caractérisation des membranes à des températures de frittage : 800°C, 900°C, 1000°C, 1200°C.....	80
IV.2.1 Microscopie électronique à balayage.....	80
a) Membrane DD3.....	80
b) Membrane DD1	82

c) Membranes mixtes DD1 et DD3.....	82
IV.2.2 Diffraction des Rayons X.....	84
a) Membrane DD3.....	84
b) Membrane DD1.....	85
c) Membrane mixte	86
IV .3. Propriétés mécaniques	87
IV.3.1 Membrane DD3.....	87
IV.3.2 Membrane DD1.....	88
IV.3.3 Membrane mixte	89
IV .4. L'adsorption du Rouge FBB sur les Membranes DD3 et DD1	90
IV .4.1.Mode opératoire	90
IV.2.2 L'effet du temps de contact.....	94
a) Membrane DD3.....	94
b)Membranes mixtes DD3 (70%) et DD1 (30%) :.....	95
Conclusion générale.....	101

Listes des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure.I.1: Roche du Kaolin (10 mm)	5
Figure.I.2: Photo montrant différents aspects du Kaolin, 1) Roche ;2) poudre finie mise sous forme vermicelles [6]	6
Figure.I.3: Structure cristalline de la kaolinite et de l'halloysite (Blanc Bauluz,2015)	7
Figure.I.4: Structure d'un minéral de type 1 :1, cas de kaolinite	8
Figure.I.5: Représentation d'un feuillet de Kaolinite	8
Figure.I.6: Structure minéralogique de la Kaolinite	9
Figure.I.7: (a) Morphologie d'une Kaolinite très bien cristallisée et (b)représentation d'une plaquette de kaolinite	9
Figure.I.8: Photo MEB du kaolin DD3	10
Figure.I.9: Schéma de la membrane	13
Figure.I.10: Membranes poreuses [36]	16
Figure.I.11: Membranes denses [36]	16
Figure.I.12: Différents types de membranes	17
Figure.I.13: Schéma représentatif des membranes symétriques : (a) membrane symétrique microporeuse (b) membrane symétrique dense.....	17
Figure.I.14: Schéma d'une membrane asymétrique.....	18
Figure.I.15: Membrane composite	18
Figure.I.16: Schéma de différentes membranes [41]	18
Figure.I.17: Les modules membranaires [42]	21
Figure.I.18: Structure du colorant de cuve.....	30
Figure.I.19: Les différents impacts environnementaux provoqués par les colorants.....	31

Chapitre II : Techniques expérimentales

Figure.II.1: Les Kaolins DD3 et DD1	44
Figure.II.2: Localisation de kaolins de Djebel Debagh	45
Figure.II.3: Protocole expérimental de préparation de membrane	45
Figure.II.4: Broyage et tamisage de kaolins DD	46
Figure.II.5: Montage de Préparation de membrane céramique à base de kaolin DD	47

Figure.II.6: Programme de la température de frittage	48
Figure.II.7: Le four de calcination des membranes	Figure.II.8: Les membranes après
différentes températures de frittage	49
Figure.II.9: Schématisation d'un test de flexion simple trois points	50
Figure.II.10: Flexion a trois points	51
Figure.II.11: Appareil pour mesure la résistance à la flexion 3 points	51
Figure.II.14: Microscope électronique à balayage (MEB)	53
Figure.II.15: La microscopie électrique a balayage (MEB) de Biskra	53
Chaque minéral est caractérisé par une série de pics en des places bien déterminées du diffractogramme. Le diffractogramme d'un échantillon réel est la somme de ceux de ses constituants[10].	
Figure.II.16: Appareil de diffraction des rayons X	54
Figure.II.17: Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2 \theta$ [11]	55

Chapitre III : L'adsorption du colorant textile Rouge FBB par les kaolins DD

Figure.III.1: Structure chimique du Rouge FBB	59
Figure.III.2: Détermination de λ_{max} de Rouge FBB	60
Figure.III.3: Spectrophotomètre UV-VIS JENWAY 6305	61
Figure.III.4: Solutions de différentes concentrations	61
Figure.III.5: Courbe d'étalonnage du Rouge FBB	62
Figure.III.6: Traitement préliminaire de kaolins (DD)	63
Figure.III.7: pH-mètre et le mélange Kaolin + Rouge FBB sous agitation	63
Figure.III.8: Centrifugeuse et Spectrophotomètre UV-visible	64
Figure.III.9: Influence du temps de contact sur l'adsorption du Rouge FBB sur le DD3, ($m=0,25g$, $pH=7$, $C_o=25\text{ mg/L}$, $T=20\text{ °C}$)	65
Figure.III.10: Influence de la dose de l'adsorbat sur l'adsorption de Rouge FBB ($C_o=25\text{ mg/L}$, $pH=7$, $T=20\text{ °C}$, temps de contact = 180 min)	66
Figure.III.11: Influence de la concentration initiale de Rouge FBB ($m=0,25g$, $pH=7$, $T=20\text{ °C}$, Temps de contact = 180 min)	67
Figure.III.12: Influence de pH sur l'adsorption du Rouge FBB par DD1 et DD3 ($m=0,25g$, $C_o=25\text{mg/L}$, $T=20\text{ °C}$, temps de contact=180 min)	68
Figure.III.13: Les données expérimentales vs Les données prédites de l'adsorption du colorant par : (a) DD1 (b) DD3	74

Figure.III.14: Contour d'optimisation de l'adsorption du Rouge FBB par : (a) DD1 (b) DD3 76

Figure.III.15: Contour d'optimisation de l'adsorption du colorant par : (a) DD1 (b) DD3 ... 76

Chapitre IV : Caractérisation des membranes céramiques à base de kaolin DD1 et DD3 et leur application dans l'adsorption du colorant textile Rouge FBB

Figure.IV.1: Images MEB de la membrane DD3 avant frittage 80

Figure.IV.2: Images MEB de membrane DD3 a différentes températures de frittage 81

Figure.IV.3: Images MEB de membrane 100% DD1 avant et après Frittage 82

Figure.IV.4: Images MEB de membrane 70% DD3,30% DD1 Avant Frittage 83

Figure.IV.5: Images MEB de membrane mixte 70%DD3 et 30% DD1 à différentes températures de frittage 84

Figure.IV.6: Images MEB de membrane 50% DD3,50% DD1 Avant Frittage 84

Figure.IV.7: Diffractogrammes aux rayons X des membranes DD3 calcinées à différentes températures 85

Figure.IV.8: Diffractogrammes aux rayons X des membranes céramique DD1 100% préparés par température (200 °C)..... 86

Figure.IV.9: Diffractogrammes aux rayons X des membranes céramique DD3 70 % et DD1 30% préparés par différentes températures 87

Figure.IV.10: Photos de membranes après frittage..... 91

Figure.IV.11: Le protocole d'adsorption du Rouge FBB par les membranes 92

Figure.IV.12: Les membranes de DD1 et DD3 après l'adsorption..... 93

Figure.IV.13: Influence du temps de contact sur l'adsorption du Rouge FBB par la membrane DD3 94

Figure.IV.14: Influence de temps de contact sur l'adsorption du Rouge FBB..... 95

Figure.IV.15: Influence de temps de contact sur l'adsorption du Rouge FBB par Membrane de 50% DD1 et 50% DD3 96

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau.I.1: Noms et formules chimiques de quelques polymères des membranes organiques [30]	14
Tableau.I.2: Différentes géométries membranaires et leurs caractéristiques (Khider, 2005).	19
Tableau.I.3: Description et exemples d'additifs organiques utilisés en milieu aqueux [56]	25
Tableau.I.4: Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [52]	27
Tableau.I.5: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	28

Chapitre II : Techniques expérimentales

Tableau.II.1: Pourcentages des kaolins dans les membranes	46
--	----

Chapitre III : L'adsorption du colorant Rouge FBB par les kaolins DD

Tableau.III.1 : Propriétés physicochimiques de Rouge FBB [1].....	60
Tableau.III.2: Les valeurs d'absorbance en fonction de la concentration du Rouge FBB.....	62
Tableau.III.3: Matrice des variables indépendantes et de leurs niveaux codés d'adsorption du colorant FBB par les kaolins DD1 et DD3.....	69
Tableau.III.4: Résultats expérimentaux de l'adsorption du Rouge FBB par DD1 et DD3	70
Tableau.III.5: Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle de surface de réponse quadratique réduit.....	71

Chapitre IV : Caractérisation des membranes céramiques à base de kaolin DD1 et DD3 et leur application dans l'adsorption du colorant textile Rouge FBB

Tableau.IV.1: La résistance mécanique de la membrane DD3	88
Tableau.IV.2: La résistance mécanique de la membrane DD1	89
Tableau.IV.3: La résistance mécanique de la membrane mixte DD3 et DD1 (70% et 30%)	89
Tableau.IV.4: La résistance mécanique de la membrane mixte DD3 et DD1 (50%).....	90

Tableau.IV.5: La quantité maximale d'adsorption et le taux de rétention maximum de la membrane DD3 à différentes températures de frittage.	95
Tableau.IV.6: La quantité maximale d'adsorption et le taux de rétention maximum de la membrane mixte DD3 et DD1 (70% et 30% respectivement) à différentes températures.....	96
Tableau.IV.7: La maximale d'adsorption et le taux de rétention maximum de la membrane mixte (DD3 50% et DD1 50%) à différentes températures.....	97

Liste des abréviations

A : Absorbance

λ : Longueur d'onde (en nanomètre, nm)

C : concentration de la solution

Q : la capacité d'adsorption (mg/g).

Co : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

Ce : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L).

V : le volume de la solution (L)

m : la masse de l'adsorbant (g).

P % : le pourcentage d'adsorption.

DD3 : Kaolin Djebel Debagh 3

DD1 : Kaolin Djebel Debagh 1

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

CEC : La capacité d'échange de cation

MF : Microfiltration

NF : Nanofiltration

OI : Osmose Inverse

UF : Ultrafiltration

L'IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

MEI : Membrane échangeuse d'ion

P : la porosité

TR : le taux de rétention

Lp : perméabilité hydraulique de la membrane

ΔP : est la pression transmembranaire (Pa)

η : viscosité du fluide (Pa.s),

Rh : résistance hydraulique de la membrane

J : flux

Al₂O₃ : l'alumine

TiO₂ : le dioxyde de titane

ZrO₂ : le dioxyde de zirconium

DCO : Demande chimique en oxygène

RSM : la surface de réponse

FBB : Food , beverage , Bakery

Introduction générale

« L'eau n'est pas nécessaire à la vie, l'eau est la vie » Antoine de Saint-Exupéry. La disponibilité des ressources en eau douce est essentielle à notre vie quotidienne.

L'eau est la ressource naturelle la plus importante de la planète, son alimentation peut être limitée en quantité et/ou en qualité.

Les besoins en eau potable augmentent régulièrement avec la croissance démographique, l'industrialisation et l'urbanisation de nombreux pays émergents. Au cours du siècle dernier, la consommation d'eau a augmenté plus de deux fois plus vite que la croissance de la population humaine, faisant de l'insuffisance d'eau l'un des enjeux les plus pressants auxquels l'humanité est à surmonter [1].

L'accroissement des activités industrielles engendre l'émission dans le milieu naturel de divers effluents toxiques qui présentent un danger pour l'écosystème. Par conséquent, leur élimination est devenue une priorité et constitue actuellement un enjeu et une préoccupation majeurs pour les scientifiques. Les techniques séparatives conventionnelles telles que la distillation, la filtration et l'extraction par solvant, se sont récemment enrichies d'un groupe de procédés qui, comme élément principal, utilisent les membranes [2]. Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle environnemental important. Ces procédés permettent la production d'eau destinée soit à la consommation humaine (dessalement de l'eau) soit aux industries (réutilisation de l'eau) qui consomment de l'eau de pureté contrôlée dans leur chaîne de production (industries agroalimentaires, industrie pharmaceutique, etc.).

Les techniques membranaires sont utilisées dans de nombreuses applications, notamment dans le traitement des eaux [3]. Actuellement, l'utilisation des membranes organiques est plus développée, mais les membranes en céramique présentent un certain nombre d'avantage, telle qu'une meilleure résistance mécanique, thermique et chimique [4].

Aujourd'hui, les membranes céramiques sont une alternative efficace à la potabilisation des eaux par filtration. Leur efficacité est due à la facilité de leur manipulation, leur entretien, leur longue durée de vie et au bon rendement de filtration. La rareté d'eau potable est un problème qui nécessite des solutions imminentes. Les membranes céramiques inspirent beaucoup d'intérêts dus à leurs multiples applications. Elles sont utilisées dans le processus de microfiltration et d'ultrafiltration des eaux, dans l'industrie agricole et domestique, et comme isolant [5-6]. Les membranes utilisées par les populations sont généralement produites à base d'alumine, d'oxyde

de titane, d'oxyde de zirconium et de silicate. Ces membranes commerciales ont pour inconvénient d'être très couteux dans un environnement socioéconomique qui nécessite des flux de filtration élevés pour des traitements des grands volumes d'eaux [7-8]. Cet inconvénient s'observe au niveau des ménages, où les filtres ne sont pas largement utilisés à cause de leurs coûts élevés.

L'objectif de ce travail est la préparation des membranes céramiques à base de kaolins de Djebel Debagh DD1 et DD3, dont l'application sera l'élimination des colorants textiles en solutions aqueuses. La première étape est l'application du plan d'expériences PE sur l'adsorption du colorant textile FBB par les kaolins DD. En deuxième étape c'est la synthèse des membranes à partir de kaolin DD par la méthode de pressage manuel. L'efficacité de ces membranes sera analysée par rapport à leur efficacité d'adsorption en utilisant le colorant Rouge FBB.

Ce travail est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre concerne une analyse bibliographique sur les kaolins, les membranes et les colorants textiles. Dans le deuxième chapitre nous exposerons le protocole expérimental d'obtention de membranes céramiques à base de kaolin DD1 et/ou DD3 et leurs propriétés mécaniques. Ensuite dans le troisième chapitre nous aborderons l'application du kaolin DD à l'adsorption de colorant textile le Rouge FBB et l'optimisation des conditions opératoires par le plan d'expériences.

Le quatrième chapitre sera consacré à la caractérisation de nouvelles membranes céramiques à base d'argiles DD1 et DD3 et l'application des membranes élaborées à l'adsorption de colorant Rouge FBB avec discussion sur les résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale fera ressortir les résultats de ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet ***PRIMA-TRUST 2024*** “**Management of industrial Treated waste water Use as mitigation measures to water Scarcity in climate change context in two Mediterranean regions**”

- [1] “Security, Coping with Water Scarcity: An Action Framework for Agriculture and Food and FAO,” *Rome, Italy*, 2012.
- [2] F. Dufour, “Etude de faisabilité d’une membrane tubulaire de microfiltration à partir d’une poudre d’alumine,” 1994.
- [3] O. Qabaqous, N. Tijani, M. N. Bennani, and A. El Krouk, “Elaboration et caractérisation des supports plans à base d’argile (Rhassoul) pour membranes minérales (Preparation and characterization of supports plans from the (Rhassoul) Clay for mineral membranes),” *J Mater Env. Sci*, vol. 5, no. 1, pp. 2244–2249, 2014.
- [4] J.Claude, “Opérations unitaires techniques séparative sur membranes, techniques d’ingénieur,J2789.”.
- [5] L. Shujing and L. Nan, “Influences of composition of starting powders and sintering temperature on the pore size distribution of porous corundum-mullite ceramics,” *Sci. Sinter.*, vol. 37, no. 3, pp. 173–180, 2005.
- [6] K. Prochaska, E. Konował, J. Sulej-Chojnacka, and G. Lewandowicz, “Physicochemical properties of cross-linked and acetylated starches and products of their hydrolysis in continuous recycle membrane reactor,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 74, no. 1, pp. 238–243, 2009.
- [7] N. El Baraka *et al.*, “Development and characterization of flat membrane supports based on Moroccan clay,” *VII èmes Journées d’Etudes Tech.*, vol. 2, no. 4, pp. 1–8, 2012.
- [8] R. M. H. and S.-S. S.Amin , K. Abdallah H. A. M., “An overview of production and development of ceramic membranes, *Int. J. Appl. Eng. Res.*, 11, 7708–77S.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

Partie 1: Les argiles

I.1.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter et de définir les argiles en général et plus particulièrement les kaolins DD1 et DD3 en tant que matière argileuse et aussi les membranes céramiques synthétisées à partir de ces argiles.

I.1.2. Définitions

Le terme Kaolin, d'origine chinoise vient de « Koling » il signifie littéralement « haut colline ». Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises était extraite d'une colline proche de Kingteching à partir de 210 avant Jésus-christ.

Les kaolins sont des roches composées en grande partie de la kaolinite, l'halloysite [1], la dickite [2] et la nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$) [3].

Cette argile kaolinitique contient environ 38 % en masse d'alumine et près de 40% de silice et présente une perte au feu de l'ordre de 17%. Cette dernière est essentiellement causée par la présence de l'eau structurale et des impuretés organiques. Les roches utilisées sont d'une couleur grisâtre (**Figure.I.1**). Cette coloration est due à la présence, dans sa composition chimique, d'un certain nombre d'éléments colorateurs (Mn, Fe, Ti, ...). Au toucher, on peut facilement constater qu'il présente une grande aptitude à la friabilité [4]. Sa structure est un phyllosilicate TO di-octaédrique, appartenant à la famille des argiles, constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique (T) siliceuse en alternance avec une couche octaédrique (O) alumineuse sous la formule chimique: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ [5].

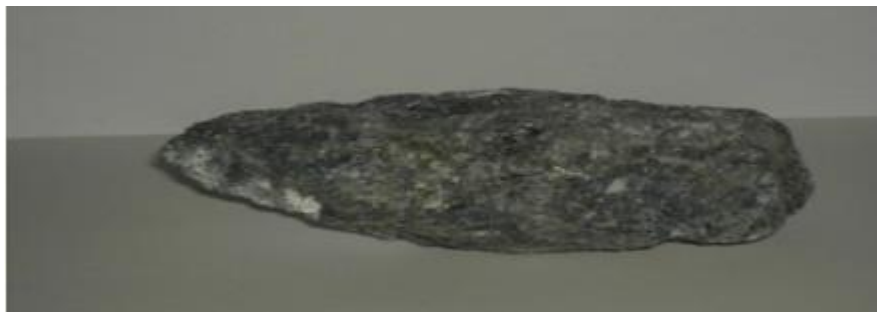


Figure.I.1: Roche du Kaolin (10 mm)

Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite résultant de la décomposition des grains et est feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide ou par une action hydrothermale.

I.1.3. Origine de kaolin

Le kaolin se présente sous différents aspects et formes (**Figure.I.2.**) : poudres blanches friables, ou sous forme de vermicelles (produit fini),... etc.



Figure.I.2: Photo montrant différents aspects du Kaolin, 1) Roche ;2) poudre finie mise sous forme vermicelles [6]

I.1.4. Groupes de Kaolin

- **La kaolinite** : La kaolinite est un phyllosilicate, qui est composée d'un empilement de feuillets, chaque feuillet est composé de l'association de deux couches différentes, nommée couche tétraédrique siliceuse et couche octaédrique alumineuse. La kaolinite a pour formule chimique : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

- **L'Halloysite** : L'halloysite est formée de feuillets de kaolinite séparés par des couches d'eau. La formule chimique de l'halloysite est la suivante : $(\text{Si}_2 \text{ Al}_5 \text{ O}_5 (\text{OH})_4 2\text{H}_2\text{O})$. La distance de grand espacement réticulaire devient 10Å (**FigureI.3.**), mais par chauffage, l'eau peut être chassée, et on retrouvera celle de la kaolinite 7.2Å . Cette halloysite déshydratée s'appelle la métahalloysite. L'halloysite est liée aux gisements hydrothermaux et parfois sédimentaires.

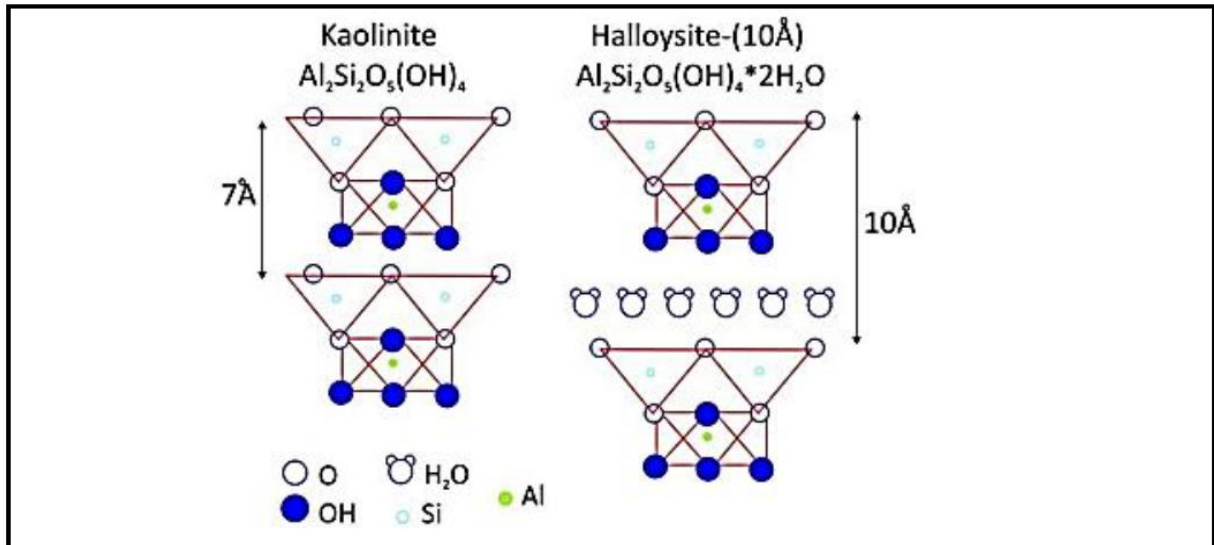


Figure.I.3: Structure cristalline de la kaolinite et de l'halloysite (Blanc Bauluz,2015)

- **Dickite et Nacrite :** Ces deux minéraux ont une composition chimique identique à celle de la kaolinite. Ils n'en diffèrent que par la structure de leur réseau. Alors que la kaolinite est reconnue comme triclinique, la dickite est monoclinique et la nacrite est monoclinique presque orthorhombique. Ces minéraux sont rares et généralement liés aux gîtes hydrothermaux.

- **Les serpentines :** Le minéral des serpentines est un hydrosilicate de magnésie, dont la structure est voisine de celle de la kaolinite. Sa formule chimique se déduit de celle de la kaolinite, par remplacement de $2Al$ par $3Mg$ dans la couche octaédrique. C'est l'homéotype trioctaédrique magnésien de la kaolinite.

I.1.5. La structure du kaolin

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium [7][8]. (**Figure.I.4.**)

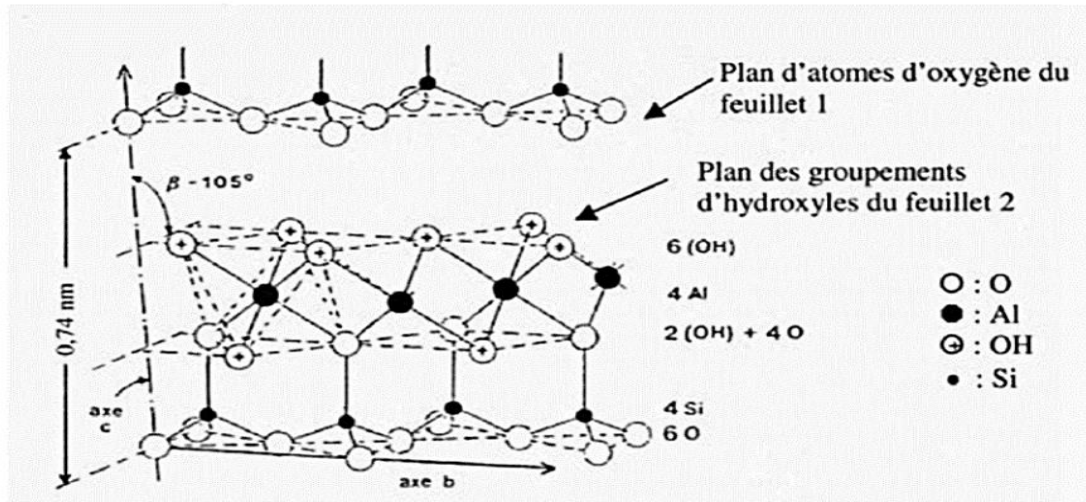


Figure.I.4: Structure d'un minéral de type 1 :1, cas de kaolinite

Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact.

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1. Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele [9] [10] sont les suivants :

$$a \approx 5,16\text{\AA} \quad b \approx 8,95\text{\AA} \quad c \approx 7,41\text{\AA}$$

$$\alpha \approx 91,7^\circ \quad \beta \approx 104,9^\circ \quad \gamma \approx 89,9^\circ$$

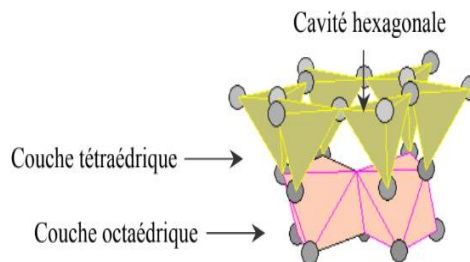


Figure.I.5: Représentation d'un feuillet de Kaolinite

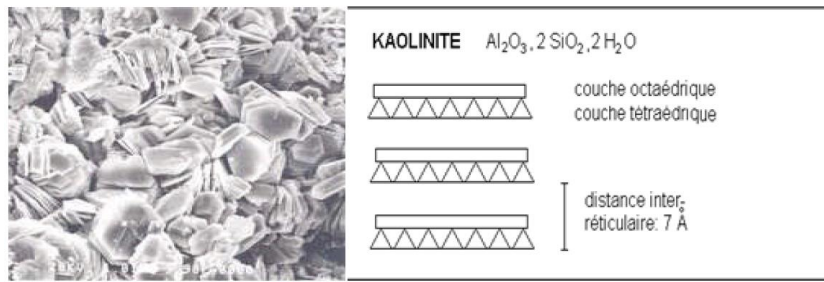


Figure.I.6: Structure minéralogique de la Kaolinite

I.1.6. Morphologie

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquette hexagonales (**figure.I.7.a**), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) (**figure I.7.b**). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes – SiOH ou –AlOH, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu. [11]

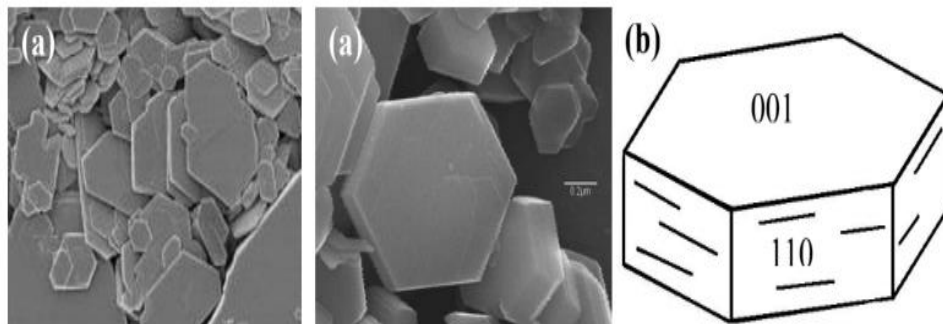


Figure.I.7:(a) Morphologie d'une Kaolinite très bien cristallisée et (b)représentation d'une plaquette de kaolinite

Un exemple de type de kaolins est nommé DD3 . sa morphologie a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (**Figure.I.8**) [7].

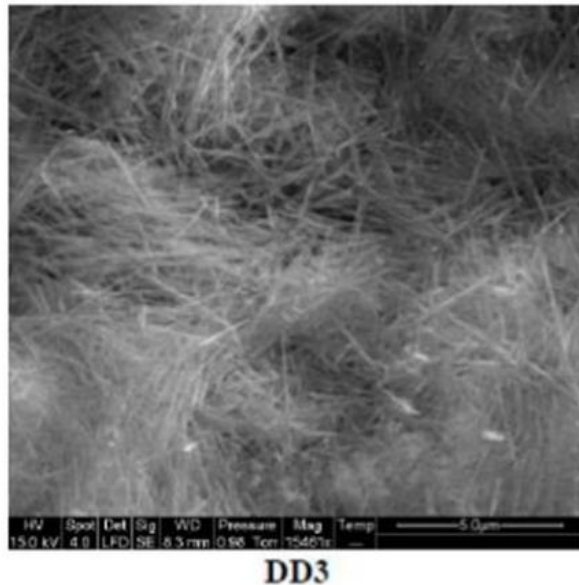


Figure.I.8: Photo MEB du kaolin DD3

I.1.7. Propriétés des kaolins industriels

Les propriétés souhaitées et les niveaux d'exigence varient d'une industrie à une autre ; le comportement rhéologique et la couleur sont très importants pour l'industrie du kaolin. Parmi les principales propriétés recherchées, on cite :

I.1.7.1. Couleur

Le kaolin a habituellement une couleur blanche ou proche du blanc. Cependant la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transition tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes, sulfures et carbonates, on parle alors de fer libre [12][13] Le fer peut être présent dans le réseau de la kaolinite, on parle alors de fer structural.

I.1.7.2. Forme et taille

Les cristaux de kaolinite sont plats en forme de minces feuillets de $\sim 2\mu$ d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés.

I.1.7.3 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange de cation (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100 g d'argile. Cette

caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Pour une kaolinite idéale la valeur de la CEC à un pH donné va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales [14].

I.1.7.4. La Cristallinité

Le niveau de l'organisation structurale de la kaolinite est un paramètre utile dans l'industrie du kaolin. Diverses relations ont été employées pour déterminer des « indices de cristallinité » [15], à partir des diagrammes de diffraction X, de courbes d'analyses thermiques différentielles ou de spectres infrarouges [14]. Les relations entre les propriétés cristallographiques et les propriétés morphologiques de la kaolinite, ont été étudiées par Aparicio et al. (2004). Ils montrent que la cristallinité diminue lorsque la surface spécifique augmente [16].

I.1.7.5 Dureté

La kaolinite est tendre avec une dureté entre 1 et 2 (de ~1.5) sur l'échelle de Mohs ce qui signifie que les kaolins relativement purs ne sont pas abrasifs. Cette propriété est très importante dans beaucoup d'applications industrielles. Puisque le kaolin est plus tendre que presque tous les matériaux avec lesquels il entre en contact, l'usure et l'abrasion de l'équipement sont minimal [17]. La présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie bien évidemment ce paramètre.

I.1.8. Propriétés thermiques

La kaolinite est un minéral réfractaire (La température pyroscopique ou de résistance thermique de l'ordre de 1800°C). Mais en association avec des minéraux comme les micas, les feldspaths ou les carbonates, la température d'apparition d'une phase liquide lors du frittage se trouve être abaissée [18].

Partie 2 : Les membranes

I.2.1. Introduction

Au cours des 40 dernières années, les membranes ont évolué d'un outil de laboratoire à un produit industriel ayant un impact technique et commercial important. Historiquement, la première apparition des membranes était en 1930 par William Elford qui a développé la première membrane de filtration qu'il a utilisé dans le domaine médical [19]. La découverte séminale a transformé la séparation par membrane d'un laboratoire à un procédé industriel au début des années 1960 [20]. Les membranes sont des médias filtrants. Elles assurent le transfert, d'un milieu vers un autre des espèces chimiques présentes en solution avec des vitesses différentes ce qui permet une séparation sélective. [21][22]

Les membranes sont utilisées dans des opérations de clarification et de concentration dans différents domaines tels que : l'agroalimentaire, la biotechnologie, la pharmacie, le traitement des eaux et des effluents [23].

I.2.2. Généralités sur les membranes

I.2.2.1. Définition

Une membrane est définie comme une barrière matérielle (film ou couche mince en polymère, céramique ou rarement métallique) qui permet le passage sélectif de certains composés du fluide à traiter, sous l'action d'une force agissante : gradient de pression, de potentiel électrique ou de potentiel chimique [24].

Les deux grandeurs qui caractérisent les membranes sont : la perméabilité et la sélectivité.

- La perméabilité : c'est l'aptitude d'une membrane à se laisser traverser par un fluide (liquide ou gaz) au sein de son espace poreux.
- La sélectivité d'une membrane : est l'aptitude de cette membrane à séparer les constituants d'un mélange.

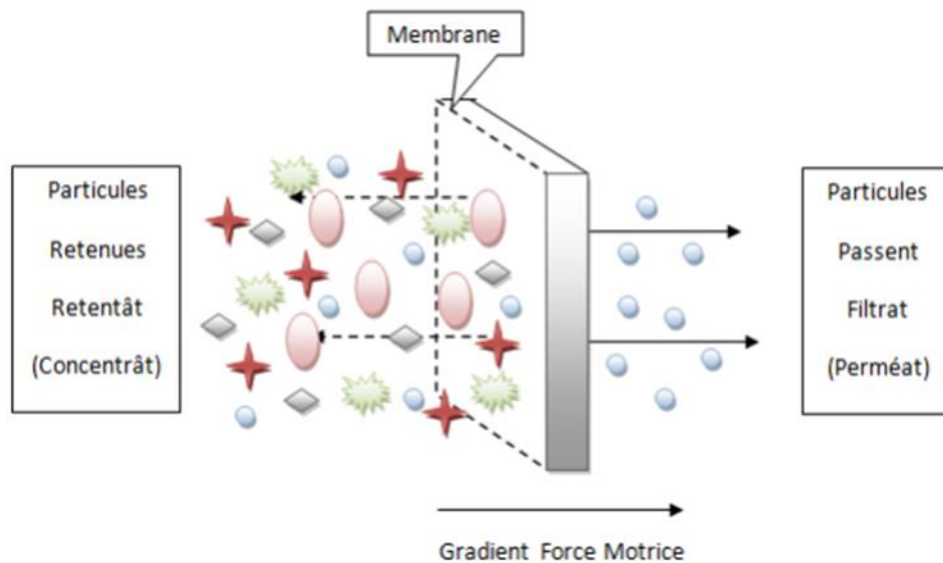


Figure.I.9: Schéma de la membrane

Les espèces retenues constituent alors le retentât (ou concentrât) alors que (les) ou l'espèce (s) ayant traversé (s) la membrane s'appelle le filtrat (ou perméat). [25].

I.2.2.2. Classification

Les membranes peuvent être classifiées selon la porosité, la structure, selon leur nature et la géométrie (Azarte, 2008)

I.2.2.2.1. Classification des membranes selon leur nature chimique

Selon la nature des matériaux dont elles sont composées, on distingue 5 types des membranes :

a. Membrane Organique

Historiquement, les membranes organiques furent les premières à être synthétisées [26].

Les matériaux utilisés sont en général des polymères naturels ou synthétiques. Il s'agit en particulier d'acétates de cellulose, de polyamides, de polysulfones, de polycarbonates et de polymères fluorés. [27].

Le tableau (I.1) résume les noms et les formules chimiques de quelques polymères constitutifs des membranes organiques[28].

Les membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées généralement de matériaux organiques. Les membranes organiques connues pour leur résistance à des températures élevées de 70 à 80°C. [29]

Tableau.I.1: Noms et formules chimiques de quelques polymères des membranes organiques [30]

Noms	Formules chimiques
Polysulfone	
Polyethersulfone	
Acétate de cellulose	
Polyamide aromatique	

b. Membrane minérale (ou inorganique)

Les membranes minérales les plus connues sont en céramique à base d'oxyde minéral (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , etc...) [31]. Elles présentent une structure composite poreuse résultant d'un empilement de grains dont la taille détermine le diamètre moyen des pores. Les membranes en céramique conservent leurs propriétés originales sur une large gamme de température et sous d'importants gradients de pression (de 10 à 70 bars). Elles offrent une très bonne résistance chimique et thermique. Elles sont de plus en plus utilisées dans de nombreux secteurs de la technologie moderne, en particulier dans la séparation, la concentration ou la purification. Leurs durées de vie sont généralement plus longues que les membranes organiques [32].

c. Membrane Hybride ou mixte (organique – inorganique)

Ce type de membrane est récent permis l'assemblage des matériaux organiques et inorganiques, ce type de membrane est connu pour des propriétés physiques et chimiques importantes, une sélectivité et un débit élevé. Les matériaux hybrides sont classés en deux classes selon les liaisons qui lient les deux phases organique et inorganique [33].

- Premier type : seules les forces de Van Der Waals ou les liaisons hydrogène existent entre les parties organiques et inorganiques.

-Second type : les liaisons covalentes entre les phases organiques et inorganiques sont présentes dans ces modèles. Il en résulte soit un matériau hybride homogène au niveau moléculaire, soit une grande aire de surface inorganique greffée de groupes organiques [30].

d. Membrane composite

Elles sont créées à partir des deux types précédents et qui sont constituées d'une couche dense de polymère sur un support poreux inorganique. Ce type de membrane a été développé par l'équipe de recherche menée par Wanqin Jin. Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques [34].

e. Membrane échangeuse d'ion (MEI)

Introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse font appel à cette technologie. Leur principal domaine d'application actuel est le dessalement de l'eau et le traitement des effluents des installations de protection et de décoration des métaux. De nouvelles générations de membranes, notamment anioniques, présentant une résistance chimique améliorée sont apparues sur le marché [35].

1.2.2.2. Classification d'après Leur porosité

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice.

a. Membrane poreuse

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores [35].

Ces pores sont classés en fonction de leur diamètre.

- Macropores : $\Phi > 50$ nm.
- Mésoporeuse : $2\text{nm} < \Phi < 50$ nm.
- Micropores : $\Phi < 2\text{nm}$.

La séparation des substances en solution (ioniques ou moléculaires) se fait donc en fonction de leur taille et de la distribution de la taille des pores. Ces membranes sont élaborées avec différents types de matériaux organiques, inorganiques ou mixtes [31].

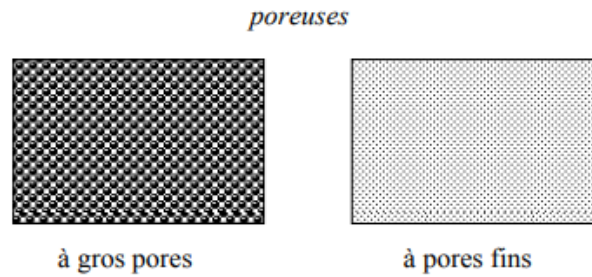


Figure.I.10: Membranes poreuses [36]

b. Membrane dense

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. [35]

Malgré les grandes sélectivités qui peuvent être obtenues avec ces membranes, leur perméabilité est très faible comparée à celle des membranes poreuses [37], ce qui en limite les applications industrielles. Ces membranes sont en général à base des polymères organiques, des verres, des métaux ou des polymères mixtes organiques/inorganiques.



Figure.I.11: Membranes denses [36]

I.2.2.2.3. Selon leur morphologie

La morphologie de la membrane se rapporte à la quantité, la taille et la distribution des pores dans toute la structure de la membrane.

-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.

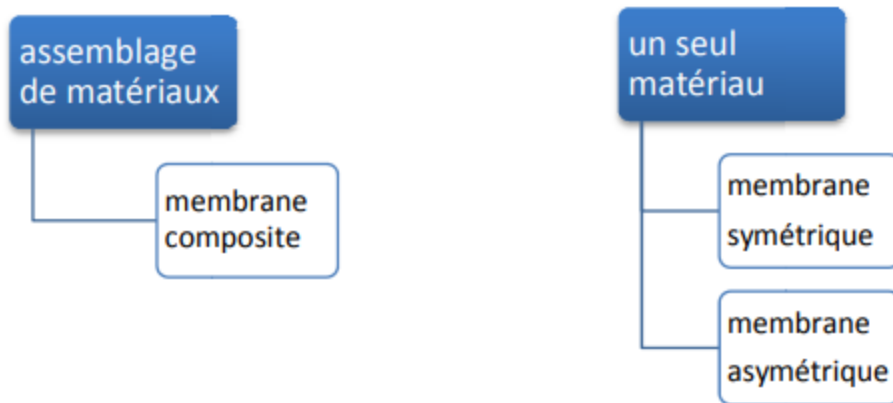


Figure.I.12: Différents types de membranes

a. Membrane symétrique (isotrope)

Une membrane symétrique est composée d'un seul matériau ayant une morphologie sensiblement uniforme sur toute leur épaisseur. Elle peut être dense (absence de pores) ou poreuse. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur [38].



Figure.I.13: Schéma représentatif des membranes symétriques : (a) membrane symétrique microporeuse (b) membrane symétrique dense

b. Membrane asymétrique ou anisotrope

La membrane asymétrique ou anisotrope a une porosité et une morphologie variable le long de son épaisseur [39]. Elle présente deux parties distinctes :

-La peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane [40].

-La sous-couche poreuse ou support, garantit une résistance mécanique : elle représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 %.

Toutes les membranes de nano filtration disponibles sur le marché possèdent une structure asymétrique car celle-ci permet l'obtention de flux volumiques plus importants par rapport à une structure symétrique.[35]

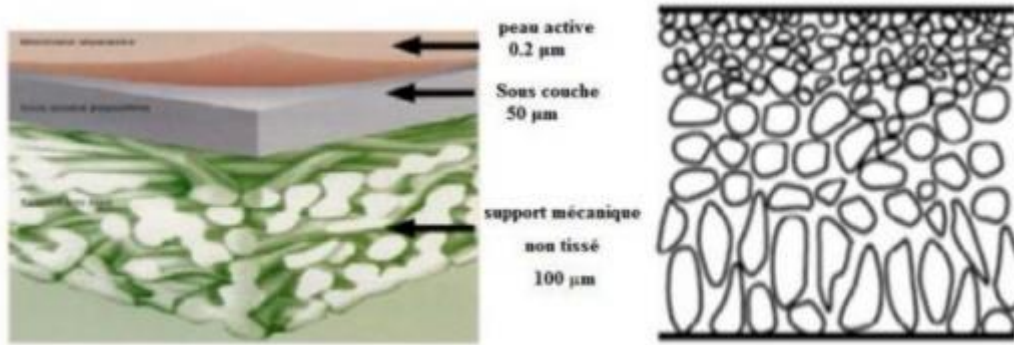


Figure.I.14: Schéma d'une membrane asymétrique

c. Les membrane composite

Elles présentent les mêmes caractéristiques que les membranes asymétriques mais sont formées de matériaux différents. Elles sont formées d'un film dense ou microporeux, de faible épaisseur, déposé sur un support méso ou macroporeux. [36]

Membrane composite

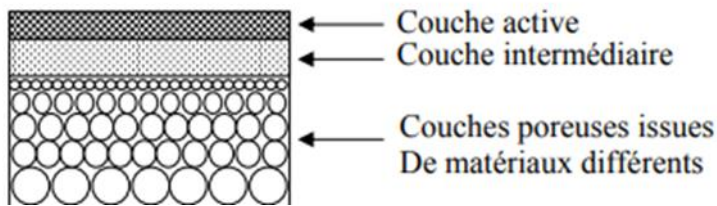


Figure.I.15: Membrane composite

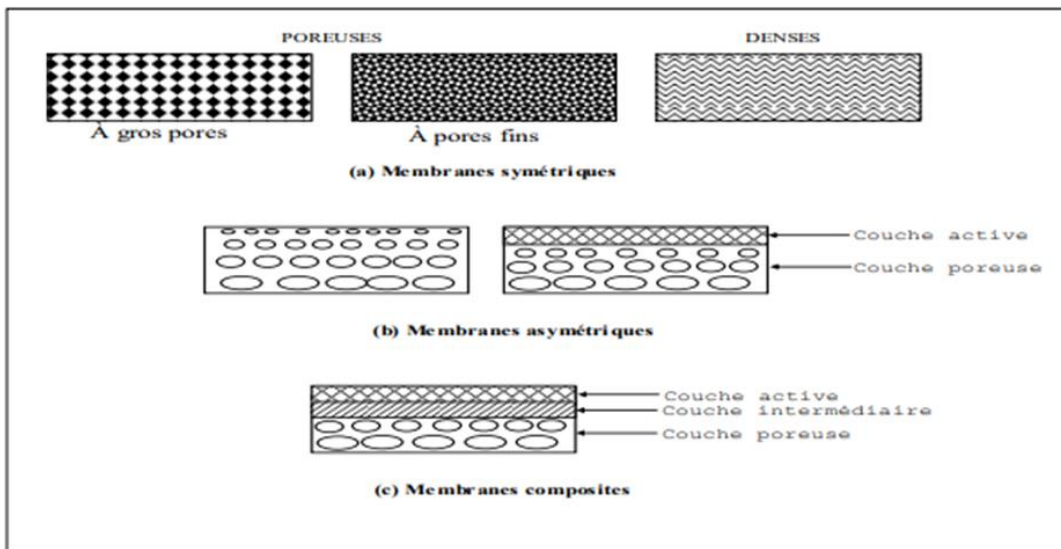


Figure.I.16: Schéma de différentes membranes [41]

I.2.2.2. 4. Classification selon la géométrie

La géométrie des membranes est souvent assimilée à celle des modules [42].

Les membranes peuvent être classées en fonction de la manière dont elles sont assemblées pour la fabrication des modules (**Figure.I.17**). Elles se présentent sous quatre formes prépondérantes ou modules : tubulaires ou multi-canales, spirales, planes et fibres creuses (Berland et Juery, 2002 ; Bikai, 2015 ; Khider, 2005). Le **Tableau.I.2**, présente les différentes géométries membranaires et leurs caractéristiques.

Tableau.I.2: Différentes géométries membranaires et leurs caractéristiques (Khider, 2005)

Modules	Description	Caractéristiques	Matériaux
Tubulaire	Membranes sous forme de tube (jusqu'à 13 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> -Technologie simple - Faible compacité - Le fluide à traiter peut circuler à l'intérieur ou à l'extérieur des tubes - Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars - Coûts d'installation relativement importants 	<ul style="list-style-type: none"> -Organique (rare) -Minéral
Spirale	Membranes planes roulées en spirale	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité de filtration élevée - Coût moindre - Bonne compacité - Sensibilité au colmatage (pré-traitement nécessaire) 	-Organique

Chapitre I : Synthèse bibliographiques

		<p>Difficultés possibles au nettoyage</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réservé aux produits peu concentrés et au traitement d'eau 	
Plan	Membranes planes	<ul style="list-style-type: none"> - Système plus souple et plus modulable - Visualisation du perméat produit par chaque élément - Système peu compact - Très bien adapté à certaines applications ne nécessitant pas de pression de fonctionnement trop élevées 	-Organique -Minéral (rare)
Fibre creuse	Membranes sous forme de capillaire (tube de 1 à 2 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Compacité élevée - Canaux très fins - Sensibilité au colmatage - Inapplicable hors traitement de l'eau 	-Organique

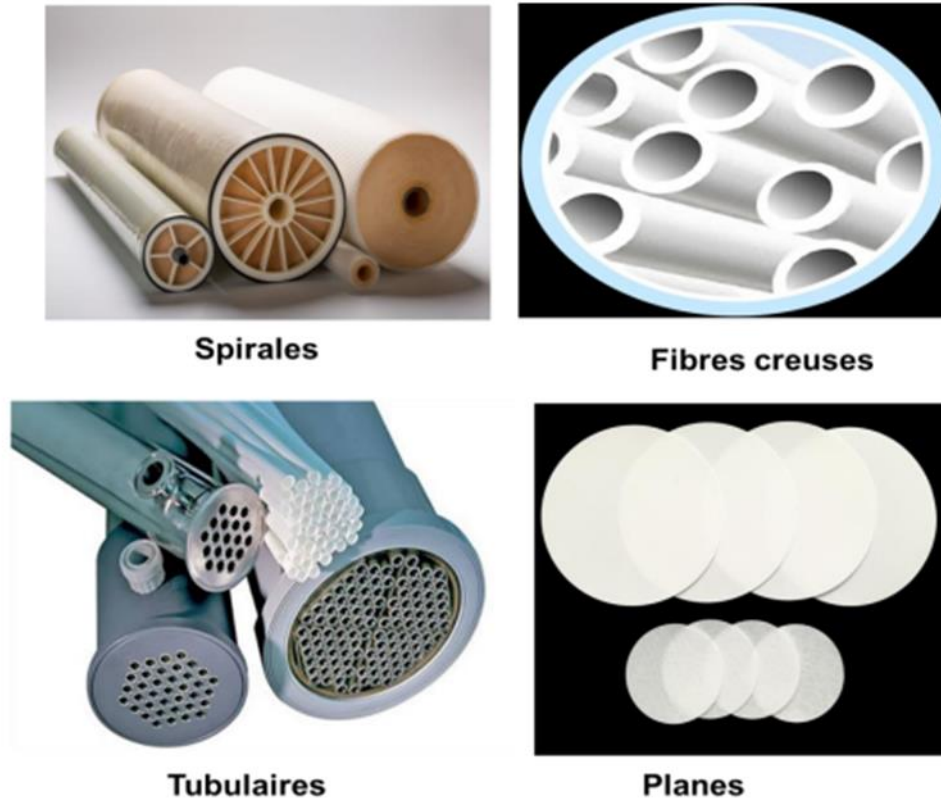


Figure.I.17: Les modules membranaires [42]

I.2.3. Les membranes céramiques

I.2.3.1. Historique

Au début des années 1960, la membrane en céramique a été inventée pour la filtration de la bière et la récupération d'extrait et la séparation de gaz [43]. Ces deux applications ont été réalisées en utilisant des membranes céramiques poreuses. En général, une membrane en céramique peut être divisée en deux types : une membrane céramique poreuse et dense. La membrane en céramique poreuse a fait l'objet d'une application particulière qui est le traitement de l'eau utilisée comme matériau de support. Habituellement, la membrane céramique a une structure multicouche d'un ou plusieurs matériaux céramiques différents, appelée structure asymétrique [44].

I.2.3.2 Définition

Une membrane céramique est une membrane artificielle fabriquée avec des matières inorganiques non métalliques, La majorité des membranes céramiques sont composées

d'oxydes métalliques tels que l'alumine (Al_2O_3), le dioxyde de titane (TiO_2) ou le dioxyde de zirconium (ZrO_2) [45].

Les membranes céramiques peuvent être produites à haute température ou à température ambiante.

- À hautes températures, le procédé de frittage est le plus utilisé, il consiste à réaliser un dépôt sous pression et à chauffer les matériaux dans des autoclaves.

- À température ambiante, le procédé utilisé est le procédé sol-gel. Nous nous intéressons à l'élaboration d'un support céramique asymétrique présent une structure tubulaire macroporeuse. Le support poreux est obtenu par extrusion d'une pâte plastique, fritté par la suite.

I.2.3.3. Caractérisation des membranes céramiques

a. Porosité

La porosité volumique d'une membrane est définie comme le rapport du volume des pores sur le volume total de la membrane [46].

La porosité d'une membrane représente la somme des pores qu'elle contient. En effet, la porosité (P) est la fraction P du volume total de l'échantillon (ou de la membrane) qui est attribuée aux pores détectés selon la méthode choisie (Équation 2) [47].

$$P = V_{\text{pores}} / V_{\text{membrane}} \quad (1)$$

La porosité est par ailleurs influencée par le type de matériaux utilisé, la proportion d'agent porogène et la température de cuisson. Plusieurs travaux ont démontré que la porosité d'un support membranaire diminue lorsque la température de cuisson augmente [48].

b. Taille des pores

La taille des pores peut être mesurée en utilisant un porosimètre à mercure. La taille des pores des membranes est le seul facteur qui contrôle leur application [49].

Ainsi, en fonction de la taille des pores d'une membrane céramique, l'on distinguera à côté des membranes macro, méso et microporeuses, des membranes de microfiltration, d'ultrafiltration, de nanofiltration et d'osmose inverse.

c. Épaisseur

Les épaisseurs des membranes utilisées se situent dans une gamme de 10 à 800 μm . Plusieurs auteurs ont bien vérifié que la densité de flux d'eau est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane [50] [51].

d. Sélectivité

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 [52].

On calcule le taux de rétention (TR) d'une certaine espèce (i) selon l'équation suivante :

$$\text{TR (\%)} = (\text{C}_i - \text{C}_p) / \text{C}_i * 100 \quad (2)$$

Avec :

C_i : est la concentration de l'espèce à retenir dans la solution initiale (mg/l).

C_p : concentration de la même espèce dans le perméat (mg/l)

e. Perméabilité hydraulique

La perméabilité est une grandeur qui permet de déterminer l'aptitude de la membrane à laisser circuler le liquide à travers ses pores. Elle est contrôlée principalement par la taille des pores et l'épaisseur de la membrane [53]. Toutefois cette grandeur n'est pas une caractéristique intrinsèque de la membrane car elle dépend aussi de la viscosité du fluide comme le montre l'équation 3.

$$\mathbf{L_p} = \mathbf{J/\Delta P} = \mathbf{1/\eta * R_h} \quad (3)$$

L_p : perméabilité hydraulique de la membrane ($\text{L.h}^{-1} . \text{m}^{-2} . \text{bar}^{-1}$ ou $\text{m.s}^{-1} . \text{Pa}^{-1}$),

ΔP : est la pression transmembranaire (Pa) ; elle est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane.

J : flux ($\text{m}^3 . \text{m}^{-2} . \text{s}^{-1}$ ou m.s^{-1} ou $\text{L.h}^{-1} . \text{m}^{-2}$),

η : viscosité du fluide (Pa.s),

R_h : résistance hydraulique de la membrane

I.2.3.4. Composition de la pâte céramique

La première étape consiste alors en la préparation d'une pâte céramique adaptée par mélange de la poudre céramique, de liants et de plastifiants qui confèrent à la pâte les propriétés de plasticité facilitant sa mise en forme.

Dans le cas des matériaux argileux, l'état de plasticité est obtenu directement par ajout d'eau en raison de leur capacité de rétention de l'eau. Dans le cas des matériaux non argileux, la plasticité est obtenue par des ajouts organiques.

I.2.3.5. Le composé minéral

Les caractéristiques finales de pièces façonnées, dépendent de la nature et des propriétés intrinsèques du composé céramique. En particulier, la porosité de la pièce obtenue et le diamètre moyen des pores, sont étroitement liés à la granulométrie et à la forme des grains de la matière utilisée [54].

I.2.3.6. Le solvant

Le solvant est utilisé pour rendre le système temporairement plus fluide. Le choix initial du solvant détermine souvent la famille d'additifs organiques utilisés, en fonction de leur compatibilité avec un milieu aqueux. L'eau est le solvant le plus couramment utilisé. Les autres additifs organiques s'ils sont solides, peuvent être dissous dans le solvant. Ces derniers, sont ensuite intégrés dans la poudre pour former une pâte plastique à forte viscosité. Le solvant s'évapore au cours de la phase de séchage.

I.2.3.7. Additifs organiques

Le choix des additifs organiques à incorporer est primordial : ils régissent le façonnage, la solidité a cru et la qualité des pièces céramiques. La quantité d'ajouts au sein de la pâte céramique est très importante. Si elle est trop faible, la solidité et la plasticité sont insuffisantes, alors qu'en excès ces additifs conduisent à l'obtention d'une pâte trop fluide, nuisant ainsi la mise en forme de la pièce. Ce seuil varie de 15 à 20% d'ajouts selon les composés céramiques [55]. Les ajouts sont :

Tableau.I.3: Description et exemples d'additifs organiques utilisés en milieu aqueux_ [56]

Fonction	Rôle	Exemples
Dispersant	- Limite l'agglomération des particules -Conservation d'un mélange poudre / solvant de viscosité modérée	Polyacrylates NH ₄
Liant	- Contrôle de la solidité a cru - Tenue mécanique au début de frittage	-Amidon ou dérivés d'amidon - Méthyle cellulose -Hydroxéthyle cellulose
Plastifiant	-Apport de la qualité plastique à la pâte céramique -Limitation de la fragilité a cru	-Ethylène glycol -Glycérine -Polyéthylène glycol
Lubrifiant	-Aide à la mise en forme	-Emulsions de cire -Stéarate d'ammonium
Additifs spécifiques	-Agent de porosité	Amidon

I.2.3.8. Domaines d'applications des membranes céramiques.

Les applications des membranes céramiques sont nombreuses et ne font que croître. Bhave (1996) [57] présente quelques domaines d'applications des membranes céramiques. Les membranes sont utiles pour la séparation des gaz et des liquides. Dans l'industrie de traitement des eaux, les membranes sont utilisées pour :

- ✓ la production des eaux destinées à la consommation humaine par microfiltration et l'élimination des bactéries dans les eaux ;
- ✓ le traitement des effluents issus des industries de production des textiles et du papier, la concentration des eaux usées du latex ;
- ✓ le traitement des déchets huileux et émulsions huile-eau. Dans l'industrie alimentaire et biotechnologique, les applications des membranes céramiques sont nombreuses. On peut citer :
- ✓ la microfiltration du lait pour l'élimination des bactéries,
- ✓ la concentration des protéines du lait de soja.

I.2.4. Les Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des opérations de séparation agissant sous l'effet d'un gradient de pression [58]. De ce fait, les procédés membranaires sont classés en 4 familles [59] : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI).

I.2.4.1. Microfiltration (MF)

Ce procédé permet la séparation solide-liquide à travers des membranes dont les diamètres des pores sont compris entre 0,1 et 10 μm [60][61]. Toutefois, de façon indirecte la microfiltration permet aussi la rétention des colloïdes et certains ions par fixation de ces derniers sur de grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation [62].

I.2.4.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration est une technique de séparation qui s'intéresse à la rétention de macromolécules [63].

Cette technique UF 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). [64][65]

I.2.4.3. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration (NF) est apparue sur le marché en 1984. Elle se caractérise par la rétention des sels bivalents et des molécules de l'ordre du nanomètre [66].

Elle est aussi un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Sa capacité de séparation se situe entre l'UF (1 à 10 nm) et l'osmose inverse (OI) (0,1 à 1 nm). Les membranes utilisées ont un seuil de coupure, variant de 1 à 5 nm, laissant perméer les ions monovalents et molécules de diamètre équivalent. La NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents ou plus généralement au dessalement d'effluents et plus récemment à la désacidification [67].

I.2.4.4 Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse est la plus ancienne technique de séparation membranaire, elle utilise des membranes denses semi perméables, voire son principe qui résulte dans la création d'un équilibre de concentration entre deux milieux séparés par cette membrane semi perméable qui laisse passer le solvant, généralement l'eau, et arrête tous les solutés sels [29].

L'osmose inverse est un système de purification de l'eau contenant des matières en solution par un système de filtrage très fin qui ne laisse passer que les molécules d'eau par

Chapitre I : Synthèse bibliographiques

concentration de composés à faible poids moléculaire. Elle s'applique principalement pour le dessalement de l'eau (puisque'elle retient tous les sels), au traitement des eaux [68].

Tableau.I.4: Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [52]

Procédés Propriétés	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
Caractéristiques	Poreuse Convection 100 à 1000 nm	Poreuse Convection 1 à 100 nm	Poreuse -Solubilisation /diffusion+ Convection 1 à 10 nm	-Dense - Solubilisation/ diffusion
Perméation de	Solvant et espèces dissoutes	Solvant, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
Rétention de	Particules, colloïde	Macromolécule, colloïdes	Petites molécules (M>300 g/mole)	Sels
Applications	-Epuration bactériennes du lait - Fractionnement de protéines - Traitement d'émulsion huiles/eau	-Concentration de protéines et clarification et stabilisation de mouts, jus. - Traitement des effluents(saumure).	-Séparation et condensation d'antibiotique. -Fractionnement d'acide amines. -Adoucissement l'eau potable. -Concentration et deminéralisation du lactosérum.	Concentration de lactosérum de sang de blanc d'œuf de sève d'érable. -Dessalement des eaux.

Partie 3 : les colorants textiles et l'adsorption

I.3.1 Définition de colorant

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [69].

Tableau.I.5: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupeur donneur d'électron

I.3.2 différents types de colorants

Il existe deux types de colorants :

I.3.2.1 Les colorants naturels

Ce sont des éléments naturels d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre.

Ces colorants naturels sont extraits par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage, parmi l'ensemble de ces colorants naturels, on distingue deux catégories : les colorants à mordant et les colorants de cuve. [70]

I.3.2.2 Les colorants synthétiques

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le

benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final. Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché.

[71]

I.3.3. Classification des colorants tinctoriales (selon le processus de teinture)

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

+ Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [72].

+ Colorants acides ou anioniques

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

+ Colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

Colorants à mordants

Contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [73].

Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

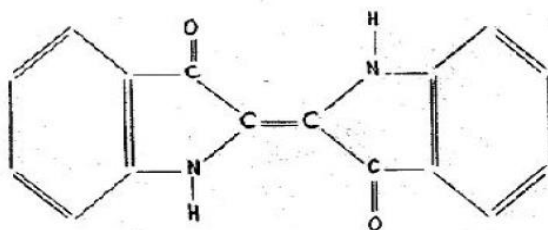


Figure.I.18: Structure du colorant de cuve

Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [73].

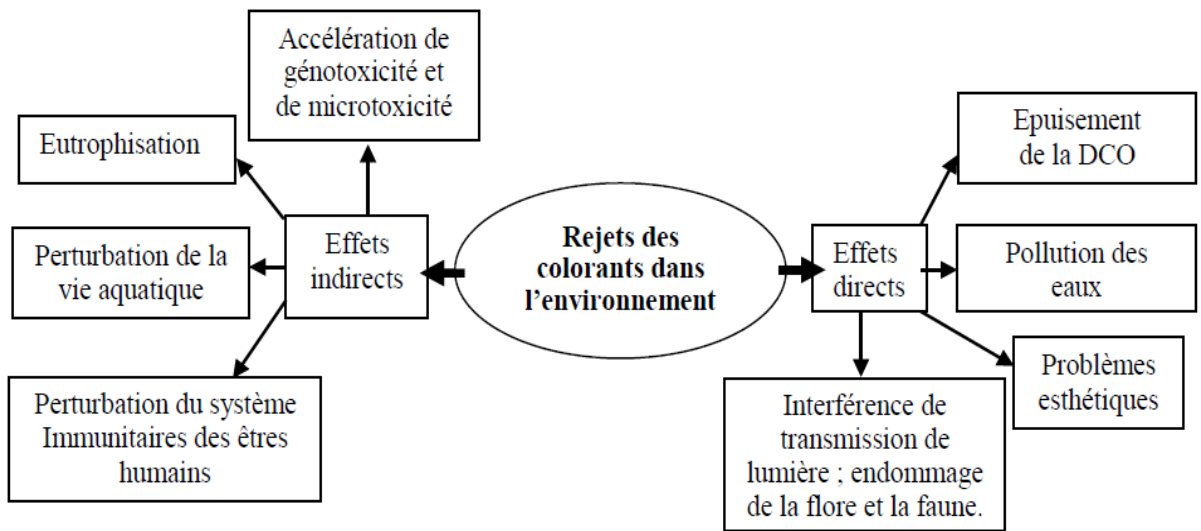
Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

I.3.4 Impacts des colorants sur l'environnement

L'industrie textile est parmi les industries anciennes et technologiquement complexes dans le monde, cette industrie utilise un grand volume en eau et en matières colorantes [74]. Cependant, les effluents textiles sont classés parmi les effluents les plus pollués dans les

différents secteurs [75]. Ce sont des mélanges complexes contenant plusieurs substances polluantes : colorants, métaux lourds, et des additives chimiques utilisés au cours des opérations de teinture et d'impression [74] [76]. Ces composés sont caractérisés par une très bonne stabilité à la lumière, à la température, aux détergents et aux attaques chimiques et microbiologiques [77] [75] [78]. Les différents impacts environnementaux provoqués par les colorants sont schématisés sur la (Figure.I.19)



Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [77]

Figure.I.19: Les différents impacts environnementaux provoqués par les colorants

I.3.5 Traitement des polluants

Les effluents issus de ce secteur peuvent être très colorés et difficiles à traiter. La coloration de ces eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par deux étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types :

I.3.5.1 Méthodes biologiques

Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués

d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage.

I.3.5.2 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- (i) le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations.
- (ii) en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.
- (iii) le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.
- (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [79].

I.3.5.3 Méthodes physico-chimiques

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les particules colloïdales présentes dans l'effluent portent des charges à leur surface et l'ajout de produits chimiques à l'effluent modifie la propriété de surface des colloïdes, ce qui les fait agglomérer et se déposer. Le sulfate ferreux, la chaux, l'alun, le sulfate ferrique et le chlorure ferrique sont quelques-uns des coagulants chimiques les plus utilisés. Les sulfates d'alumine l'alun sont les coagulants les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Hao et al.,2000 ; Robinson et al., 2001 ; Vendevivere et al.,1998). Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

I.3.5.4 Méthodes physiques

+ Filtration sur membrane

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

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » (Bruggen et al., 2003).

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension (Wenten, 1986).

I.3.6 l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, définie comme étant la fixation des molécules d'adsorbat (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) a la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique [80].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [81].

I.3.6.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée par la relation suivante [82]:

$$Q = (C_o - C_e) * V / m$$

Q : la capacité d'adsorption (mg/g).

C_o : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

C_e : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L).

V : le volume de la solution (L).

m : la masse de l'adsorbant (g).

I.3.6.2 pourcentages d'adsorption

$$P \% = 100 * (C_0 - C_t) / C_0$$

P % : le pourcentage d'adsorption.

I.3.6.3 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont :

+ Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires. [83]

+ Surface spécifique

Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique [83].

+ La nature de l'adsorbant

« tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbat [84].

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier :

Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.

Le volume des pores et leur distribution.

+ pH

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée [84].

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [85].

+ Solubilité

D'après la règle de Lundeniu : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. » D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [86].

+ La température

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de température 5-20 °C [87].

Chapitre I : Références bibliographiques

- [1] I. R. Wilson, "Kaolin and halloysite deposits of China," *Clay Miner.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–15, 2004.
- [2] C. O. Choo and S. J. Kim, "Dickite and other kaolin polymorphs from an Al-rich clay deposit formed in volcanic tuff, southeastern Korea," *Clays Clay Miner.*, vol. 52, no. 6, pp. 749–759, 2004.
- [3] R. F. Hanson, R. Zamora, and W. D. Keller, "Nacrite, dickite, and kaolinite in one deposit in Nayarit, Mexico," *Clays Clay Miner.*, vol. 29, pp. 451–453, 1981.
- [4] K. Mostafa, "Elaboration et caractérisation thermomécanique de réfractaires à base de kaolin dd3," p. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif U, 2008.
- [5] L. Pauling, "The structure of the chlorites," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 16, no. 9, pp. 578–582, 1930.
- [6] R. Morel, "Les sols cultivés," p. Université de Picardie Jules, Lavoisier, Paris, 1996.
- [7] N. Bouzidi, "Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson.," Saint-Etienne, EMSE, 2012.
- [8] Z. H. Bourara Hana, "Etude de l'adsorption des colorants anioniques de tannerie par des argiles de la région" Est d'algérie".," 2012.
- [9] D. L. Bish and R. B. Von Dreele, "Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite," *Clays Clay Miner.*, vol. 37, pp. 289–296, 1989.
- [10] M. S. Hassan, "Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz," Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, 2005.
- [11] S. Danial, "N," p. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2010.
- [12] T. Delineau, "Les argiles kaoliniques du Bassin des Charentes (France): analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications," Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994.
- [13] C. Breen, J. Illés, J. Yarwood, and D. R. Skuse, "Variable temperature diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic investigation of the effect of ball milling on the water sorbed to kaolin," *Vib. Spectrosc.*, vol. 43, no. 2, pp. 366–379, 2007.

- [14] E. Galán, P. Aparicio, I. Gonzalez, and A. La Iglesia, “Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD,” *Geol. Carpathica Clays*, vol. 45, pp. 59–75, 1994.
- [15] M. A. B. P. Aparico, J.L. Perez Bernal, E. Galan, “Kaolin fractal dimension Comparison with other properties,” *J. Clay Miner.*, p. Vol 39, pp 75–84., 2004.
- [16] “<https://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie/mineraux/mineraux-proprietes-kaolin.jsp>”.
- [17] J. L. Holm, “Kaolinites--mullite transformation in different Al₂O₃--SiO₂ systems: Thermo-analytical studies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 7, pp. 1362–1365, 2001.
- [18] T. Savart, “Conception et réalisation de fibres creuses industrielles d’ultrafiltration en poly (fluorure de vinylidène)(PvDF) contenant des copolymères à blocs,” Toulouse 3, 2013.
- [19] W. Richard, “Membrane technology and application, Menlo Park, California Second edition.”.
- [20] D. R. Lloyd, *Materials science of synthetic membranes*. ACS Publications, 1985.
- [21] I. B. et C. A. V. Mandra, “Pore Journées Informations Eaux, Poitiers.,” 1993.
- [22] A. G. Fane *et al.*, “Metal recovery from wastewater using membranes,” *Water Sci. Technol.*, vol. 25, no. 10, pp. 5–18, 1992.
- [23] “<http://www.universalis.fr>”.
- [24] M. Bousseghoune and M. Chikhi, “Procèdes membranaires et traitement des eaux,” Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés~..., 2021.
- [25] C. Combe, “Estimation de la sélectivité en nanofiltration à partir des propriétés du matériau membranaire: Modèles de transport,” Toulouse 3, 1996.
- [26] J. Bikai, “Etude l’évolution des propriétés de surface d’un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en oeuvre dans des tests d’ultrafiltration et de nanofiltration,” Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2015.
- [27] L. Dos Santos, “Mécanisme de conduction protonique au sein de membranes hybrides pour piles à combustible,” Paris 6, 2014.

- [28] Y. Khmiri, “Préparation et caractérisation d’une membrane en céramique plane à base d’argile/Zéolite pour le traitement des eaux usées industrielles, Université de Sfax.,” 2021.
- [29] C. J. M. Berland, “Les procédés membranaires pour le traitement de l’eau, Fonds national pour le développement des adductions d’eau,” 2012.
- [30] P. Novelect, *Les Applications innovantes des techniques membranaires dans l’industrie*. NOVELECT, 1993.
- [31] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, and R. Schäfer, “Zeolite membranes--state of their development and perspective,” *Microporous mesoporous Mater.*, vol. 38, no. 1, pp. 3–24, 2000.
- [32] G. Lancel, “Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux,” Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2016.
- [33] C. Serval, “Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation,” Université de Lorraine, 2014.
- [34] M. Metaich, “Polycope de Technologie membranaire,” *Dispon. à l’adresse <http://www.univbouira.dz/ar/wp-content/uploads/2018/12/Technol. ie - Membr. ire - g%C3%A9nie-civil-ssametaiche-mehdi.pdf>*, 2019.
- [35] A. P. Tamas, “Étude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d’eau de surface,” Université Laval Québec, Canada, 2004.
- [36] S. Khemakhem, “Elaboration de membranes de microfiltration et d’ultrafiltration en céramique à base d’argile tunisienne,” PhD thesis, Université de Sfax, Tunisia, 2005.
- [37] A. F. Ismail and L. I. B. David, “A review on the latest development of carbon membranes for gas separation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 193, no. 1, pp. 1–18, 2001.
- [38] A. Maurel, *Dessalement de l’eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d’approvisionnement en eau douce*. Éditions Tec & Doc, 2001.
- [39] R.W.Baker, “Membrane Technology and Applications,” 2004.
- [40] P. AIMAR and G. DAUFIN, “Séparations par membrane dans l’industrie alimentaire,” *Tech. l’ingénieur. Agroaliment.*, vol. 2, no. F3250, 2004.

- [41] M. Mahzoura, “Apport des argiles tunisiennes dans le traitement et valorisation des effluents colorés par l’indigo en utilisant les procédés hybrides combinant l’adsorption et l’ultrafiltration ,” p. UNIVERSITE DE SFAX., 2019.
- [42] H. Nguyen Thi, “Etude des mécanismes de consolidation et d’abrasion du dépôt à l’interface membrane/suspension dans le cas d’une filtration tangentielle de milieux complexes,” Nantes, 2012.
- [43] M. Asadollahi, D. Bastani, and S. A. Musavi, “Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: a review,” *Desalination*, vol. 420, pp. 330–383, 2017.
- [44] M. J. T. Raaijmakers and N. E. Benes, “Current trends in interfacial polymerization chemistry,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 63, pp. 86–142, 2016.
- [45] “Wikipédia l’encyclopédie libre.”
- [46] C. A. Smolders and A. C. M. Franken, “Terminology for membrane distillation,” *Desalination*, vol. 72, no. 3, pp. 249–262, 1989.
- [47] A. J. Burggraaf and L. Cot, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. Elsevier, 1996.
- [48] S. Jana, M. K. Purkait, and K. Mohanty, “Preparation and characterization of low-cost ceramic microfiltration membranes for the removal of chromate from aqueous solutions,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 47, no. 3–4, pp. 317–324, 2010.
- [49] S. K. Amin, M. H. Roushdy, C. A. El-Sherbiny, and others, “An overview of production and development of ceramic membranes,” 2016.
- [50] K. Schneider, W. Hölz, R. Wollbeck, and S. Ripperger, “Membranes and modules for transmembrane distillation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 25–42, 1988.
- [51] C. Gostoli, G. C. Sarti, and S. Matulli, “Low temperature distillation through hydrophobic membranes,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 2–3, pp. 855–872, 1987.
- [52] A. Arzate, “Procédés de séparation membranaire et leur application dans l’industrie alimentaire,” *Rev. littérature. Entre Rech. développement Transf. Technol. acéricole. Canada*, 2008.
- [53] M. Mouafon, “Membranes céramiques à base d’argiles, d’amidon de manioc et d’os de

- bovins : élaboration, caractérisation et utilisation dans la filtration des eaux,” Université de Yaoundé I, 2021. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/20.500.12177/7196>
- [54] J. R. T. R.C.P. Cubbon, *Handbook of Ceramics*, Verlag Sch. 1980.
- [55] D. AKRETCHE, “Elaboration de membranes composites à base d’argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d’effluents,” USTHB algerie, 2004.
- [56] W Aloulou, “Développement de membranes poreuses de filtration à base de nanocomposites argileux opérant dans le domaine de l’ultrafiltration appliquées aux traitements des eaux usées,” UNIVERSITE DE SFAX., 2018.
- [57] R. Bhave, *Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications: synthesis, characteristics, and applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [58] G. Arthanareeswaran, P. Thanikaivelan, K. Srinivasn, D. Mohan, and M. Rajendran, “Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive,” *Eur. Polym. J.*, vol. 40, no. 9, pp. 2153–2159, 2004.
- [59] A. J. B. et K. Keizer, “dans : R.R. BHAVE (Ed),” Chapman,Ha., dans : R. R. B. (Ed), Ed., 1991, pp. 83–84.
- [60] B. A. and J. V Steven A., “Membrane Filtration Guidance Manual, Environmental Protection Agency,” Cincinnati, USA, 2005, p. 332p.
- [61] P. Bacchin, “Principes de base des Technologies à Membranes,” in *2ème Ecole d’Eté Franco-Maghrébine Sciences et Technologies à Membranes*, 2005.
- [62] B. P. and M. A. Aimar P., “Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert”,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. V1, no. J2789, p. 1 à 27, 2016.
- [63] A. Alfa, “Procédés de séparation membranaire et leur application dans l’industrie alimentaire. revue de littérature,” *Saint-Norbert d’Arthabaska, ACER*, 2008.
- [64] A. Yaroshchuk and E. Staude, “Charged membranes for low pressure reverse osmosis properties and applications,” *Desalination*, vol. 86, no. 2, pp. 115–133, 1992.
- [65] S. Alami-Younssi, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrazin, and L. Cot, “Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane Application to environmental

- process,” *J. Memb. Sci.*, vol. 102, pp. 123–129, 1995.
- [66] A. BOYE, “No Titl,” U.S.T.L., Montpellier, France, 1992.
- [67] JACQUET VIOLLEAU V, “Déminéralisation par électrodialyse en présence d’un complexant application au Lactosérum,” Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 1999.
- [68] S. Velikova, V. Mavrov, and M. Marinov, “Characterization of the reverse osmosis membranes CA 80 and CA 95 by transport coefficients,” *Desalination*, vol. 91, no. 3, pp. 293–306, 1993.
- [69] M Chouat. F Laboubi, “Etude de l’adsorption du bleu méthylène par charbon actif,” Université Mohamed Khaider-Biskra, 2013.
- [70] G. Gao, Y. Deng, and L. D. Kispert, “Semiconductor photocatalysis: photodegradation and trans- cis photoisomerization of carotenoids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 20, pp. 3897–3901, 1998.
- [71] D. Waring and G. Hallas, *Topics in applied chemistry: The chemistry and application of dyes*, Plenum Pre. 1994.
- [72] W. Lemlikchi, “Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d’oxydation et de co-precipitation,” Universite Mouloud Mammeri, 2012.
- [73] H. Ben Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,” *Rev. des Sci. l’eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011.
- [74] Z. Carmen and S. Daniela, *Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview*, vol. 3. IntechOpen Rijeka, 2012.
- [75] F. M. D. Chequer, G. A. R. De Oliveira, E. R. A. Ferraz, J. C. Cardoso, M. B. Zanoni, and D. P. de Oliveira, “Textile dyes: dyeing process and environmental impact,” *Eco-friendly Text. Dye. Finish.*, vol. 6, no. 6, pp. 151–176, 2013.
- [76] B. S. Padhi and others, “Pollution due to synthetic dyes toxicity \& carcinogenicity studies and remediation,” *Int. J. Environ. Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 940–955, 2012.

- [77] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 557–572, 2014.
- [78] C. Torres-Duarte and R. Vazquez-Duhalt, "Applications and prospective of peroxidase biocatalysis in the environmental field," *Biocatal. based heme peroxidases peroxidases as potential Ind. Biocatal.*, pp. 179–206, 2010.
- [79] N. Barka, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté," *Univ. Ibn Zohr Fac. des Sci. d'Agadir, Maroc*, 2008.
- [80] B. Gherardi, "Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique," Orléans, 1998.
- [81] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, and S. Ismadji, "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 616–645, 2009.
- [82] N. Boualla and A. Benziane, "Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran," *Afrique Sci. Rev. Int. des Sci. Technol.*, vol. 7, no. 2, 2011.
- [83] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques," *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 8, pp. 1215–1221, 1999.
- [84] Z. Belkbir, "valorisation des déchets agro-alimentaires, cas des grignons d'olive," *Mémoire Magister, Univ. M'Hamed Bougara, Boumerdes*, 2007.
- [85] E. Errais, "Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques," Strasbourg, 2011.
- [86] F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau," *Ed. Cebedoc Sprl, Liège*, 1998.
- [87] C. Cardot, "Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques , cours et problèmes résolus," 1999.

Chapitre II :

Techniques expérimentales

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons les techniques expérimentales auxquelles nous avons eu recours pour caractériser les membranes. Il décrit l'élaboration et la caractérisation des membranes céramiques à base de kaolin.

Nous avons utilisé les techniques d'analyse la diffraction des rayons X (DRX), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2. Préparation des membranes céramiques

La préparation d'une membrane céramique est réalisée à partir du kaolin local en utilisant l'argile de Djebel Debagh type DD3 et DD1.



Figure.II.1: Les Kaolins DD3 et DD1

II.2.1. Le kaolin de Djebel Debagh

Le matériau utilisé dans notre étude est une membrane céramique à base d'argile de Djebel Debagh dans la région de Guelma. Cette argile présente d'excellentes propriétés avec une teneur élevée en alumine et en silice. Le kaolin de Djebel Debagh ou kaolin DD est un kaolin naturel dû à la formation des kaolins secondaires ou sédimentaires peut être entraîné par les eaux de ruissellement, connue et exploitée depuis presque un siècle. Il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermale et à proximité se trouvent des sources thermales réputées. [1]

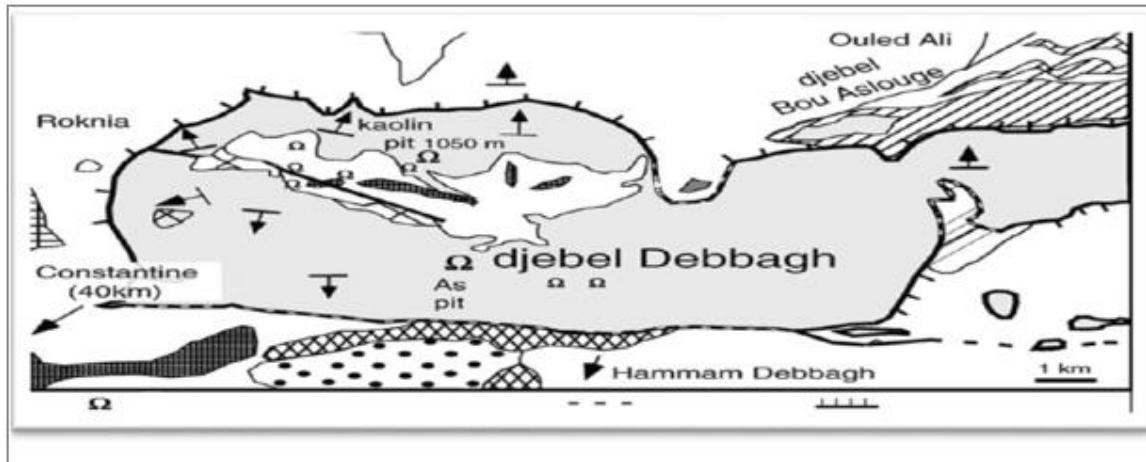


Figure.II.2: Localisation de kaolins de Djebel Debbagh

-Le kaolin DD est classifié en 04 catégories : DD1, DD2, DD3 et DD4.

II.2.2. Préparation de kaolins DD

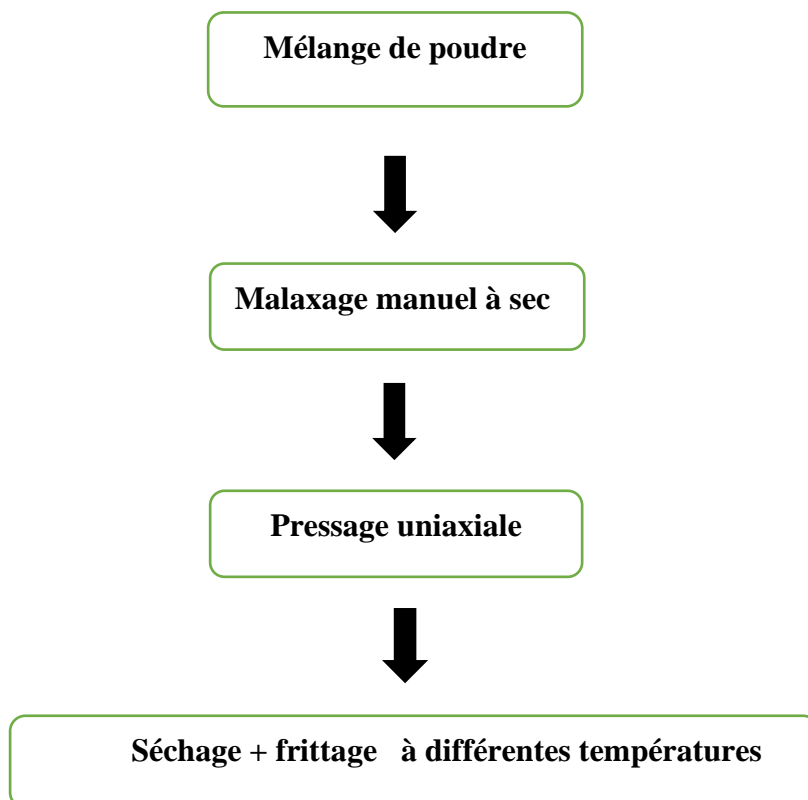


Figure.II.3: Protocole expérimental de préparation de membrane

-Les kaolins DD ont été broyés manuellement pour obtenir de particules de kaolin plus fines puis ils sont tamisés à travers un tamis de 125 μ m.



Figure.II.4: Broyage et tamisage de kaolins DD

II.2.3. Préparation de membranes

-En faisant mélangé 30 grammes des échantillons de kaolin DD en différents pourcentages avec quelques gouttes d'eau de manière homogène.

Tableau.II.1: Pourcentages des kaolins dans les membranes

Membrane	DD3 (P%)	DD1 (P%)
M1	100	0
M2	0	100
M3	70	30
M4	50	50

-Le mélange du kaolin DD1 ou DD3 et l'eau est versé dans le moule. Ensuite, nous appliquons un pressage uniaxial, en a appliqué pour chaque membrane une charge (pressage manuel) pour obtenir des membranes céramiques comme l'indique-la (**Figure.II.5**).

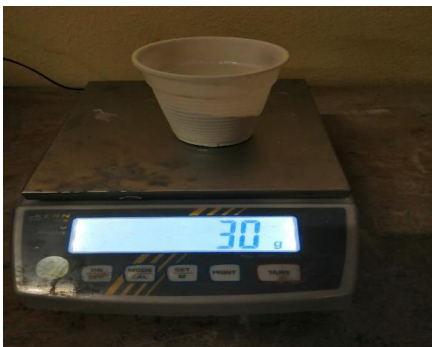




Figure.II.5: Montage de Préparation de membrane céramique à base de kaolin DD

II.2.4. Programme thermique :

Le traitement thermique est une étape extrêmement importante dans le processus d'élaboration de la membrane céramique qui se compose en deux parties : séchage et frittage.

Le séchage :

Le séchage est une étape importante lors de l'élaboration des membranes céramiques. Il a pour objectif l'élimination des eaux pour éviter les défauts sur les membranes. Le séchage s'effectue à l'air libre et donc à la température du laboratoire.

Le disque est très molle. Au cours du séchage, une partie de la phase liquide est éliminée et le disque durcit avec un certain retrait. Le temps et la vitesse de séchage sont des paramètres

importants à déterminer pour éviter toute déformation. La membrane obtenue est séchée à l'air libre pendant 24h.

Le frittage :

Signifie tous les changements qui prennent place dans une masse pendant son chauffage au- dessous de son point de fusion. Si la masse est constituée de deux ou trois corps différents, on peut encore parler de frittage, même s'il y a fusion de l'un des constituants [2]. Le plus souvent la composition chimique de produit après frittage est semblable dans son volume à celle de poudre initiale, le traitement thermique a un double but : synthèse d'un nouveau composé chimique par réaction solide-solide ou solide-gaz et densification de ce composé. On parle alors de frittage réaction [2-3].

-Une première étape le processus de frittage comprenait une plaque de température à 200°C pour éliminer l'humidité résiduelle.

-La deuxième étape de traitement thermique implique le chauffage de la membrane de 200°C à la température de frittage souhaitée avec une vitesse de chauffage de 50°C /min puis le palier est maintenu pendant 2h pour le frittage. Les températures de frittage étudiées sont :800°C ,900°C,1000°C et 1200°C sont effectuées pour vérifier l'effet de température de frittage sur les propriétés de la membrane.

-Enfin un refroidissement de la membrane jusqu'à la température ambiante.

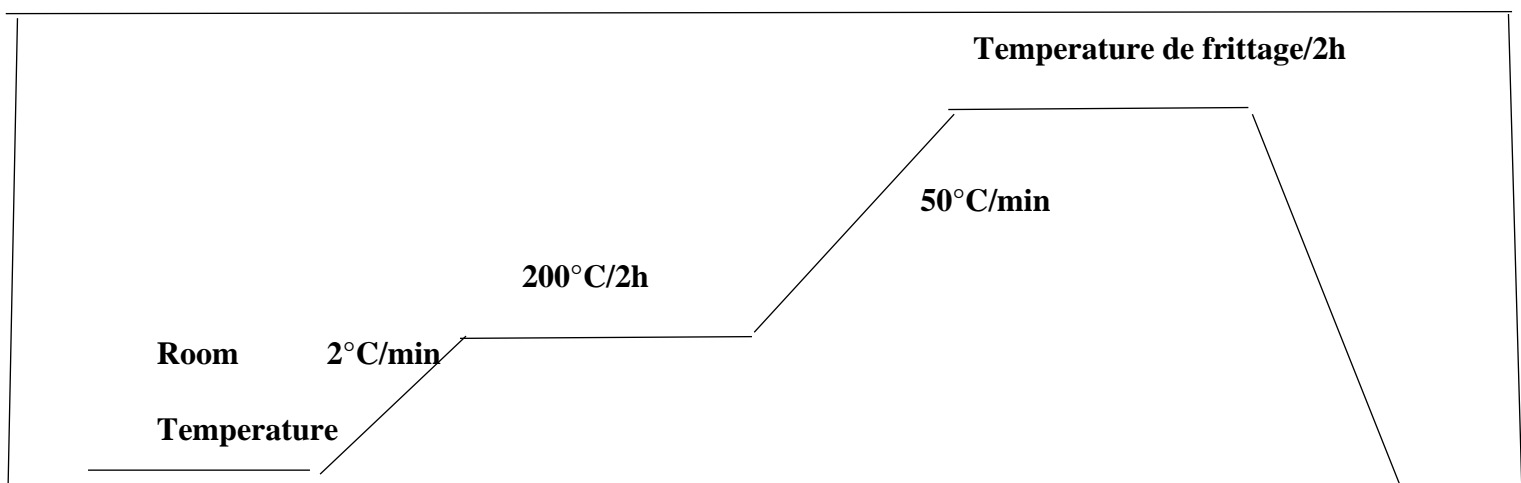


Figure.II.6: Programme de la température de frittage



Figure.II.7: Le four de calcination des membranes

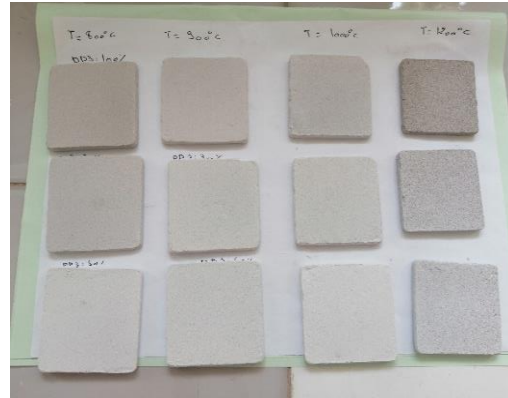


Figure.II.8: Les membranes après différentes températures de frittage

II.3. Propriétés mécaniques

II.3.1. Introduction :

Les propriétés mécaniques sont extrêmement importantes tant pour la fabrication que pour les applications des matériaux céramiques. En effet, leur fragilité impose des limitations dans les techniques de fabrication et d'emploi, mais en revanche, au niveau atomique, les caractéristiques qui rendent fragiles les céramiques sont en même temps celles qui leur confèrent les propriétés désirées de dureté, réfractaire et résistance chimique ; les avantages et les inconvénients sont deux aspects du même phénomène de base [4].

II.3.2. Résistance à la flexion

La propriété mécanique est l'une des propriétés les plus importantes dans les membranes céramiques, c'est la propriété qui détermine la charge maximale supporter par un matériau. Elle peut être mesurée par la flexion trois points, cette mesure détermine la résistance à la rupture des membranes. L'essai est schématisé dans la (Figure.II.9), une barre ou cylindre entre trois points d'appuis, et on applique une force sur le point centre de la membrane céramique.

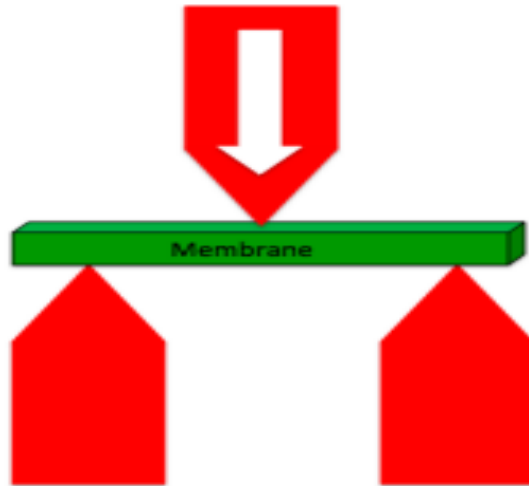


Figure.II.9: Schématisation d'un test de flexion simple trois points

La membrane céramique est mise sur les deux rouleaux d'appui à même distance et le rouleau central est placé au-dessus de la membrane céramique, la charge est alors appliquée au centre de la pièce par l'intermédiaire du rouleau au-dessus de la membrane jusqu'à la rupture de cette dernière. La résistance mécanique est alors calculée en utilisant l'équation (II.1.).

$$S_t = 1,5 * F_t * L / (b * h^2) \text{ (Eq. II .1.) Avec :}$$

S_t : La résistance à la flexion en (Mpa).

F_t : La force appliquée en (N).

L : La distance entre les appuis (mm) entre axe 33mm.

h : La hauteur de l'éprouvette en (mm).

b : La largeur de l'éprouvette en (mm).

La flexion est la déformation d'un objet sous l'action d'une charge. Elle se traduit par une courbure. Dans le cas d'une poutre, elle tend à rapprocher ses deux extrémités. Dans le cas d'une plaque, elle tend à rapprocher deux points diamétralement opposés sous l'action. L'essai de flexion est utilisé pour tester la résistance en flexion d'un matériau. Il existe la flexion dite « trois points » et la flexion dite « quatre points ». Pour ce travail, la flexion à trois points est utilisée. Elle consiste à soumettre une charge concentrée, appliquée au milieu d'un matériau posé sur deux appuis par contact simple (**Figure.II.10**).

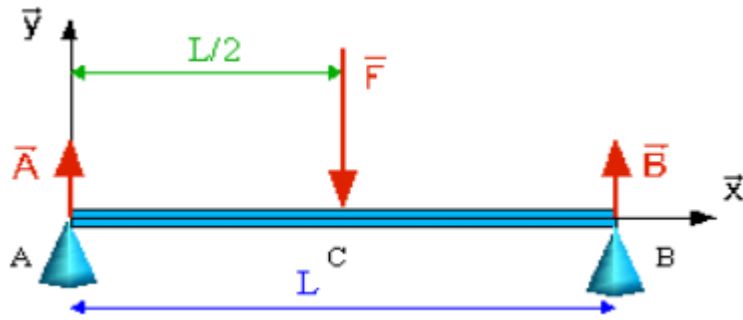


Figure.II.10: Flexion a trois points



Figure.II.11: Appareil pour mesure la résistance à la flexion 3 points



Figure.II.12 : Avant l'application de la force



Figure.II.13 : Après l'application de la force

II.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le microscope électronique à balayage est utilisé afin de déterminer la morphologie et les dimensions moyennes des cristaux. Les mesures des dimensions sont faites directement sur les images agrandies des différentes particules [5,6].

Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaire, celui des électrons rétro diffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de 0.01 micron.

Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement.



Figure.II.14: Microscope électronique à balayage (MEB)

Les morphologies de nos argiles à l'état brut et activé ont été examinées en utilisant une microscopie électronique de balayage, Model JEOL JSM 6390 LU au Laboratoire de DRX et MEB de l'université de Biskra (**Figure.II.15**).



Figure.II.15 : La microscopie électrique a balayage (MEB) de Biskra

II.5. La diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X (**Figure.II.16**) a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux et leur état d'amorphisation [7] Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg [8].

Cette technique est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Les rayons X proviennent de la désexcitation des atomes ionisés par interaction avec un rayonnement ou une particule.

Ce processus d'interaction conduit à l'excitation et / ou l'ionisation des atomes de la matière. La désexcitation de l'atome conduit à l'émission d'électrons Auger ou de rayons X. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique. Donc Elle permet l'identification des phases argileuses, des minéraux associés (impuretés), des répartitions entre les phases et des empilements entre les feuillets [9].

Cette méthode a été utilisée dans cette étude pour caractériser les argiles avant et après activation et pour identifier les modifications structurales induites par ces interactions.

Les argiles sont formées d'empilements de feuillets eux-mêmes constitués de séries de couches de cristaux. La distance entre les feuillets et le nombre de couches formant ceux-ci est caractéristique de chaque minéral.

Chaque minéral est caractérisé par une série de pics en des places bien déterminées du diffractogramme. Le diffractogramme d'un échantillon réel est la somme de ceux de ses constituants[10].

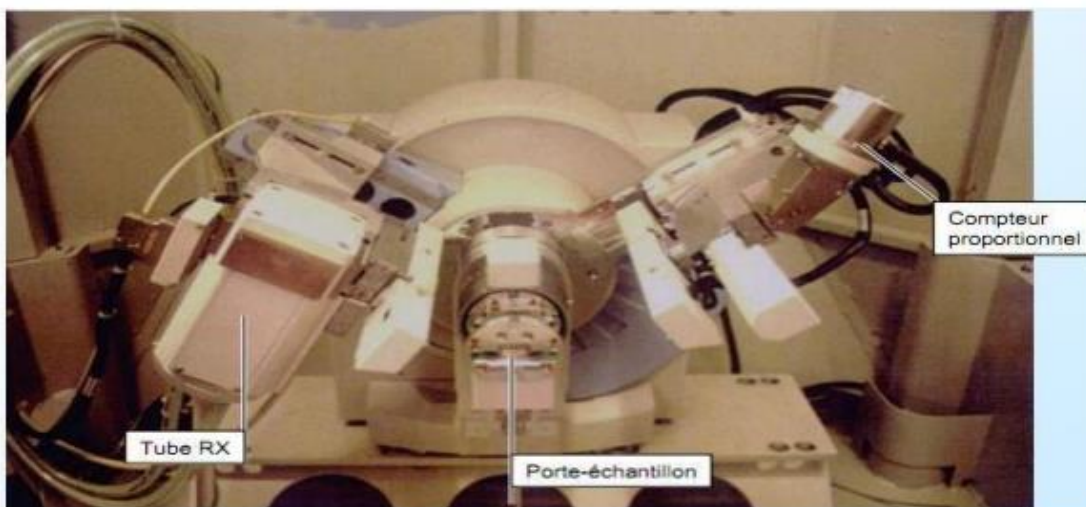


Figure.II.16 : Appareil de diffraction des rayons X

La technique de la diffraction des Rayon X consiste à envoyer un faisceau de rayons X vers l'échantillon et à mesurer l'intensité du faisceau diffracté. Lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est un multiple entier de la distance inter-réticulaire d , l'interférence devient constructive et donne lieu à un pic de diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Avec :

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : l'angle de réflexion. ;

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

n : l'ordre de réflexion.

En utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, fonctionnement en mode $\theta / 2 \theta$. Le schéma de principe du diffractomètre est donné sur la (**Figure.II.17**).

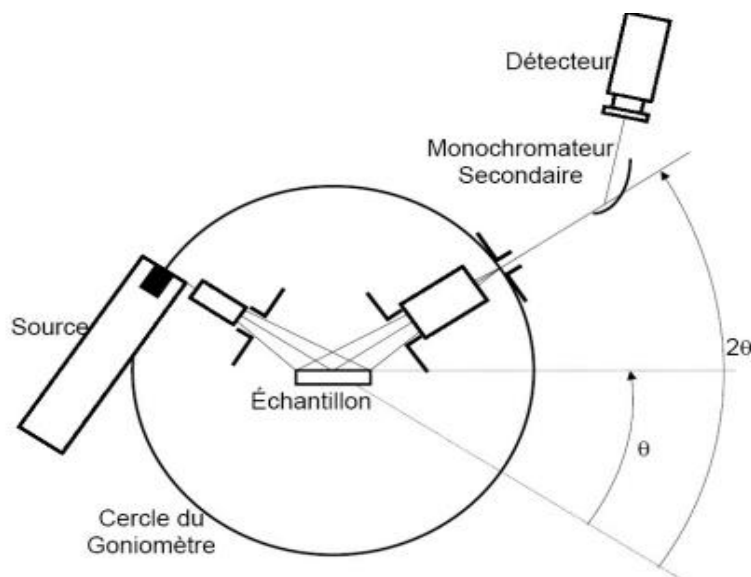


Figure.II.17: Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2 \theta$ [11]

Chapitre II : Techniques expérimentales

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractants en phase.

La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage sont réalisées au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Application à l'Université Mohamed Khider à Biskra.

- [1] B.Rabehi, "Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin," *Thèse Dr. , Boumerdes*, 2013.
- [2] K. Khider, "Elaboration de support membranaire à base d'argile algérienne," *Thèse Dr. Univ. M'hamed Bougera, Boumerdes, Algérie.*, 2005.
- [3] H.Schyns, "Chimie des matériaux, Enseignement de promotion sociale," 2008.
- [4] T. . B. A. A.Ait, "Caractérisations physico-chimiques des matières premières et paramètres technologiques de fabrication des céramiques de l'usine SCS de Bejaia ," *Mémoire Master, Univ. A. Mira Bejaia*, 2021.
- [5] Xq. A.Garcia Sanchez., A.Alastuey., "Heavy metal adsorption by different minera application to the remediation of polluted soils, Journal of The Science of the Total Environnement. 179-188,242 .," 1999.
- [6] "Elaboration de catalyseurs Faujasitiques contenant des cations multivalents dont l'ion Uranyle en vue de l'obtention de solvants aromatiques et d'amines lourdes," *Thèse de Magister, USTHB.*, 1990.
- [7] Z.Belamri, "No Tit," *Mémoire Magister, Univ. Mentouri, Constantine*, 2008.
- [8] Ch.Bich, "Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité Pouzzolonique.," *Thèse Dr. Lyon.*, 2005.
- [9] M.Ghayaza., "Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barriers argileuse des sites de stockages déchets," *Thèse Dr. Orléans.*, 2012.
- [10] M.Harrat, "Contribution à l'amélioration du procédé de Fabrication de la céramique. Etude sur site: unité Mergheb céramique de Touggourt," *Mémoire de Magister, Ouargla.*, vol. 2007.
- [11] A.L.Auzende, "Technique analytiques en science de la terre, quelque techniques de la minéralogie.," *Univ. Paris, 7-Denis Diderot.*

Chapitre III :

L'adsorption du colorant textile Rouge

FBB par les kaolins DD

Ce chapitre expose l'étude des cinétiques d'adsorption des kaolins DD3 et DD1 à l'état naturel. La première partie c'est une présentation de protocoles de différentes expériences et analyses réalisées sur l'adsorption du colorant industriel textile FBB. Ensuite nous allons décrire le plan d'expériences de modélisation pour optimiser les conditions opératoires d'adsorption.

III.1. L'adsorption du Rouge FBB par les kaolins DD1 et DD3

III.1.1 Présentation du colorant

Le Rouge FBB est un colorant de cuve appartenant au groupe azoïque. Les colorants azoïques sont largement utilisés dans l'industrie textile grâce à leurs propriétés résistantes à la lumière, aux acides et aux bases.

Sa formule chimique est $C_{29}H_{14}N_2O_5$ (**Figure.III.1**) et sa masse molaire est de $470,43g.mol^{-1}$. En utilisant le spectrophotomètre UV 1700 PRIM (SECOMAM) dans la gamme de longueurs d'onde de 400 à 800 nm, il est possible de déterminer la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorbance, $\lambda_{max} = 510$ nm.

Le Rouge FBB nous a été fourni par le complexe textile industriel Batna qui est une entreprise appartenant au groupe **EPE -EATIT -SPA** dont le siège est situé à la zone industrielle de Batna.

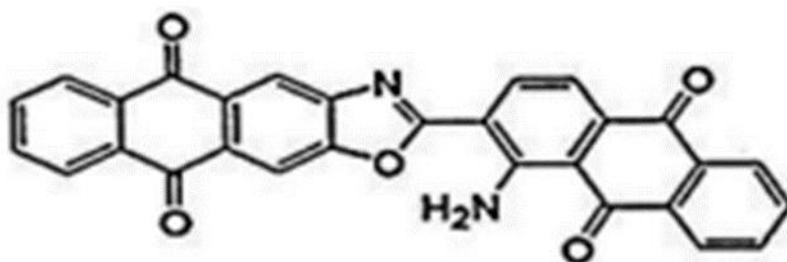
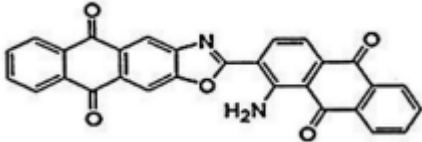


Figure.III.1: Structure chimique du Rouge FBB

Tableau.III.1 : Propriétés physicochimiques de Rouge FBB [1]

Nom du colorant	Rouge FBB
Nom sur IUPAC	2-(1-amino-9,10-dioxoanthracène-2-yl) naphtho[2,3-f] benzoxazole-5,10-dione)
Color Index (CI)	Vat Red 10 67000
Famille de colorant	Colorant de cuve
Formule brute	C ₂₉ H ₁₄ N ₂ O ₅
Masse molaire (g/mol)	470,43
Structure moléculaire	
λ_{\max} (nm)	510
Solubilité dans l'eau (g/L)	Soluble

III.1.2. Détermination de λ_{\max}

Pour déterminer λ_{\max} , une série de sous-solutions ont été mesurées, qui ont été préparées en diluant 1 g/l de la solution mère du colorant Rouge FBB utilisé dans l'étude. La mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (400-800 nm) permet de déduire le λ_{\max} du colorant. La courbe représente l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant utilisé pour étudier la cinétique d'adsorption.

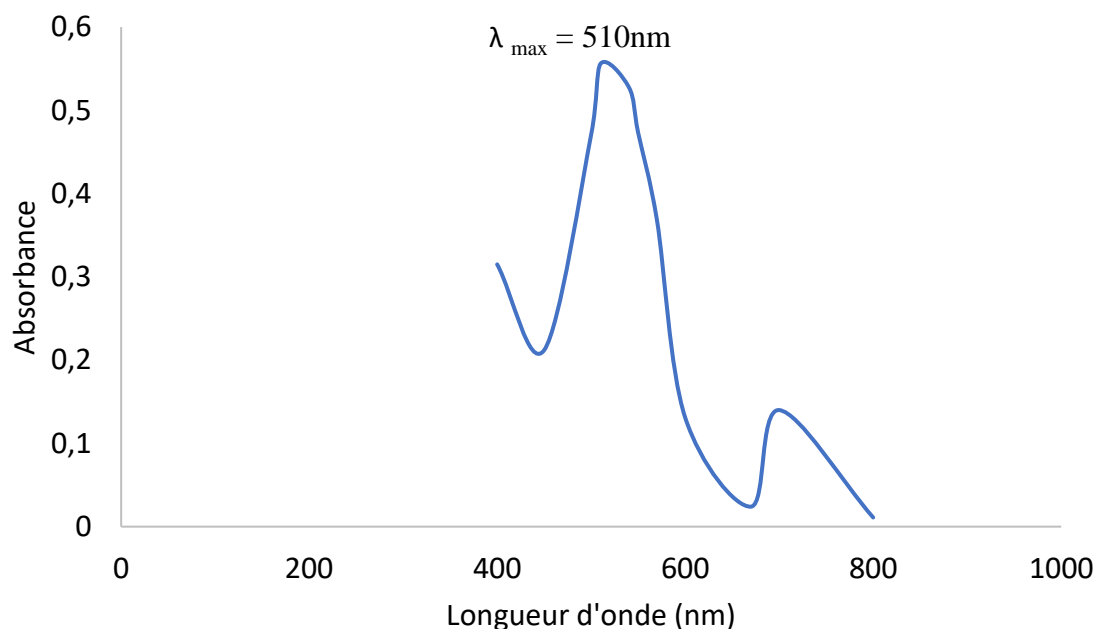


Figure.III.2: Détermination de λ_{\max} de Rouge FBB

La concentration résiduelle de Rouge FBB est également déterminée par l'absorbance d'un spectrophotomètre UV/Visible JENWAY 6305 à $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ (**Figure.III.3**).



Figure.III.3: Spectrophotomètre UV-VIS JENWAY 6305

III.1.3 Tracé de courbe d'étalonnage

En se basant sur les résultats précédents, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour du Rouge FBB utilisé afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite) [2]

L'étalonnage est effectué à partir des solutions de différentes concentrations, préparées à partir d'une solution mère (1g/L).



Figure.III.4: Solutions de différentes concentrations

Le tableau.III.2 donne les valeurs des absorbances en fonction des solutions à différentes concentration préparées par dilution du Rouge FBB. La (**Figure.III.5**) représente la courbe d'étalonnage qui est une droite et vérifie la loi de Beer-Lambert.

Tableau.III.2: Les valeurs d'absorbance en fonction de la concentration du Rouge FBB

C (mg /L)	5	10	15	20	25	30	50	80	100
A	0,09	0,2	0,32	0,45	0,56	0,70	1,2	1,9	2,4

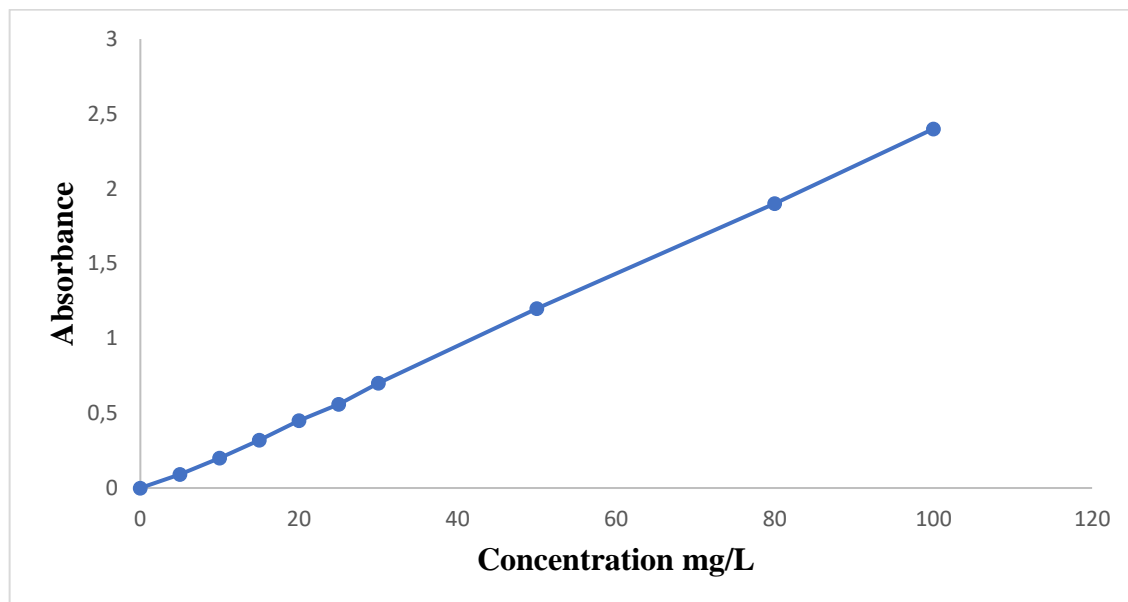


Figure.III.5: Courbe d'étalonnage du Rouge FBB

III.1.4 Préparation des argiles étudiées

Le traitement des kaolins DD3 et DD1 consiste à se débarrasser de toutes les impuretés apparentes. Les kaolins ont subi les opérations unitaires préliminaires suivantes (**Figure.**

III.6) :

- 1- Concassage des morceaux des argiles par un mortier.
- 2- Broyage du kaolin
- 3- Séchage à l'air libre pendant une nuit
- 4- Tamisage de la poudre du kaolin (tamis de 0,02mm).

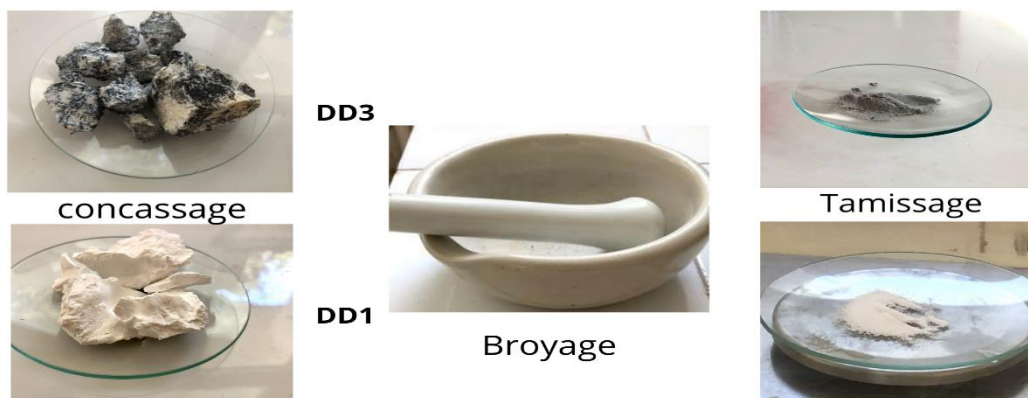


Figure.III.6: Traitement préliminaire de kaolins (DD)

III.1.5. L'étude cinétique d'adsorption du Rouge FBB

✚ Mode opératoire :

Au cours de ces expériences, une masse m de kaolin (DD1 et DD3) est mise en contact avec un volume de solution du colorant de concentration 25 mg/l. Le mélange est laissé sous agitation à une vitesse de 450 tours par minutes pendant 3 h. Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre type HANNA instrument.

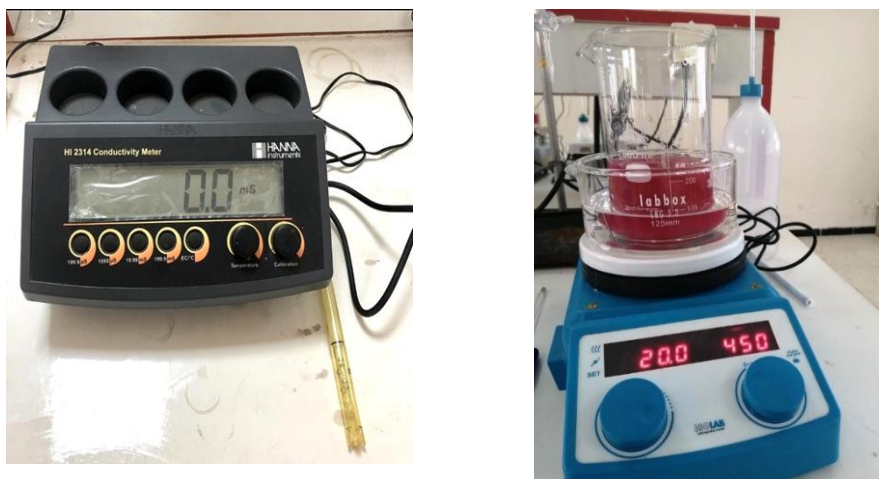


Figure.III.7: pH-mètre et le mélange Kaolin + Rouge FBB sous agitation

Pour déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps, l'échantillon est collecté du mélange, à l'aide d'une micropipette, puis centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse (modèle Sigma 2-7) pendant 10 minutes à 3000 tr/min. Le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible « PRIM secomam » à une longueur d'onde λ maximale du colorant.



Figure.III.8: Centrifugeuse et Spectrophotomètre UV-visible

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$Q_t \text{ (mg/g)} = (C_o - C_t) * V/m$$

$$P \text{ (\%)} = (C_o - C_t) * 100/C_o$$

Avec :

Qt : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant,

P % : le pourcentage d'adsorption.

Co et Ct : 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).

III.1.6 L'effet du temps de contact

Les cinétiques d'adsorption du Rouge FBB sur les kaolins DD1 et DD3 sont présentées en quantité d'adsorption et en pourcentage d'élimination en fonction du temps sur la

(Figure.III.9)

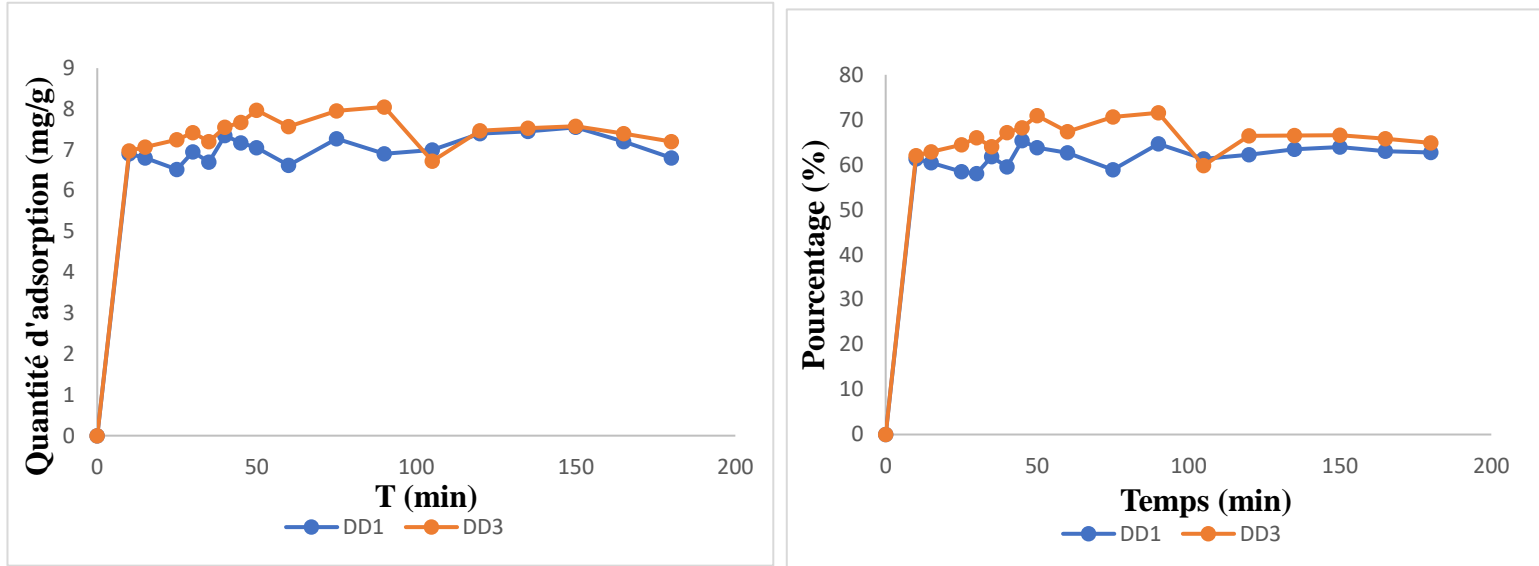


Figure.III.9: Influence du temps de contact sur l'adsorption du Rouge FBB sur le DD3, ($m=0,25\text{g}$, $\text{pH} = 7$, $C_0 = 25\text{ mg/L}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$).

D'après la (Figure.III.9), nous constatons que la cinétique d'adsorption du Rouge FBB sur les kaolins DD1 et DD3 montre une forte adsorption à 10 minutes de contact. Ensuite, elle augmente lentement jusqu'à atteindre un temps d'équilibre 120 min.

Nous remarquons également que dès les premières minutes de réaction la cinétique d'adsorption est rapide, cela s'explique par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, sont davantage plus importants que ceux restants après un certain temps. Nous remarquons également que la quantité d'adsorption du Rouge FBB sur le DD3 ($Q=8,05\text{ mg/g}$) est plus importante que celle sur le DD1 ($Q=7,27\text{ mg/g}$).

III.1.7 Masse de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant donne une idée de son efficacité et la capacité d'un colorant à s'absorber avec une dose minimale, de manière à identifier la capacité d'adsorption d'un colorant d'un point de vue économique [3].

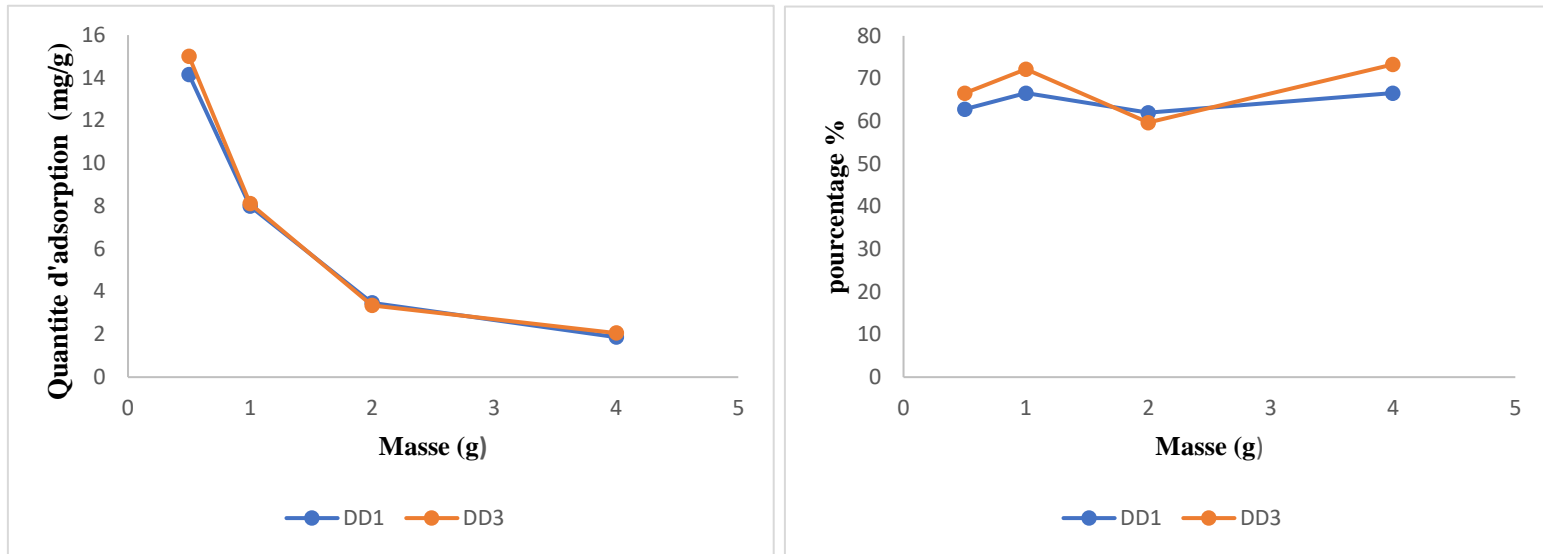


Figure.III.10: Influence de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption de Rouge FBB ($C_0 = 25$ mg/L, pH= 7, T=20 °C, temps de contact = 180 min)

D'après la (Figure.III.10), nous constatons que le pourcentage d'élimination du colorant (P%) augmente avec la masse du kaolin, jusqu'à une décoloration à 75% de DD3 et 65% pour le DD1 pour une masse égale à 4g. D'autre part, la quantité d'adsorption pour les deux kaolins DD1 et DD3 diminue de 16 mg/g pour une masse de 0.5g et 2 mg/g pour une masse de 4g. Ce comportement peut être expliqué par le nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse 1 g à partir de laquelle le nombre de sites devient constant. Nous pouvons supposer que :

- i) Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution du colorant est faible, les anions du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les anions du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;
- ii) Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

III.1.8 Concentration initiale

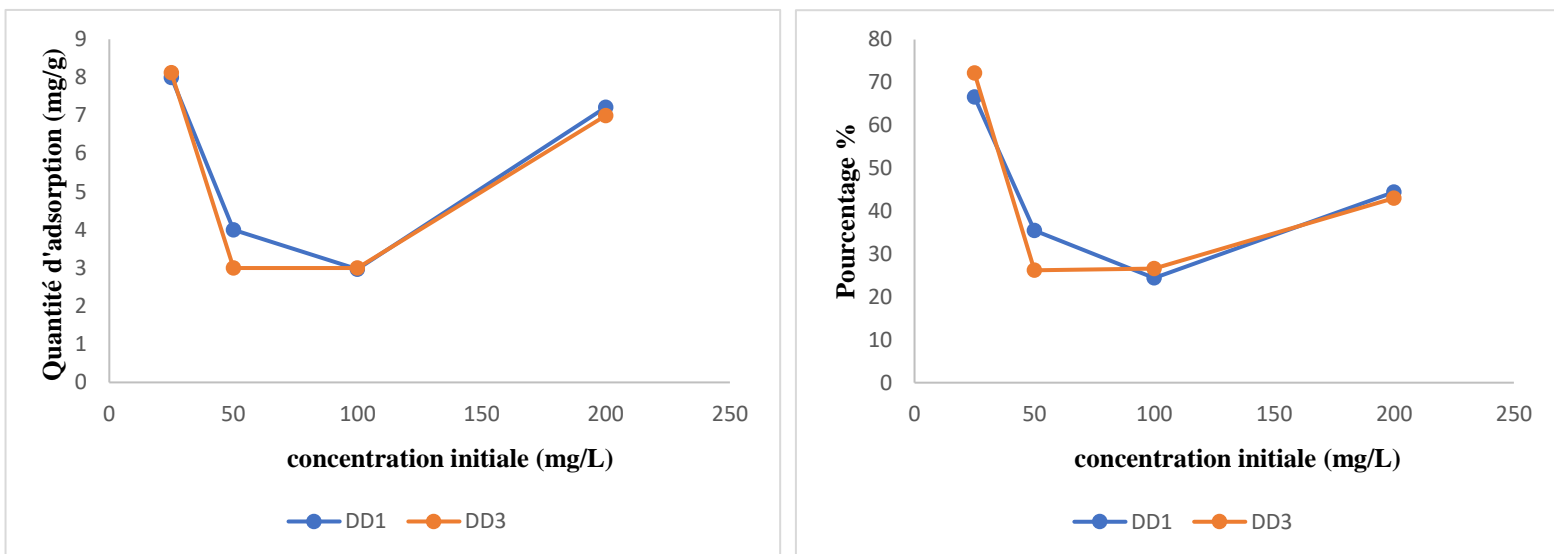


Figure.III.11: Influence de la concentration initiale de Rouge FBB ($m = 0,25\text{g}$, $\text{pH} = 7$, $T = 20^\circ\text{C}$, Temps de contact = 180 min).

D'après les résultats (**Figure.III.11**), l'évolution de la quantité d'adsorption du Rouge FBB par mg de kaolin DD1 ou DD3 en fonction des concentrations initiales à 25 et 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ est importante et elle diminue à 50 et 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du Rouge FBB de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée à une concentration faible puis elle est réduite à des concentrations plus importantes.

Nous remarquons également, que l'évolution n'atteint pas un seuil de saturation à 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui explique que la quantité adsorbée pourrait être importante à une concentration du colorant importante à une masse fixe de kaolin DD ($m = 0,25\text{g}$).

III.6. Influence du pH

Le pH est un facteur important pour toute étude d'adsorption du colorant, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Nous avons étudié l'influence du pH entre **2.0 et 12** sur la quantité d'adsorption du Rouge FBB par les kaolins DD1 et DD3.

Chapitre III : l'adsorption du colorar

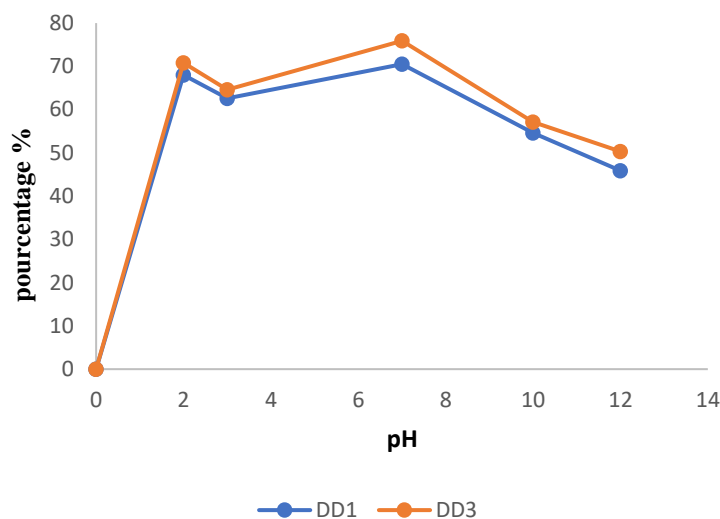
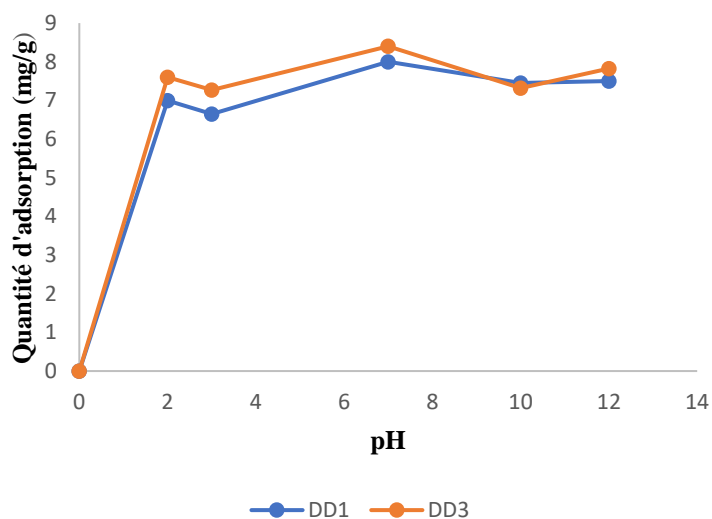


Figure.III.12: Influence de pH sur l'adsorption du Rouge FBB par DD1 et DD3 ($m=0,25g$, $C_0=25mg/L$, $T=20^{\circ}C$, temps de contact=180 min)

Nous remarquons que la quantité d'adsorption augmente quand le pH augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum (8 mg/g) pour DD1 et (8,4 mg/g) pour DD3 à $pH=7$. Ensuite, elle devient constante quel que soit le pH de la solution

De même pour l'évolution du pourcentage d'élimination du Rouge FBB en fonction du pH. Il atteint 75,9% à $pH=7$, puis il diminue jusqu'à 50,3% à un $pH=12$ et ceci pour le DD3 et le DD1.

III.2 Plan d'expérience

Matériels et méthodes

La Surface de Réponse (RSM) est une approche méthodologique visant à optimiser les conditions expérimentales en utilisant des techniques statistiques et mathématiques pour combiner plusieurs paramètres. Son but premier est d'identifier les conditions expérimentales optimales pour améliorer les performances d'un matériau. Pour cette étude, le plan de Box-Behnken a été choisi, permettant d'incorporer au moins trois paramètres (continus ou numériques) et proposant trois niveaux de ces paramètres : un niveau inférieur (codé -1), un niveau supérieur (codé +1) et un niveau central (codé 0).

Pour notre plan expérimental, nous avons sélectionné trois variables clés : le pH, la quantité de l'adsorbant et la concentration initiale du colorant. Nous avons utilisé un plan de Box-Behnken,

avec 15 expériences au total. Celles-ci étaient réparties en 8 points factoriels, 4 points axiaux et 3 répétitions centrales, dans le but d'optimiser ces paramètres et d'examiner leurs effets ainsi que leurs interactions sur le taux d'adsorption.

Définir avec précision les plages de variation des paramètres est une étape fondamentale pour élaborer un modèle fiable qui rend compte en détail du processus étudié. Pour ce faire, nous avons établi des plages expérimentales pour chaque paramètre, comme présenté dans le tableau. Le pH (X_1) a été limité entre 2 et 12, la dose d'adsorbant (X_2) a varié entre 0,5 et 4 g/L, et la concentration initiale du colorant (X_3) a été comprise entre 25 et 100 mg/L.

Tableau.III.3: Matrice des variables indépendantes et de leurs niveaux codés d'adsorption du colorant FBB par les kaolins DD1 et DD3

Factures		Niveaux		
		Haut	Milieu	Elevé
		(-1)	(0)	(+1)
X_1	pH	2	7	12
X_2	Dose, g	0,5	2	4
X_3	Concentration initiale, mg/L	25	50	100

Une équation quadratique utilisant l'équation polynomiale du second degré a également été développée pour décrire la corrélation entre la réponse et les variables sélectionnées, définies comme suit :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 \quad (1)$$

Avec Y représente la variable réponse ou la grandeur d'intérêt, mesurée pendant l'expérimentation avec une précision déterminée. X_i correspond au niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour chaque essai, une valeur connue avec précision. Les coefficients a_0 , a_i , a_{ij} , a_{ii} constituent les paramètres du modèle mathématique préalablement adopté.

Résultats et discussions

III.2.1 Réalisation des expériences

Nous avons utilisé le logiciel Design Expert® (Version d'essai 13.0.1) et la méthodologie de la surface de réponse (RSM) pour optimiser les conditions opératoires de l'adsorption du Rouge FBB. Pour ce faire, nous avons choisi le plan de Box-Behnken, un schéma expérimental à trois niveaux et trois facteurs, en fonction des études antérieures et des propriétés de l'adsorption. Ce plan est idéal pour l'analyse de la surface de réponse quadratique et des modèles polynomiaux du second ordre, permettant une optimisation précise avec un nombre minimal d'essais (15 essais, incluant 3 points centraux répétés). Nous avons utilisé une équation quadratique dérivée du logiciel pour représenter la relation non linéaire entre les variables d'adsorption.

Le tableau présente la corrélation entre les données expérimentales de l'adsorption du Rouge FBB par la DD1, la DD3 et les variables, à la fois codées et réelles, où X_1 correspond au pH, X_2 à la quantité d'adsorbant utilisée et X_3 à la concentration initiale du colorant.

Tableau.III.4: Résultats expérimentaux de l'adsorption du Rouge FBB par DD1 et DD3

	Valeurs codées			Valeurs réelles			% d'ads DD1	% d'ads DD3
	X_1	X_2	X_3	pH	Dose (g)	C (mg/L)		
1	-1	-1	0	2	0,5	50	46,6	52,1
2	1	-1	0	12	0,5	50	52,2	47,7
3	-1	1	0	2	4	50	50,91	59,9
4	1	1	0	12	4	50	62,2	62,17
5	-1	0	-1	2	2	25	67,1	62,2
6	1	0	-1	12	2	25	65,7	68,8
7	-1	0	1	2	2	100	15,08	14,66
8	1	0	1	12	2	100	12,22	12,66
9	0	-1	-1	7	0,5	25	62,8	66,6
10	0	1	-1	7	4	25	66,6	73,3

Chapitre III : l'adsorption du colorant textile Rouge FBB par les kaolins DD

	Valeurs codées			Valeurs réelles			% d'ads DD1	% d'ads DD3
	X_1	X_2	X_3	pH	Dose (g)	C (mg/L)		
11	0	-1	1	7	0,5	100	15,5	15,8
12	0	1	1	7	4	100	11,33	16
13	0	0	0	7	2	50	56,6	48,8
14	0	0	0	7	2	50	58,2	48,5
15	0	0	0	7	2	50	54,5	49,1

III.2.2 Analyse de la variance

Le tableau présente les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) pour le modèle de surface de réponse quadratique simplifié. Pour évaluer la pertinence des coefficients de régression dans l'équation du modèle, nous avons examiné les valeurs de P, ce qui nous a permis de déterminer la signification statistique des résultats obtenus.

Tableau.III.5: Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle de surface de réponse quadratique réduit.

Source	DD1		Significatif	DD3		
	Somme des carrés	Valeur P		Somme des carrés	Valeur P	
Modèle	6351,75	0,0002	Significatif	6336,48	< 0.0001	signifiant
X_1	17,24	0,3255		0,1187	0,9017	
X_2	13,72	0,3755		81,78	0,0190	
X_3	5431,05	< 0.0001		5619,29	< 0.0001	
$X_1 X_2$	12,44	0,3970		8,98	0,3097	
$X_1 X_3$	5,49	0,5652		12,74	0,2360	

Chapitre III : l'adsorption du colorant textile Rouge FBB par les kaolins DD

$X_2 X_3$	24,44	0,2510		20,63	0,1473	
X_1^2	6,25	0,5407		9,55	0,2963	
X_2^2	22,15	0,2716		73,59	0,0231	
X_3^2	148,14	0,0241		14,86	0,2056	
Résiduel	72,55			35,14		
Manque d'ajustement	65,67	0,1389	Non significatif	34,96	0,0077	significatif
Erreur pure	6,89			0,1800		
Total SS	6424,30			6371,62		

Il est important de noter que dans le modèle, les termes ayant une valeur P inférieure à 0,05 sont considérés comme significatifs, tandis que ceux ayant une valeur supérieure à 0,1 ne le sont pas. La réduction du modèle peut être avantageuse en présence de nombreux termes non significatifs, à l'exception de ceux nécessaires pour maintenir la structure du modèle. De plus, les coefficients linéaires X_3 pour la DD1, X_2 et X_3 pour la DD3 sont tous significatifs dans le modèle. Par ailleurs, en observant les sommes des carrés, nous remarquons que la concentration initiale du Rouge FBB (X_3) est le facteur ayant le plus d'influence sur l'adsorption.

Haut du formulaire

III.2.3 Modèle mathématique

En utilisant l'équation du modèle quadratique exprimée en facteurs codés, il devient possible de prédire la réponse pour des niveaux spécifiques de chaque facteur, ce qui permet une meilleure compréhension de l'impact de chaque facteur sur la réponse ainsi que de leurs interactions. De plus, l'équation codée peut aider à identifier l'influence relative des facteurs en comparant leurs coefficients. L'équation représente le modèle quadratique pour l'adsorption du Rouge FBB par les argiles DD1 et DD3 en termes de facteurs codés.

$$\% \text{ d'ads DD1} = 48,88 + 1,51X_1 + 1,34 X_2 - 26,18X_3 + 1,76 X_1X_2 - 1,14X_1X_3 - 2,39 X_2X_3 - 1,30 X_1^2 - 2,51 X_2^2 + 7,31 X_3^2 \quad (2)$$

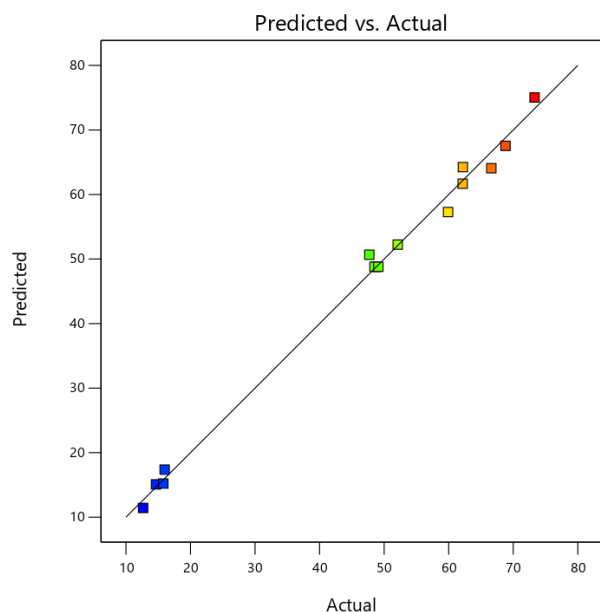
$$\% \text{ d'ads DD3} = 40,66 + 0,12 X_1 + 3,28 X_2 - 26,63 X_3 + 1,49 X_1X_2 - 1,74 X_1X_3 - 2,20 X_2X_3 + 1,61 X_1^2 + 4,58 X_2^2 - 2,31 X_3^2 \quad (3)$$

En analysant les facteurs linéaires, on note un effet positif pour le pH (X_1) et la dose (X_2), ce qui se traduit par des coefficients négatifs. En revanche, la concentration initiale du colorant (X_3) présente un effet négatif avec un coefficient positif. Dans le contexte de l'équation, un coefficient positif représente un effet synergique, tandis qu'un coefficient négatif indique un effet antagoniste. Ainsi, une augmentation des valeurs des variables X_1 et X_3 entraîne une augmentation du taux d'adsorption du colorant, alors qu'une augmentation de la variable X_2 conduit à une diminution de ce taux.

D'un autre côté, les effets conjoints du pH et de la dose d'adsorbant (X_1X_2) pour le DD1 et le DD3, tous deux caractérisés par des coefficients négatifs, présentent une synergie remarquable. En revanche, les interactions entre le pH et la concentration initiale du colorant (X_1X_3), et entre la dose d'adsorbant avec la concentration initiale du colorant (X_2X_3), exercent un effet antagoniste sur le pourcentage d'adsorption du colorant par les argiles.

D'un autre côté, les interactions conjointes entre le pH et la dose d'adsorbant (X_1X_2) pour le DD1 et le DD3, toutes deux caractérisées par des coefficients négatifs, démontrent une synergie remarquable. En revanche, les interactions entre le pH et la concentration initiale du colorant (X_1X_3), ainsi qu'entre la dose d'adsorbant et la concentration initiale du colorant (X_2X_3), exercent un effet antagoniste sur le pourcentage d'adsorption du colorant par les argiles.

La qualité d'un modèle se mesure par la proximité entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle correspondant. Dans notre étude, nous avons constaté une concordance satisfaisante entre ces deux ensembles de valeurs, ce qui est appuyé par un coefficient de régression de 0,9918, indiquant une bonne adéquation entre les observations et les prédictions du modèle.

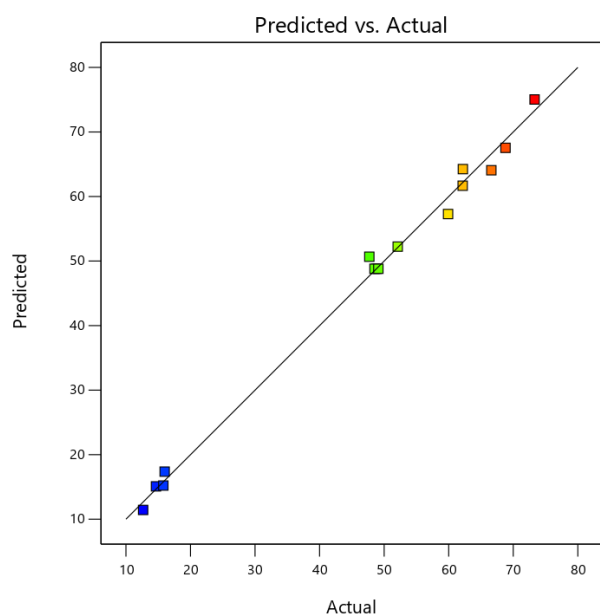


(a)

R^2 0,9887

R^2 ajusté 0,9684

R^2 prédit 0,8377



(b)

R^2 0,9945

R^2 ajusté 0,9846

R^2 prédit 0,9092

Figure.III.13: Les données expérimentales vs Les données prédites de l'adsorption du colorant par : (a) DD1 (b) DD3

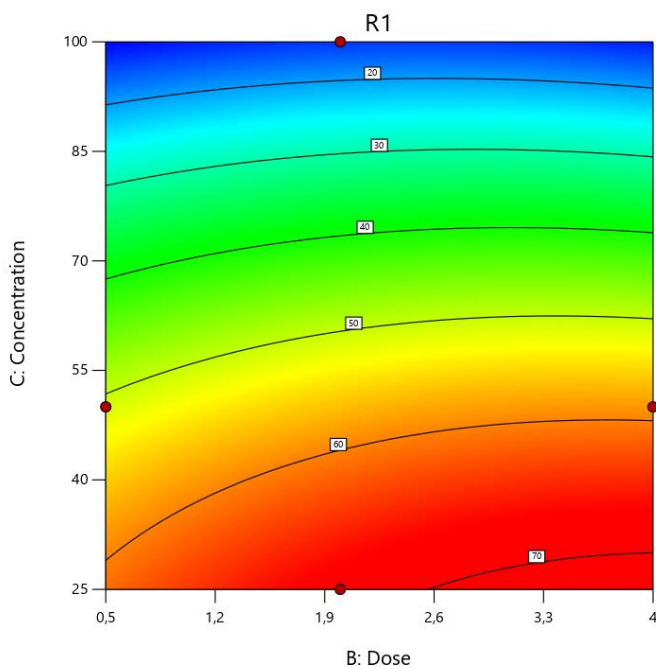
La Figure présente les valeurs expérimentales mesurées, représentées par un nuage de points, ainsi que les valeurs théoriques prédites, tracées sous forme d'une ligne linéaire conformément au modèle mathématique. Les résultats pour la DD1 indiquent un R^2 prédit de 0,8377, en accord raisonnable avec le R^2 ajusté de 0,9846. Cette différence, inférieure à 0,2, confirme la validité du modèle de régression, ce qui est également le cas pour la DD3.

III.2.4 Méthode de surface de réponse

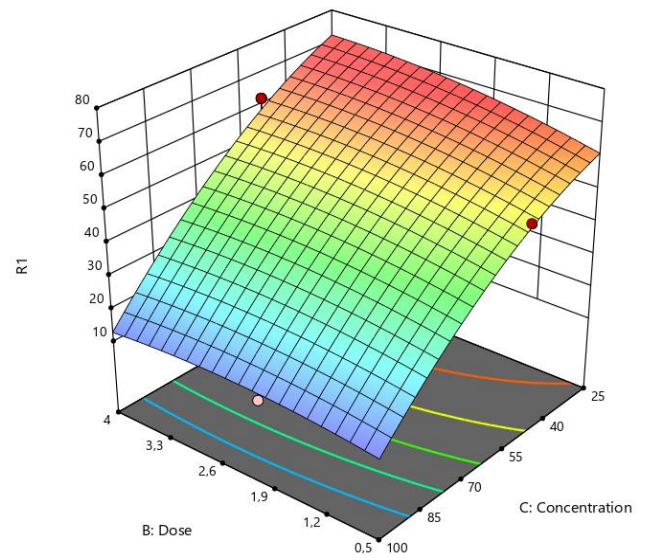
Pour approfondir notre compréhension du processus d'adsorption, nous avons examiné l'influence de plusieurs facteurs, tels que le pH initial de la solution, la concentration initiale

du colorant et la dose d'adsorbant, ainsi que leurs interactions, sur le processus d'adsorption du colorant par le composite. Cette analyse a été menée à l'aide de la méthodologie de surface de réponse, visuellement illustrée par des courbes de niveau en 2D (contours) et des courbes de niveau en 3D.

L'influence conjointe de la dose des argiles DD1 et DD3 et de la concentration initiale du Rouge FBB sur le taux d'adsorption est présentée dans les **(Figures.III.14 (a) et (b))** respectivement. À mesure que la dose d'adsorbant augmente, la surface spécifique et le nombre de sites actifs d'adsorption augmentent également, ce qui se traduit par une augmentation du pourcentage d'adsorption du colorant.



(a)



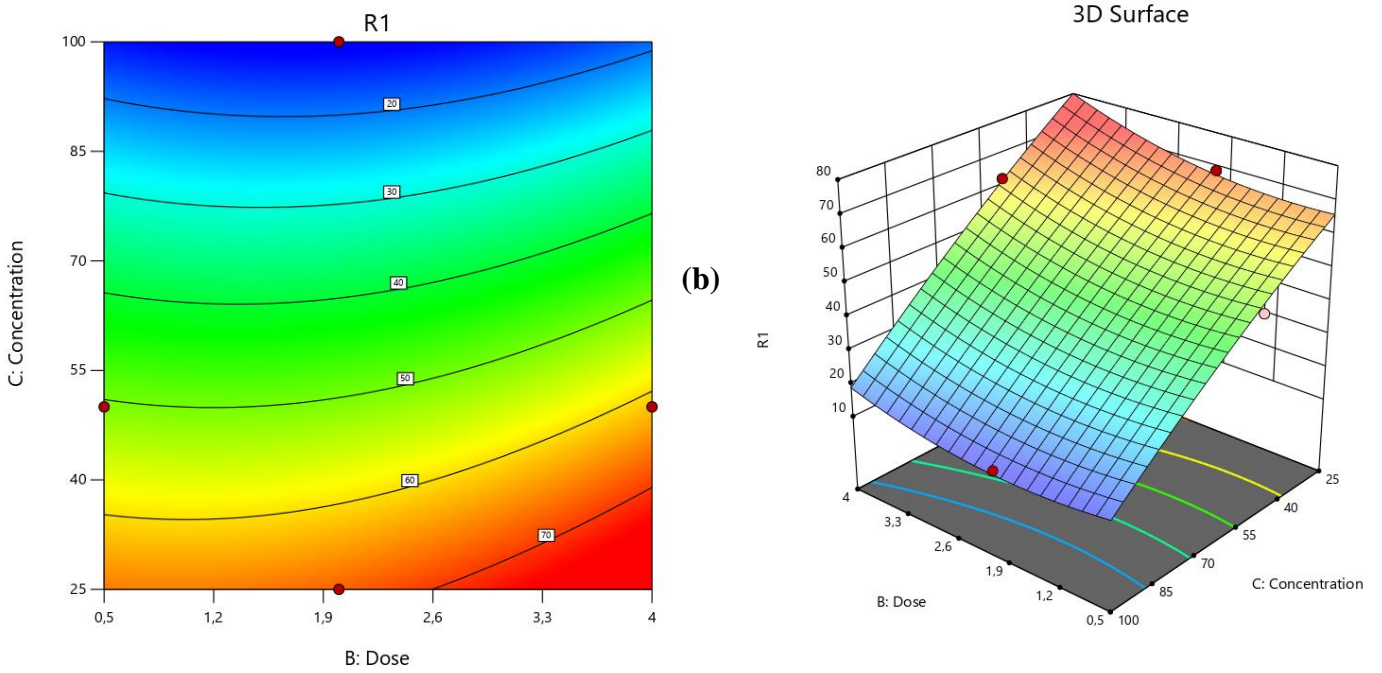


Figure.III.14: Contour d'optimisation de l'adsorption du Rouge FBB par : (a) DD1 (b) DD3

Optimisation :

Pour but de déterminer les paramètres expérimentaux pour une meilleur adsorption du Rouge FBB par les argiles DD1 et DD3, nous avons exploité une optimisation en se basant sur le principe de l'utilisation d'une dose minimal de l'adsorbant et une concentration importante de l'adsorbat.

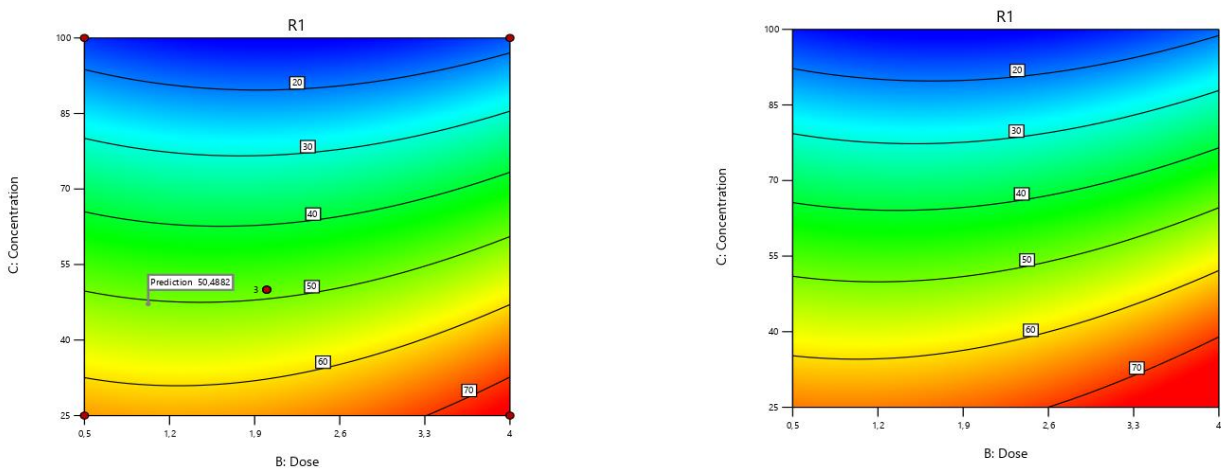


Figure.III.15: Contour d'optimisation de l'adsorption du colorant par : (a) DD1 (b) DD3

Selon l'analyse d'optimisation, les conditions idéales pour une adsorption de plus de 70 % du Rouge FBB par les argiles DD1 et DD3 sont les suivantes : une dose de 2 g/L et une

Chapitre III : l'adsorption du colorant textile Rouge FBB par les kaolins DD

concentration initiale de 30 mg/L. De plus, les résultats expérimentaux obtenus pour toutes les conditions optimales correspondaient bien aux valeurs prédites. Ainsi, il est confirmé que la méthode de plan d'expérience est une approche efficace pour optimiser les conditions d'adsorption.

- [1] S. Behloul and A. Zertal, “Cinnamon mucilage as a natural flocculant for dyestuff removal,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 102, no. 10, pp. 2232–2245, 2022.
- [2] S. ZEN, “Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l’Est-Algérien. Application à l’adsorption des colorants de tannerie,” 2015.
- [3] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques,” *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 8, pp. 1215–1221, 1999.

Chapitre IV :

**Caractérisation des membranes
céramiques à base des kaolins DD1 et DD3
et leur application dans l'adsorption du
colorant textile Rouge FBB**

IV .1. Introduction

Ce chapitre présente les techniques d'analyse de caractérisation (MEB et DRX) des membranes synthétisées à partir du DD1 et DD3 et leur évaluation dans l'élimination du colorant textile FBB.

IV .2. Caractérisation des membranes à des températures de frittage : 800°C, 900°C, 1000°C, 1200°C

IV.2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie des membranes céramiques. Nous avons étudié la modification et l'évaluation qualitative de l'état de frittage de la membrane céramique à base de kaolins DD3 et DD1 à différentes températures (800°C ,900°C,1000°C).

a) Membrane DD3

La (**Figure.IV.1**) présente la membrane DD3 avant frittage. Nous observons que la texture de la membrane est constituée de grains spacieux et de tailles uniformes.

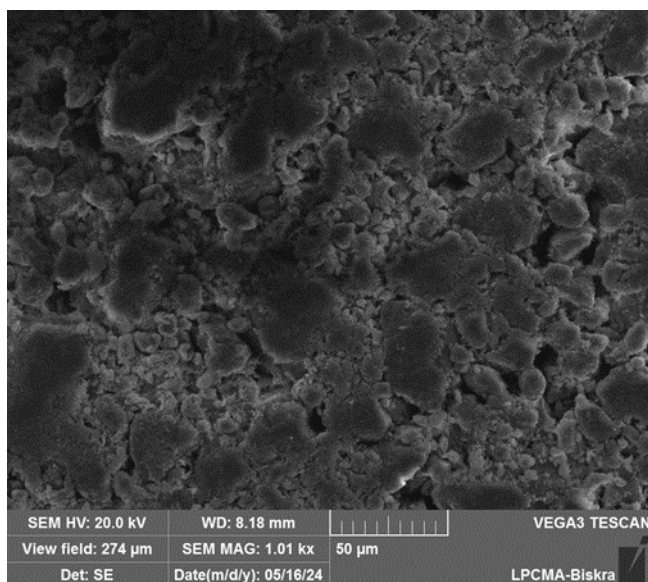
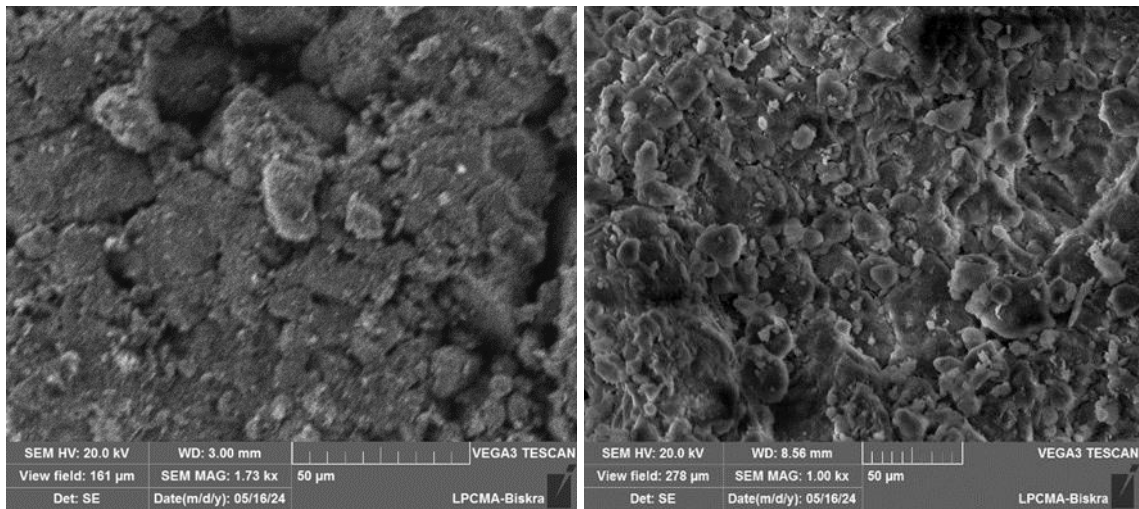
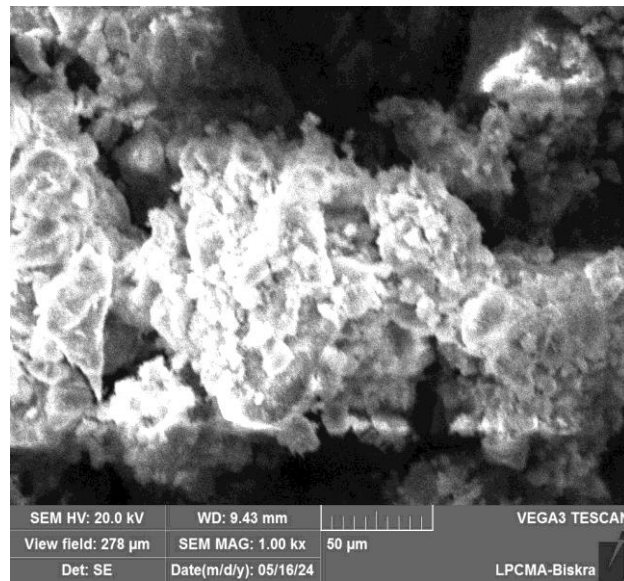


Figure.IV.1: Images MEB de la membrane DD3 avant frittage



Membrane DD3 à T=800°C

Membrane DD3 à T= 900°C



Membrane DD3 à T=1000°C

Figure.IV.2: Images MEB de membrane DD3 a différentes températures de frittage

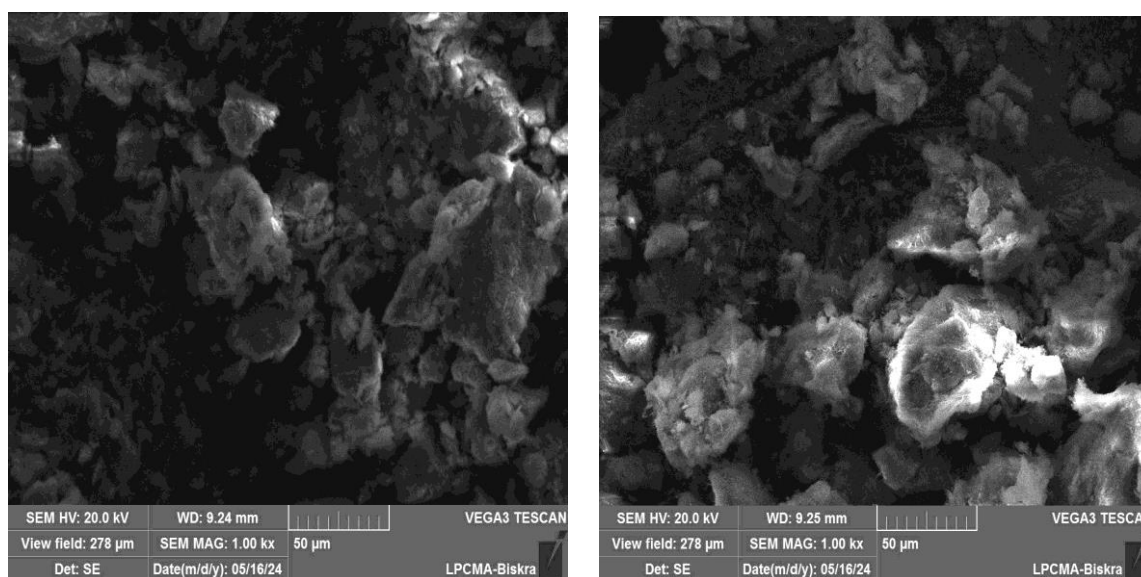
Cependant, les membranes DD3 calcinées à différentes températures (**Figure.IV.2**) présentent une bonne consolidation. En outre, la surface de toutes les membranes semble homogène et exempte de fissures.

Une augmentation de la température provoque une connectivité entre les pores et par conséquent à une porosité ouverte dans le cas de la membrane DD3 calcinée à $T=1000^{\circ}\text{C}$.

Des résultats similaires ont été obtenus par HARABI et col [1] utilisant le kaolin DD3 et la calcite frittée à une température maximale de 850°C .

b) Membrane DD1

Les observations au MEB de la membrane DD1 avant et après frittage à 200°C montrent l'aspect d'une surface non homogène avec augmentation de porosité et un grossissement de grains après frittage à 200°C . Nous constatons qu'à cette température la membrane DD1 présente une faible densification qui lui procure un impact sur la résistance de la membrane.



DD1 membrane avant frittage

DD1 membrane à 200°C

Figure.IV.3: Images MEB de membrane 100% DD1 avant et après Frittage

c) Membranes mixtes DD1 et DD3

La membrane mixte de DD3 et DD1 (70% et 30% respectivement) (**Figure.IV.4**) présente une structure très poreuse et des contacts intergranulaires très faibles. Les pores observés ont des tailles plus grandes que celles de membranes mixtes frittées (**Figure.IV.5**).

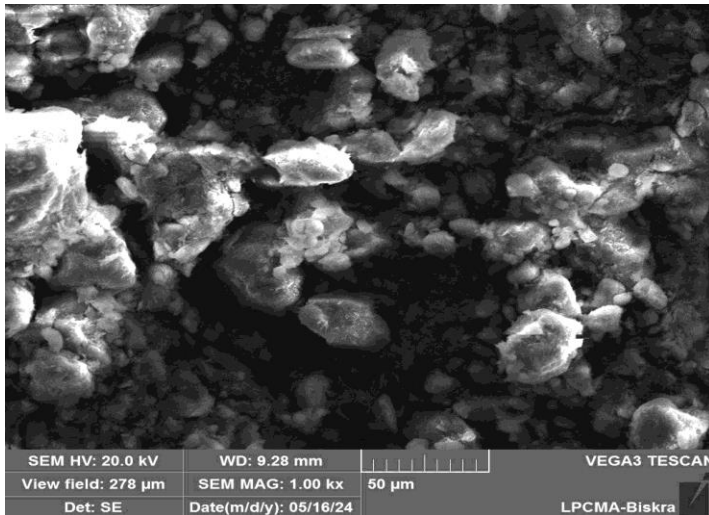
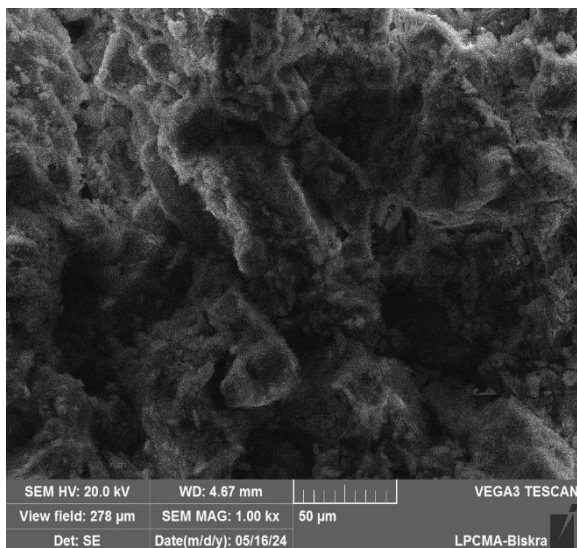
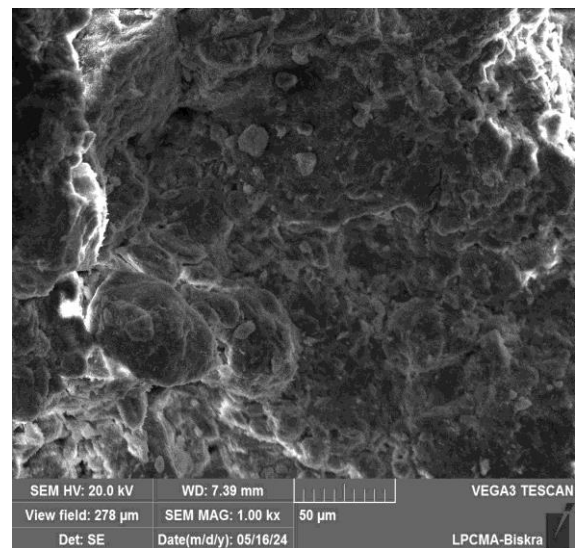


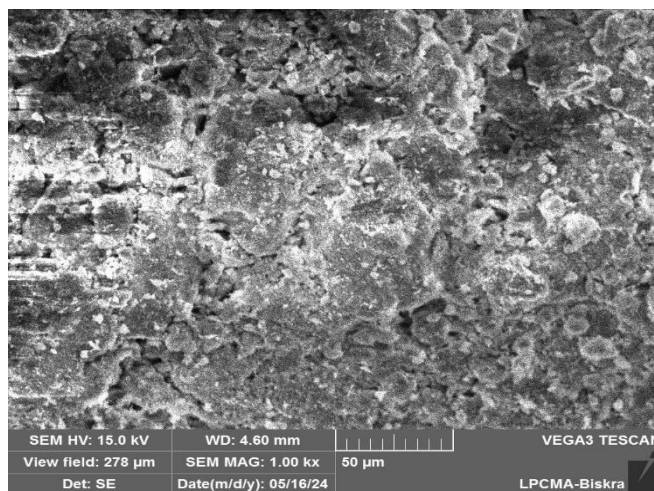
Figure.IV.4: Images MEB de membrane 70% DD3,30% DD1 Avant Frittage



T=800°C



T=900°C



T= 1000°C

Figure.IV.5: Images MEB de membrane mixte 70%DD3 et 30% DD1 à différentes températures de frittage

Nous constatons à travers la (**Figure.IV.5**) que la distribution des pores de la membrane mixte calcinées à 900°C et 1000°C est uniforme et ne présente aucun défaut par rapport à la membrane mixte calcinée à 800°C. Ceci nous explique l'avantage de la présence du kaolin DD3 en grande proportion et qui a procuré à la membrane mixte une uniformité de pores et par conséquent une plus grande résistance contrairement au kaolin DD1.

La membrane mixte de DD3 et DD1 (50% de chacun) montre dans la (**Figure.IV.6**) des fissures et des craquelures à la surface de la membrane et qui sont considérées comme des défauts.

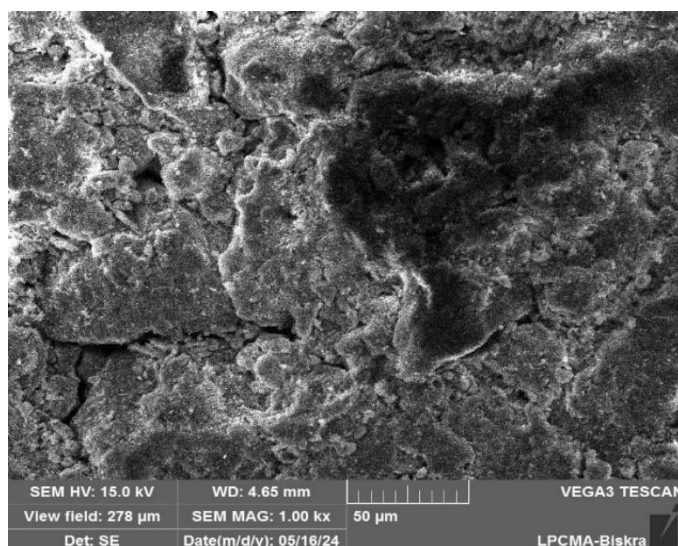


Figure.IV.6: Images MEB de membrane 50% DD3,50% DD1 Avant Frittage

IV.2.2 Diffraction des Rayons X

a) Membrane DD3

Les diffractogrammes des membranes DD3 avant et après frittage à différentes températures sont présentés dans la (**Figure.IV.7**) Nous observons que la membrane DD3 conserve le pic de l'halloysite qui apparaît à $2\theta = 9^\circ$ ($d = 7.35 \text{ \AA}$). [2]. Après calcination, toutes les phases cristallines d'halloysite et de kaolinite disparaissent et se transforment en amorphe et ce dernier s'accroît avec l'augmentation de la température avec transformation du kaolin en métakaolin.

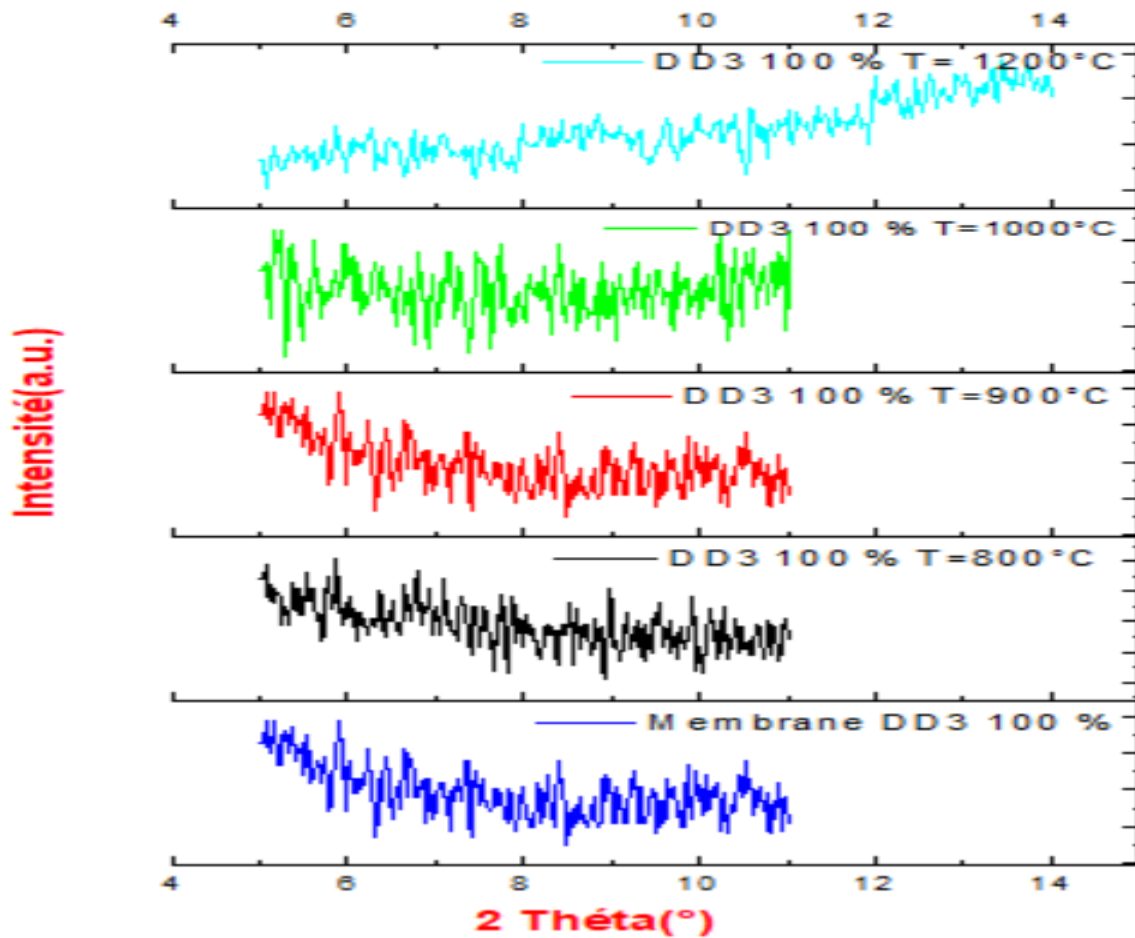


Figure.IV.7: Difractogrammes aux rayons X des membranes DD3 calcinées à différentes températures

b) Membrane DD1

Le diffractogramme de la membrane DD1 présente un pic de kaolinite à $2\theta = 11^\circ$. Après calcination la kaolinite se transforme en métakaolinite avec diminution d'intensité importante. Ceci s'explique par la fragilité du kaolin DD1 et sa non résistance aux hautes températures.

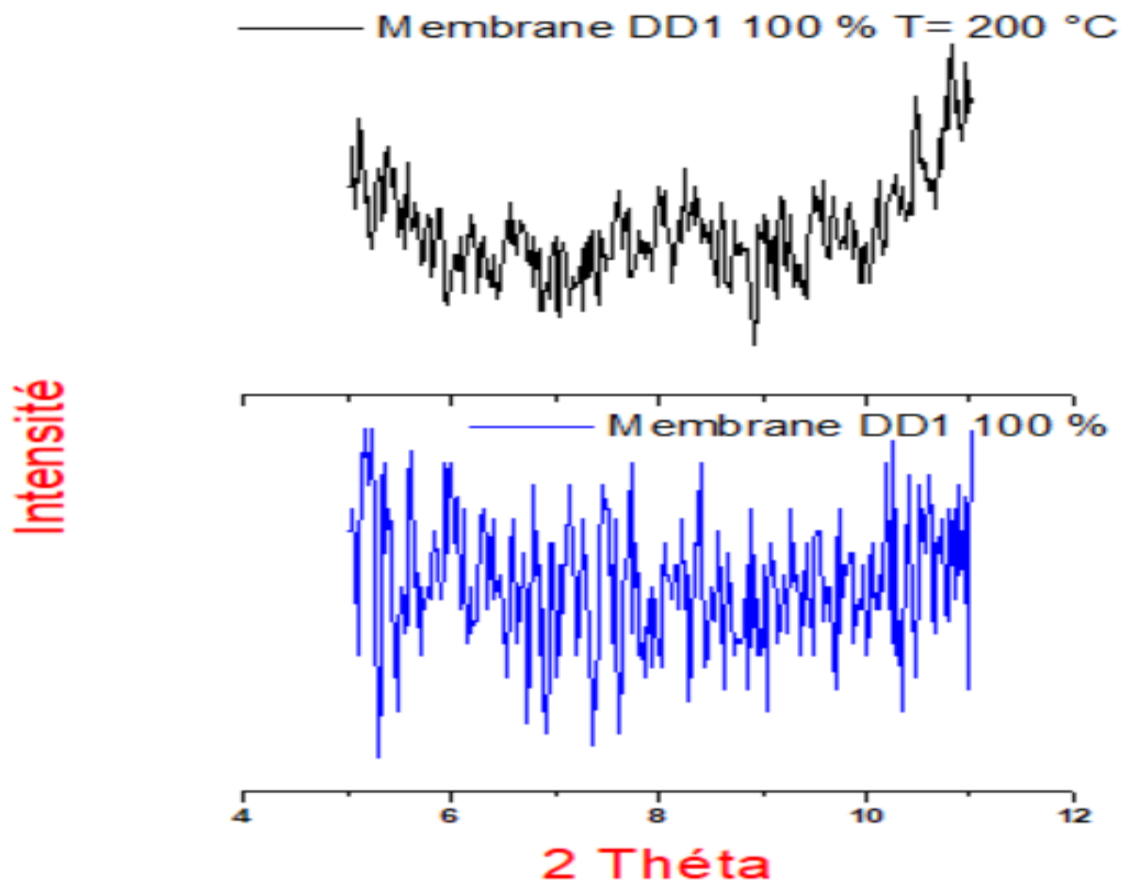


Figure.IV.8: Diffractogrammes aux rayons X des membranes céramique DD1 100% préparés par température (200 °C)

c) Membrane mixte

Les diffractogrammes des membranes mixtes de DD3 et DD1 (70% et 30% respectivement) montrent une présence de phase cristalline pour la membrane avant frittage identifiée à la kaolinite et à l'halloysite. La disparition des phases cristallines est beaucoup plus importante quand la température de frittage augmente de 800°C 1000°C

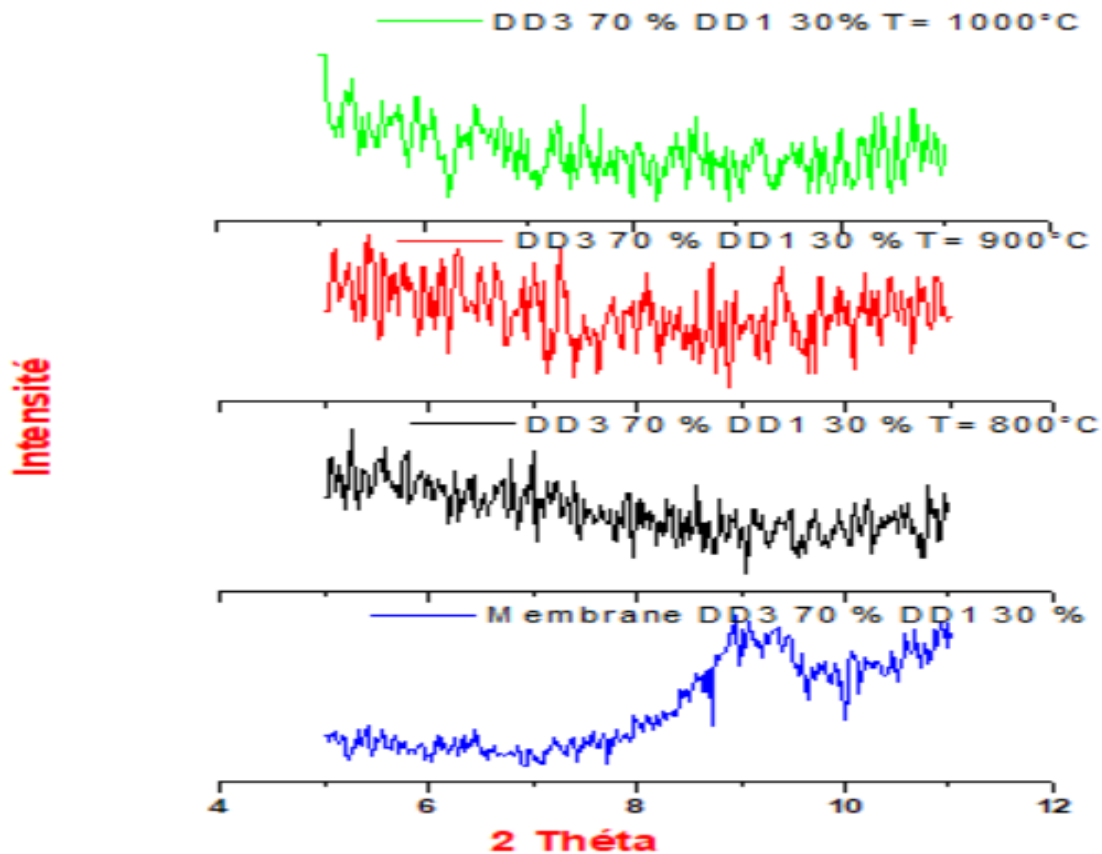


Figure.IV.9: Diffractogrammes aux rayons X des membranes céramique DD3 70 % et DD1 30% préparés par différentes températures

IV .3. Propriétés mécaniques

IV.3.1 Membrane DD3

Après frittage à différentes températures, l'objectif de la résistance mécanique est de déterminer la résistance à la rupture pour des échantillons soumis à des contraintes de flexion. Des essais de flexion à trois points ont été effectués sur les membranes céramiques synthétisées à partir des kaolins DD1 et DD3 (longueur, largeur, épaisseur) [3]. La résistance mécanique est alors calculée en utilisant l'équation :

$$S_t = 1,5 * F_t * L / (b * h^2)$$

Avec :

S_t : La résistance à la flexion en (Mpa).

F_t : La force appliquée en (N).

L : La distance entre les appuis (mm) entre axe 33mm.

h : La hauteur de l'éprouvette en (mm).

b : La largeur de l'éprouvette en (mm).

Pour vérifier la valeur maximale de la résistance mécanique à la température optimale de frittage, nous avons effectué des mesures de résistance mécanique S_t à des températures de 800 °C et de 1200°C. Le (Tableau.IV.1) montre les valeurs de la force appliquée ainsi la résistance à la flexion de la membrane DD3 à différentes températures. Nous observons que la résistance à la flexion S_t augmente en fonction de la température de calcination et cette augmentation s'accompagne par le phénomène de densification de la membrane céramique [4].

Tableau.IV.1: La résistance mécanique de la membrane DD3

Echantillon	T= 800 °C	T=900 °C	T=1000 °C	T= 1200 °C
Longueur (mm)	58,15	57,91	55,3	50,37
b (mm)	56,13	57,74	55,48	49,03
h1 (mm)	6,04	5,57	5,6	5,35
h2 (mm)	5,6	5,75	5,79	5,33
h3(mm)	5,46	5,62	5,74	5,07
H (mm)	5,70	5,65	5,71	5,25
Ft (N)	87	128	169	242
S_t (Mpa)	2,36	3,44	4,62	8,86

On peut déduire que la membrane calcinée à 1200°C est plus robuste que les autres membranes calcinées de 800°C jusqu'à 1000°C.

Des résultats réalisés sur les membranes tubulaires du kaolin de Tamazert et la bentonite montrent que la résistance mécanique des argiles augmente avec l'ajout de la chaux CaO [5]

IV.3.2 Membrane DD1

Le (Tableau.IV.2) montre la faible résistance mécanique de la membrane DD1 calcinée à 200°C. Ceci s'explique par la fragilité de la membrane et le résultat est en accord avec ceux obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB).

Tableau.IV.2: La résistance mécanique de la membrane DD1

Echantillon	T = 200 °C
Longueur (mm)	59,94
b (mm)	59,9
h1(mm)	6,25
h2(mm)	5,85
h3(mm)	5,93
H(mm)	6,01
Ft(N)	20
St (Mpa)	0,46

IV.3.3 Membrane mixte

Nous avons testé la résistance mécanique de la membrane mixte de DD3 et DD1 (70% et 30% respectivement). Le (**Tableau.IV.3**) montre une augmentation de la résistance mécanique de la membrane en augmentant la température except à la température 1000°C. Ceci s'explique par l'effet de la présence du kaolin DD1 qui procure à la membrane une fragilité par rapport à une membrane de DD3 seulement.

Tableau.IV.3: La résistance mécanique de la membrane mixte DD3 et DD1 (70% et 30%)

Echantillon	T= 800 °C	T=900 °C	T=1000 °C	T= 1200 °C
Longueur (mm)	58,84	55,72	58,27	51,26
b (mm)	56,68	55,53	58,22	51,2
h1(mm)	6,83	5,27	5,72	5,68
h2(mm)	6,86	5,1	5,41	5,93
h3(mm)	5,56	6,13	6,36	5,76
H(mm)	6,85	5,5	5,83	5,79
Ft (N)	73	169	131	199
St (Mpa)	1,36	4,98	3,28	5,74

Les résultats du (**Tableau.IV.4**) confirment les suppositions présentées ci-dessus pour la membrane mixte. L'augmentation de la proportion du kaolin DD1 dans la membrane procure à la membrane une fragilité et par conséquent une résistance mécanique plus faible.

Tableau.IV.4: La résistance mécanique de la membrane mixte DD3 et DD1 (50%)

Echantillon	T= 800 °C	T=900 °C	T=1000 °C	T= 1200 °C
Longueur (mm)	58,14	58,56	55,15	53,22
b (mm)	58,06	57,76	55,72	53,26
h1(mm)	6,38	6,09	6,2	5,56
h2(mm)	5,39	6,65	6,27	5,23
h3(mm)	5,96	6,3	6,24	5,5
H(mm)	5,91	6,35	6,24	5,43
Ft (N)	64	131	149	137
St (Mpa)	1,56	2,79	3,40	4,32

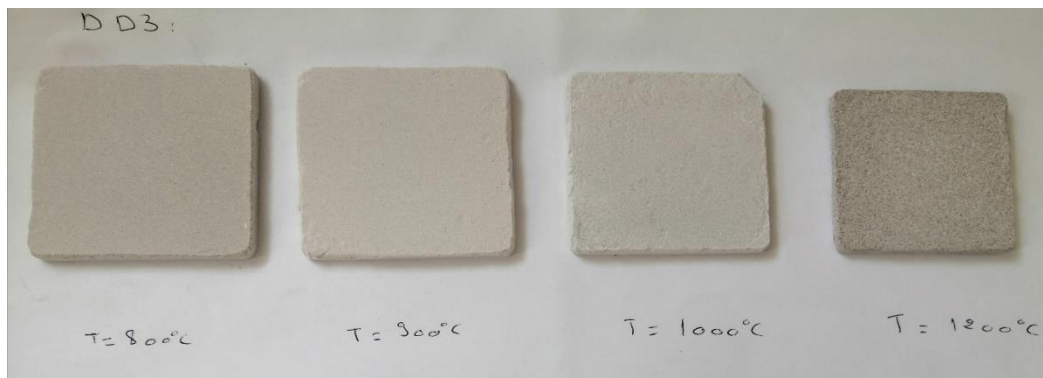
IV .4. L'adsorption du Rouge FBB sur les Membranes DD3 et DD1

IV .4.1. Mode opératoire

Les membranes ont été frittées à différentes températures (800°C ,900°C,1000°Cet 1200°C) puis testées dans l'adsorption d'une solution de colorant textile le Rouge FBB. [6]

Nous présenterons différentes photos de membranes calcinées à différentes températures

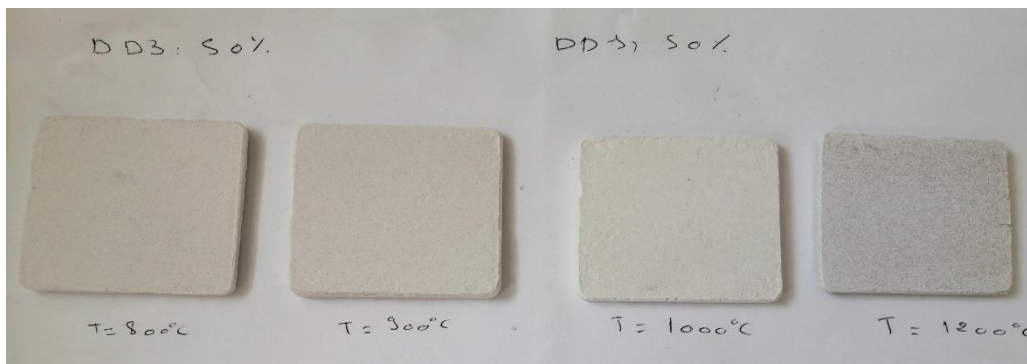
La membrane DD3



La membrane mixte DD3 (70%) et DD1 (30%)



La membrane mixte DD3 (50%) et DD1 (50%)



La membrane DD1



Figure.IV.10: Photos de membranes après frittage

Tous les essais d'adsorption sont réalisés en conditions statiques à température 20-22°C dans une solution de 1g/L pendant un temps de contact membrane colorant $t=3h$ à pH libre.

Chapitre IV : Caractérisation des membranes céramiques

Des aliquotes de 2 ml de la solution ont été prélevés à différents intervalles de temps et après 24h de contact membrane colorant.

Les échantillons sont ensuite centrifugés pendant 10 min à 3000 tour/min. et le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre Visible « PRIM secomam » à une longueur d'onde λ maximale du colorant :510nm. [7]

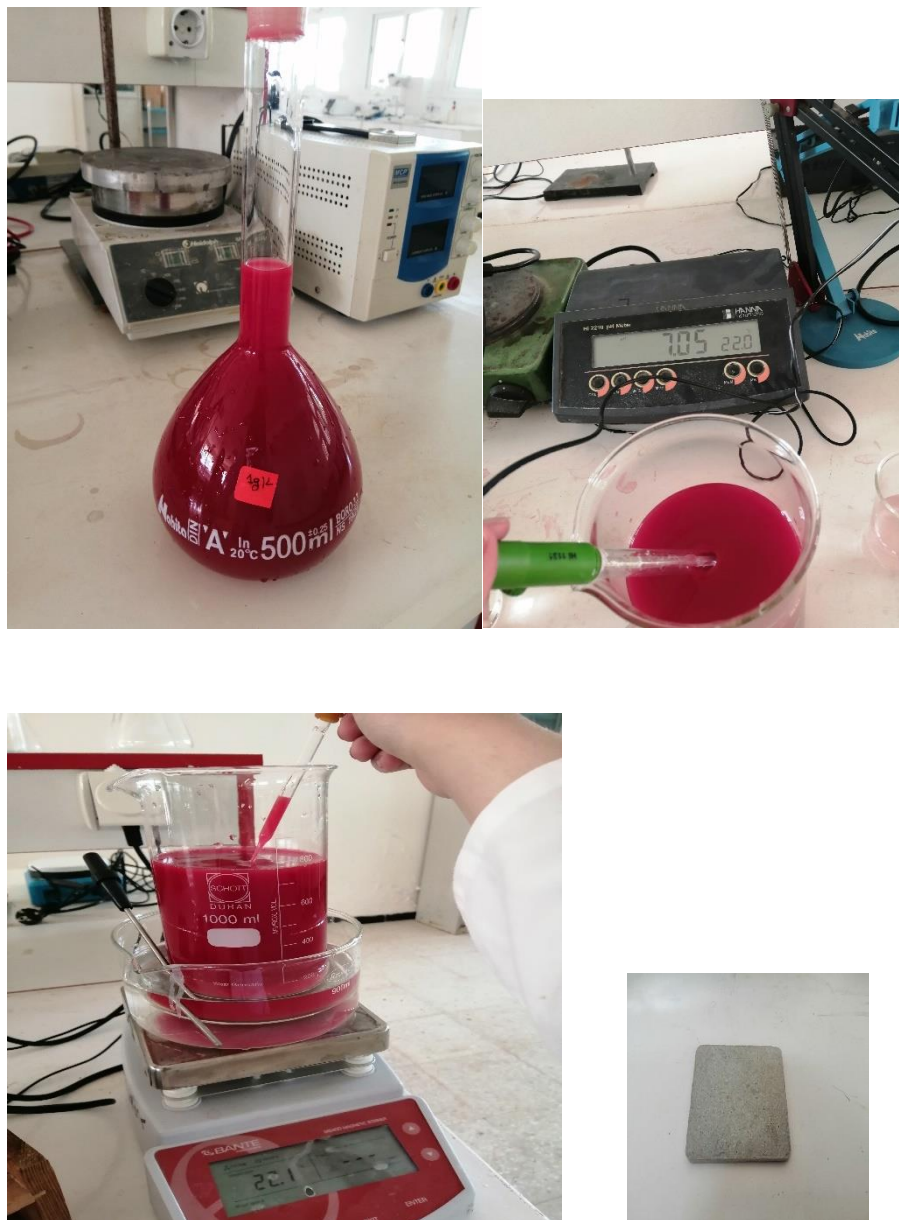
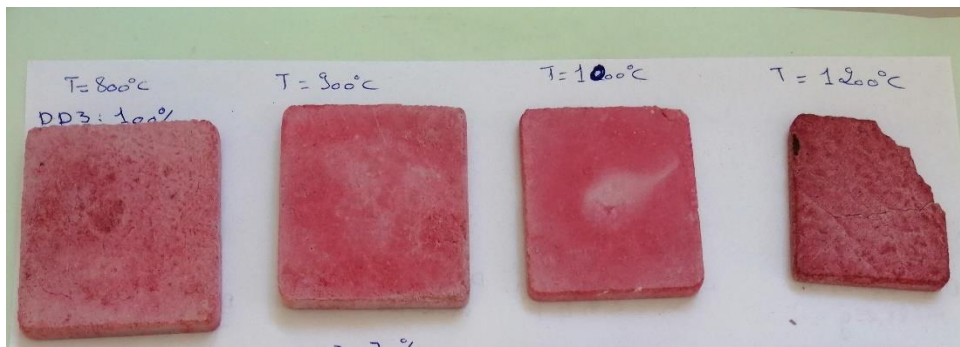


Figure.IV.11: Le protocole d'adsorption du Rouge FBB par les membranes

La **Figure.IV.10** montre l'état de la membrane après un temps de contact égal à 24h avec le Rouge FBB.

La membrane DD1



La membrane mixte DD3 (70%) et DD1(30%)



La membrane mixte DD3 (50%) et DD1(50%)



La membrane DD1



Figure.IV.12: Les membranes de DD1 et DD3 après l'adsorption

IV.2.2 L'effet du temps de contact

a) Membrane DD3

Nous observons d'après la (Figure.IV.13) que la membrane calcinée à 1200°C a la quantité d'adsorption la plus importante (24mg/g) par rapport à d'autres membranes. Ceci s'explique par les propriétés physiques et mécaniques de cette membrane et qui possède une meilleure résistance mécanique.

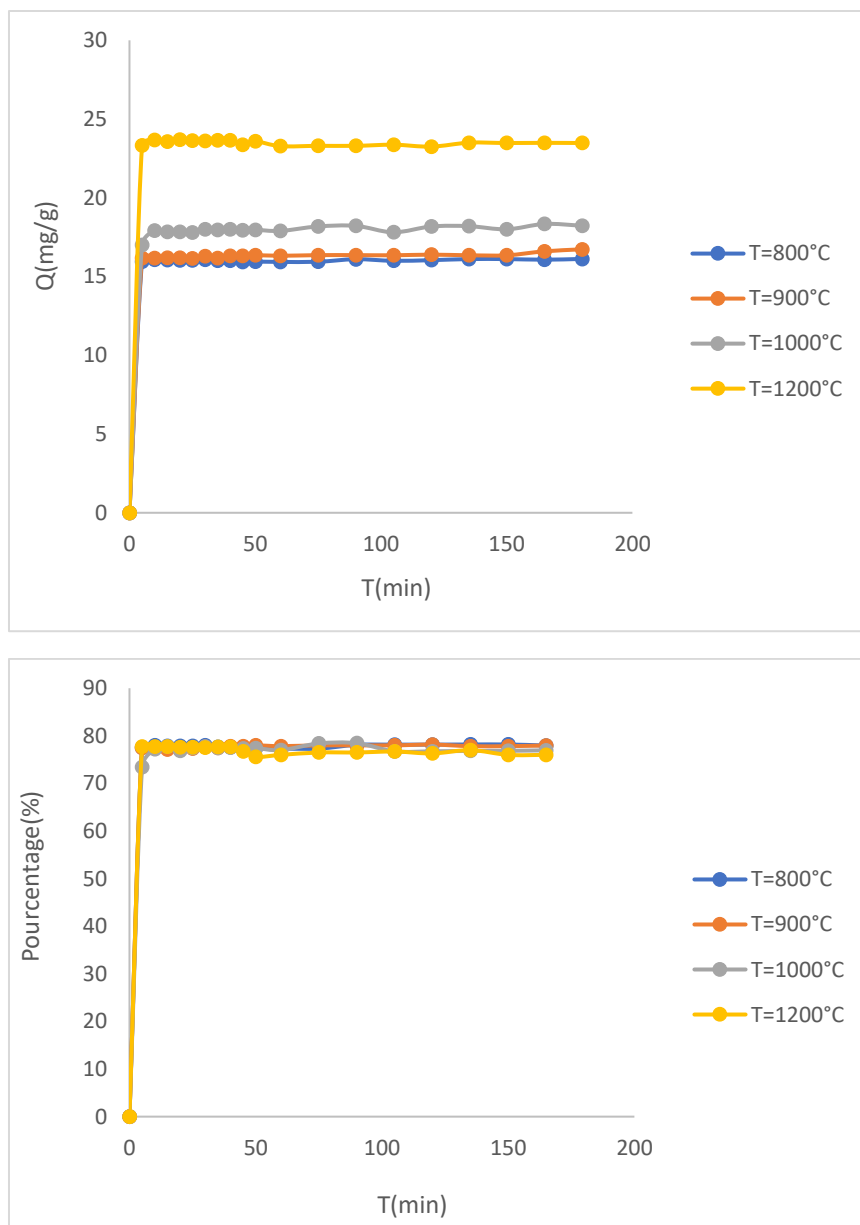


Figure.IV.13: Influence du temps de contact sur l'adsorption du Rouge FBB par la membrane DD3 ($m_{\text{avant}} = 28,84\text{g}$, $\text{pH} = 7$, $C = 1\text{g/L}$, $T = 180\text{min}$).

Tableau.IV.5: La quantité maximale d'adsorption et le taux de rétention maximum de la membrane DD3 à différentes températures de frittage.

Température (C°)	800°C	900°C	1000°C	1200°C
Quantités d'adsorption (mg/g)	16,12	16,73	18,34	23,59
Le pourcentage (%)	78,2%	78,16%	78,45%	77,81%

b) Membranes mixtes DD3 (70%) et DD1 (30%) :

La **Figure.IV.14** montre une quantité d'adsorption plus élevée (17.70mg/g) pour la membrane mixte calcinée à 1200°C par rapports aux membranes calcinées à 800°C, 900°C et 1000°C. Ceci confirme les propriétés d'adsorption meilleures pour cette température optimale de frittage.

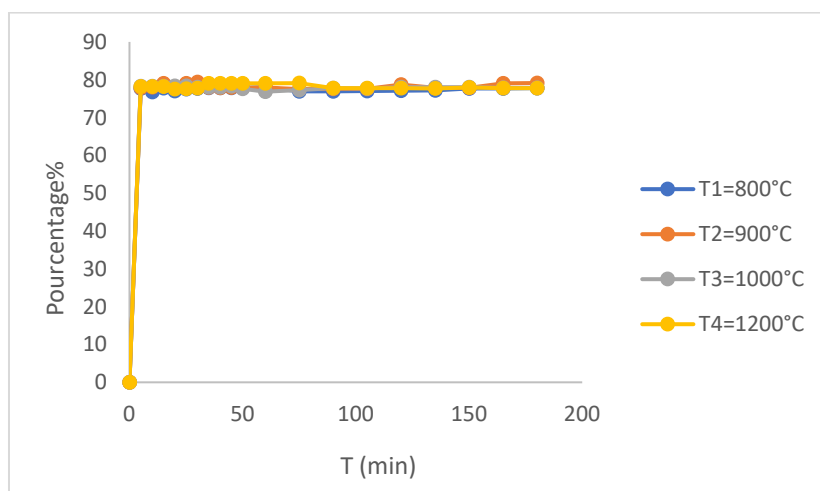
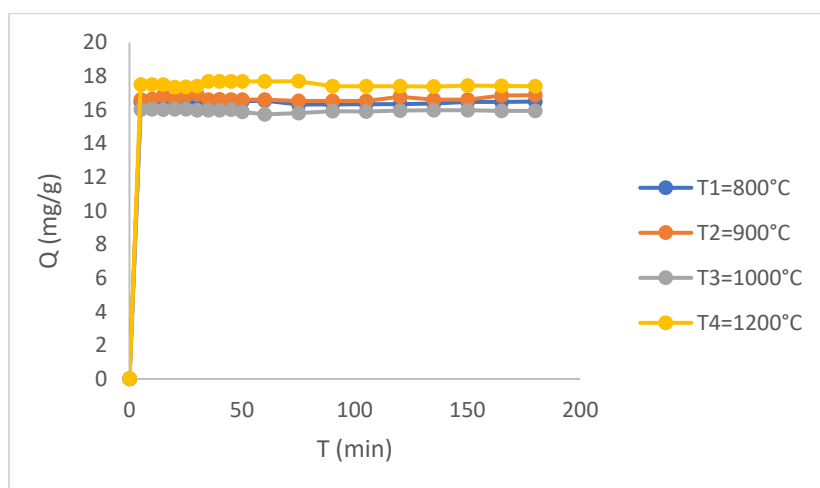


Figure.IV.14: Influence de temps de contact sur l'adsorption du Rouge FBB Par membrane mixte (DD3 70% et DD1 30%)($m_{\text{avant}} = 28,28\text{g}$, $\text{pH} = 7$, $C = 1\text{g/L}$, $T = 180\text{min}$).

Tableau.IV.6: La quantité maximale d'adsorption et le taux de rétention maximum de la membrane mixte DD3 et DD1 (70% et 30% respectivement) à différentes températures

Température °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1200 °C
Quantité d'adsorption (mg/g)	16,546	16,910	16,040	17,700
Le pourcentage (%)	77,90	79,35	78,38	79,10

C-Membranes mixtes DD3 (50%) et DD1 (50%) :

Nous observons d'après la **Figure.IV.15** que la quantité d'adsorption est plus élevée (16.82mg/g) pour la membrane mixte calcinée à 1200°C par rapports aux membranes calcinées à 800°C, 900°C et 1000°C.

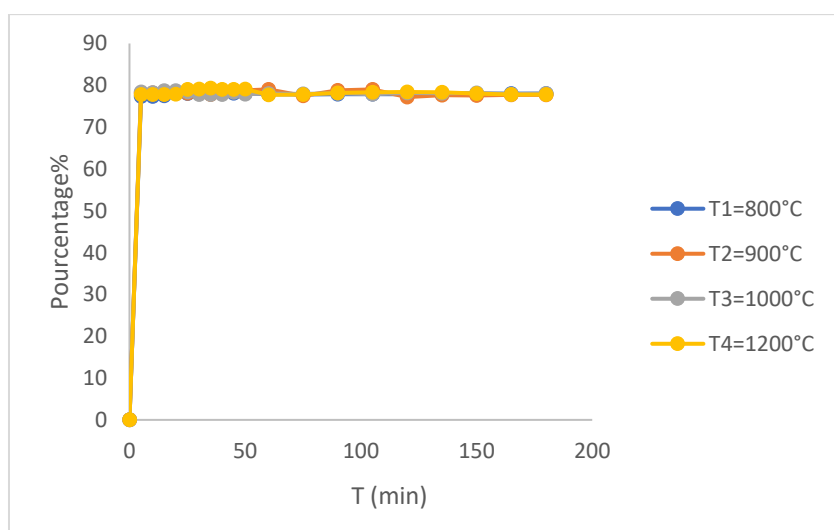
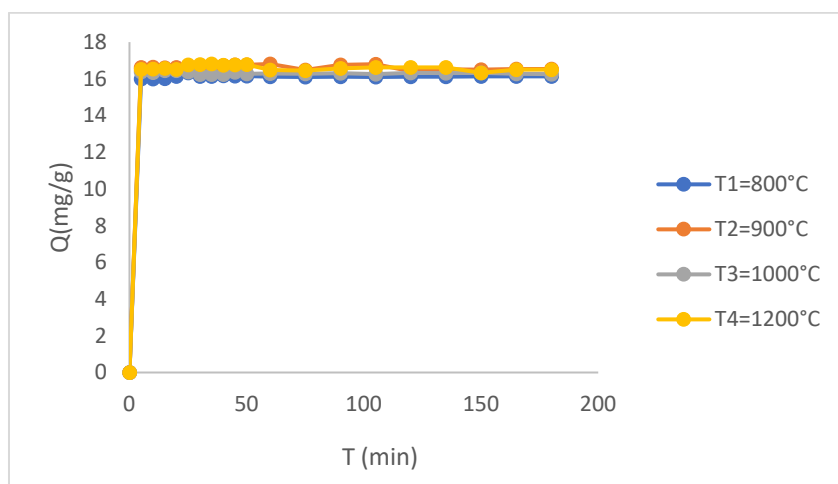


Figure.IV.15: Influence de temps de contact sur l'adsorption du Rouge FBB par Membrane de 50% DD1 et 50% DD3 ($m_{\text{avant}} = 29,46\text{g}$, $\text{pH} = 7$, $C = 1\text{g/L}$, $T = 180\text{min}$).

Tableau.IV.7: La maximale d'adsorption et le taux de rétention maximum de la membrane mixte (DD3 50% et DD1 50%) à différentes températures

Température °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1200 °C
Quantité d'adsorption (mg/g)	16,199	16,803	16,445	16,821
Le Pourcentage (%)	78,15	79,03	78,75	79,33

A travers les résultats d'adsorption présentées, nous pouvons déduire que la température optimale de frittage est 1200°C pour la membrane DD3 ou la membrane mixte qui contient une proportion élevée de DD3.

Chapitre IV : Références bibliographiques

- [1] S. C. A Harabia ,A Guechia, “Proceding Enginneening,” pp. 33(220-224), 2012.
- [2] F. E. B. S zena, “Desalination and water treatment,” 2014.

- [3] Yassine Khmiri, “Préparation et caractérisation d’une membrane en céramique plane à base d’argile/Zéolite pour le traitement des eaux usées industrielles,” Université de Sfax, 2021.
- [4] W. Aloulou, “Développement de membranes poreuses de filtration à base de nanocomposites argileux opérant dans le domaine de l’ultrafiltration appliquées aux traitements des eaux usées,” *Thèse Dr. Unuersité Ffax tunisie*, 2018.
- [5] L. M. L Hammoudi , D E Akretche, A Hadadi, “Minéraux,” 2023.

- [6] M. Boussemgoune and M. Chikhi, “Procèdes membranaires et traitement des eaux,” Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés~..., 2021.

- [7] M. A. T. T. Khalla, “Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à partir de l’argile locale et application dans le traitement des rejets industriels,” 2021.

Conclusion générale

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du projet **PRIMA –TRUST 2024 : Management of industrial Treated waste water Use as mitigation measures to water Scarcity in climate change context in two Mediterranean regions.** Ce projet est au cœur des questions d'éthique environnementale, de par ses objectifs de traitement efficace des effluents dans une approche de développement durable, et donc par sa contribution à la préservation des ressources en eau, ainsi qu'à la protection de l'environnement et de la santé humaine. Le projet s'attaque à la réduction des impacts de l'industrie textile et pharmaceutique sur l'environnement, et donc sur toutes les espèces vivantes, et leurs lieux de vie (sol, eau, atmosphère).

L'objectif principal était de préparer des membranes céramiques à base de kaolins de Djebel Debagh DD1 et DD3 ; des argiles disponibles et à proximité du lieu de la recherche et de définir les conditions optimales conduisant à des membranes dotées de propriétés intéressantes de résistances mécaniques ainsi qu'un taux de rétention important. L'élaboration des membranes était basée sur des techniques de mise en forme telle que le pressage, le pastillage et le frittage.

La première partie de ce mémoire décrit l'application des kaolins DD1 et DD3 à l'état naturel dans l'adsorption du colorant textile le Rouge FBB. L'étude cinétique nous a permis d'optimiser les conditions d'adsorption tels que le pH, la concentration initiale du colorant textile, la masse du kaolin et le temps de contact à l'aide du plan d'expérience réalisé à l'aide de Design Expert® (Version d'essai 13.0.1) et de la méthodologie de la surface de réponse.

Cette étude a montré que l'adsorption du Rouge FBB est favorable dans un milieu neutre à pH=7, une concentration $C = 1 \text{ mg/L}$, avec un temps de contact égal à 180min par le Kaolin DD3 par rapport au kaolin DD1.

La deuxième partie consiste à la préparation et la caractérisation des membranes synthétisées à partir des kaolins DD1 et DD3 à différentes proportions. Les membranes sont obtenues par un broyage, un tamisage à 125 μm . Puis par un procédé de pressage afin d'obtenir une géométrie membranaire plane. Ensuite elles sont frittées selon un diagramme adéquat de température à différentes températures allant de 800°C à 1200°C. Les membranes obtenues sont caractérisées par MEB et DRX et une caractérisation mécanique à la résistance à la flexion. Le MEB et la DRX montrent la formation du métakaolin à des températures élevées et l'uniformité de pores précisément pour les membranes calcinées à 1000°C et 1200°C. Cependant la résistance mécanique est plus importante dans le cas des membranes DD3 seul ou mixte à 70%.

Conclusion

La troisième partie était consacrée à l'application des membranes dans l'adsorption du colorant textile le Rouge FBB avec une agitation maximale de 120min et 24h à pH libre. Les résultats obtenus pour les membranes de DD3 seulement sont plus intéressants que celles de DD1 avec une quantité d'adsorption de 24mg/g et un temps de rétention du colorant 78%. La membrane DD1 fragile s'effrite dans la solution du colorant et ceci s'explique par sa fragilité mécanique. En ce qui concerne les membranes mixtes sont intéressantes lorsque la proportion du kaolin DD3 est importante (70%).

En fin l'Algérie est parmi les pays exportateurs d'argile d'excellente qualité. L'utilisation des poudres d'argile locales comme matière première dans l'élaboration des membranes de filtration pourrait être une alternative intéressante parmi les procédés de traitement des eaux de consommation. Ce qui permet de traiter l'eau sans avoir recours à des réactifs chimiques.

Conclusion

Ce travail fera l'objet d'une participation internationale dont elle est acceptée.

1- 11 Mid European Clay Conference in Pilsen, September 15.-20., 2024. « Synthesis and evaluation of ceramic membranes from DD kaolins for textile wastewater treatment » Accepté)

Fatima Zohra EL BERRICHI¹, Imen ABBOU², Ikram BELHAOUES³, Manal BRAHMIA³, Ibtissem SLATNI¹, Esmâ CHOUKCHOU BRAHAM², Majid Belkhoja², Raja BENAMAR⁴, Brahim GASMI⁵