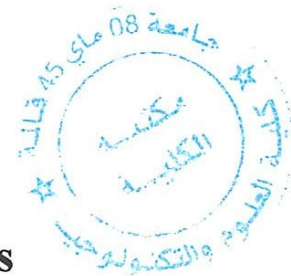


République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire de Projet de Fin d'Etudes**  
*2<sup>ème</sup> Année Master*

---

---

***Elaboration des membranes céramiques pour microfiltration  
de l'eau : effet d'ajout d'un agent porogène***

---

---

Filière : Génie des Procédés  
Spécialité: Matériaux et Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par :  
Samia MAIZI

Sous la direction de :  
Dr. Abdellah CHERAITIA

Juin 2012

M/628-768  
T40.910



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
مَنْ يَتَّقِ اللَّهَ يَجْعَلْ لَهُ مَخْرَجًا  
وَيَرْزُقْهُ مِنْ حَيْثُ لَا يَحْتَسِبُ  
وَمَنْ يَتَّقِ اللَّهَ يَجْعَلْ لَهُ مَخْرَجًا  
وَيَرْزُقْهُ مِنْ حَيْثُ لَا يَحْتَسِبُ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## *Remerciements*

*Au terme de ce travail, je tiens à remercier «ALLAH» le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.*

*J'ai l'honneur et le plaisir de présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon encadreur Dr : Cheraitia Abdellah, pour sa précieuse aide, ces orientations et le temps qu'elle m'a accordé.*

*Je remercie profondément tous les enseignants qui ont contribué à notre formation durant les cinq années.*

*Mes remerciements les plus sincères et les plus profonds sont adressés à :*

*Le directeur de l'entreprise de «L'ETER Guelma » m'avoir ouvert les portes de son entreprise et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de mon travail.*

*Tous les responsables et le personnel pour leurs entières disponibilités et coopérations.*

*Un très grand merci, à l'ensemble du personnel du laboratoire et tous les employés de «L'ETER Guelma » en particulier "M<sup>me</sup> Sihem et M<sup>me</sup> Aziza et M<sup>me</sup> Ferouz et M<sup>me</sup> Abida" pour leurs aides, leurs conseils et pour leurs complicités.*

*Je remercie également tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de mon mémoire.*

*Et précisément les membres de jury de notre soutenance.*

**SAMIA**

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail, avant tout, à « vous » mes très chers parents, merci d'être là pour moi.*

*A mes très parents pour leurs soutient et leurs aide*

*A toute ma grande famille sans exception, et surtout : loulou, Younes*

*A mes chers frères*

*A mes amies*

*A tout mes amis de l'université et la section de 2<sup>ème</sup> année master génie des procédés 2012*

*SAMIA*

# *Sommaire*

# Sommaire

Liste des Tableaux .....	i
Liste des Figure .....	ii
Introduction générale .....	1

## Partie Théorique

### Chapitre I : Généralités sur les matériaux céramiques

I.1 Histoire des céramiques.....	3
I.2 Définition des matériaux céramiques .....	3
I.3 Classification des matériaux céramiques .....	4
I.4 Les différents types des céramiques.....	7
I.5. Les matières premières utilisées dans la fabrication des matériaux céramiques.....	8
I.6. Les Propriétés des céramiques .....	14

### Chapitre II : Les membranes et séparations membranaires

II. Notions générales sur les membranes .....	15
II-1. Structure et matériaux.....	15
II-2. Modules membranaires.....	17
II-3. Élaboration des membranes .....	19
II-4. Principes de la séparation par membrane .....	20
II-5. Procédés de séparation membranaires .....	20
II-6. La Microfiltration (MF) .....	23
II-7. Les grandeurs caractéristiques des membranes .....	27
II-8. Porosité et contrôle de la porosité .....	30

## Partie pratique

### Chapitre III : Les méthodes expérimentales et préparations des membranes

III.	Introduction.....	33
III.1	Le Procédé de fabrication des céramiques.....	33
III.1.1-	Etapas de fabrication.....	34
III.1.2-	Fabrication de la pate et de la barbotine.....	35
III.1.3-	Mise en forme.....	36
1-	Par étalage de la pâte.....	36
2-	Par coulage de la barbotine.....	36
2.1.	Préparation des moules .....	37
2.2.	Préparation des membranes tubulaires.....	37
2.3.	Préparation des membranes plates .....	39
2.4.	Préparation des membranes poreuses avec ajout d'agent porogène.....	39
III.1.4.	Séchage et traitement thermique.....	40
III.4.	Les propriétés physiques de la pâte et barbotine .....	42
III.4.1.	Contrôle de l'humidité.....	42
III.4.2.	Mesure de la finesse.....	42
III.5.	Les propriétés physiques des membranes préparées.....	43
III.5.1-	Le retraits.....	43
III.5.2-	Détermination de la densité.....	44
III.5.3-	La porosité.....	45
III.5.4 -	Analyse avec Microscopie électronique à balayage MEB et porosimétrie à mercure .....	46
III.6.	Essais de perméation avec les membranes tubulaires.....	47
III.6.1.	Description du montage de microfiltration tangentielle.....	47
III.6.2.	Mode opératoire .....	48
III.7.	Analyses de l'eau avant et après filtration – matériels et résultats .....	48
III.7.1.	Le potentiel d'hydrogène pH .....	49
III.7.2.	La conductivité .....	50
III.7.3.	Salinité .....	51

## Chapitre IV : Résultats et discussion

IV-1	Préparation de la pâte .....	52
IV-2	Calcul de l'apport en éléments chimiques des matières premières pour la pate.....	53
	IV.2.1. Détermination de l'humidité des matières premières .....	56
	IV.2.2. Détermination des quantités des matières premières .....	56
IV.3.	Préparation de la barbotine .....	57
	IV.3.1. Dosages des matières premières.....	58
	IV.3.2. Détermination de la quantité des défloculations.....	58
	IV.3.2. Calcul de l'apport en éléments chimiques des matières premières dans la barbotine .....	59
IV.4.	Les propriétés physiques de la pate et barbotine .....	59
	IV.4.1. Contrôle de l'humidité .....	59
	IV.4.2. Contrôle de finesse .....	60
IV.5.	Caractérisation des membranes élaborées .....	60
	IV.5.1. Détermination du retrait .....	60
	IV.5.2. Mesure de la densité.....	61
	IV.5.3. Les résultats de la porosité.....	61
	IV.5.4. Les résultats de la porosimétrie à mercure.....	61
IV.6.	Essais de filtration de l'eau usée .....	62
	IV.6.1. Aspect de l'eau après filtration.....	63
	IV.6.2. Résultats de perméation obtenus pour l'échantillon 0% agent porogène.....	63
	IV.6.3. Influence de la concentration de l'agent porogène sur la densité, la porosité et le flux de perméation .....	64
	IV.6.4. Influence de la concentration de l'agent porogène sur le pH, la conductivité et la salinité .....	65
IV.7.	Résultats et discussions .....	67
	IV.7.1. Résultats .....	67
	IV.7.2. Discussions.....	68
	Conclusion générales.....	69
	Références bibliographiques	
	Annexe	



# Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Matières premières pour céramiques traditionnelles.....	5
<b>Tableau I.2:</b> Types des Kaolin.....	10
<b>Tableau I.3 :</b> Propriétés des matières premières utilisées .....	13
<b>Tableau II.1 :</b> Les différents processus de séparation par membrane.....	21
<b>Tableau II.2 :</b> Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane [2].....	22
<b>Tableau II.3 :</b> Grandeurs caractéristiques des procédés mécano-membranaires (PMM) [17].....	29
<b>Tableau IV- 1:</b> pourcentage massique des matières premières de la pâte blanche.....	52
<b>Tableau IV.2 :</b> Calcul de l'apport en élément chimique des matières premières de la pâte.....	53
<b>Tableau IV.3 :</b> Teneur en oxyde du dosage .....	54
<b>Tableau IV.4 :</b> le pourcentage des matières premières et le % massique des oxydes.....	55
<b>Tableau IV.5 :</b> Les normes des teneurs des oxydes.....	55
<b>Tableau IV.6 :</b> Taux d'humidité des matières premières.....	56
<b>Tableau IV.7:</b> Les matières premières en (cap).....	57
<b>Tableau IV.8 :</b> Les pourcentages des matières premières.....	58
<b>Tableau IV.9 :</b> Teneur en oxyde de la barbotine.....	59
<b>Tableau IV.10 :</b> Résultats d'humidité.....	59
<b>Tableau IV.11 :</b> Résultats de finesse.....	60
<b>Tableau IV.12:</b> les résultats des retraits.....	60
<b>Tableau IV.13:</b> les résultats de la densité.....	61
<b>Tableau IV.14:</b> les résultats de la porosité.....	61
<b>Tableau IV.15 :</b> résultats de la Porosimétrie à mercure.....	62
<b>Tableau IV.16 :</b> Les résultats du perméat.....	63
<b>Tableau IV.17 :</b> Les résultats globaux.....	67

# Liste des Figures

<b>Figure I-1:</b> Représentation schématique de la microstructure d'une céramique Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GdAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	4
<b>Figure II.1 :</b> Membranes asymétriques ou anisotropes (a, b), membrane symétrique isotrope poreuse(c) et membrane dense non poreuse (d).....	15
<b>Figure II.2:</b> Modules tubulaire, en Fibre creux, plans et spiralés [16].....	18
<b>Figure II.3 :</b> Les procédés membranaires et les types de membranes et d'espèces moléculaires misent en jeu.....	21
<b>Figure II.4:</b> Filtration par membrane.....	23
<b>Figure II.5:</b> Microfiltration tangentielle.....	25
<b>Figure II.6 :</b> Schéma d'adsorption d'une molécule sonde sur un grain poreux : contenant des irrégularités (a)des pores ouverts (b), latents (c) et fermés (d).....	30
<b>Figure II.7 :</b> Origine de la porosité dans les composés hybrides (R radical organique) [23].....	32
<b>Figure III.1:</b> Schéma d'élaboration d'une membrane céramique.....	34
<b>Figure III.2 :</b> Schéma d'un système de broyage en jarres.....	35
<b>Figure III. 3 :</b> Préparation des moules.....	37
<b>Figure III.4 :</b> Préparation des membranes tubulaires dans les moules.....	38
<b>Figure III.5 :</b> Préparation des membranes plates .....	39
<b>Figure III.6 :</b> Préparation des membranes poreuses avec ajout d'agent porogène .....	40
<b>Figure III.7 :</b> Séchage à l'étuve.....	40
<b>Figure III.8 :</b> Diagramme du traitement thermique.....	41
<b>Figure III.9:</b> Four du traitement thermique.....	41
<b>Figure III.10:</b> Montage de la microfiltration tangentielle.....	47
<b>Figure III.11:</b> filtration par membrane.....	48
<b>Figure III.12 :</b> pH mètre et Type (HANAA, PH211).....	49
<b>Figure III.13 :</b> conductimètre de type HANNA – EC215.....	50

<b>Figure IV.1:</b> Les photos MEB de la poudre de la céramique sans agent porogène.....	61
<b>Figure IV.2 :</b> La variation de pore volume en fonction du pore diamètre.....	62
<b>Figure IV.3:</b> Aspect de l'eau obtenue par filtration avec les membranes 0% (2), 2,5% (3), 5% (4), 7,5%(5), 10%(6) par rapport à l'eau non traitée (7) et l'eau de robinet (1).....	63
<b>Figure IV.4 :</b> La variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire.....	64
<b>Figure IV. 5 :</b> variation de densité apparente en fonction de la concentration de l'agent Porogène.....	64
<b>Figure IV. 6 :</b> La variation de la porosité en fonction de la concentration de l'agent porogène.....	65
<b>Figure IV.7 :</b> La variation du pH en fonction de la concentration de l'agent porogène.....	65
<b>Figure IV.8 :</b> La variation de la conductivité en fonction de la concentration de l'agent porogène.....	66
<b>Figure I V.9 :</b> La variation de la salinité en fonction de la concentration de l'agent porogène.....	66

# *Introduction Générales*

## **Introduction générale**

Les procédés membranaires ont acquis depuis quelques années une place importante parmi les techniques de séparation classiques. Ils connaissent un développement de plus en plus important dans l'industrie et le traitement des effluents, notamment à cause de l'élaboration de membranes de plus en plus performantes et de mieux en mieux adaptées aux espèces à séparer.

Ainsi dans le domaine de traitement des liquides, après la mise au point des membranes de microfiltration, capables de filtrer des suspensions, sont apparues des membranes d'ultrafiltration capable de retenir des macromolécules.

Les céramiques possèdent trois avantages importants par rapport à d'autres matériaux concurrents : les matières premières utilisées pour leur fabrication sont relativement disponibles et peu onéreuses, elles sont peu denses et résistent à des températures très élevées, là où la plupart des métaux perdent leur résistance, enfin elles ont des propriétés optiques, électriques, chimiques, magnétiques, thermiques, etc.

Notre travail vise à utiliser les matériaux locaux (argiles céramiques) pour préparer des membranes de microfiltration, ajouter des agents porogène en vue de modifier la porosité des membranes préparées et en fin, utiliser ces membranes pour la filtration de l'eau usée.

Ce mémoire est divisé en deux parties, la partie bibliographique est divisée en chapitres :

Le premier chapitre contient des notions générales sur les matériaux céramiques : les matières premières, les propriétés et utilisation.

Le deuxième chapitre donne un aperçu sur les membranes (propriétés, méthodes de fabrication et les procédés membranaires) et sur la porosité (origine et contrôle de la porosité).

La partie expérimentale comporte deux chapitres relatifs à la préparation des membranes pour microfiltration des eaux usées et l'utilisation d'un agent porogène pour modifier la porosité des membranes céramiques :

Le chapitre III contient une description du procédé de synthèse des céramiques, mise en forme, séchage et traitement thermiques avec caractérisation physico-chimiques des matières premières et des produits obtenus.

Une partie de ce chapitre est consacrée à la description du montage utilisé pour la microfiltration tangentielle de l'eau usée, autres appareillages utilisés et les différentes techniques d'analyses.

Le chapitre VI, traite les résultats des analyses effectuées aux différentes étapes de fabrication des membranes, les propriétés des membranes préparées.

On termine cette étude par l'application des membranes céramiques pour la filtration des eaux usées et l'analyse des eaux filtrées.

La conclusion générale résume les résultats de ce travail et les perspectives envisagées.

*Chapitre I :*  
*Généralité sur les matériaux*  
*céramiques*

### **I.1 Introduction :**

Les **céramiques** constituent une gamme très étendue de matériaux non métalliques. Elles sont toutes élaborées par des procédés thermiques et incluent de nombreux silicates et oxydes ; beaucoup ont pour origine les argiles naturelles analogues à celles qui servent à la fabrication de tuiles et de briques pour le bâtiment, argiles qui sont durcies par chauffage. Les céramiques à base de silicates comprennent tous les objets faits à partir d'argile, comme les poteries, les tuiles, les briques ou les porcelaines. Les constituants principaux sont les argiles et les aluminosilicates provenant des feldspaths. Aujourd'hui la gamme de matières premières est beaucoup plus étendue et elle aboutit, via la poterie et la céramique d'art, à des produits industriels très élaborés. Du point de vue de la dureté, de la résistance thermique ou mécanique, les céramiques montrent une nette supériorité par rapport à la plupart des matériaux métalliques.

Les céramiques possèdent trois avantages importants par rapport à d'autres matériaux concurrents : les matières premières utilisées pour leur fabrication sont relativement disponibles et peu onéreuses, elles sont peu denses et résistent à des températures très élevées, là où la plupart des métaux perdent leur résistance, enfin elles ont des propriétés optiques, électriques, chimiques, magnétiques, thermiques, etc. qui les rendent irremplaçables dans de nombreuses industries, en particulier pour la fabrication de matériel électronique et informatique. En revanche elles présentent un défaut très important, qui est leur plus ou moins grande fragilité ; cependant celle-ci est due avant tout à des défauts de structure ou à des impuretés dans les réseaux moléculaires et on les rend plus résistantes en améliorant la pureté des matériaux de base et en maîtrisant mieux les processus de fabrication.

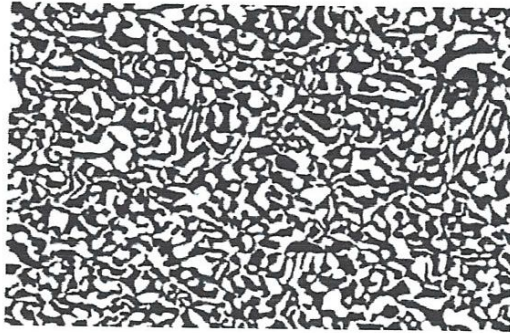
### **I.2 Définition des matériaux céramiques :**

Le mot céramique a désigné essentiellement ; poteries, porcelaines, briques,...etc. actuellement, il représente l'ensemble des matériaux inorganiques, non métalliques formés ou consolidés à des températures supérieures à 900°C, pouvant atteindre 2000°C dans le cas des céramiques réfractaires spéciales. Dans un grand nombre de céramiques, la mise en œuvre se fait par procédé de frittage qui ne passe pas par un état liquide.

Le procédé de formation d'un solide poly-cristallin par diffusion en phase solide nécessite le chauffage de poudres à des températures élevées.



Les matériaux frittés contiennent généralement des grains cristallins et des pores [2]. La microstructure de ce type de matériaux est schématisée sur la figure (I-1).



**Figure I.1:** Représentation schématisée de la microstructure d'une céramique  $Al_2O_3$  obtenue par solidification dirigée à haute température ( $1800^\circ C$ ).

On constate que la porosité peut prendre une morphologie extrêmement variable. Dans un certain nombre de cas, la porosité est constituée d'un faisceau de capillaires s'étendant dans tout le matériau. On parle alors de porosité ouverte.

### I.3 Classification des matériaux céramiques :

Bien qu'il soit difficile de classer les différentes familles de céramiques, dans un souci de simplification, on peut considérer deux grandes catégories de produits : les céramiques dites « traditionnelles » et les céramiques dites « nouvelles » ou « techniques » [3].

Dans cette classification, les céramiques traditionnelles concernent les céramiques destinées aux bâtiments (carreaux, briques, tuiles, ... etc.), aux usages domestiques (faïences, porcelaines, ... etc.) et aux industries traditionnelles telles que : la sidérurgie, la verrerie, la cimenterie, la chimie (les céramiques réfractaires) [4,5].

Les céramiques nouvelles concernent des domaines de pointes, ceux de l'électronique, de l'armement, du nucléaire, des moteurs, de la chirurgie, l'art dentaire, ... etc.

#### I.3.1. Céramiques traditionnelles :

##### ➤ Matières premières pour céramiques traditionnelles

Les minéraux argileux constituent la matière fondamentale de la quasi-totalité des matériaux céramiques. Leurs propriétés spécifiques, dues à leur nature colloïdale en présence

d'eau permet le façonnage des produits céramiques dont elles assurent la cohésion des pièces en cru. Ils sont de compositions très variables.

Elles regroupent les ciments, les plâtres, les produits à base d'argile (terre cuites, faïence, porcelaine...) et les produits de silice (verre, cristal...).

**Tableau I.1 : Matières premières pour céramiques traditionnelles**

Céramiques traditionnelles				
nuances		matières premières		exemples d'emploi
Produits poreux	terre-cuite	Marnes, argiles		tuiles, briques, horticulture, art
	faïence	argile, silice, quartz		vaisselle, carrelage (mur), art
	produits grésés	argile, kaolin, feldspath		carrelage (sol)
	réfractaires	argile réfractaire, silice, chamotte, alumine, magnésie, carbone-graphite...		ciment, béton, brique pourtour, produits frites
Produits vitrés	grès cérame	argile, chamotte, silice		évier, lavabos, baignoires
	vitreux	argile, kaolin, feldspath, silice		
	porcelaine	kaolin, argile, feldspath, quartz		vaisselle, art, génie électrique
verres	silice alumine oxydes chaux magnésie	sodico-calcique	vitres, flacons, ampoules	
		crystal (oxyde de plomb)	vaisselle, art, optique	
		borosilicate	résistant aux chocs thermiques	
		aluminosilicate	résistance à la chaleur	
		spéciaux	optique, laser, fibre optique	
abrasifs	oxydes, carbures, diamant		meules, papiers abrasifs	

Les argiles à haute teneur en alumine (kaolins) permettent la fabrication des réfractaires et elles sont également utilisées pour la fabrication de céramiques fines (faïences fines, grès sanitaires et surtout porcelaine) en apportant leur blancheur. Les argiles grésantes (type illite, montmorillonite) sont à la base des produits de faible porosité de par la présence d'alcalins, considérés comme éléments fondants, dans leur réseau.

Les argiles dites "communes" constituées d'un mélange de minéraux argileux de type illite, kaolinite et smectite, sont surtout employées dans la fabrication des produits de terre cuite (tuiles et briques).

Les argiles peuvent posséder en faible quantité les minéraux suivants : quartz, calcaire, gypse, feldspaths, micas, rutile, ilménite, minéraux lourds (tourmaline, zircon, ...), matière organique [1].

### **I.3.2. Céramiques techniques :**

Oxydes, nitrures ou carbures d'aluminium, de silicium ou de titane, les céramiques techniques font principalement appel à des combinaisons binaires de corps simples, à des matières premières extrêmement répandues dans l'écorce terrestre, géographiquement bien réparties et dont l'exploitation minière ne pose pas de difficultés particulières. Mais la transformation de ces minéraux en poudres ou en fibres et leur mise en forme à l'échelle industrielle demandent des moyens lourds.

Les céramiques sont généralement classées en deux grandes familles : les oxydes et les non-oxydes. Les premières comprennent les grandes céramiques classiques : alumine ( $Al_2O_3$ ), silice ( $SiO_2$ ), zircone ( $ZrO_2$ ) ou encore oxyde de titane ( $TiO_2$ ). Les céramiques non-oxydes comprennent les carbures de silicium ( $SiC$ ), de titane ( $TiC$ ) ou encore de bore ( $B_4C$ ). Certaines d'entre elles, comme les carbures de bore et de silicium, ont la dureté la plus élevée de tous les matériaux actuellement connus, diamant mis à part. Les nitrures sont surtout à base de silicium ( $Si_3N_4$ ), de titane ( $TiN$ ), de bore ( $BN$ ) ou d'aluminium ( $AlN$ ). Parmi les céramiques tertiaires et quaternaires, les principales sont les « SiAlON », qui portent le nom de leur formule, et les « SiMON » (où M représente un métal). D'autres sont encore plus complexes, comme les LAS (composés de Li, Al, Si), la cordiérite ou la mullite. À cette grande famille des céramiques du type poudre, il convient d'ajouter les céramiques fibres, très prometteuses ( $SiC$  et  $SiCN$ ) : le carbure de silicium joue le rôle de fibre et de matrice dans les matériaux composites  $SiC/SiC$ . Elles restent réservées à quelques applications militaires ou spatiales.

#### **I.4 Les différents types des céramiques :**

##### **I.4.1 Les réfractaires :**

Une substance ou un mélange de substance naturel ou artificiel est dit réfractaire par convention, lorsque sa température de fusion déterminée selon les normes, est supérieure à **1500°C**. Ils sont généralement utilisés comme isolant et des produits de revêtement des Installations thermiques telles que les fours.

##### **I.4.2 Les verres :**

La définition la plus courante d'un verre consiste à le considérer comme le produit de la fusion de matériaux inorganiques qui, par refroidissement, atteint un état rigide sans cristalliser. Avec l'avancement des connaissances de la matière et la découverte du liquide organique ayant les propriétés des verres est défini comme étant un matériau amorphe par diffraction des rayons x et présentant une transition vitreuse. Au cours de cette transformation, la phase subit avec le changement de température une variation brutale de propriétés thermodynamiques.

##### **I.4.3 Les liants hydrauliques :**

Ils appartiennent à la catégorie des corps qui ont les propriétés de durcir en contact de l'eau, et que l'on désigne habituellement sous le nom de liants hydrauliques.

Ils comprennent essentiellement la chaux grasse, qui durcit par dessiccation d'abord puis par carbonatation à l'air. Le plâtre ou sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) qui durcit par simple hydratation, le ciment hydraulique qui durcit principalement par hydratation et de doublement d'un silicate de chaux basique et, accessoirement, par hydratation d'alumine de chaux.

#### **I.5. Les matières premières utilisées dans la fabrication des matériaux céramiques:**

##### **I.5.1 Les matières premières :**

Les matières premières qui entrent dans la composition de la porcelaine dure décident des propriétés physiques et chimiques d'où s'attache une grande importance aux propriétés et au dosage de ses matières premières.

Ces matières se divisent en deux catégories :

- Matières premières plastiques.
- Matières premières non plastiques (dégraissants et fondants).

### I.5.1.1 Les matières premières plastiques :

Ce sont des roches poly-minérales à aspect terreux, friables, à coloration très diverse selon les impuretés qu'elles contiennent formant avec l'eau une pâte, capable de garder la forme donnée et de prendre après cuisson une solidité de pierre.

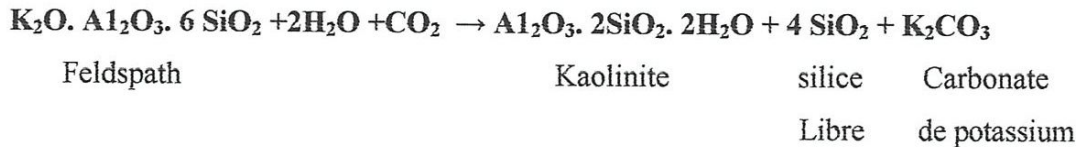
Parmi les matières premières plastiques utilisées, les argiles et les kaolins.

#### 1- Les argiles :

Elles sont formées à une certaine distance du lieu d'altération de la roche mère (aspect terreuse) par transport naturel. Dans ce cas le taux d'impuretés est très élevé.

Les argiles pures sont composées de silicate d'aluminium dont la formule générale est .  
 **$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** .

Les argiles proviennent de la lente décomposition de nombreux minéraux : silice alumineux tels que le feldspath, les micas. On admet pour la décomposition du feldspath la formule suivante:



La kaolinite forme la partie essentielle de la grande majorité des argiles. L'argile pure est blanche, douce au touché, elle se polie par le frottement des doigts.

#### ➤ *Propriétés des argiles:*

Après pétrissage avec l'eau, les argiles ont la propriété de recevoir par moulage (ou façonnage) tout type de forme notamment quand ses grains sont plus fins et de la conserver pendant le temps que dure le séchage et la cuisson.

Le retrait est une seconde propriété des argiles qui consiste en une diminution du volume. Ce phénomène se produit pendant le séchage et la cuisson.

## 2- Les Kaolins :

Les kaolins forment la partie plastique de la majorité des céramiques. Ce sont des argiles d'une nature un peu spéciale.

Le produit de base des kaolins aussi pour la majorité des argiles est la kaolinite qui forme la partie cristalline du kaolin, il provient de la décomposition lente des feldspaths et lente roche par suite d'un phénomène géologique auquel on a donné de : Kaolinisation il contient un silicate d'alumine hydraté qui a pour but une formule chimique :

$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ou bisilicate d'alumine hydraté que l'on désigne sans le non de Kaolinite).

Elle est initialement associée dans le gisement aux autres minéraux de la roche mère granitique (quartz, micas et feldspath), la kaolinite de la roche est extraite par un traitement physique (séparation granulométrique par sédimentation) relativement peu coûteux.

La kaolinite dans le kaolin se présente sous forme de particules ayant de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$  avec une épaisseur de 400 à 1200  $\text{Å}$ .

Les kaolins diffèrent surtout des argiles proprement dites par deux points : ils sont beaucoup moins plastiques en raison de leur finesse moins grande et généralement sont plus blancs, et plus purs malgré que leur base la kaolinite soit de composition identique à celle de beaucoup d'argiles. Cette pureté les favorisent à entrer dans la composition de la porcelaine. On explique ces différences par l'hypothèse que celles-ci ont été déplacées par les causes, ce qui a réduit les dimensions de leurs grains, en même temps favorise le mélange d'impuretés diverses.

- En outre les kaolins contiennent moins de colloïdes que les argiles, ce qui explique leur moindre plasticité et leur moindre cohésion.
- L'action de la chaleur sur la perte en poids de la kaolinite a été montrée par l'analyse thermogravimétrique.
- Les kaolins sont restés sur les lieux de leur formation et n'ont pas subi de modifications ni dans leur finesse, ni dans leur composition
- Le kaolin est un très propre donnant la blancheur de la céramique. La sélection entre

Est fait selon le pourcentage des impuretés. Il existe trois types de kaolins **DD<sub>1</sub>**, **DD<sub>2</sub>**, **DD<sub>3</sub>**.  
Leurs caractéristiques sont données dans le tableau I.2.

**Tableau 1.2:** Types des Kaolin

Désignation	Caractéristique
<b>DD<sub>1</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Blanc un peu jaunâtre, dure.</li><li>- Bonne pour la fabrication d'émail.</li><li>- Forte plasticité, meilleur liant.</li></ul>
<b>DD<sub>2</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Blanc jaunâtre,</li><li>- Forte plasticité.</li><li>- Bonne pour la céramique ordinaire.</li></ul>
<b>DD<sub>3</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Noir avec un peu de grain blanc.</li><li>- Très fiable.</li><li>- Très bonne pour la fabrication de gazette.</li></ul>

#### **I.5.1.2. Les matières premières non plastiques :**

Elles sont également appelées matières dégraissantes car leur adjonction aux argiles diminue la plasticité de celles-ci, augmente la porosité de la pâte et freine le retrait au séchage, ce qui diminue sensiblement les défauts susceptibles d'apparaître dans cette phase de fabrication. Certaines de ces matières n'ont aucune action dégraissante. D'autres ont, en outre, une action plus ou moins vitrifiant. Ces dernières sont appelées fondants.

#### **I.5.1.3. Les Matière dégraissantes :**

La plasticité, propriété essentielle des argiles, à leur façonnage peut devenir gênante lorsqu'elle est excessive. Les matières plastiques ont une texture très compacte qui rend leur séchage lent et difficile, et un retrait souvent considérable.

Pour éviter ces inconvénients dans une pièce de céramique, d'où l'obligation d'ajouter des matières inertes qu'on appelle dégraissants ou antiplastique. L'efficacité de l'action à la chaleur des dégraissants ne dépend pas uniquement de leurs proportions dans les pâtes mais

aussi des dimensions de leurs grains (granulométrie), nous citons les plus employées de ces substances dont le nombre est peu élevé. Parmi les matières dégraissantes :

✓ **Le quartz :**

C'est une forme cristalline de la silice anhydre très pure ( $\text{SiO}_2$ ). Elle se trouve dans les roches primitives, son rôle est de :

- Régler la plasticité permettant d'obtenir une bonne qualité du façonnage et de diminuer le retrait.
- Améliorer la blancheur des produits.
- Augmenter la résistance mécanique en contribuant par combinaison avec l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en formant la mullite.

✓ **La chamotte :**

C'est le débris de gazettes, ou c'est l'argile traitée par la chaleur. Son rôle est donner une structure poreuse qui leur permet de supporter la variation de la température. Elle s'utilise sous forme de poudre un peu grossière.

✓ **Le tesson :**

C'est un débris de la porcelaine broyé et un produit dans la pâte qui lui donne naissance pour :

- Réduire la plasticité.
- Il n'y a pas de changements de la composition de la pâte puisqu'elle à la même composition que le tesson.

**I.5.1.4. Matières fondantes :**

On appelle ainsi la catégorie spéciale de dégraissants, utilisés pour provoquer la vitrification des argiles au cours de la cuisson. Les matières fondantes ne peuvent jouer leur rôle que lorsque la température à laquelle ils se combinent aux autres éléments de la pâte est atteinte.

Dans la plus part des manufactures de fabrication de la porcelaine dure, on emploie trois roches naturelles :

- Kaolin (matière plastique)
- Feldspath (fondant)
- Quartz (dégraissant)

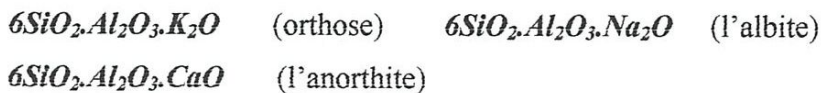


Concernant l'émail ; c'est un enduit vitrifié qui imperméabilise et décore la surface d'une céramique. Les émaux employés dans la porcelaine sont incolores et transparents, ils sont composés de différents oxydes tels que :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ....., ces oxydes jouent le rôle de modificateurs, intermédiaires et formateurs de réseau vitreux de l'émail.

Parmi les matières fondantes utilisées la fabrication des céramiques : le feldspath et le talc.

✓ **Le feldspath :**

Il est apporté de Ain Barbare (FAB). C'est une roche sableuse, jaunâtre et le feldspath peut être potassique, sodique ou calcaire comme l'indiquent les formules suivantes :



- Une dureté de 6 à 6,5
- Une densité de 2,26 g/cm<sup>3</sup>
- Une température de cuisson qui varie entre 1190 et 1530 °C.
- Il se dissout la viscosité à condition qu'elle soit sous forme quartzeuse et broyée fortement.

✓ **Le talc :**

Il est importé de France. C'est un silicate naturel de magnésium. Il se trouve sous forme de poudre blanche. Sa forme générale est :  $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , son rôle est :

- Baisser la température de fusion du mélange.
- Diminuer le coefficient de dilatation.
- Augmenter la résistance aux chocs thermiques grâce à l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$ .

✓ **Dolomite :**

C'est une combinaison naturelle de  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . Elle est utilisée dans la préparation des maux et des colles pour assurer l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) et de Calcium ( $\text{CaO}$ ). Sa forme générale est  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$ .

Le tableau suivant (I.3) présente les propriétés physiques des matières premières utilisées :

Tableau I.3 : Propriétés des matières premières utilisées.

Désignation	Formule	Propriété physique
Feldspath	$Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couleur blanche rose ou jaunâtre</li> <li>- Dureté: 6-6,5</li> <li>- Densité: 2.62 g/cm<sup>2</sup></li> <li>- Point de fusion: 1410°C</li> <li>- Aspect très compact dure</li> </ul>
Argile	$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couleur après cuisson à 1300°C crème</li> <li>- Grande plasticité</li> <li>- Très bonne qualité céramique</li> <li>- Résistance de Kaolin brut à la traction 2Kg/cm<sup>2</sup></li> </ul>
Talc	$4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couleur blanche</li> <li>- Dureté: 1</li> <li>- Densité : 2.7-2.8 g/cm<sup>2</sup></li> <li>- Augmente la résistance à chaud et à froid</li> <li>- Fusion vers 1400°C</li> </ul>
Sable de quartz	$SiO_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dureté : 6.7- 7</li> <li>- Densité: 2.65 g/cm<sup>2</sup></li> <li>- Cuite, sa couleur est blanche</li> <li>- Très bonne réfractaire</li> </ul>
Kaolin (DD <sub>3</sub> )	$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \cdot nH_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Perte nH<sub>2</sub>O à 105°C</li> <li>- Cuit, gris à 128°C</li> <li>- Résistance à la flexion 20 kgf/cm<sup>2</sup></li> <li>- Retrait total à 1280°C 8.3% et à 1461°C 36%</li> </ul>

### **I.6. les Propriétés des céramiques :**

Les céramiques comparées aux alliages métalliques, les céramiques se caractérisent  
Généralement Par :

- ❖ Une faible densité.
- ❖ Une grande dureté, s'accompagnant d'une grande résistance à la l'usure et à l'abrasion.
- ❖ Une grande inertie chimique, favorable à la résistance à la corrosion et à l'oxydation.
- ❖ Un point de fusion élevé, permettant des températures d'utilisation élevées.
- ❖ Une faible conductivité électronique et thermique donnant généralement un pouvoir isolant électrique et thermique élevé.
- ❖ Un faible coefficient de dilatation, garant d'une certaine stabilité dimensionnelle mais qui, peut être un problème pour une interface céramique –métal.
- ❖ Une grande résistance à la compression mais une faible résistance à la traction et à la flexion.
- ❖ Une bonne résistance mécanique aux températures élevées et une bonne résistance au fluage.
- ❖ Une faible tenue au choc thermique et mécanique
- ❖ un module d'élasticité élevée.

*Chapitre II :*  
*Les membranes et séparations*  
*membranaires*

### II. Notions générales sur les membranes :

Le terme membrane vient du mot membrum (XI<sup>e</sup> siècle) qui désignait l'enveloppe souple et mince entourant un organe quelconque ou du mot latin membrana (XVI<sup>e</sup> siècle), qui représente une sorte de « peau » recouvrant les « membres ». Un deuxième sens du grec Hymen qui désigne une mince couche de matière souple séparant deux milieux, plus ou moins poreuse et perméable [1].

Une membrane peut être 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 [2].

#### II-1. Structure et matériaux :

##### II-1.1. Structure:

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

Les membranes symétriques sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur, tandis que les membranes asymétriques ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane avec deux parties distinctes : la peau et la sous-couche poreuse. La peau est la partie sélective de la membrane, elle possède la porosité la plus faible et les pores les plus petits.

Les membranes composites sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques.

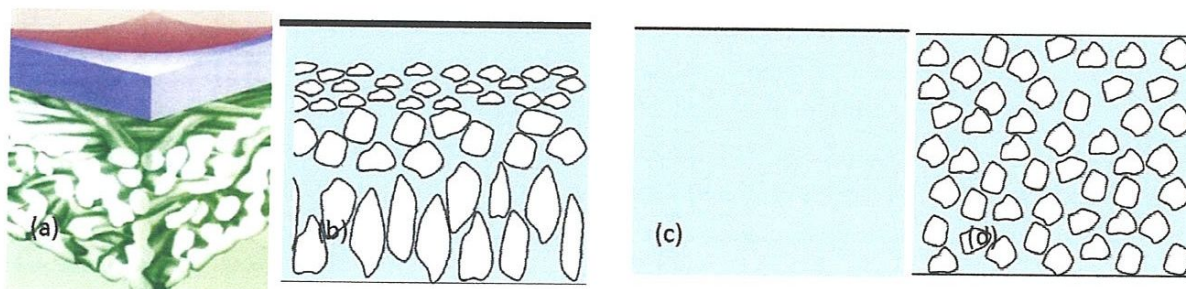


Figure II.1 : Membranes asymétriques ou anisotropes (a, b), membrane dense non poreuse (c) et membrane symétrique isotrope poreuse (d).

## **II-1.2. Matériaux :**

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

### **II.1.2.1 Matériaux organiques :**

Les premières membranes synthétiques étaient à base de dérivés de cellulose ; par la suite, de nombreux autres polymères organiques ont été utilisés comme matériaux de base : polysulfones, polyamides, poly-imides, polymères acryliques et fluorés, etc.

Les principales caractéristiques techniques de ces membranes sont :

- La grande variété de la nature chimique ;
- La large gamme de taille de pores ;
- La facilité de mise en forme et de déformation élastique ;
- La faible résistance mécanique aux hautes pressions ;
- La résistance thermique limitée ;
- La résistance limitée aux pH extrêmes et aux solvants organiques ;
- La faible durée de vie.

Les trois premières caractéristiques associées à un faible coût de fabrication, sont à l'origine de l'intérêt suscité par les membranes organiques. Ces membranes ont, par ailleurs, largement contribué au développement des techniques de filtration sur membranes.

### **II.1.2.2 Matériaux minéraux :**

Il s'agit de membranes composites où le matériau composant le support est différent de la couche active. Les céramiques composent la majorité des membranes minérales, on trouve également du carbone poreux, des métaux ou du verre.

Les membranes minérales présentent une grande résistance thermique, chimique et mécanique comparées aux membranes organiques.

Les membranes minérales ne sont disponibles que sous forme plane ou tubulaire, les faibles tailles de pore ne sont pas disponibles, ils sont fragiles et cassent facilement avec un coût supérieur à celui des membranes organiques.

▪ **Les céramiques :**

Les membranes céramiques sont principalement synthétisées à partir d'oxydes réfractaires simples ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,...) ou d'oxydes mixtes. L'intérêt des membranes céramiques est d'abord lié aux caractéristiques intrinsèques des matériaux misent en œuvre :

- Leur résistance mécanique qui permet d'appliquer des gradients de pression élevés sans déformation notable ;
- Leur inertie chimique qui autorise leur utilisation dans les milieux aqueux corrosifs ou dans les solvants organiques ;
- Leur tenue thermique pour une utilisation à haute température.

Il faut également mentionner d'autres propriétés spécifiques comme leur aptitude au nettoyage par traitement à contre pression, leur tenue à la stérilisation et aux irradiations ou encore leur insensibilité aux attaques bactériennes.

Les membranes céramiques offrent par ailleurs une large variété de choix ; quant à la gamme de porosité accessible depuis les systèmes macroporeux issus des technologies céramiques conventionnelles jusqu'aux systèmes méso ou microporeux.

**II-2. Modules membranaires:**

Les membranes sont fabriquées dans une gamme diversifiée de géométries (figure 2), sous forme plate, tubulaire, fibre creuse et spirale. Le type de géométrie de la membrane est en fonction du matériau de la membrane ; les membranes céramiques se trouvent sous les formes tubulaires et plates ; tandis que les membranes polymériques peuvent être fabriquées sous tout type de formes (plates, tubulaires, spirales, en fibres creuses etc.).

**II-2.1. Membranes tubulaires :**

Les membranes tubulaires ne sont pas des membranes autosupportées. Elles sont placées à l'intérieur d'un tube, fait avec un type spécial de matériau. Ce matériau est la couche support de la membrane. L'attachement de la membrane à la couche support est assez faible.

Les membranes tubulaires ont un diamètre d'environ 5 à 15 mm. Du fait de la taille de la surface des membranes, l'obstruction de la membrane est peu probable. Un inconvénient des membranes tubulaires est une densité du conditionnement faible et par conséquent un prix par module élevé.

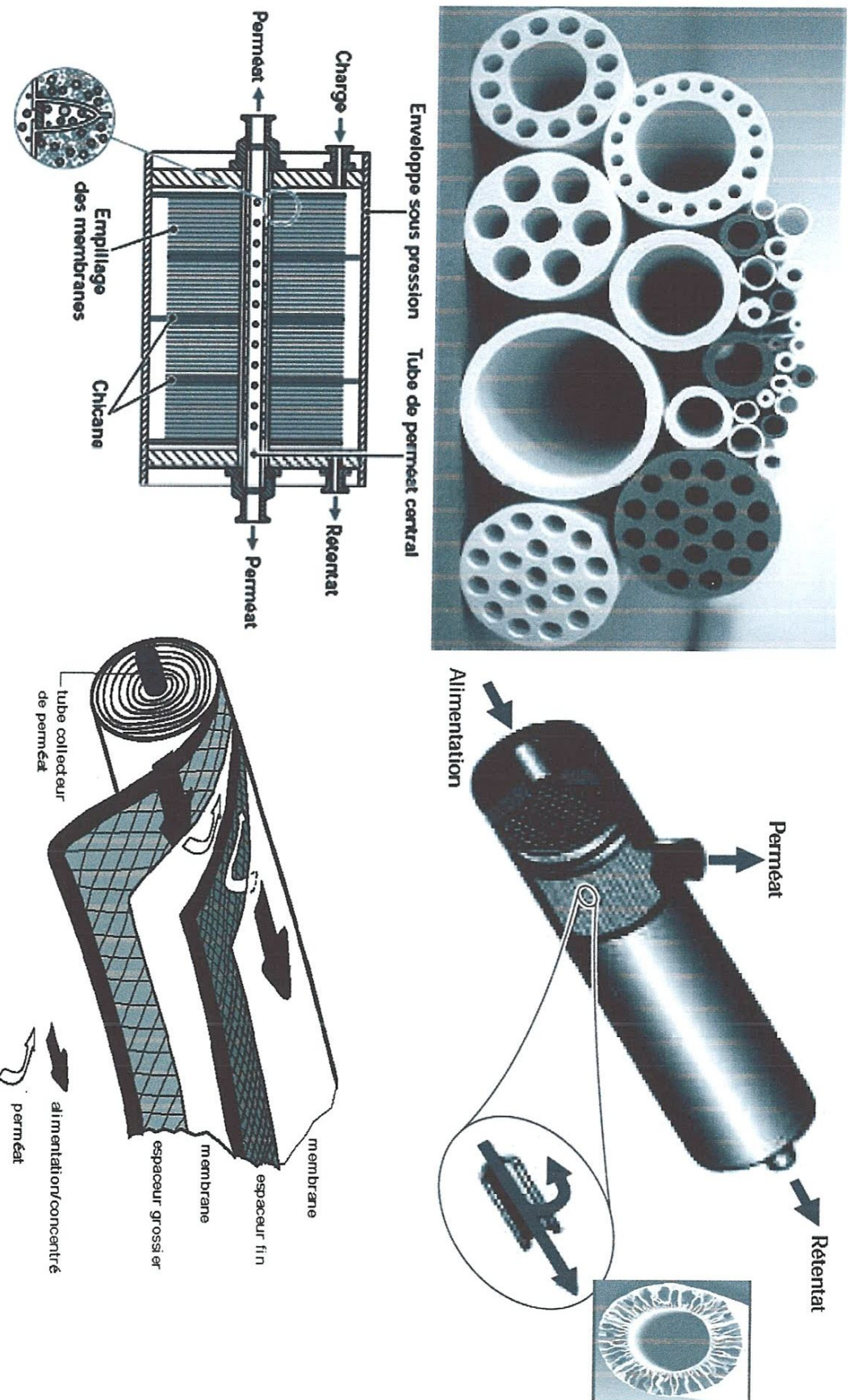


Figure II.2: Modules tubulaire, en Fibre creux, plans et spirales [16]



### **II-2.2. Membranes plans :**

Les membranes sous formes de plaque plate sont appelées membranes pillow-shaped. Ce nom provient du fait que lorsque deux membranes sont assemblées dans une unité on obtient une forme d'oreiller.

A l'intérieur du module, plusieurs "pillow" sont placés avec une certaine distance entre eux, qui dépend de la quantité de solide dissout dans l'eau. Lorsque le traitement est fait le perméat est collecté dans l'espace entre les membranes d'où il est emporté par des drains.

### **II-2.3. Membranes en spirale :**

Les membranes en spirale sont constituées de deux couches de membranes. Ces membranes sont enroulées autour d'un drain central permettant de récupérer le perméat (voir le dessin ci-dessous) De ce fait la densité de l'ensemble est plus élevée.

Les membranes spiralées sont uniquement utilisées pour les applications de nano filtration et d'osmose inverse.

### **II-2.4. Membranes fibres creuses :**

Les membranes fibres creuses sont des membranes avec un diamètre inférieur à 0.1  $\mu\text{m}$ . Par conséquent les risques d'obstruction sont très élevés. Les membranes ne peuvent être utilisées que pour le traitement d'eau avec peu de solide en suspension.

## **II-3. Élaboration des membranes :**

Une membrane perméable ou semi-perméable, se trouve souvent sous forme d'un film mince, à partir d'une variété de matériaux allant de solides inorganiques aux différents types de polymères. Ces couches minces peuvent être préparées par deux voies :

### **II-3.1. Voie humide :**

Le principe sol-gel [6] est associé à la technique de "spin-coating" ou "spin-on" (dépôt par centrifugation) « Dip coating » (dépôt par détrempage) ou « Slip casting » (Engobage - dépôts à l'intérieur des tubes). Un filet d'une solution contenant le précurseur désiré, dilué ou dispersé dans un ou plusieurs solvants. Un traitement thermique (généralement inférieur à 250°C) permet l'évaporation des solvants, puis un recuit (à une température supérieure à 350°C) permet de stabiliser le matériau en le réticulant.

### **II-3.2. Voie sèche :**

Le dépôt chimique s'effectue par dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapour Deposition), en phase vapeur assisté plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), ou HDP-CVD (High Density Plasma Chemical Vapour Deposition).

Ces techniques sont basées sur la formation d'une couche mince par réaction hétérogène en amenant des précurseurs gazeux et condensables au contact d'un substrat solide.

### **II-4. Principes de la séparation par membrane :**

Le rôle principal du film membrane est de contrôler l'échange de matière entre deux phases adjacentes fluides. Pour ce rôle, la membrane doit être capable d'agir comme une barrière qui sépare les différentes espèces, soit par tamisage ou en contrôlant leur taux relatif de transport à travers la membrane.

Des processus de transport à travers la membrane sont le résultat d'une force motrice, qui est généralement associée à un gradient de concentration, pression, température ou d'un potentiel électrique.

### **II-5. Procédés de séparation membranaires :**

Les procédés de séparation sur membranes peuvent être définis comme des techniques de séparation de deux liquides par perméation à travers des membranes perméables. Ils se divisent en plusieurs classes.

La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse La pervaporation et la perméation en phase gazeuse utilisent des membranes denses non poreuses, elles se distinguent des précédentes par l'emploi de gaz et non de liquides lors du processus de séparation.

Les techniques électro-membranaires reposent toutes sur le principe d'échange d'ions et elles utilisent le courant électrique comme force motrice pour la séparation.

L'électrodialyse met en jeu un champ électrique pour déplacer des espèces ionisées en solution à travers des membranes denses, porteuses elles mêmes de charges électriques.

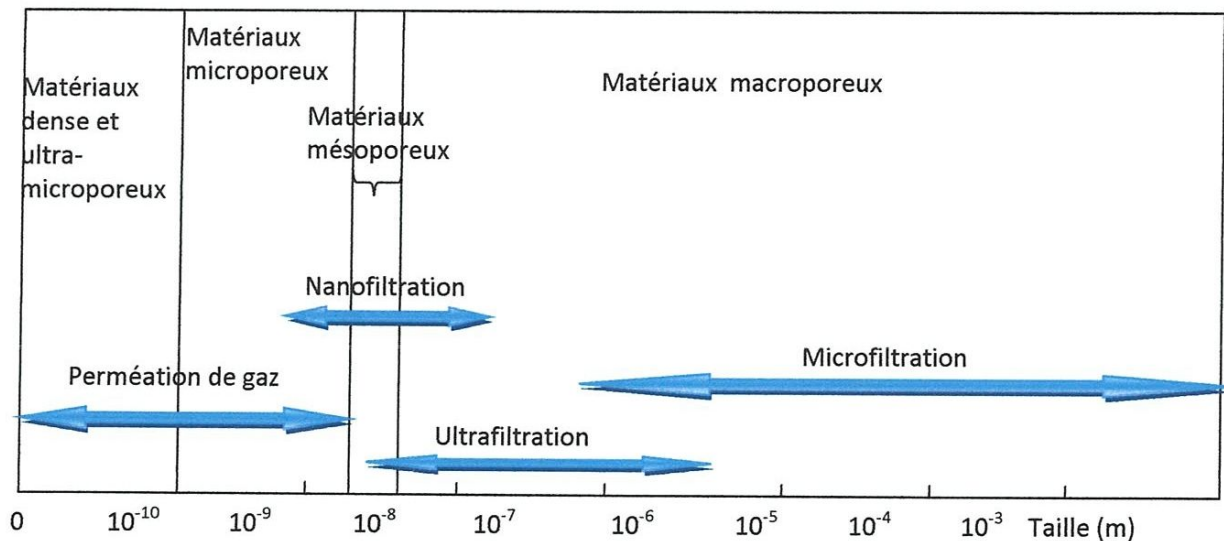
Le tableau ci-dessous représente le principe de séparation et la pression nécessaire exercée sur la membrane:

**Tableau II.1** : Les différents processus de séparation par membrane

Processus	Charge de pression	Principe de séparation
Microfiltration	Différence de pression (0,1 –1 bar)	tamissage
Ultrafiltration	Différence de pression (0,5–10 bar)	tamissage
Nanofiltration	Différence de pression (5 –20 bar)	tamissage / interaction / électrostatique
Osmose inverse	Différence de pression (8–100 bar)	Mécanisme de dissolution-diffusion

Pour la microfiltration et l’ultrafiltration, nous parlons de processus à basse pression, tandis que la nanofiltration et l’osmose inverse sont des processus à haute pression.

La figure (II.3) indique le type et la taille moléculaire des espèces généralement séparées par ces différents processus.



**Figure II.3** : Les procédés membranaires et les types de membranes et d'espèces moléculaires misent en jeu.

II-5.1. Comparaison des différentes techniques de séparation membranaires :

Tableau II.2 : Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane [2]

	Caractéristiques de la membrane	Produits traités	Espèces retenues	Pression (p) Débit (D v)
<b>Microfiltration</b>	Microporeuse Capillaire 102 à 104 nm	Mélanges hétérogènes (suspension, émulsion)	Particules, colloïdes	$\Delta p$ : 0,2 à 2 bar $D v$ : 150 à 1500 L · h <sup>-1</sup> · m <sup>-1</sup>
<b>Ultrafiltration</b>	Microporeuse Capillaire 1 à 100 nm	Solutions vraies et colloïdales	Macromolécules, colloïdes	$\Delta p$ : 2 à 10 bar $D v$ : 50 à 300 L · h <sup>-1</sup> · m <sup>-1</sup>
<b>Nanofiltration</b>	Microporeuse Solubilisation/diffusion + capillaire 1 à 10 nm	Solutions vraies et ionisées	Petites molécules (M=300 g/mole) Ions	$\Delta p$ : 7 à 40 bar $D v$ : 50 à 100 L · h <sup>-1</sup> · m <sup>-1</sup>
<b>Osmose inverse</b>	Dense Solubilisation/diffusion < 0,5 nm	Solutions vraies	Sels	$\Delta p$ : 30 à 80 bar $D v$ : 10- 60 L · h <sup>-1</sup> · m <sup>-1</sup> Gradient de pression
<b>Electrodialyse</b>	Dense et chargée Solubilisation- diffusion Exclusion ionique	Solutions vraies et ionisées	Ions ou substances neutres	/
<b>Pervaporation</b>	Dense Absorption/diffusion Désorption/évaporation	Solutions avec composés Volatiles	Substances non volatiles	$\Delta p$ : < 1 bar Gradient de pression partielle
<b>Perméation gazeuse</b>	Microporeuse Diffusion/absorption	Mélanges gazeux	Gaz lents	$\Delta p$ : 40 à 80 bar Gradient de pression

Notre travail est consacré aux membranes pour microfiltrations.

## II-6. La Microfiltration (MF) :

La microfiltration est une technique de séparation physique des éléments. Elle utilise des membranes filtrantes dont le diamètre des pores est compris entre 0,1 et 10 micromètres.

La microfiltration élimine donc les matières en suspension, les micro-algues et les bactéries présentes dans un liquide. D'autre part, une partie des protéines virales est aussi éliminée, non pas par l'action des pores, mais par fixation sur le biofilm bactérien qui se développe sur la membrane. [2]

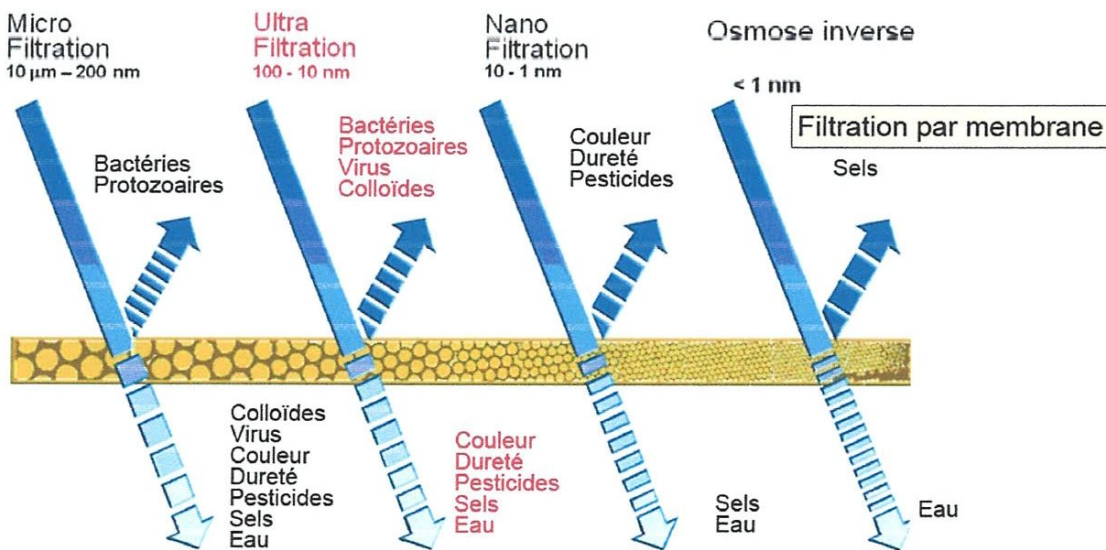


Figure II.4: Filtration par membrane

La microfiltration est un procédé de séparation entre une phase finement divisée et une phase liquide. La séparation de particules plus petites fait appel à l'ultrafiltration ou la nanofiltration. La migration des produits d'un côté à l'autre de la membrane est obtenue par une différence de pression. La différence de pression appliquée est généralement inférieure à 3 bars [3].

La microfiltration peut être mise en œuvre dans beaucoup de procédés de traitements différents quand des particules avec un diamètre supérieur à 0.1mm ont besoin d'être éliminées [4].

**II-6.1. Domaine d'application de la MF :**

**II-6.1.1. Industrie agroalimentaire :**

- ❖ Clarification et filtration des jus de fruits, vins et bières ;
- ❖ Stérilisation à froid des boissons ;
- ❖ Purification et concentration des liquides (eaux, jus, bière) ;

**II-6.1.2. Industrie laitière :**

- ❖ débactérisation du lait écrémé ;
- ❖ séparation de la protéine sérique ;
- ❖ dilapidation de lactosérum ;

**II-6.1.3. Industries pharmaceutique et cosmétique :**

- ❖ stérilisation à froid des produits pharmaceutiques.
- ❖ séparation solide-liquide.

**II-6.1.4. Traitement des effluents :**

- ❖ séparation des bactéries de l'eau, traitement des eaux usées biologiques
- ❖ traitement des effluents, des eaux de lavage.
- ❖ séparation des émulsions huile/eau.
- ❖ prétraitement de l'eau.
- ❖ purification des eaux de process.

En génie biomédical, la microfiltration permet de séparer les hématies du plasma sanguin (plasmaphérèse), avec les membranes de diamètre 0,6 Mm. Citant aussi la récupération et la concentration d'ions métalliques lourds sous forme de précipiter colloïdaux d'oxyde. [6]

## II-6.2. La microfiltration tangentielle :

La microfiltration tangentielle permet, comme l'ultrafiltration, de filtrer une charge (liquide, gaz poussiéreux ou aérosol), de la concentrée ou d'extraire un filtrat stérile et débarrasser de ses particules en suspension, grâce à une membrane, et selon ses propriétés de rétention. Ces dernières s'évaluent en diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ ) des particules retenues.

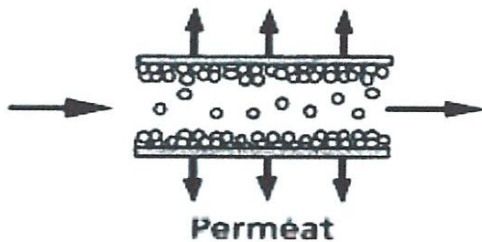


Figure II.5: Microfiltration tangentielle

Pratiquement tout ce qui concerne l'ultrafiltration s'applique à la microfiltration tangentielle, aussi bien les dispositifs utilisés, que l'influence des conditions opératoires et des phénomènes de couche limite sur le transport. La rétention des micro-organismes et des particules colloïdales dépend toutefois de facteurs autres que la taille des pores : déformabilité (hématies, bacilles, bactéries), tendance à l'adsorption (colloïdes) et flux transmembranaire (vitesse de filtration). Les particules beaucoup plus fines que les pores peuvent ainsi être retenues, notamment sur les membranes à structures fibreuses dont les capacités d'adsorption sont très supérieures à celles des membranes à pores capillaires.

Une différence importante entre l'ultrafiltration et la microfiltration tangentielle provient de la réversibilité du colmatage : en microfiltration, une inversion brève et périodique de la pression suffit en générale à décoller le gel ou le gâteau formé à l'interface amant par l'accumulation des particules, ce qui permet de trouver pratiquement le flux initial, cela est beaucoup moins net en ultrafiltration.

L'utilisation des structures asymétrique (minéral notamment, à base d'alumine) supprime le problème du colmatage en profondeur : les rares particules ayant réussi à traverser la couche sélective se retrouvent dans une structure beaucoup plus large et sont éliminées dans le filtrat.

**II.6.3. Avantage et inconvénient :**

**II.6.3.1. Les avantages :**

- ❖ Une séparation à température modérée, ce qui est particulièrement intéressant vis-à-vis des composés thermosensibles traités surtout en agroalimentaires et biotechnologies ;
- ❖ Une absence de changement de phase, donc une moindre dépense énergétique comparée à des opérations comme la distillation ou l'évaporation ;
- ❖ Accumulation nulle de constituants dans la membrane d'où un fonctionnement quasiment en continu, n'ayant pas besoin de cycle de régénération comme en échange d'ions. Des arrêts sont cependant nécessaires pour le nettoyage périodique des membranes.
- ❖ Une sélectivité élevée.
- ❖ Un temps de séparation relativement court.
- ❖ Un grand respect de l'environnement : L'absence d'ajout de produits chimiques, un très faible rejet de polluant, un besoin énergétique moindre [8].

**II.6.3.2. Les inconvénients :**

Malgré les nombreux avantages déjà cités, les méthodes membranaires souffrent encore de certaines limitations :

- ❖ Un coût d'investissement relativement élevé.
- ❖ Un traitement spécifique à certains types d'effluents.
- ❖ Le colmatage, par des particules ou des microorganismes et donc la diminution des flux transmembranaires et la nécessité de mettre en œuvre des opérations de lavage.
- ❖ La durée de vie limitée des membranes.
- ❖ Le coût énergétique résultant des fortes pressions à appliquer.

Cependant, toutes les possibilités des procédés à membranes n'ont pas encore été explorées. En particulier, leur couplage avec d'autres procédés de séparations (distillation par exemple) ou procédés hybrides est un domaine encore relativement peu étudié. [8]



## II-7. Les grandeurs caractéristiques des membranes :

Les grandeurs qui déterminent des caractéristiques des membranes sont la perméabilité et la sélectivité.

### II-7.1. La perméabilité :

La perméabilité d'une membrane caractérise son aptitude à se laisser traverser par un fluide (liquide ou gaz) au sein de son espace poreux. Elle est définie comme le flux molaire, volumique ou massique traversant une membrane pour  $1 \text{ m}^2$  de surface membranaire, elle dépend de la structure interne de l'espace poreux et particulièrement de la connectivité de ses différents éléments (tortuosité). Dans le cas où le transport est dû, par exemple, à un gradient de pression partielle, l'unité de la perméabilité est en  $\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ .

**Autre définition** : quantité de matière transmise à travers une surface par unité de temps, de pression et d'épaisseur.

**La perméance définition** : rapport du taux de transmission à la différence de pression du gaz entre les deux faces de l'éprouvette.

La notion de tortuosité permet de définir un paramètre géométrique pour quantifier l'accroissement du trajet parcouru par le fluide dans la membrane. Il s'agit du rapport entre la longueur du trajet moyen parcouru dans la membrane et le trajet direct le plus court entre les extrémités.

Il existe une formule semi empirique reliant la perméabilité et la porosité de la membrane. Cette relation est connue sous le nom de relation de Kozeny-Carman [15].

$$F = \frac{1}{K_z (\rho_s S)^2} \times \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (1)$$

Dans cette équation,  $\varepsilon$  est la porosité de la couche filtrante,  $S$  est la surface spécifique de la couche poreuse (en  $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ ),  $\rho_s$  la densité du squelette ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ ).  $K_z$  est appelé le facteur de Kozeny qui tient compte de la tortuosité du matériau et il a été estimé par Carman à 5 pour la majeure partie des matériaux poreux [4].

Souvent, l'épaisseur exacte de la membrane est inconnue et la perméance, qui est défini comme le flux qui traverse la membrane par rapport à la force motrice (en  $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ) est plutôt utilisée.

### **II-7.2. La sélectivité :**

La sélectivité d'une membrane est l'aptitude de cette membrane à séparer les constituants d'un mélange ; en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir. Pour deux espèces moléculaires à séparer, elle est définie comme le rapport entre les perméabilités individuelles pour les deux espèces.

### **II-7.3. Autres caractéristiques :**

Les membranes sont aussi souvent définies selon la valeur de leur seuil de coupure (cut-off) ; qui correspond à la masse molaire des solutés retenus à 90% par cette membrane. À moins de spécifier les conditions dans lesquelles le seuil de coupure a été déterminé, cette classification doit être utilisée prudemment et ne devrait servir qu'à situer grossièrement le pouvoir de séparation d'une membrane

Les membranes peuvent aussi être caractérisées par des taux de rétention de substances de référence :

- Na Cl en osmose inverse,
- $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  ou sucrose en nano filtration,
- Dextran ou protéine en ultrafiltration,
- Microparticules calibrées en microfiltration.

Il est important là encore, de connaître les conditions dans lesquelles ces taux de rétention sont mesurés (pression transmembranaire, débit d'écoulement tangentiel ou mode d'agitation et puissance d'agitation, température, concentration, taux de récupération). D'autres propriétés de surface des membranes (charge de surface, hydrophobicité) jouent aussi un rôle important dans la séparation membranaire.

Les membranes poreuses sont faites en polymères (les polysulfones, le polyacrylonitrile, le polypropylène, ..), en céramiques (alumine, la silice, Titane, la zircon, zéolithes, ...), et en carbone microporeux.

Les membranes organiques en polymères denses sont couramment utilisées pour les séparations à l'échelle moléculaire, impliquant des mélanges gazeux et de vapeur.

Il existe une grande variété de polymères synthétiques tels que les silicones, les perfluoropolymères, les poly-imides et les polyamides qui trouvent beaucoup d'applications dans le domaine de la membrane.

Les membranes sont fabriquées dans une gamme diversifiée de géométries (figure II.2), sous forme plate, tubulaire, fibre creuse et spirale. Le type de géométrie de la membrane est en fonction du matériau de la membrane ; les membranes céramiques se trouvent sous les formes tubulaires et plates ; tandis que les membranes polymériques peuvent être fabriquées sous tout type de formes (plates, tubulaires, spirales, en fibres creuses etc.).

Les grandeurs caractéristiques des membranes commercialisées pour des procédés mécano-membranaires (PMM), sont présentées dans le tableau 3 en fonction de l'usage actuel. Elles permettent de déterminer leur perméabilité et leur sélectivité.

**Tableau II.3:** Grandeurs caractéristiques des procédés mécano-membranaires (PMM) [17]

Procédés Mécano-membranaires	Abréviation	Perméabilité	Sélectivité	Sélectivité Adimensionnelle	Sélectivité Adimensionnelle
Microfiltration tangentielle	MFT	Densité de flux transmembranaire J	Pouvoir d'arrêt absolu		
Évaporation Transmembranaire	ETM		Solubilité		
Ultrafiltration	UF		Seuil de coupure	Taux de rétention	
Nanofiltration	NF			Taux de rejet taux de rétention	
Osmose inverse	OI		Solubilité	Taux de rejet	
Diffusion gazeuse	DG		Libre parcours moyen	Coefficient de sélectivité	Facteur de séparation
Perméabilité gazeuse	PG		Solubilité		

Donc la capacité d'une membrane à séparer les mélanges est déterminée par deux paramètres : la perméabilité et la sélectivité.

## II-8. Porosité et contrôle de la porosité :

L'évolution actuelle de la technologie sollicite l'élaboration de nouveaux matériaux poreux avec des propriétés de plus en plus spécifiques, pour la séparation membranaire les propriétés ciblées sont la perméabilité et la sélectivité des couches minces (membranes), ces derniers dépendent beaucoup de la porosité des matériaux composant la membrane ; Donc on est amené à maîtriser les techniques de caractérisation du réseau poreux.

### II-8.1. Définition de la porosité :

Définissons dans un premier temps, la porosité et quelques notions de base. Nous suivrons toujours les recommandations de l'IUPAC pour la caractérisation des solides poreux [20, 21].

Les matériaux poreux possèdent des cavités et/ou des canaux, appelés pores. La porosité est définie comme étant la fraction  $f_p$  du volume total du matériau constitué par les pores et détectée par la méthode utilisée.

$$f_p = V_p / V \quad (3)$$

Avec  $V_p$ , le volume de pores et  $V$ , le volume total du matériau. Cette valeur de porosité obtenue dépend de la méthode utilisée pour déterminer le volume  $V$ .

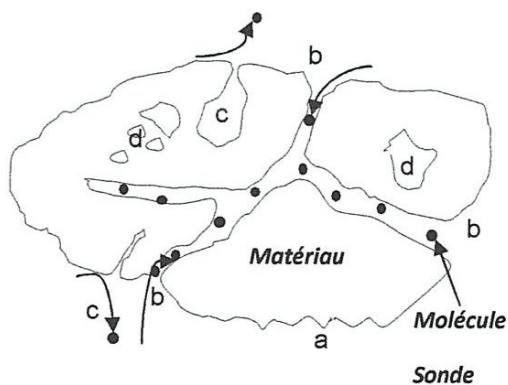


Figure II.6 : Schéma d'adsorption d'une molécule sonde sur un grain poreux : contenant des irrégularités (a)des pores ouverts (b), latents (c) et fermés (d).

## **II-8.2. Contrôle de la porosité :**

Pour le contrôle de la porosité, on a recours à plusieurs techniques parmi ces techniques on trouve :

### **II-8.2.1. Irradiations (Perforation radiochimique) :**

L'irradiation d'un film de polymère par des particules chargées provoque la rupture des chaînes de polymères qui sont éliminées par dissolution (révélation chimique), ce qui induit une porosité bien définie selon la durée d'exposition et le temps de séjour dans les bains de révélation.

### **II-8.2.2. Séchage hypercritique :**

Cette technique consiste à éliminer les forces de tension capillaire soit en opérant à température supérieure à la température critique de l'eau, soit en utilisant la technique de cryodessiccation qui consiste à sublimer l'eau sous vide à des températures très basses (-50 °C à - 5°C). La charpente solide ne subit que très peu de modifications ainsi que le schématise la figure 15 et le produit obtenu, très poreux et très aéré, est appelé aérogel.

Les températures appliquées au cours des opérations de séchage sont favorables aux transformations hydrothermiques [8].

### **II-8.2.3. Ajout d'additifs :**

L'ajout d'agents porogènes est très fréquent lors de l'élaboration de nouveaux matériaux, les plus utilisés sont les éléments tensioactifs pour la préparation des Zéolites en plus on trouve d'autres agents porogènes qui sont aussi utilisés tels que les précurseurs avec des groupements organiques dégradables avec l'augmentation de la température, l'urée et ses dérivées.

❖ Le porogène :

C'est une molécule ou un groupement organique qui génère la porosité après traitement thermique, la taille de la molécule détermine la taille finale des pores. Il est choisi aussi en fonction de sa température de décomposition, qui fixe la température de la seconde étape de retrait.

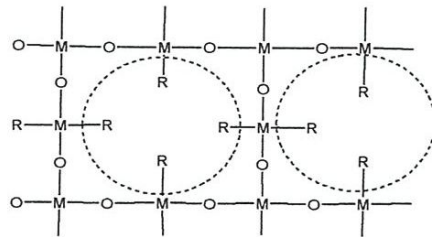
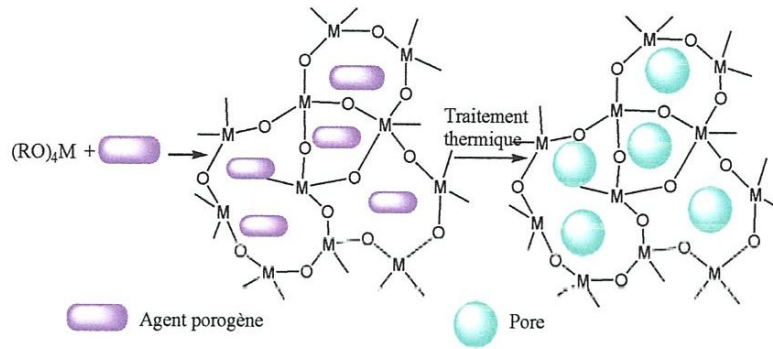


Figure II.7 : Origine de la porosité dans les composés hybrides (R radical organique) [23].

## *Chapitre III :*

### *Les méthodes expérimentales – préparations des membranes*

### **III. Introduction :**

Dans ce chapitre on va faire une description du procédé de synthèse des céramiques, mise en forme, séchage et traitement thermiques avec caractérisation physico-chimiques des matières premières et des produits obtenus.

#### **III.1 Le Procédé de fabrication des membranes :**

A partir de matières premières minérales réduites en poudre (kaolin, feldspath et quartz). Mélangées en quantité équilibrée à de l'eau, elles forment la pâte. La synthèse d'une céramique (Figure III-1) se fait selon les étapes suivantes :



### III.1.1- Etapes de fabrication :

Les différentes étapes d'élaboration des membranes sont représentées dans le schéma suivant :

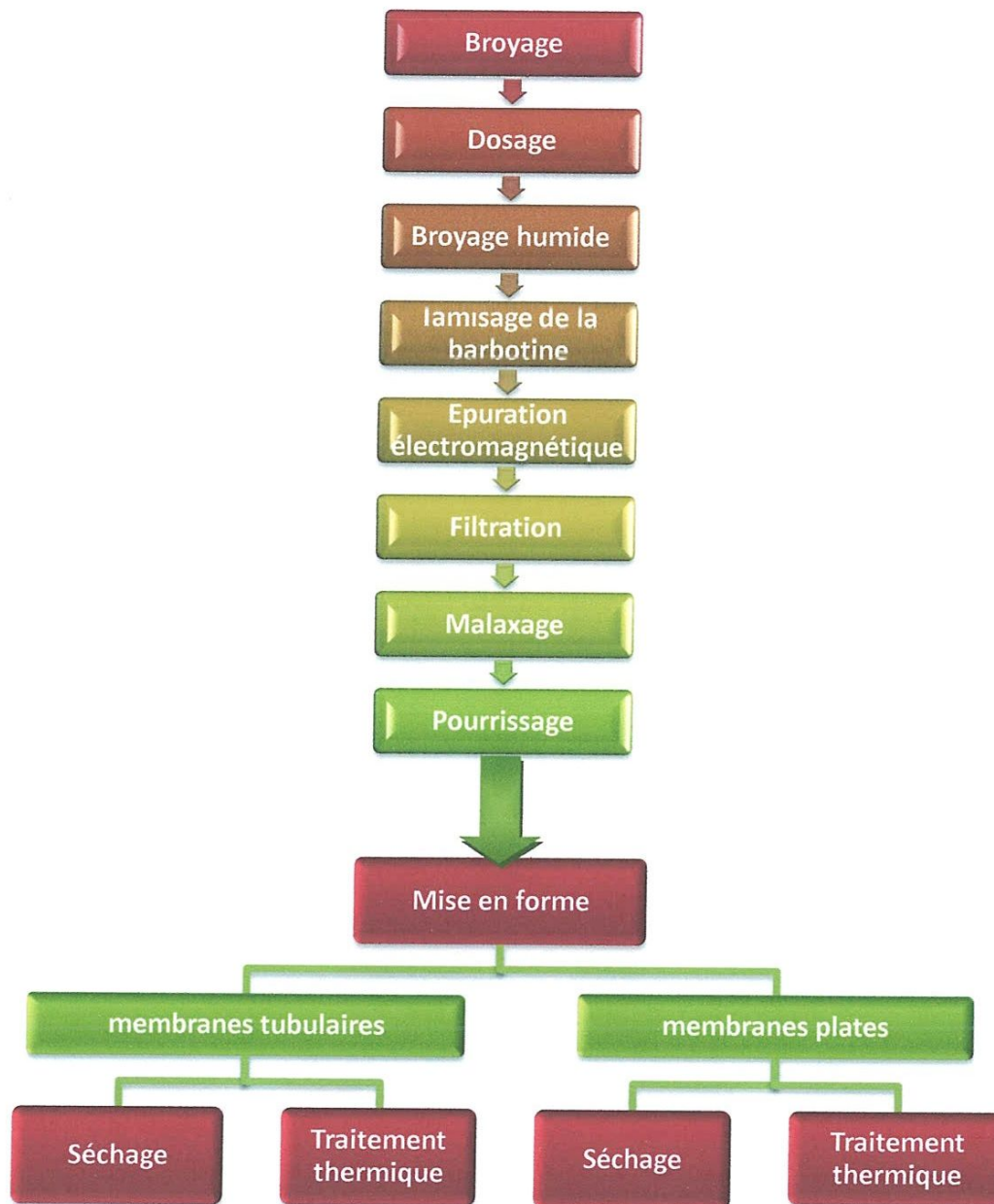


Figure III.1: Schéma d'élaboration d'une membrane céramique

### **III.1.2- Fabrication de la pate et de la barbotine:**

#### **1 Broyage des matières premières :**

Le but de cette opération est d'avoir des matières premières avec une finesse meilleure, afin d'augmenter la répartition régulière des différents constituants dans toutes la masse broyée et aussi pour obtenir une de ces matières et par suite, elles peuvent jouer leurs rôles en tant que ; liants, fondants ou dégraissants.

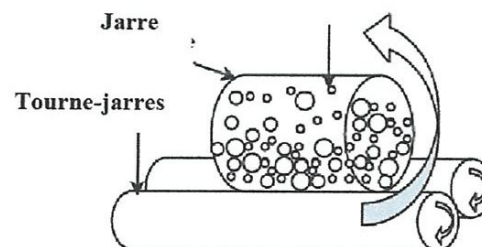
#### **2. Dosage :**

Le dosage peut se faire en volume ou en poids. Le dosage en poids permet de composer les pâtes avec une grande précision à condition que les constituants soient parfaitement secs, ou qu'il soit tenu compte de leurs humidités [1,9]. Le dosage en volume est facilement réalisable, et peut donner une meilleure précision si les volumes choisis sont remplis au même niveau et la granulométrie des matières premières est presque constante.

#### **3. Broyage humide :**

Les matières premières sont ensuite mélangées et broyées afin d'homogénéiser le mélange et augmenter la réactivité des poudres. Le broyage en jarre nécessite l'utilisation de billes en alumine. Les jarres contenant les matières premières et les billes sont mises en rotation pour réaliser un broyage par écrasement de la poudre par les billes.

Le broyage humide est effectué pour obtenir des barbotines, dans cette étape le rapport eau, matières premières et corps broyant est soigneusement respecté.



**Figure III.2 :** Schéma d'un système de broyage en jarres

#### **4. Tamisage :**

Le tamisage de la pâte à l'état de barbotine permet le contrôle de la finesse de broyage et l'élimination des parcelles insuffisamment fines.

#### **5. Epuration électromagnétique :**

Cette opération s'effectue à l'aide d'un électroaimant fixé ou tournant pour se débarrasser des particules de fer qui ont été arrachées des appareils de concassage et de broyage.

#### **6. Filtration :**

Les barbotines peuvent contenir jusqu'à 60% d'eau. Elles doivent être particulièrement déshydratées pour pouvoir les façonner, pour cela on emploie des différents filtres presses.

#### **7. Malaxage :**

Le rôle du malaxage est d'améliorer l'homogénéité de l'humidité et des différents constituants de la pâte. Il peut aussi chasser une grande partie de l'air incorporé dans la pâte et développer considérablement la plasticité qui est considérée comme caractéristique essentielle pour le façonnage.

#### **8. Pourrissage:**

Permet d'augmenter la plasticité et de rendre la pâte beaucoup moins sensible aux déformations et fentes de séchage, en stockant des ébauches de pâtes. Cette opération peut durer de quelques jours à plusieurs semaines dans un endroit frais et humide pour saturation des colloïdes.

### **III.1.3. Mise en forme :**

La préparation se fait avec deux techniques selon l'état de la pâte (liquide-barbotine- ou pâte) :

#### **1- Par étalage de la pâte :**

Le procédé consiste à étaler la pâte entre deux cylindres pour avoir l'épaisseur désirer puis on fait une coupe circulaire avec des moules circulaires.

#### **2- Par coulage de la barbotine :**

Cette opération s'effectue en faisant couler une barbotine dans des moules poreux en plâtre qui absorbe par capillarité la plus grande partie du liquide suspensif en provoquant la solidification de la pâte, la pièce est ensuite démoulée.

### 2.1. Préparation des moules :

- On prépare un mélange homogène (plâtre 50% + l'eau 50%),
- On fait couler ce mélange sur une plaque de pâte qui contient l'empreinte (la pièce à couler -tube, cylindre ou disque) couverte d'une couche d'huile (pour éviter le collage du plâtre sur l'empreinte),
- On laisse le mélange séché pendant 30 mn ou plus,
- On dépose une couche d'huile où le savon liquide sur la face supérieure (empreinte+ plâtre) pour éviter que la pièce reste collée au plâtre,
- Avec la même technique précédente, on prépare la deuxième partie (partie supérieure) du moule et la troisième partie (la calotte) qui représente la partie inférieure qui lie les deux moules en plâtres.

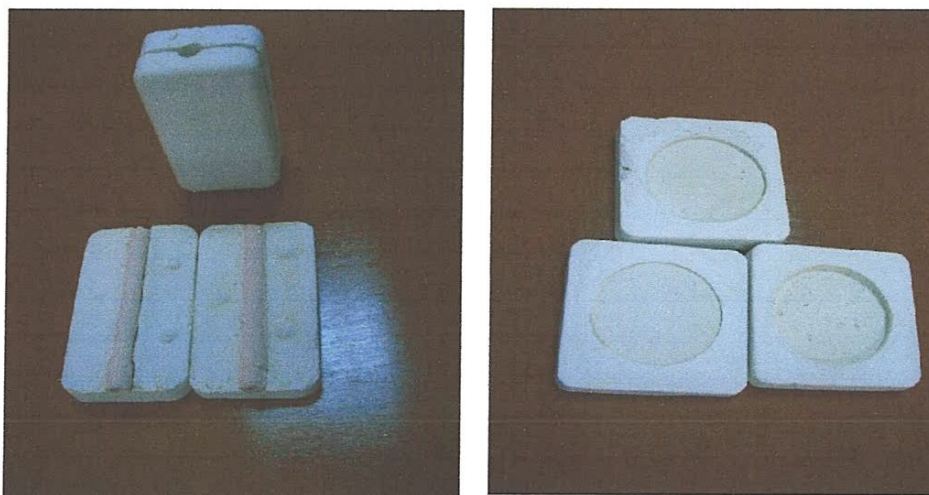


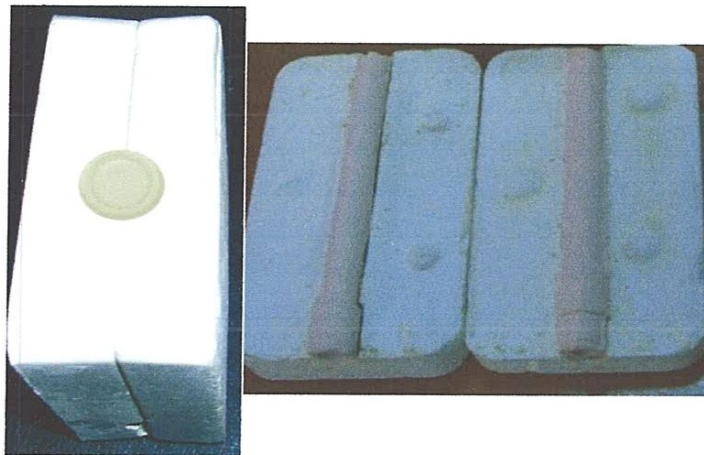
Figure III. 3 : Préparation des moules

### 2.2. Préparation des membranes tubulaires : (Tubes en porcelaine 1250°C, Biscuit 1000°C).

Le procédé de fabrication par coulage de la barbotine est d'usage courant dans beaucoup de branches de la céramique vu sa simplicité et son faible coût. Il est utilisé pour reproduire des formes compliquées qu'on pourrait difficilement obtenir au moyen d'une presse. Le principe est le suivant:

- On prépare une barbotine avec de la poudre et un liquide suspensif approprié (généralement de l'eau). D'habitude, la plupart des particules de poudre ont des dimensions de (1-10 $\mu$ m).

- On ajoute un agent défloculant en taux faible et variable pour déterminer la viscosité de la barbotine qui varie en fonction de la dureté de l'eau c'est à dire la concentration en sels minéraux. Le défloculant sert aussi à déstabiliser la suspension en formant une double couche électrique autour de chaque particule et règle le pH de la barbotine (basique). Les plus courants et les plus anciens sont le silicate et le carbonate de sodium.
- Quand aux liants (Kaolin ou Argile), ils donnent une plus grande résistance mécanique au produit cru en permettant son maniement.
- Les dégraissants et les fondants permettant respectivement de minimiser le retrait et vitrifier le produit.
- La barbotine après délayage est coulée dans des moules poreux "généralement en plâtre" qui absorbent par capillarité la plus grande partie du liquide suspensif en provoquant la solidification de la pâte.
- On fait couler la barbotine dans le moule et on ajuste le niveau supérieur avec la barbotine lors de la diminution du niveau quand le moule absorbe l'eau de la barbotine.
- On attend une durée entre 5 et 7mn, selon l'épaisseur voulu.



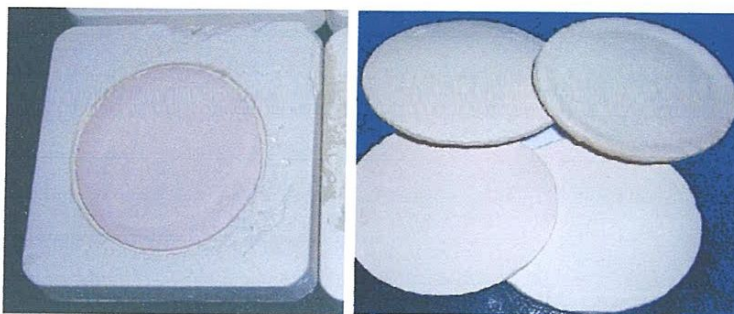
**Figure III.4 :** Préparation des membranes tubulaires dans les moules

- Après on vide la barbotine liquide restante dans la pièce, et laisse séché à l'air ambiant puis dans une étuve à température 40°C.
- Le traitement thermique se fait dans un four à une température de 1000°C biscuit.

- Le finissage de la pièce se fait avec du papier verre.
- Les supports tubulaires peuvent aussi être préparés à partir de la pâte par extrusion, donc il faut utiliser une extrudeuse qui n'est pas disponible.

### **2.3. Préparation des membranes plates :**

A partir de la barbotine par coulage selon la même technique précédente, ou par étalage de la pâte, ce procédé consiste à étaler la pâte entre deux cylindres pour avoir l'épaisseur désirer puis on fait une coupe circulaire avec des moules circulaires.



**Figure III.5 :** Préparation des membranes plates

### **2.4. Préparation des membranes poreuses avec ajout d'agent porogène :**

La poudre de l'agent porogène qui est utilisé comme agent porogène est ajoutée à la barbotine sous agitation vigoureuse durant 1 heure pour obtenir un mélange homogène. Les supports tubulaires et plans sont préparés par coulage de la barbotine céramique dans des moules en plâtre qui absorbe l'eau contenue dans cette pâte liquide.

N° Echantillon	1	2	3	4	5
% massique agent porogène	0	2,5	5	7,5	10

Le séchage se fait initialement à l'air et à température ambiante pendant plusieurs heures, puis dans une étuve à 40°C pendant 24h. Enfin, le traitement thermique se fait à 1000°C pendant 4h selon le diagramme suivant (N°III.8).



**Figure III.6 :** Préparation des membranes poreuses avec ajout d'agent porogène

### **III.1.4. Séchage et traitement thermique :**

#### **I. Séchage :**

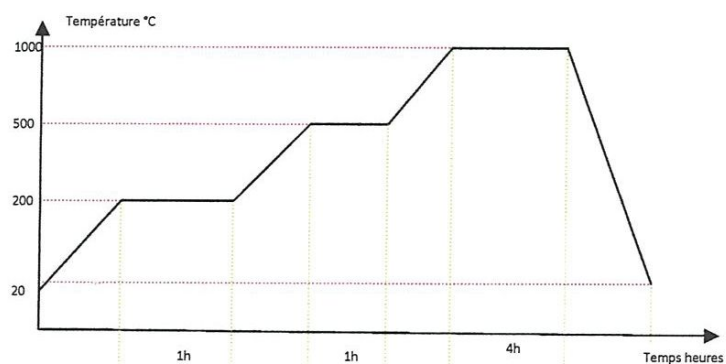
Ce procédé consiste à évacuer l'eau se trouvant dans les échantillons. Il s'effectue à l'air libre, puis à l'étuve à 40°C pendant 24h.



**Figure III.7 :** Séchage à l'étuve

#### **2. Traitement thermique:**

Cette étape s'accompagne de transformations minéralogiques et des réactions chimiques profondes, es produits obtenus perdent leur plasticité et deviennent durs. Le traitement thermique se fait selon le diagramme suivant :



**Figure III.8 :** Diagramme du traitement thermique



**Figure III.9:** Four du traitement thermique

Le refroidissement doit se faire lentement pour éviter les chocs thermiques et la fissuration des membranes.



### **III.4. Les propriétés physiques de la pâte et de la barbotine :**

La détermination des propriétés physique consiste en la détermination de l'humidité, la densité et la finesse.

#### **III.4.1. Contrôle de l'humidité :**

▪ **Définition :**

Avant le dosage des différents éléments constitutifs, il faut déterminer la quantité d'eau (Le taux d'humidité) à une température de (100 –120C°) pendant 30 min, pour chaque matière première utilisée ainsi que pour les produits finis.

▪ **Mode opératoire :**

- Prendre une petite quantité de la pâte (masse  $p_1$ )
- mettre ensuite dans l'étuve à température 120C° pendant une demi-heure.
- Peser une seconde fois (masse  $p_2$ )

On donne le pourcentage de l'humidité :

$$H\% = \frac{P1 - P2}{P1} \times 100 \dots (1)$$

D'où

H(%) : Le taux d'humidités.

P1(g) : poids de la matière humide.

P2(g) : poids de la matière sèche.

#### **III.4.2. Mesure de la finesse :**

Il est très important de respecter la mesure de la finesse car une telle faute de mesure peut provoquer des défauts sur le produit final.

Cette opératoire consiste à déterminer le degré de dispersion ou de la granulométrie de la pâte après broyage humide.

▪ **Mode opératoire :**

- Prendre 100g de la pâte.
- Procéder au lavage tamisage pendant à travers un tamis 400m/p - 0,063 micro.
- Sécher ce qui reste (le refus) dans le tamis dans étuve à 110C° pendant une demi-heure.
- Faire la pesée du refus(R).

La finesse est calculée par la formule suivant :

$$F\% = \frac{R\%}{100 - H\%} \times 100 \dots (2)$$

F% : la finesse.

R% : le refus.

H% : l'humidité.

La pâte sous forme de cylindre (Boudin) est découpée en disque pour vérifier si elle contient de l'air. La pâte ne doit pas contenir de l'air si non elle ne sera pas bonne pour le façonnage.



### **III.5. Les propriétés physiques des membranes préparées :**

#### **III.5.1. Le retrait :**

En élevant la température, la matière argileuse présente des variations de dimensions linéaires.

Ces variations peuvent être des dilatations, mais généralement des diminutions de dimensions qu'on appelle "Retrait" qui s'accroît au fur et à mesure que la température augmente.

#### **A. Retrait au séchage:**

C'est la réduction des dimensions linéaires des échantillons façonnés pendant le séchage.

- **Mode opératoire:**

Avec la pâte normale, on moule des plaquettes où on place deux repères éloignés d'une distance  $L_0$ .

On les met ensuite dans une étuve à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant 2h. Après refroidissement on mesure l'écartement entre les repères.

Le retrait au séchage est exprimé par:

$$R_s = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100 \dots (3)$$

**B. Retrait à la cuisson:**

C'est le changement des dimensions linéaires que subit le tessou sec lors du frittage après cuisson, Il est exprimé par :

$$R_c = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \dots (4)$$

**C. Retrait total:**

Il représente la somme du retrait de séchage et de cuisson exprimé par:

$$R_T = \frac{L_0 - L_2}{L_0} \times 100 \dots (5)$$

où

$$R_T = R_s + R_c \dots (6)$$

Avec:

$R_s$  : retrait de séchage.

$R_c$  : retrait de cuisson.

$R_T$  : retrait total.

$L_0$  : écartement avant séchage (mm)

$L_1$  : écartement après séchage (mm) (avant cuisson).

$L_2$  : écartement après cuisson (mm).

**III.5.2. Détermination de la densité :**

C'est le rapport de la masse de l'échantillon au volume absolue de la matière.

Le but consiste à mesurer le volume de liquide, cette valeur est très importante pour certaines Fabrications.

▪ **Mode opératoire :**

- Peser un pycnomètre vide avec son bouchons capillaire son poids est noté **p1**.
- Introduire une quantité bien déterminée de l'email ou de la barbotine broyée dans le pycnomètre
- Peser le pycnomètre contenant l'email ou de la barbotine on noté poids **p2**.

La densité se calcule par :

La densité se calcule par :

$$d = \frac{P_2 - P_1}{100} \dots (7)$$

D'où :

D : la densité.

P1(g) : la masse du pycnomètre vide.

P2(g) : la masse du pycnomètre plein de la barbotine.

### III.5.3. La porosité :

Ils existent deux types de porosité :

#### 1. La porosité ouverte :

Le rapport du volume de l'ensemble des pores ouverts au volume apparent du produit, elle s'exprime en pourcentage (%) de volume apparent.

#### 2. Porosité fermée :

Le rapport des pores fermés au volume apparent

#### 3. Porosité totale :

La somme de la porosité ouvert et la porosité fermée.

- Pores ouvertes :

Par définition ceux pénétrer par l'eau au le liquide d'imprégnation.

- Pores fermés :

Sont par définitions ceux qui ne sont pas pénétrés d'imprégnation liquide d'imprégnation.

#### • Mode opératoire :

- peser les gammes de céramique (membrane) et prendre le p1.
- poser les gammes dans un bassin d'eau pendant 24heure (1jour).
- peser les gammes après un jour et prendre le p2.

La porosité se calcule par :

$$B\% = \frac{P_2 - P_1}{P_2} \times 100 \dots (8)$$

#### **III.5.4 Analyse avec Microscopie électronique à balayage MEB et porosimétrie à mercure :**

##### **a- Microscopie électronique :**

La caractérisation structurale des poudres a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un microscope de type « Hitachi S4800 », la diffraction des rayons X (DRX) avec un diffractomètre de type « XPERT-PRO ». Les microstructures des matériaux sont présentées dans la (figure IV.1). La morphologie des échantillons montre une porosité importante.

La porosité totale, la taille moyenne des pores et la distribution de taille des pores ont été déterminées par porosimétrie au mercure avec un porosimètre de type « AutoPore IV 9500 de marque Micromeritics » sur des poudres les supports céramiques plats. La poudre de la barbotine présente une porosité totale de 45%, avec une distribution monomodale en taille de pores du matériau étudié. La porosité est traduite ici par un pic situé à 0,5 $\mu$ m.

Les propriétés des supports [5] ainsi préparés permettent une utilisation directe pour la microfiltration, cependant, l'ajout de couches sélectives avec des tailles de pores plus faible s'avère nécessaire dans le cas de l'ultrafiltration.

Des testes de microfiltration sont en cours de réalisation ainsi que l'utilisation d'autres agents porogènes.

##### **b- Porosimétrie à mercure :**

La porosimétrie au mercure est l'une des techniques les plus adaptées pour déterminer de manière quantitative la structure poreuse des solides. Cette technique délivre des informations très fiables en ce qui concerne la distribution du volume et de la taille des pores, la distribution de la taille des particules, la densité apparente et la surface spécifique des solides.

La porosimétrie au mercure est basée sur la mesure de la quantité de mercure qui peut être insérée dans les pores d'un solide à différentes pressions (intrusion de mercure).

III.6. Essais de perméation avec les membranes tubulaires :

III.6.1. Description du montage de microfiltration tangentielle :

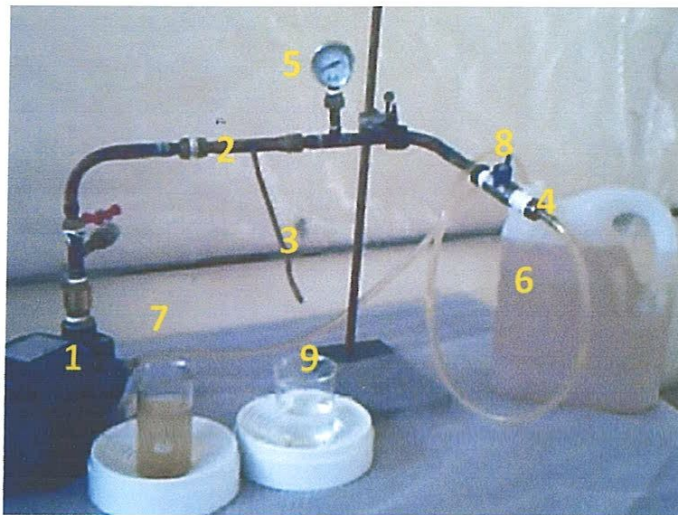


Figure III.10: Montage de la microfiltration tangentielle

Le montage est constitué d'un moteur(1) MALYCUL® : "WATERPUMP"

(Caractéristiques) :

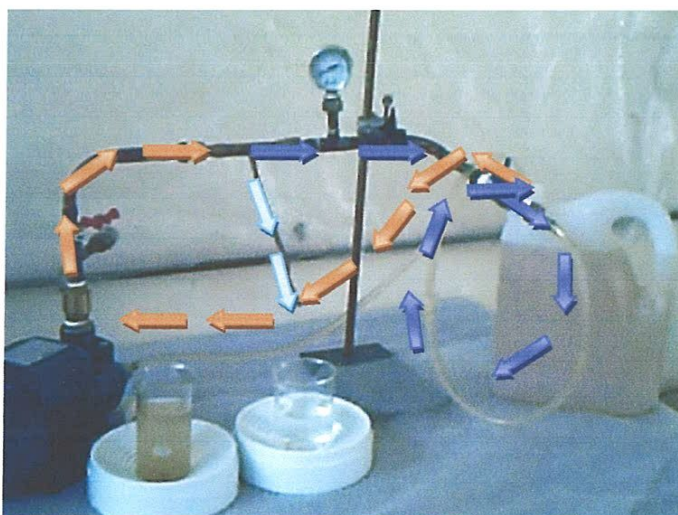
MKP 60.1	n.LY		
Q 5 ÷ 40 l/min	H 40 ÷ 5.5 m		
H.max 40 m	Q.max 40 l/min		
1~Mot	V.220-240~	HZ 50	2900min <sup>-1</sup>
KW 0.37	HP 0.5	Ln 2.5 A	550w.max

de type la sortie du moteur conduit à un support pour membrane tubulaires (2) avec la sortie (3) pour le perméat ( eau filtrée) et la sortie ( 4 ) pour l'eau non traitée (retentât) qui va revenir au réservoir (6). La pression à l'intérieur de la tuyauterie est mesurée à l'aide d'un manomètre (5).

III .6.2. Mode opératoire :

➤ La membrane est introduite dans le support tubulaire (avec des joints d'étanchéités pour s'assurer que l'eau non traitée ne passe pas entres les parois), on serre bien les assemblages (pour qu'il n'y est pas de fuite dans le montage).

- L'eau est aspirée par la partie inférieure du moteur (7) et sort par la partie supérieure.
- On augmente la pression dans le montage en fermant partiellement le robinet d'arrêt (8),
- Le perméat est récupéré dans un bêcher ou une éprouvette graduée (9) à la sortie (3), pour mesurer le volume du perméat en fonction du temps.
- On utilise un chronomètre pour déterminer le temps de prise,
- Il faut attendre un certain temps pour que la membrane s'imprègne au maximum avec de l'eau pour avoir des valeurs régulières.



**Figure III.11:** filtration par membrane

- ➔ Trajet eau non traitée avant membrane.
- ➔ Trajet eau non traitée après membrane (retentât)
- ➔ Trajet filtrée par la membrane (perméat)

### **III.7. Analyses de l'eau avant et après filtration – matériels et résultats :**

#### **III.7.1. Le potentiel d'hydrogène pH :**

Il mesure l'acidité, l'alcalinité ou la neutralité d'une solution aqueuse, exprimée par le logarithme (base 10) de l'inverse de la concentration de la solution en ions hydrogène ( $H^+$ ) exprimé en mol/l.

- Le pH varie en fonction de la température et se mesure à l'aide d'indicateur colorés, ou mieux, par électrométrie (mesure fine de différences de potentiel électrostatique) à l'aide d'un pH-mètre.
- L'échelle des pH pour les solutions diluées, varie de 0 à 14. Le pH de neutralité étant 7.
- Pour rendre une solution proche de la neutralité, il suffit d'ajouter une base si celle-ci est acide, ou d'ajouter un acide si elle est basique.
- Les eaux en sortie de station d'épuration doivent avoir un pH aux alentours de 7,5.



**Figure III.12 :** pH mètre et Type (HANAA, PH211).

**a- Mesure du pH :**

Les solutions sont préparées à partir des sels vendus spécifiquement pour emploi, soit seuls, soit en combinaison, comme étalons de pH.

L'étalonnage étant réalisé, et l'appareil ayant acquis son régime de marche, pour les eaux suffisamment tamponnées le pH peut être mesuré au contact de l'air.

Il est nécessaire d'effectuer un nombre de mesure suffisant pour être assuré de la constante de la valeur obtenue.

Lorsque les résultats sont obtenus et quand les électrodes de verre ne sont pas en service, elles doivent être conservées dans l'eau distillée où elles ont séjournées au moins vingt-quatre heures avant leur emploi.



### **III.7.2. La conductivité :**

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de  $1\text{cm}^2$  de surface et séparées l'une de l'autre de 1cm. Elle est l'inverse de la résistivité électrique, l'unité de la conductivité est le Siemens par mètre (S/m).

La conductivité électrique d'une eau s'exprime généralement en microsimens par cm. La relation entre la conductivité et la résistivité est donnée par la relation suivante:

$$\text{Résistivité } (\Omega.\text{cm}^{-1}) = \frac{1000000}{\text{conductivité } (\mu\text{S}/\text{cm})}$$

La conductivité électrique d'une eau augmente avec la température

La mesure de la conductivité donne une indication rapide, moyennant une mesure de résistance simple et faible, de la présence en quantités faibles ou élevées des minéraux dissous, sans pour autant permettre d'identifier les différents ions présents.

La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre.

#### **a- Principe de fonctionnement d'un conductimètre :**

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif on cherche à mesurer la résistance de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S, distances d'une longueur L. Les deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine.



**Figure III.13 :** conductimètre de type HANNA – EC215.

**b- Mesure de la conductivité :**

On utilise un conductimètre de type HANNA – EC215. Avant d'effectuer la mesure de la conductivité, rincer plusieurs fois la cellule à conductivité avec de l'eau distillée puis le plongée dans un récipient contenant de l'eau à analyser, introduire en même temps le thermomètre aussi près que possible de la cellule pour la mesure de la température qui joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout gaz, et dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique.

**III.7.3. Détermination de la salinité :**

On appelle salinité totale cationique, la somme des cations exprimée en milliéquivalents par litre ou en degrés Français.

On appelle salinité totale anionique, la somme des anions exprimée en milliéquivalents par litre ou en degrés Français.

**a- Mesure de la salinité :**

L'appareil utilisé pour la mesure est un salinomètre (un conductimètre à indication à compensation thermique).

**b- Etalonnage :**

Il est effectué à partir d'eau que l'on introduit après l'avoir amenée à la température dans la cellule de mesure, le salinomètre est réglé pour donner la conductivité caloricité de l'eau, la correspondance conductivité caloricité est donnée par les tables.

**c- Mode opératoire :**

Amener les échantillons inconnus à température ambiante et effectuer les mesures dans la cellule.

*Chapitre IV :*  
*Résultats et discussion*

**Objectifs :**

Notre travail vise à utiliser les matériaux locaux pour préparer des membranes de microfiltration, Ajouter des agents porogène en vue de modifier la porosité des membranes préparées et en fin, utiliser ces membranes pour la filtration de l'eau usée.

**IV-1- Préparation de la pâte :**

**1. Dosages des matières premières :**

L'élaboration de la pâte de céramique se fait à partir des matières premières suivantes :

- Argile Tamazert (AT),
- Feldspath (FAB),
- Kaolin (KBB),
- Zircon( $ZrSiO_4$ ),

Dans le tableau ci-dessus, nous présentons le pourcentage massique de chaque matière première entrant dont la constitution de la pâte.

**Tableau IV- 1:** pourcentage massique des matières premières de la pâte blanche.

<b>Matières premières</b>	<b>Pourcentages des matières premières</b>	<b>Temps de broyage</b>
• Argile Tamazert (AT)≡ (KT <sub>1</sub> )	23%	40-36 heures
• Feldspath Ain Barbar (FAB)	26%	
• Kaolin (KBB)	48%	
• $ZrSiO_4$	03%	

**IV-2 Calcul de l'apport en éléments chimiques des matières premières pour la pâte :**

Pour on peut calculer le pourcentage de chaque oxyde dans la composition de la pâte à élaborer, à partir du dosage en matières premières et de leurs compositions chimiques. Donc la teneur totale de chaque oxyde la somme des teneurs dans chaque matière:

**Tableau IV.2 :** Calcul de l'apport en élément chimique des matières premières de la pâte

Matières premières	Pourcentages des matières premières	$x_{PF}\%$	$x_{SiO_2}\%$	$x_{Al_2O_3}\%$
• Argile Tamazert (AT)	23%	1.12	16.353	4.278
• Feldspath (FAB)	26%	0.291	18.915	3.281
• Kaolin (KBB)	48%	4.87	27.36	13.92
• $ZrSiO_4$	03%	-	1.053	0.015
Teneur total en%	100	5.25	68.48	18.373

$$T_{PF} = \sum x_{PF} = \sum \frac{\%(PF)}{100} \times \frac{\%(matière\ première)}{100}$$

$$T_{SiO_2} = \sum x_{SiO_2} = \sum \frac{\%(SiO_2)}{100} \times \frac{\%(matière\ première)}{100}$$

$$T_{Al_2O_3} = \sum x_{Al_2O_3} = \sum \frac{\%(Al_2O_3)}{100} \times \frac{\%(matière\ première)}{100}$$

De la même manière, on calcul les teneurs suivantes en oxydes pour le dosage de la pâte, les résultats sont illustrés dans le tableau (IV.3).

**Tableau IV.3 : Teneur en oxyde du dosage**

M.P	Argile Tamazert (KT1≡AT) 23%	Feldspath (FAB) 26%	Kaolin (KBB) 48%	ZrSiO <sub>4</sub> 03%	Total 100%
SiO <sub>2</sub>	16,353	18,915	27,36	1,053	68,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,278	3,281	13,92	13,92	18,373
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,138	0,236	0,528	0,003	0,905
CaO	0,004	0,026	0,288	0,0018	0,319
MgO	0,089	0,304	0,384	-	0,777
K <sub>2</sub> O	0,188	2,444	0,384	-	3,016
Na <sub>2</sub> O	0,050	0,080	0,096	-	0,226
MnO	-	-	-	-	-
Ti <sub>2</sub> O	-	-	0,288	0,006	0,294
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,018	-	-	-	0,018
NO <sub>2</sub>	0,085	-	-	-	0,085
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	1,914	1,914
PF	1,120	0,291	4,8	-	5,25

$$\Sigma = 99.65\%$$

Les calculs faits précédemment sur l'hypothèse que les matières premières sont totalement sèches, mais en réalité l'humidité ne peut être négligée.

Afin de pouvoir calculer la quantité des matières premières des mélange pour chaque composition il faut déterminer leur humidité :

**Tableau IV.4** : le pourcentage des matières premières et le % massique des oxydes

Types de pâte	Les matières premières	Les pourcentages (%) massiques	Les oxydés	Les pourcentages (%) massiques
<b>Pâte</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Argile Tamazert (AT)</li> <li>• Feldspath (FAB)</li> <li>• Kaolin (KBB)</li> <li>• <math>ZrSiO_4</math></li> </ul>	23%	-SiO <sub>2</sub>	68.48
		26%	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.373
		48%	-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.905
		03%	-CaO	0.319
			-MgO	0.777
			-Na <sub>2</sub> O	0.226
			-K <sub>2</sub> O	3.016
			-TiO <sub>2</sub>	0.294
		-PF	5.25	

❖ **Interprétation :**

Les normes exigées pour la teneur des principaux oxydes théoriques sont les suivants :

**Tableau IV.5** : Les normes des teneurs des oxydes

Oxyde	P.F	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O
Norme	4,87-5,25%	68.48-71,10%	18.37-18,6%	2,82-3,24%

On constate que les teneurs des principaux oxydes calculés (Tableau IV.3) de pâte à élaborer sont conformes aux normes utilisées pour la préparation de la pate à l'ETER- Guelma, donc on peut utiliser ce dosage pour préparer nos membranes.

IV.2.1. Détermination de l'humidité des matières premières :

Tableau IV.6 : Taux d'humidité des matières premières

Dosage	P <sub>1</sub> (g)	P <sub>2</sub> (g)	H% de la pâte
Argile Tamazert(AT)	36,72	35,98	7,4%
Kaolin (KBB)	33,86	33,26	6%
Feldspath (FAB)	0	0	0
ZrSiO <sub>4</sub>	0	0	0

D'après ce tableau on voit que le feldspath, les argiles sont des matières sèches d'humidités nulle alors que l'argile Tamazert est humide et le kaolin est plus humide.

IV.2.2. Détermination des quantités des matières premières :

La quantité de chaque matière première en (Kg) est donnée par la relation suivante :

$$Q(x) = \frac{X\% \times \text{cap}}{100 - H\%} \dots (6)$$

- Q : Quantité (masse) des matières premières à mélange,
- X (%) : Le pourcentage de la matière première dans la composition.
- H(%) : L'humidité des matières premières.
- Cap : La capacité du broyeur (ou la masse qu'on veut préparer).

Le calcul pour chaque matière première de la position se fait comme suit :

$$\bullet Q_{AT} = \frac{0,23x \text{ Cap}}{(100 - 7,4)\%} = 0,248 \times \text{Cap}$$

$$\bullet Q_{FAB} = \frac{0,26 x \text{ Cap}}{(100-0)\%} = 0,26 \times \text{Cap}$$

$$\bullet Q_{KBB} = \frac{0,48x \text{ Cap}}{(100-6)\%} = 0,510 \times \text{Cap}$$

$$\bullet Q_{ZrSiO_4} = \frac{0,03 x \text{ Cap}}{(100-0)\%} = 0,03 \times \text{Cap}$$



- la quantité d'eau =  $R \times Cap$
- $R$  : coefficient de la barbotine =  $0,28 \times 2500 = 700$  litre
- $Q_{eau} = R \times C = 0,28 \times Cap$

Tableau IV.7 : Les matières premières en (cap)

Composition M.P en (cap)	01
• Argile Tamazert (AT)	0,248
• Feldspath	0,26
• Kaolin (KBB)	0,510
• $ZrSiO_4$	0,03

### IV.3. Préparation de la barbotine :

L'élaboration de barbotine de céramique se fait à partir des matières premières suivantes :

- Argile Tamazert(AT),
- Feldspath(FAB),
- Kaolin (KBB),
- Zircone( $ZrSiO_4$ ),
- Flocculant.

#### IV.3.1. Dosages des matières premières :

Dans ce travail, on utilise la barbotine pour préparer des supports céramiques sous forme tubulaire et sous forme plane. La barbotine est préparée à partir d'argile Tamazert, Kaolin (DD3), feldspath et quartz. Pour éviter la formation des floccules, la liquéfaction de la barbotine avec très peu d'eau s'obtient en utilisant des défloculants : le carbonate de sodium et le silicate de sodium qui doivent être utilisés en très petite quantité car ils contribuent à dégrader le plâtre des moules (< 0,01% massique). L'humidité finale de la barbotine doit être dans l'intervalle 36-38%, la densité de 1,65-1,70 et la viscosité - caractéristique de l'écoulement de la barbotine- doit être entre 50 et 60sec.

Tableau IV.8 : Les pourcentages des matières premières

Matières premières	Pourcentages des matières premières
• Pâte	99,5 %
• Silicates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )	0,4 %
• Carbonate de sodium( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	0,1 %

#### IV.3.2. Détermination de la quantité des défloculations:

En fonction de la capacité de broyeur il faut donc introduire dans la composition de la pâte :

➤ La quantité de silicates : 
$$Q_{\text{silicates}} = \frac{0,4 \times Cap}{100}$$

➤ La quantité de carbonates de sodium : 
$$Q_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{0,1 \times Cap}{100}$$

**IV.3.3. Calcul de l'apport en éléments chimiques des matières premières dans la barbotine :**

**Tableau IV.9 :** Teneur en oxyde de la barbotine

MP	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ti <sub>2</sub> O
Pate blanche	5,25	68,48	18,373	0,905	0,319	0,777	3,016	0,226	0,294
Silicate 0.4%	/	0,4	/	/	/	/	/	0,4	/
Carbonate 0.1%	/	/	/	/	/	/	/	0,1	/
Total %	5,01	65,72	17,54	0,86	0,30	0,74	2,88	0,228	0,28

$$\sum = 93,55\%$$

❖ **La comparaison et discussion :**

On constate que les teneurs des principaux oxydes calculés à partir des matières premières de base se trouvent dans les normes nécessaires à la préparation d'une pâte céramique et barbotine ce qui nous permet d'utiliser ces concentrations pour l'élaboration de notre pate et de faire les différentes analyses.

**IV.4. Les propriétés physiques de la pate et barbotine :**

La détermination des propriétés physique consiste en la détermination de l'humidité, la densité, la porosité, le retrait au séchage a la cuisson, la porosité de la pate préparée.

**IV.4.1. Contrôle de l'humidité:**

Les résultats de l'humidité de la pâte et barbotine sont récapitulés dans le tableau IV.7 :

**Tableau IV.10 :** Résultats d'humidité

Composition	01	Norme
H% de pâte	24,28-25,04%	25-23%
H% de barbotine	36 -38%	40-37%

Les résultats de l'humidité de la pâte et barbotine des 2 dosages sont dans les normes.

#### **IV.4.2. Contrôle de finesse :**

Les résultats de finesse de pâte et barbotine sont donnés dans le tableau suivant(IV.11) :

**Tableau IV.11 : Résultats de finesse**

Dosage(01)	Finesse (%)	Norme
F% de barbotine	0,79	1,3-2,7

D'après les résultats obtenus, on peut dire que, la finesse (0,79) est meilleure tout en respectant les normes exigée (1,3-2,7).ce résultats est du à un broyage humide convenable des matières premières et grâce au temps et à la vitesse adéquats des broyeurs.

#### **IV.5. Caractérisation des membranes élaborées :**

##### **IV.5.1. Détermination du retrait :**

Les résultats du retrait des différents dosages sont représentés dans le tableau (IV.9) :

**Tableau IV.12 : les résultats des retraits**

N°	0%	2.5%	5%	7.5%	10%	Norme
<b>Rs%</b>	1.46	2.44	1.73	0.87	0.88	0,87%- 2,5%
<b>Rc%</b>	12,59	7,92	10,18	9,54	12,08	7,92%- 12,5%
<b>RT%</b>	14,05	10,36	11,91	10,41	12,96	10,5%- 14%

- On remarque que pour les valeurs des différents types des retraits de séchage, de cuisson et total sont dans les normes.
- Le retrait de séchage, de cuisson pour les membranes (0%) est un peu grand comparativement avec les différents de la concentration de l'agent porogène.

**IV.5.2. Mesure de la densité:**

Les valeurs calculées de la densité des membranes sont données dans le tableau (IV.13) :

**Tableau IV.13:** les résultats de la densité

Echantillon	0%	2.5%	5%	7.5%	10%	Norme
La densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.66	1.55	1.43	1.37	1.21	1,2-1,6

- On remarque d'après les résultats des densités, que la densité des membranes (0%) est la même par rapport à la densité de la céramique préparée dans l'usine (1,6-1,7g/cm<sup>3</sup>). La densité des autres membranes diminue avec l'augmentation la concentration de l'agent porogène.

**IV.5.3. Les résultats de la porosité:**

Les résultats calculés de la porosité des différentes (%) de la barbotine sont données dans le tableau (IV.14) :

**Tableau IV.14:** les résultats de la porosité

N°	0%	2.5%	5%	7.5%	10%	Norme
B(%)	19,23	20,75	21,55	22,42	23,57	19,5%-24%

- Les résultats de la porosité pour la membrane tubulaire montrent une augmentation progressive de la porosité avec l'augmentation de la concentration de l'agent porogène.

IV.5.4. Les résultats de la porosimétrie à mercure :

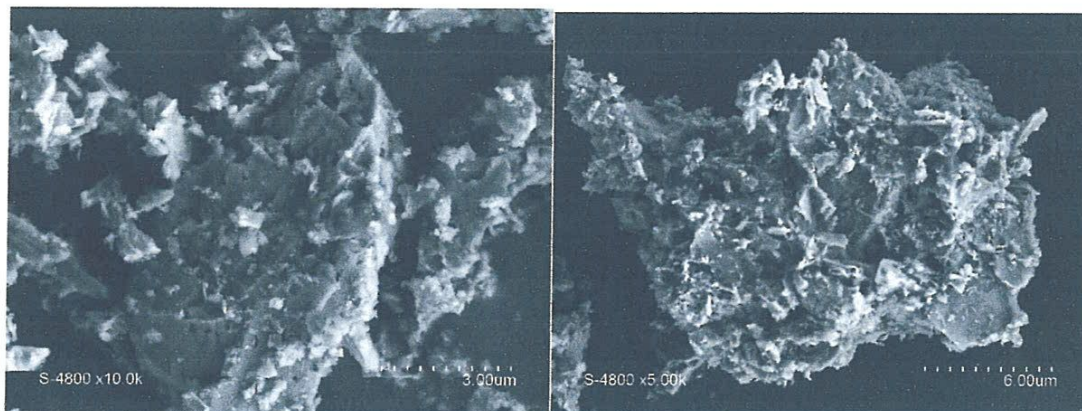


Figure IV.1 : Les photos MEB de la poudre de la céramique sans agent porogène.

Les analyses par microscopie électronique et porosimétrie à mercure ont été effectués sur la poudre des membranes % agent porogène, traitées thermiquement à 1000°C. Les photos MEB montre une structure avec une porosité bien claire, les résultats obtenus par porosimétrie à mercure (la densité apparente, la porosité totale et le diamètre moyen des pores) sont représentés dans le tableau (IV.15)

Tableau IV.15 : résultats de la Porosimétrie à mercure

N° Echantillon	densité (0,52 psia)	densité apparente squelette	Porosité (%)	diametre moyen des pores
1	1,4535	2,6187	44,497	0,5067 $\mu\text{m}$

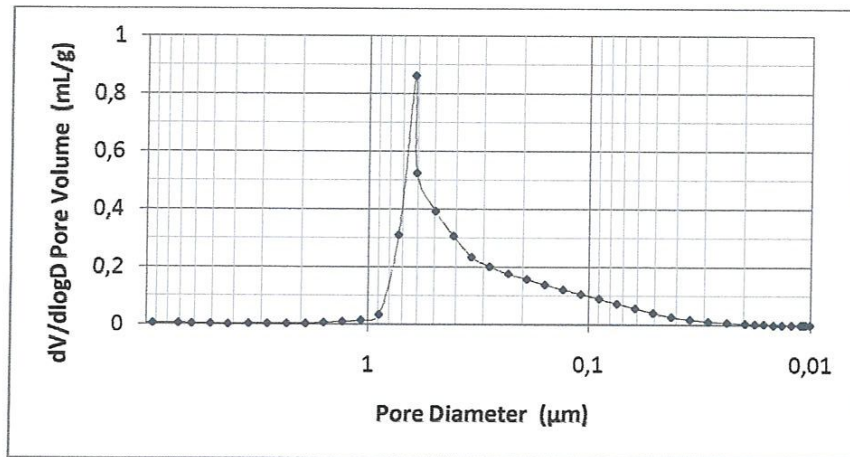


Figure IV.2 : La variation de volume pore en fonction du pore diamètre

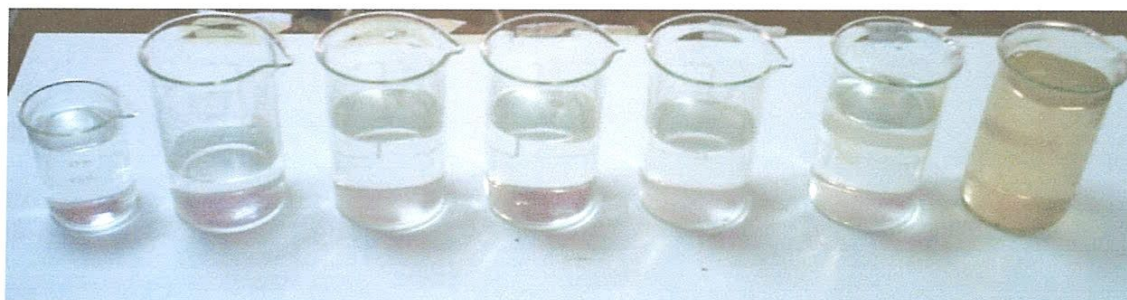
La figure (IV.2) montre un seul pic qui représente un diamètre moyen en taille des pores de 0,5067  $\mu\text{m}$  avec une porosité totale de (44,5%).

#### IV.6. Essais de filtration de l'eau usée :

On a utilisé les différentes membranes tubulaires préparées précédemment – avec différentes concentrations en agent porogène - (Tableau VI.16) pour filtrer l'eau usée, en utilisant le montage (figure VI.3) les résultats obtenus sont rapporté à l'eau de robinet du laboratoire.

##### IV.6.1. Aspect de l'eau après filtration

L'aspect de l'eau obtenu après filtration avec la membrane 0% est très claire (il n'y pas de différence avec l'eau de robinet) avec l'augmentation de la concentration de l'agent porogène l'eau perd un peut de sa transparence mais reste toujours plus claire que l'eau non traitée.



**Figure IV.3 :** Aspect de l'eau obtenue par filtration avec les membranes 0% (2), 2,5% (3), 5% (4), 7,5%(5), 10%(6) par rapport à l'eau usée (7) et l'eau de robinet (1).

#### IV.6.2. Résultats de perméation obtenus pour l'échantillon 0% agent porogène :

**Tableau IV.16 :** Les résultats du perméat

Température (°C)	24°C			
$\Delta$ Pression (bar)	0,5	1	1,5	1,8
Temps (h)	0,033	0,033	0,033	0,033
Volume (L)	0,00215	0,00375	0,00535	0,00615
Diamètre tube (m)	7,30E-03	7,30E-03	7,30E-03	7,30E-03
Surface (m <sup>2</sup> )	2,06E-03	2,06E-03	2,06E-03	2,06E-03
Flux L/h.m <sup>2</sup>	31,27	54,53	77,80	89,43



IV.6.3. Influence de la concentration de l'agent porogène sur la densité, la porosité et le flux de perméation :

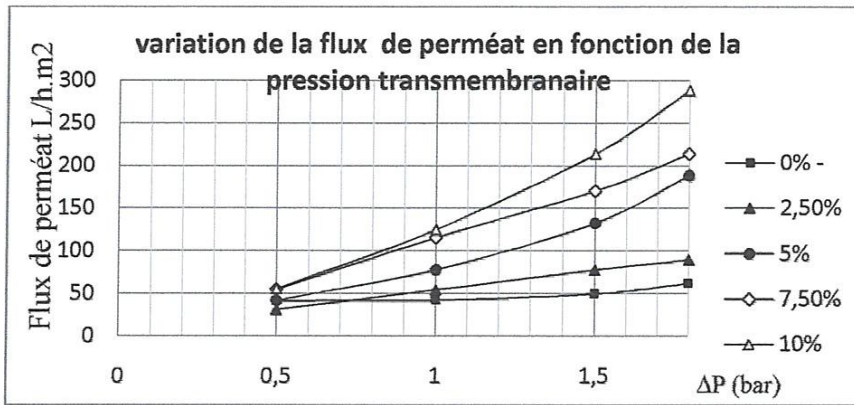


Figure IV.4 : La variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire

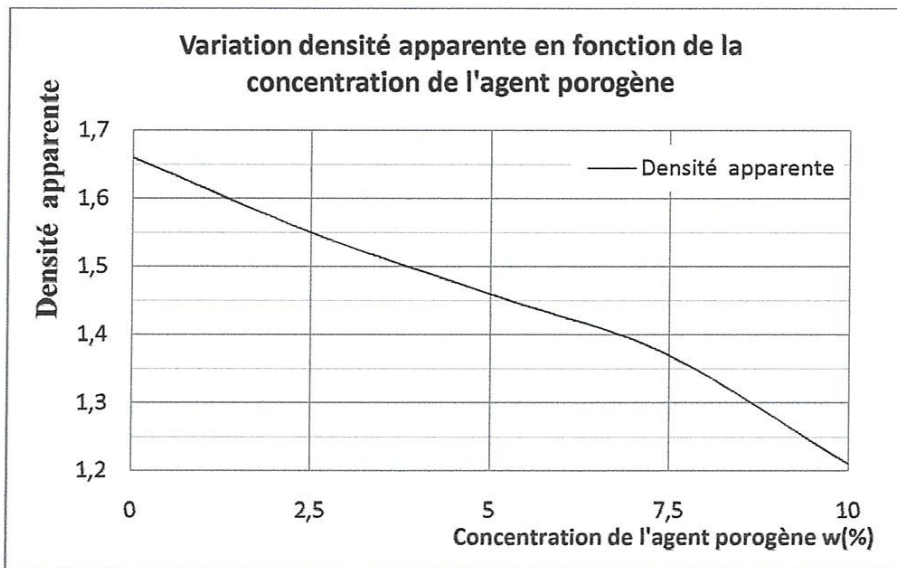


Figure IV. 5 : variation de densité apparente en fonction de la concentration de l'agent porogène

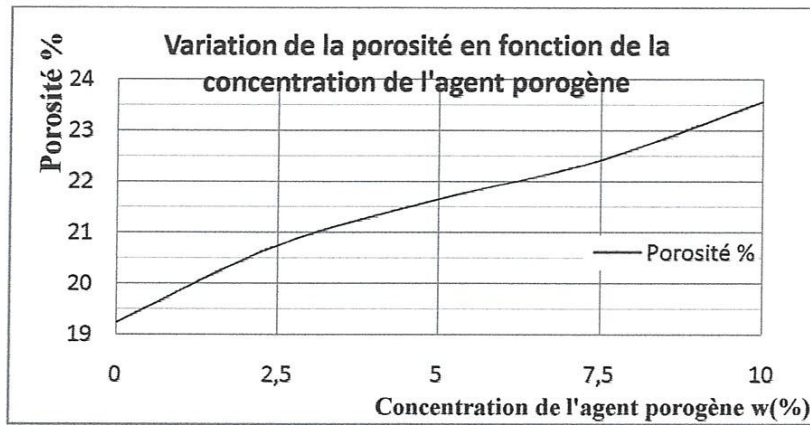


Figure IV. 6 : La variation de la porosité en fonction de la concentration de l'agent porogène

- L'augmentation de la concentration de l'agent porogène conduit à une augmentation de la porosité apparente et à une diminution de la densité, ce qui se traduit par une augmentation du flux du perméat.
- L'augmentation de la pression conduit aussi à une augmentation du flux du perméat.

#### IV.6.4. Influence de la concentration de l'agent porogène sur le pH, la conductivité et la salinité :

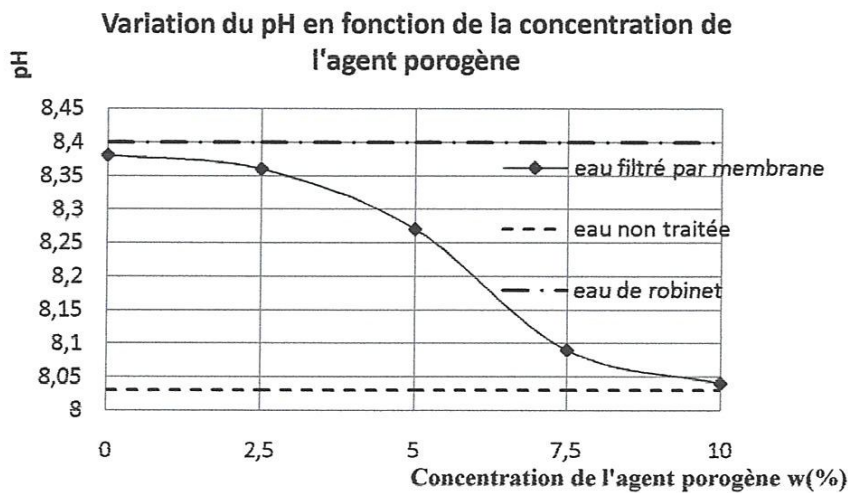


Figure IV.7 : La variation du pH en fonction de la concentration de l'agent porogène

- On remarque que le pH de l'eau obtenue par filtration avec la membrane 0% donne une valeur de pH qui est très proche de celui de l'eau de robinet, par contre l'augmentation de la concentration de l'agent porogène donne des valeurs en pH qui ce rapproche de celui de l'eau non traitée.

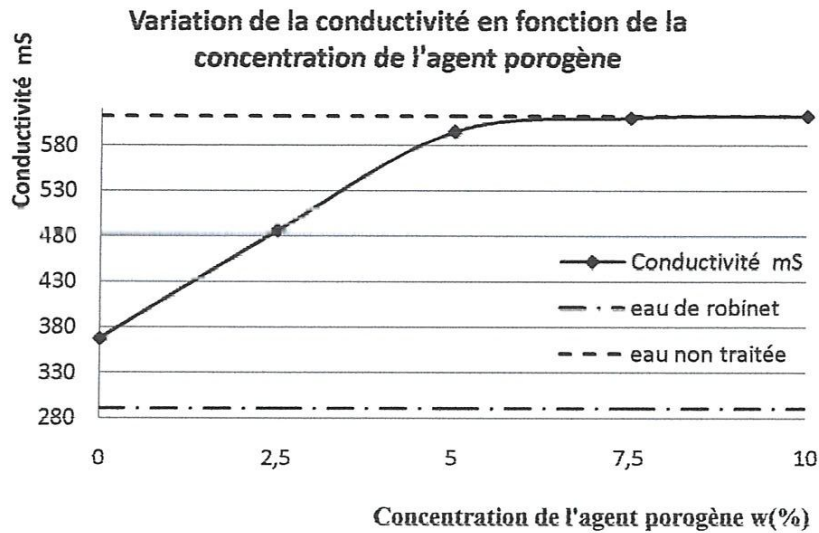


Figure IV.8 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration de l'agent porogène

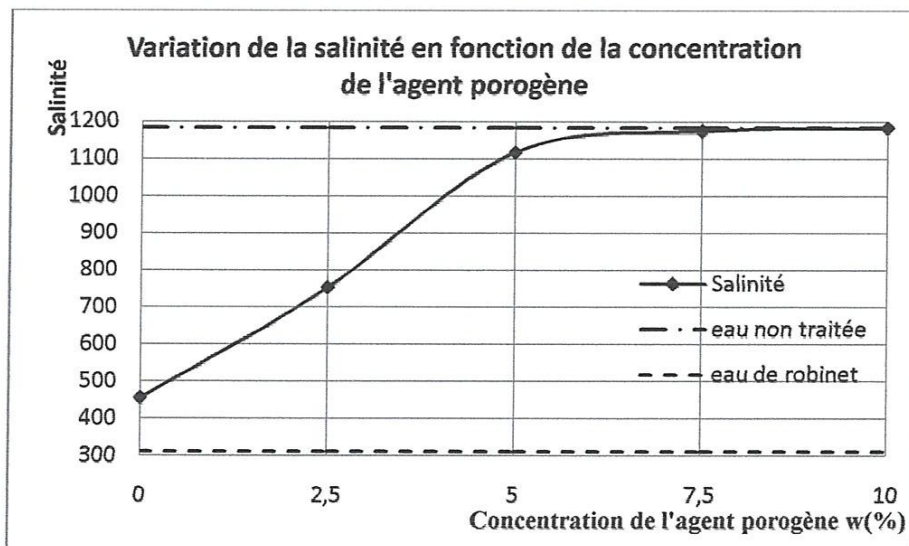


Figure I V.9 : La variation de la salinité en fonction de la concentration de l'agent porogène.

**IV.7. Résultats et discussions :**

**IV.7.1. les Résultats :**

Les résultats des essais de dosage se trouvent dans le tableau global qui contient

**Tableau IV.17 : Les résultats globaux**

ΔPression (bar)	Eau potable	Flux de perméat L/h.m <sup>2</sup> / concentration de l'agent porogène					Eau brut
		0%	2,30%	3%	7,30%	10%	
0	/	-	-	-	-	-	/
0,5	/	41,28	31,27	41,70	54,79	55,73	/
1	/	42,46	54,53	78,10	115,57	124,73	/
1,5	/	49,54	77,80	132,7	170,37	214,08	/
1,8	/	61,92	89,43	188,8	214,03	288,39	/
Densité apparente	/	1,66	1,55	1,43	1,37	1,21	/
Porosité %	/	19,23	20,75	21,58	22,42	23,57	/
pH	7,83	8,38	8,36	8,27	7,90	8,04	8,03
Conductivité mS	290	367	486	595	610	612	611
Salinité	309,93	454,93	752,66	1117,04	1174,78	1182,63	1182,63

**IV.7.2. Discussions :**

- La porosité totale des échantillons présente une augmentation de 19,23 à 23,57% avec l'augmentation de la concentration de l'agent porogène. Cette augmentation est confirmée par la diminution de la densité apparente de 1,66 à 1,21. Le pH de toutes les eaux est faiblement alcalin entre (7,3 – 8,4).
- La taille moyenne des pores de l'échantillon 0% agent porogène est 0,5067  $\mu\text{m}$ , ce qui convenable pour l'utilisation pour la microfiltration (0,1-10 $\mu\text{m}$ ), pour séparer les grosses molécules avec des masses moléculaires ( $10^5$ - $5 \cdot 10^6$  g/mol), les particules, les bactéries, les pigments, les émulsions d'huiles... etc.

Ceci est confirmé par la mesure de la conductivité et la salinité de l'eau obtenue après filtration par l'échantillon 0% agent porogène qui est très proche de l'eau de robinet ; par contre, on remarque que l'augmentation de la concentration de l'agent porogène conduit à une augmentation progressive de la conductivité et de la salinité des eaux obtenues jusqu'à ce qu'elle devienne semblable à l'eau non traité (initiale).

On peut on déduire qu'on a une augmentation dans la taille moyenne des pores (ce qu'il faut confirmer par porosimétrie à mercure) en plus de l'augmentation de la porosité apparente, ce qui à permis le passage des solutés à travers nos membranes et l'augmentation du flux.

## *Conclusion Générales*

### Conclusions générales

Dans ce travail on a préparé des membranes de microfiltration, à partir des matériaux céramiques locaux, l'addition d'un agent porogène modifie la porosité et la densité des membranes préparées.

- Les différents paramètres physiques tels que : la densité, la porosité, le retrait, le taux d'humidité, la finesse des grains, ont été déterminés pour les différentes étapes de fabrication des membranes.
- L'ajout de l'agent porogène conduit à une diminution de la densité et une augmentation de la porosité des membranes préparées avec l'augmentation de la concentration l'agent porogène.
- Les analyses par microscopie électronique et porosimétrie à mercure ont été effectués sur la poudre des membranes % agent porogène, traitées thermiquement à 1000°C. montrent une porosité totale de 45% et un diamètre moyen en taille des pores, ce qui convenable pour l'utilisation pour la microfiltration (0,1-10µm), pour séparer les grosses molécules avec des masses moléculaires ( $10^5$ - $5.10^6$  g/mol), les particules, les bactéries, les pigments, les émulsions d'huiles...etc
- La porosité totale des échantillons présente une augmentation de 19,23 à 23,57% avec l'augmentation de la concentration de l'agent porogène. Cette augmentation est confirmée par la diminution de la densité apparente de 1,66 à 1,21.
- Un montage de microfiltration à été mis en place pour tester les membranes préparées.
- Les résultats de la microfiltration de l'eau usée montrent :
  - ✓ L'aspect de l'eau obtenu après filtration avec la membrane 0% est très claire (il n'y pas de différence avec l'eau de robinet) avec l'augmentation de la concentration de l'agent porogène l'eau perd un peut de sa transparence mais reste toujours plus claire que l'eau non traitée.
  - ✓ L'augmentation de la concentration de l'agent porogène conduit à une augmentation des la porosité apparente et à une diminution de la densité, ce qui ce traduit par une augmentation du flux du perméat.
  - ✓ L'augmentation de la pression conduit aussi à une augmentation du flux du perméat.

- ✓ On remarque que le pH de l'eau obtenue par filtration avec la membrane 0% donne une valeur de pH qui est très proche de celui de l'eau de robinet, par contre l'augmentation de la concentration de l'agent porogène donne des valeurs en pH qui se rapproche de celui de l'eau non traitée.
- ✓ Le pH de toutes les eaux obtenues est faiblement alcalin entre (7,3 – 8,4).
- ✓ Le pouvoir de filtration des membranes est confirmé par la mesure de la conductivité et la salinité de l'eau obtenue après filtration par l'échantillon 0% agent porogène qui est très proche de l'eau de robinet ; par contre, on remarque que l'augmentation de la concentration de l'agent porogène conduit à une augmentation progressive de la conductivité et de la salinité des eaux obtenues jusqu'à ce qu'elle devienne semblable à l'eau non traitée (initiale).
- ✓ On peut en déduire qu'on a une augmentation dans la taille moyenne des pores (ce qu'il faut confirmer par porosimétrie à mercure) en plus de l'augmentation de la porosité apparente, ce qui a permis le passage des solutés à travers nos membranes et l'augmentation du flux

### **Perspectives :**

- ✚ La DCO doit nous permettre de déterminer le passage des molécules organiques et des bactéries, d'autre part l'étude bactériologique nous indiquera la présence des bactéries pathogène dans les eaux traitées et celle avant traitement, à condition que ces analyses doivent se faire le plus rapidement possible ou au moins il faut que les eaux doivent être conservées dans un réfrigérateur dans des récipients fermés hermétiquement pour éviter leurs contamination.
- ✚ En fin on peut dire que ce travail ce n'est qu'un début, ces membranes qu'on a préparées peuvent être utiliser pour la microfiltration (échantillon 0%) , pour les autres échantillons, on suppose qu'un traitement à plus haute température conduire à la diminution de la taille des pores et de la porosité ce qui pourra être favorable à l'utilisation en microfiltration, ou comme support d'autres membranes (ultra et microfiltration)
- ✚ Un travail considérable reste à faire pour l'étude de l'influence des différents facteurs lors de la préparation des membranes ou de leurs utilisations.



## *Références Bibliographiques*

## *Références Bibliographiques*

- [1] M. Mohamedatni " Etude de caractéristiques physiques et chimiques, mécaniques de La porcelaine ", mémoire d'université (1995-1996).
- [2] Y. Boulmokh. "Contribution a la amélioration des propriétés principales de la Porcelaine de L'E.C.V.E de Guelma ", mémoire de Magister Université (2002).
- [3] K. Devineau " Déstabilisation haute température de poudres granitiques ", Thèse de docteur de l'I.N.P.L. France, 67 (2002).
- [4] ~~A. Soumia~~ "Elaboration et caractérisation de pâtes porcelaines", mémoire de DEUA université (2007).
- [5] F. Bouzerara, « Préparation et caractérisation des supports en céramique macroporeuse pour membranes » Physics Procedia 2 (2009) 1449–1453.
- [6] H. ~~Wahid~~ "Recherche d'une nouvelle formulation d'email transparent pour Application industrielle ETER Guelma", mémoire de Master II université (2011).
- [7] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Membrane>.
- [8] G.Daouf et P.Aimar, Technique de l'ingénieur F3250
- [9] A.J Burggraaf,; L.Cot, Eds.; Fundamentals of Inorganic Membrane Sciences and Technology; Elsevier, (1996).
- [10] <http://www.eco-beton.be/index.php?id=265&lang=fr>
- [11] <http://www.cadarache cea.fr/fr/activites/fission/dtn/Plateformes/Decontamination/>
- [12] <http://www.vignevin-sudouest.com/publications/fiches-pratiques/filtration-tangentielle->

[13] C.Klein Lisa, Sol-gel Technology for thin films, fibers, preforms, electronics and Specialty shapes, Noyes Publications, (1987).

[14] <http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/undefined/32265>.

[15] <http://www.cfm-membrane.com/>.

[16] J.C. Remigy, S. Desclaux, ; Technique de l'ingénieur J2791

[17] R.Audinos, Technique de l'ingénieur K360

[20] J.Rouquerol, D.Avnir, C. W.Fairbridge, D. H.Everett, J. H.Haynes, N.Pernicone, J.D.F.Ramsay, K. S. W.Sing, and K. K Unger., Pure Appl. Chem., 1994, 66, p.1739.

[21] K. S. W.Sing, D. H.Eveett, R. A. W.Haul, L.Moscou, R. A.Pierotti, J.Rouquerol and T.Siemieniewska, Pure Appl. Chem., 1985, 57, p.603.

[23] N.Aklouche "Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite ", Thèse de Docteur d'université mentouri Constantine (2009).

# *Annexe*

**FICHE TECHNIQUE DES ANALYSES CHIMIQUES DES MATIERES PREMIERES (+ PRIX ACHAT)**

Désignation	PF	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	K2O	Na2O	TiO2	P2O5	NO2	ZrO2	PRIX ACHAT (T)	PRIX REVIENT(T)
KT1(A.TAMAZERT)	4.87	71.10	18.6	058-1.2	0.02	0.39	0.82-2.6	0.22	-	0.08	0.37	-	3000.00	4110.00
KT2	10.5	49.3	33.5	1.59	0.08	0.4	2.75	0.09	0.24	-	-	-	9500.00	10 000.00
KT3	10.8	48.5	33.9	1.59	0.06	0.39	2.7	0.08	0.21	-	-	-	/	/
KT3B	10.8	48.5	33.9	0.9	0.06	0.8	2.7	0.08	0.21	-	-	-	/	/
ARGILE CAPBC	12.0	48.5	35.5	0.6	0.2	0.2	1.8	0.02	0.7	-	-	-	27 375.33	32 168.56
KBB BALL CLAYS	10.0	47.0	29.0	1.1	0.6	0.8	0.8	0.2	0.6	-	-	-	/	/
ARGILE REFRACT7001	13-14	53.66	36.38	3.75	2.98	0.73	0.63	0.75	-	-	-	-	26 072.73	32 277.62
ARGILE RR40	13.2	55.7	39.0	2.1	0.65	0.3	0.1	0.05	2.1	-	-	-	29 233.81	34 302.32
ARGILE KAOINIQUEGK40SP	12	48.8	35.0	1.00	-	-	-	-	2.0	-	-	-	25 390.74	30 468.89
DD1	16.13	44.43	37.00	0.50	0.13	0.77	0.11	0.13	0.04	0.03	-	S03 0.53	/	/
DD1 cal	-	52.10	45.64	0.65	0.71	0.3	-	-	-	-	-	-	/	/
DD2	14.36	46.27	35.21	0.32	1.26	1.00	-	-	-	-	-	-	/	/
DD2 cal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	/	/
DD3	16.80	41.97	38.00	0.12	0.2	0.07	-	-	-	-	-	MnO1.34	5 500.00	6 392.86
DD3 cal	10.23	44.98	39.48	0.39	0.53	0.82	0.21	0.35	0.04	0.07	-	-	1 000.00	3 200.00
Q.BIR ELATER	0.07	94.77	2.28	1.15	0.8	0.84	-	-	-	-	-	-	/	/
Q.AOUANA	-	97.6	0.8	0.54	0.3	-	-	-	0.28	-	-	-	/	/
F.AB	1.12	72.75	12.62	0.91	0.1	1.17	9.4	0.31	-	-	-	-	1 600.00	2 568.47
F.TURC	-	68.35	17.6	0.08	0.5	0.2	9.75	3.25	-	-	-	-	/	/
F.AIT ZEROUK	1.95	67.19	16.12	2.75	0.35	0.42	6.07	3.93	-	-	-	-	/	/
F. TIZI OUZOU	1.0	73.65	16.8	0.34	0.27	0.14	4.42	3.06	0.24	0.02	-	-	/	/
F GRANICER BROYE	-	69.62	16.67	0.12	-	-	10.52	1.8	-	-	-	-	25 001.20	36 934.65
ESF 604 N°1	0.4	67.2	18.1	0.12	0.5	0.2	(10.5	-)	-	-	-	-	/	/
ESF 604 N°2	0.4	69.5	17.3	0.16	0.5	0.2	(9	-)	-	-	-	-	/	/
ALUMINE HYD	35.0	0.01	64.5	0.2	-	-	-	0.3	-	-	-	-	/	/
ALUMINE cal	-	-	85.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	76 415.31	89 405.80
ZIRCON	-	35.1	0.5	0.1	0.06	-	-	-	C.2	-	-	63.80	112 090.00	131 145.31
BAUXITE cal	0.15	6.0	87.0	3.0	-	0.2	-	-	4.0	-	-	-	/	/
MAGNESIE	3.5	1.3	0.04	0.28	1.88	93.0	-	-	-	-	-	-	/	/
CALCAIRE	43	0.04	0.03	0.02	56.03	0.17	0.02	0.05	0.009	0.008	-	-	550.00	7 567.54
DOLOMIE	45.09	0.34	0.19	-	32.37	22.66	-	-	-	-	-	-	7 000.00	7 000.00
TALC	6.1	58.7	2.1	0.7	0.4	31.2	0.02	0.05	-	-	-	-	38 904.35	45 518.05
TESSON	0.03	73.51	20.04	2.1	0.42	0.58	-	3.12	-	-	-	-	/	/
CHAMOTTE	0.35	5.7635.8	1.23	0.76	0.87	1.2	0.25	-	-	-	-	S03 0.51	18 786.32	21 980.00

# KBB Matrix

March / Mars 2011  
©Imerys 2011

Fifth / Cinquième Edition

This supersedes the document  
dated April 2009 /  
Cette version remplace le  
document daté avril 2009

## TYPICAL PROPERTIES / PROPRIÉTÉS TYPIQUES

### CHEMICAL ANALYSIS / ANALYSE CHIMIQUE (%)

SiO <sub>2</sub>	67.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20
TiO <sub>2</sub>	0.40
K <sub>2</sub> O	0.70
Na <sub>2</sub> O	0.10
CaO	0.20
MgO	0.10
L.O.I / Perte au feu	8.00

### PHYSICAL PROPERTIES / PROPRIÉTÉS PHYSIQUES (%)

Average Moisture / Humidité moyenne	16.00
-------------------------------------	-------

### PARTICLE SIZE ANALYSIS / ANALYSE GRANULOMÉTRIQUE - LASER

Crushed / Concassé	STD 1	57 % < 0.063 mm	99.5 % < 10 mm
Screened / Criblé	STD 10	57 % < 0.063 mm	99.5 % < 50 mm
Run of Mine / Tout venant	STD 50	57 % < 0.063 mm	99.5 % < 150 mm

### PACKAGING / CONDITIONNEMENT

Bulk / vrac (Big Bags - Special order)

Production Site / Site de Production  
Donbasskeramika  
Centaur Plaza  
Prospekt Mira, 15  
Office 72  
83015 Donetsk - Ukraine  
Tel: +380 62 343 4027  
Fax: +380 62 343 4047

eMail  
info@imerys-ceramics.com

The data quoted are determined by the use of Imerys Standard Test Methods, copies of which will be supplied on request. Every precaution is taken in production to ensure the products conform to our published data. Since the products are based on naturally occurring materials, we reserve the right to change these data should it become necessary. Sales are in accordance with our "Conditions of Sale", copies of which will be supplied on request.

Les renseignements techniques contenus dans cette fiche sont donnés en toute bonne foi et à titre indicatif; ils ne peuvent faire l'objet d'une garantie. Nous nous réservons le droit de modifier ces informations si nécessaire. Les caractéristiques, exprimées avec des tolérances, correspondent aux paramètres contrôlés, conformément aux cahiers des charges qualité internes. Les autres caractéristiques sont issues du traitement statistique moyen annuel. Les conditions de vente de nos produits sont disponibles auprès de notre réseau commercial.

[www.imerys-ceramics.com](http://www.imerys-ceramics.com)

 **IMERYS**  
Ceramics