

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Intitulé du mémoire

Membranes céramiques à base de bentonite, de coquilles d'œufs et de déchets du thé : élaboration et caractérisation.

Présenté par :
OUALAH Amina

Dirigé et Proposé par :

M.HECINI (Encadreur)

H. BOUTOUMI (Co-ecadreur)

Les jurys:

M. LAZHAR (Président)

Mme. BOURAYOU (Examinatrice)

Année universitaire 2023/2024

Je remercie Allah tout d'abord qui m'a guidé tout au long de mes études et m'a permis d'arrivé à ce niveau.

Je remercie infiniment mes chers parents de m'avoir offert tout ce dont j'ai besoin pour être toujours à la hauteur et réussir dans ma vie.

Je tiens à remercier vivement Mme HECINI Mouna pour sa disponibilité, son savoir-faire, ses conseils, son guidage, sa patience et sa tolérance, ainsi que sa gentillesse, qui m'ont permis de réaliser ce projet dans les meilleures conditions. Je remercie également toute l'équipe de recherche au CRTSE.

Mes chers professeurs de l'université Blida 1, O. Bouras, H. Boutoumi, A. Badis, A. Aouabed, H. Laribi. C'est grâce à vous que je suis là.

Je remercie aussi les membres du jury qui nous ont fait le grand honneur pour la lecture de ce modeste mémoire et aussi d'avoir accepté de juger notre travail.

Notre reconnaissance s'adresse à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont généreusement contribués à l'élaboration de ce mémoire.

A ma mère

A mon père

A ma sœur

A mes frères et

A tous ceux qui me sont chers.

المخلص

يهدف هذا العمل إلى تطوير ودراسة دعامات الأغشية السيراميكية المصنوعة من طين البنتونيت، باستخدام مخلفات الطعام (قشور البيض، مخلفات الشاي) كعوامل تشكيل المسام. أظهرت أفضل التركيبات، 10% شاي/90% بنتونيت و25% قشور بيض/75% بنتونيت، مسامية بنسبة 20.5% و22.75% على التوالي. تم توصيف الدعامات باستخدام طرق مثل المسامية والكثافة (طريقة أرخميدس)، الاستقرار الكيميائي، والتحليلات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، التحليل الطيفي لتشتت الطاقة (EDX)، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وتحليل الطاقة بالأشعة السينية (EPMA)، مما سمح بتحديد خصائصها وتأثير عوامل تشكيل المسام.

الكلمات الرئيسية: الغشاء الخزفي، دعامة الغشاء، البنتونيت، الاقتصاد الدائري، نفايات الشاي، قشر البيض.

Résumé

Ce travail vise à élaborer et caractériser des supports membranaires céramiques à base d'argile de bentonite, en utilisant des déchets alimentaires (coquilles d'œufs, déchets de thé) comme agents porogènes. Les meilleures compositions, 10 % de thé/90 % de bentonite et 25 % de coquilles d'œufs/75 % de bentonite, ont montré des porosités de 20,5 % et 22,75 % respectivement. Les supports ont été caractérisés par des méthodes telles que la porosité et densité (méthode d'Archimède), la stabilité chimique, et des analyses par MEB, EDX, FTIR et EPMA, permettant de déterminer leurs propriétés et l'impact des agents porogènes.

Mots clés : membrane céramique, support membranaire, bentonite, économie circulaire, déchets du thé, coquilles d'œufs.

Abstract

This work aims to develop and characterize ceramic membrane supports based on bentonite clay, using food waste (eggshells, tea waste) as pore-forming agents. The best compositions, 10% tea/ 90% bentonite and 25% eggshells /75% bentonite, showed porosities of 20.5% and 22.75% respectively. The supports were characterized by methods such as porosity and density (Archimedes method), chemical stability, and analyses by SEM, EDX, FTIR, and EPMA, allowing for the determination of their properties and the impact of pore-forming agents.

Keywords: ceramic membrane, membrane support, bentonite, circular economy, tea waste, eggshells.

Résumé	
Liste d'abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I.....	3
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I Introduction	4
I.1 Les membranes.....	4
I.1.1 Historique	4
I.1.2 Définition	4
I.1.3 Les différents procédés de filtration sur membranes.....	5
I.1.4 Types de membranes.....	6
I.1.5 Géométrie des membranes.....	9
I.2 Les membranes céramiques.....	13
I.2.1 Définition	13
I.2.2 Membranes céramiques à faible coût	14
I.2.3 Revue bibliographique	14
I.2.4 Technique d'élaboration des supports membranaires céramiques.....	16
I.3 L'économie circulaire	20
I.3.1 Définition	20
I.3.2 Les principaux principes de l'économie circulaire.....	20
I.3.3 Déchets de thé.....	21
I.3.4 Coquille d'œuf.....	22
CHAPITRE II.....	23
MATERIEL ET METHODES.....	23
II Introduction	24
II.1 Produits utilisés.....	24
II.1.1 Matière première.....	24
II.1.2 Les additifs de frittage.....	25
II.2 Élaboration des supports membranaires	26
II.2.1 Façonnage des supports membranaires	28

II.2.2	Séchage	29
II.2.3	Frittage	29
II.3	Méthodes de caractérisations des supports membranaires élaborées	31
II.3.1	La porosité	31
II.3.2	La densité	31
II.3.3	La stabilité chimique	32
II.3.4	L'analyse du MEB	32
II.3.5	L'analyse IRTF	32
II.3.6	L'analyse EPMA	33
CHAPITRE III	34
RESULTATS ET DISCUSSION	34
III	Introduction	35
III.1	Caractéristiques de la matière première	35
III.1.1	Spectre Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)	35
III.1.2	L'analyse thermique de la bentonite	36
III.2	Caractéristiques des agents porogènes	38
III.2.1	Coquilles d'œufs	38
III.2.2	Déchet de Thé	39
III.3	Caractéristiques des membranes céramiques élaborées	42
III.3.1	Caractérisation des supports d'essai	42
III.3.2	Caractérisation des supports membranaires	45
CONCLUSION	60
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		

Liste des abréviations

ATD : Analyse Thermodifférentielle.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

D : Densité.

DSC : Analyse Thermique Différentielle.

EDX : Spectroscopie par Dispersion d'Énergie de rayons X.

EPMA : Electron Probe Micro Analyses.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage.

MF : Microfiltration.

NF : Nanofiltration.

OI : Osmose inverse.

P : Porosité.

UF : Ultrafiltration.

Figure I.1 : Schéma d'une membrane sélective.	5
Figure I.2 : Représentation des différents types de membrane [4].	9
Figure I.3 : Schéma du module plan [4].	10
Figure I.4 : Schéma du module à membrane tubulaire [4].	11
Figure I.5 : Module à membrane spiralée [4].	12
Figure I.6 : Module à membrane à fibre creuse [4].....	13
Figure I.7 : Schéma d'une membrane asymétrique [5].....	13
Figure II.8 : Différentes granulométries de bentonite après tamisage.	24
Figure II.9 : Différentes granulométries de poudre des coquilles d'œufs après tamisage.	26
Figure II.10 : Différentes granulométries de poudre de déchets du thé après tamisage.	26
Figure II.11 : Etapes d'élaboration du support membranaire.	28
Figure II.12 : Programme de frittage des échantillons composés de bentonite et du thé.....	30
Figure II.13 : Programme de frittage des échantillons composés de bentonite et des coquilles d'œufs.	30
Figure III.14 : Spectre IRTF de la Bentonite.	36
Figure III.15 : Courbes ATD/ATG de la bentonite [1].....	37
Figure III.16 : Courbes ATG/DSC des coquilles d'œufs [7].	38
Figure III.17 : Spectre IRTF des coquilles d'œufs.	39
Figure III.18 : Courbes ATD/ATG des déchets du thé [2].	41
Figure III.19 : Spectre IRTF de déchets du thé.	42
Figure III.20 : Résultats d'analyse EDS des 5 supports membranaires.	50
Figure III.21 : Analyse EPMA de l'échantillon 01.....	51
Figure III.22 : Analyse EPMA de l'échantillon 02.....	52
Figure III.23 : Analyse EPMA de l'échantillon 03.....	53
Figure III.24 : Analyse EPMA de l'échantillon 04.....	54
Figure III.25 : Analyse MEB du support membranaire (90% bentonite + 10% thé).	55
Figure III.26 : Support membranaire (20 % Déchets du thé + 80% Bentonite).	56
Figure III.27 : Analyse MEB des supports membranaires (bentonite + coquilles d'œufs)....	57
Figure III.28 : analyse MEB de support membranaire (bentonite + coquilles d'œufs + additifs).	59

Liste des tableaux

Tableau I.1: Différents procédés de filtration sur membranes.	5
Tableau I. 2 : Principaux avantages et inconvénients des membranes organiques en fonction de leur composition [10].	6
Tableau I.3 : Quelques Additifs utilisés en milieu aqueux ou organique	18
Tableau II.4 : Produits utilisés dans cette étude.	25
Tableau II.5 : Différentes formulations des supports membranaires céramiques (bentonite + thé).	27
Tableau II.6 : Différentes formulations des supports membranaires céramiques (bentonite + coquilles d’œufs).	27
Tableau II.7 : Formulation d’un support membranaire céramique.	28
Tableau III.8 : Composition chimique de la bentonite.	35
Tableau III.9 : Composition minéralogique de la bentonite	35
Tableau III.10 : Supports membranaires d’essai.	43
Tableau III.11 : Echantillons bentonite + déchets du thé.	45
Tableau III.12 : Echantillons à base de bentonite + coquilles d’œufs.	46
Tableau III.13 : Echantillon bentonite + coquilles d’œufs + additifs.	47

INTRODUCTION GENERALE

Plus que jamais, le monde a besoin d'une eau propre, ce qui nécessite une meilleure technologie de traitement de l'eau. Selon l'Organisation mondiale de la santé 2,2 millions de personnes meurent chaque année de maladies liées à la diarrhée, le plus souvent causées par des infections d'origine hydrique [1].

Les membranes sont recommandées par rapport à d'autres technologies de traitement de l'eau telle que la distillation, la désinfection ou la filtration. Pour traiter de grands volumes d'eaux usées, nous avons besoin de flux élevés et de faibles coûts.

Les membranes céramiques présentent, par rapport aux membranes polymères, une meilleure stabilité mécanique, thermique et chimique, ainsi qu'une longue durée de vie [1]. Le seul inconvénient de la membrane céramique est son coût élevé, qui est principalement dû au coût de la matière première utilisée. Donc l'intérêt pour les membranes céramiques à faible coût s'est accru ces dernières années, car elles combinent les hautes performances des céramiques avec l'économie.

C'est pourquoi de grands efforts ont été déployés ces dernières années dans le domaine de la technologie des membranes pour développer de nouveaux matériaux céramiques poreux basés sur des matières premières bon marché disponibles localement, telles que l'argile, le kaolin, la bentonite, la bauxite, la terre de diatomée, l'andalousite, etc...

La bentonite, en particulier, a suscité une attention considérable dans les milieux de la recherche en raison de ses propriétés exceptionnelles de sorption, de sa surface élevée et de sa grande porosité [1]. Ces matériaux restent rentables et sont disponibles en abondance dans de nombreux pays, ce qui en fait des atouts précieux pour diverses applications dans le domaine de la technologie des membranes.

L'économie circulaire est un modèle économique qui vise à réduire les déchets et à optimiser l'utilisation des ressources. Ses principes clés incluent la réduction, la réutilisation, le recyclage et la régénération des matériaux et produits.

Par exemple, la production mondiale de thé a atteint 5,3 millions de tonnes en 2015, dont plus de 90% ont fini en déchets après consommation [2]. Dans une démarche d'économie circulaire, ces déchets du thé ont été valorisés et utilisés comme additif organique (comme agent porogène).

De même, les coquilles d'œufs, qui sont un déchet généré en grande quantité chaque jour par les volailles, les unités de production alimentaire, les foyers et les restaurants [3], sont désormais valorisées et utilisées comme additif organique (comme agent porogène).

Notre objectif est de développer un support membranaire à faible coût en intégrant les principes de l'économie circulaire. Nous avons choisi deux déchets alimentaires couramment utilisés, les déchets du thé et les coquilles d'œufs, et les avons utilisés comme agents porogènes avec l'argile de bentonite dans la composition des supports membranaires céramiques.

Dans ce mémoire, nous présentons dans le premier chapitre l'étude bibliographique qui porte sur les différents aspects des procédés membranaires, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre et les différentes configurations des modules membranaires. Le deuxième chapitre est relatif à l'élaboration des supports membranaires céramiques. Enfin, le troisième chapitre est réservé à l'interprétation des résultats obtenus après les caractérisations.

CHAPITRE I
ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I Introduction

Les technologies membranaires sont des méthodes de séparation et de purification qui utilisent des membranes semi-perméables pour filtrer et traiter différents types de fluides. Elles offrent des avantages significatifs, telles que des performances élevées, une faible consommation d'énergie et une modularité et une flexibilité, ainsi qu'un respect de l'environnement.

I.1 Les membranes

I.1.1 Historique

Les premières études sur les membranes effectuées au milieu du XVIIIème siècle avaient pour objectif d'élucider les propriétés sélectives des barrières cellulaires et les phénomènes associés et non le développement à usage industriel [4].

Les premières membranes commerciales ont vu le jour au milieu du XXème siècle. En effet, c'est en 1927 que la société Sartorius en Allemagne met sur le marché les premières membranes de filtration [4].

La mise en place vers 1960 des membranes à structure asymétrique et à résistance mécanique élevée marque un progrès significatif dans le monde industriel car ces dernières seront utilisées dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques. Ce progrès va favoriser le développement de plusieurs types de membranes et de procédés membranaires [4].

I.1.2 Définition

Une membrane est une barrière physique constituée d'un matériau poreux semi-perméable qui autorise le passage sélectif de certains composés d'un milieu à un autre, Cette interface semi-perméable peut être homogène ou hétérogène, dense ou poreuse, organique ou inorganique, liquide ou solide, etc.[5]. Le transfert de matière entre ces deux milieux s'effectue sous l'action d'une force motrice, qui peut être un gradient de potentiel électrique, de concentration, d'activité ou de différence de pression (pression transmembranaire)[6,7].

En fonction de la taille des pores de la membrane mise en œuvre, on distingue quatre procédés membranaires (MF) microfiltration, (UF) ultrafiltration, (NF) nanofiltration, (OI) osmose inverse [2].

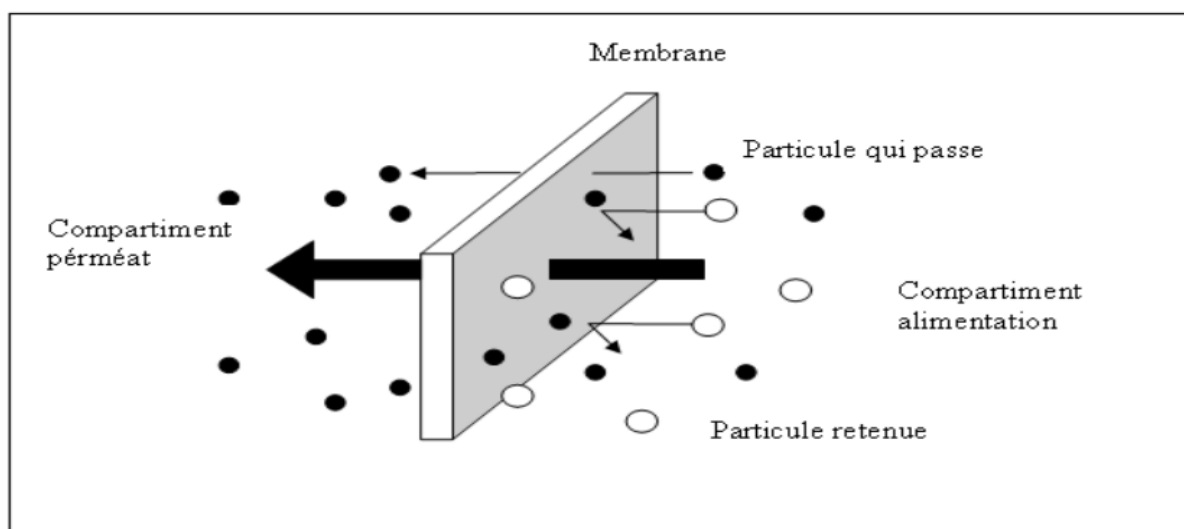


Figure I.1 : Membrane sélective.

I.1.3 Les différents procédés de filtration sur membranes

Les techniques de séparation sur membranes connaissent un essor dans de nombreux secteurs : industries chimiques, milieu médical, biotechnologique, agroalimentaire.

Le **tableau I.1** donne un aperçu des principaux domaines d'applications de chacune des techniques utilisées dans l'industrie [8,9].

Tableau I.1: Différents procédés de filtration sur membranes.

Procédé	Type de membrane	Taille des pores	Origine de la sélectivité	Force motrice	Opérations unitaires	Procédé permettant d'éliminer
Microfiltration	Poreuse	10^4 à 10^2 nm	Taille des particules ou des molécules	Gradient de pression $0,1 < DP < 5$ bars	Clarification, Dépollution, Séparation.	MES, sable, bactéries
Ultrafiltration	Poreuse	10^2 à 10^1 nm	Taille des particules ou des molécules	Gradient de pression $1 < DP < 10$ bars	Clarification, Purification, Dépollution, Concentration	Les protéines, les polymères.
Nanofiltration	Poreuse	1 à 0.1 nm	Taille des particules ou des molécules	Gradient de pression $10 < DP < 40$ bars	Adoucissement Purification Déminéralisation Concentration	Sucres, acides dissociés, ions divalents.
Osmose inverse	Dense	< 0.1 nm	Différences de solubilité et de	Gradient de pression $30 < DP < 100$	Dessalement Concentration Désalcoolisation	Ions divalents, ions

			diffusion	bars	Purification.	monovalents
--	--	--	-----------	------	---------------	-------------

I.1.4 Types de membranes

I.1.4.1 Classification des membranes selon leur nature chimique

Les membranes sont élaborées à partir de plusieurs matériaux. Ces matériaux peuvent être organiques ou minéraux.

❖ Les membranes organiques :

Elles sont élaborées à base des polymères organiques tels que les acétates de cellulose, les polysulfonates, les polyamides, les polyfluorures... Elles ont généralement une structure asymétrique constituée d'une couche macroporeuse jouant le rôle de support et d'une couche active.

Malgré le fait que ces membranes soient caractérisées par de faibles résistances chimique et thermique, elles ont joué un rôle important dans le développement de la technologie de filtration membranaire dans différents secteurs industriels.

Tableau I.2 : Principaux avantages et inconvénients des membranes organiques en fonction de leur composition [10].

Matériau	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	<ul style="list-style-type: none"> - Perméabilité élevée. - Sélectivité élevée. - Mise en œuvre assez aisée. - Adsorption des protéines faible, d'où un colmatage moindre. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible à la température. - Sensible au Ph. - Sensible au chlore. - Sensible au compactage. - Sensible aux microorganismes.
Type polysulfone	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne stabilité thermique et au pH. - Résistance au chlore. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible au compactage. - Forte adsorption des minéraux.
Type Polyamide	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Grande sensibilité au chlore et une faible perméabilité.
Matériaux fluorés	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne stabilité thermique et chimique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible perméabilité - Microfiltration uniquement.

❖ Les membranes inorganiques ou minérales :

Ces membranes sont élaborées à base des matériaux minéraux tels que les argiles kaoliniques, les zéolites, les perlites, les oxydes métalliques tels que l'aluminium (III) oxyde (Al_2O_3), le zirconium (IV) oxyde (ZrO_2), le titane (IV) oxyde (TiO_2), le vanadium (V) oxyde (V_2O_5), le silicium (IV) oxyde (SiO_2) etc. Elles sont utilisées dans les processus de microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et d'osmose inverse [4].

I.1.4.2 Classification des membranes selon leur porosité

La classification des membranes en fonction de la porosité fait ressortir d'une part les membranes poreuses et d'autre part, les membranes denses.

❖ Les membranes poreuses :

Elles sont constituées d'une paroi poreuse ou de couches supérieures poreuses (métal, oxyde, verre) sur un support poreux (très souvent un matériau céramique). Les membranes poreuses doivent avoir des pores qui sont connectés en continu du flux d'alimentation au perméat, sinon aucune pénétration à travers les membranes n'est possible [4].

Selon IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), elles sont réparties en trois principales classes en fonction du diamètre de pores (d) :

- Les membranes macroporeuses ($d > 50 \text{ nm}$).
- Les membranes mésoporeuses ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$).
- Les microporeuses ($d < 2 \text{ nm}$).

Le transport des liquides s'opère uniquement dans les membranes mésoporeuses et macroporeuses, tandis que le transport des molécules gazeuses peut se produire dans les trois types de membrane. L'une des applications les plus courantes des membranes poreuses est la filtration ou la séparation des particules dans un fluide [4].

❖ Les membranes denses :

Ce sont des membranes qui ne possèdent pas des pores détectables. Elles sont utilisées pour les procédés d'OI et s'applique généralement à la séparation et à l'oxydation des gaz tels que le méthane, le dioxygène et le dihydrogène [4].

Le principe de séparation repose ici sur la solubilité (concentration dans la membrane) et la diffusivité des mélanges à travers la membrane. Une membrane dense peut donc séparer des composés de tailles voisines si leur solubilité diffère [4].

I.1.4.3 Classification des membranes selon leur mode fabrication

Les membranes diffèrent de par leur mode de fabrication, d'où la distinction entre les membranes anisotropes ou asymétriques, les membranes composites et les membranes à charge électrique.

❖ Les membranes anisotropes ou asymétriques :

Elles sont formées de deux couches de taille différente. La couche inférieure est un support poreux épais qui assure les propriétés mécaniques de la membrane, tandis que la couche supérieure est très fine, active et assure les propriétés de séparation (la perméabilité et la sélectivité) [6,11].

Le flux de filtration à travers ce type de membrane est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche supérieure et la sélectivité dépend de la taille des pores de cette couche [11]. Ainsi, pour des filtrations rapides, la couche active devrait être la plus mince possible et la taille de ses pores devrait être adaptée à l'objectif visé. Une couche active peut donc être poreuse ou dense.

❖ Les membranes composites :

Elles sont de type organique et anisotrope. Elles sont constituées de deux couches élaborées à base des polymères différents [11]. Elles peuvent être produites par superposition sur un support macroporeux de deux couches mésoporeuses et microporeuses. La couche supérieure est celle qui définit les propriétés de rétention et de flux de la membrane [6].

❖ Les membranes à charge électrique (denses ou poreuses) :

Elles sont constituées de parois chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage des cations, tandis que celles chargées négativement favorisent le passage des anions [11].

La séparation avec les membranes chargées est principalement basée sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi sur la taille des pores, car les ions monovalents sont difficilement retenus par rapport aux ions bivalents.

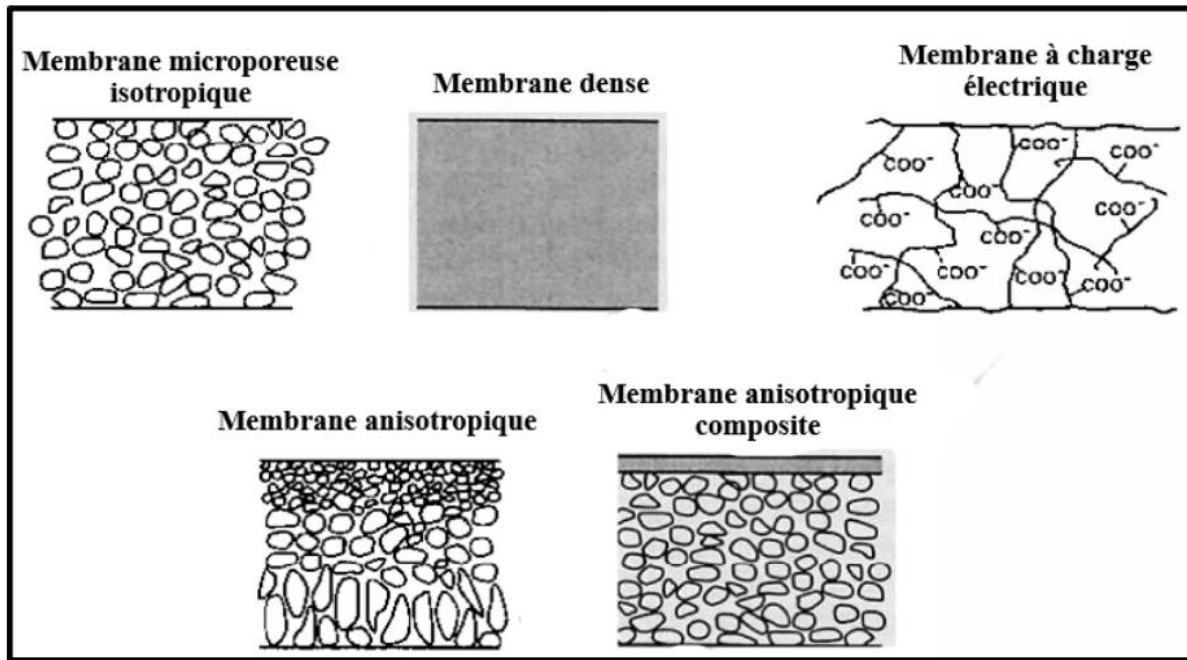


Figure I.2: Différents types de membrane [4].

I.1.5 Géométrie des membranes

Les membranes sont aussi caractérisées par leur module. Un module est la plus petite composante membranaire, caractérisé par une surface spécifique et une structure propice à la filtration.

Les modules diffèrent les uns des autres par leurs propriétés physiques (surface spécifique, susceptibilité au colmatage, facilité de nettoyage) et leurs coûts [4].

Le module est utilisé ici pour désigner tout type de géométrie des membranes. Les membranes sont fabriquées sous plusieurs formes ou géométries et surtout en fonction de l'usage visé. On distingue quatre groupes de géométrie membranaire :

- Les membranes à géométrie plane ou sous forme de feuille.
- Les membranes à géométrie tubulaire.
- Les membranes à fibre creuse .
- Les membranes spiralées.

I.1.5.1 Module à membrane plane

Le module plan ou la configuration plane des membranes dérive du principe de filtre-presse. Le montage des membranes se fait par empilement sous forme de feuilletés parallèles les uns aux autres et séparés par des grilles ou des supports.

Les modules plans ont l'avantage qu'ils offrent un accès aux membranes pour nettoyage ou remplacement, mais ils ont le désavantage d'être peu adaptés aux débits élevés, se colmatent facilement, nécessitent un prétraitement et le montage est peu compact. Le mode de filtration le plus courant pour ce module est la filtration tangentielle [4].

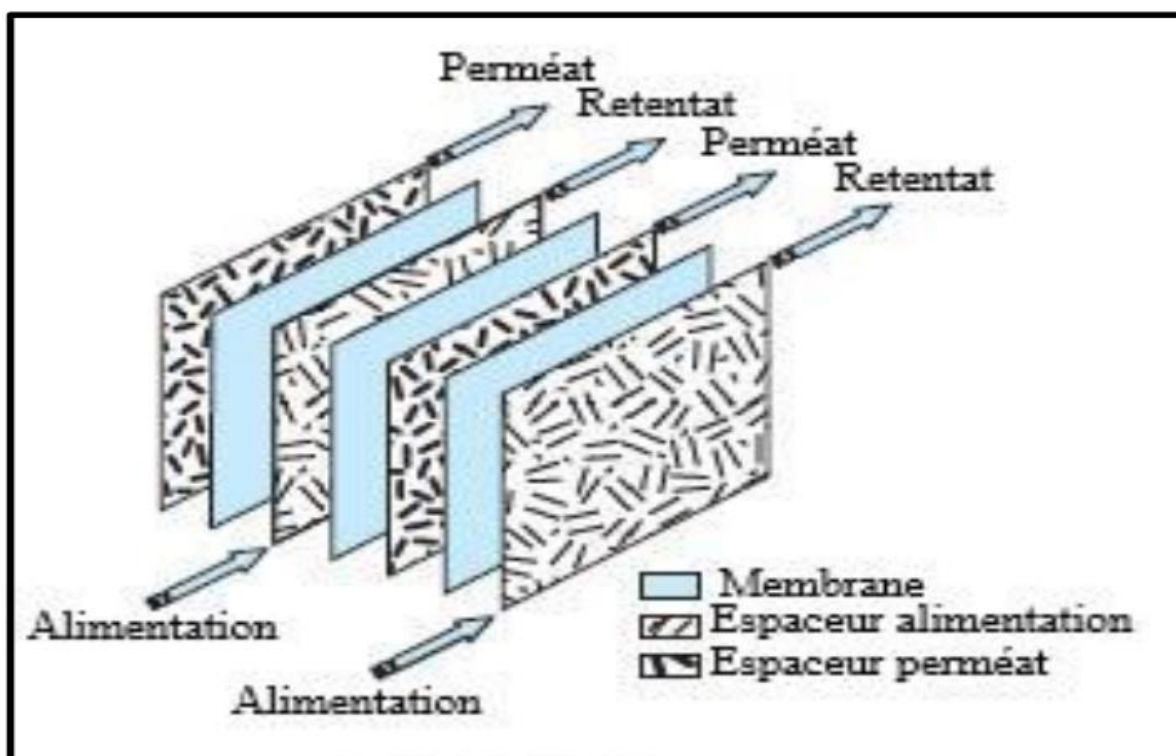


Figure I.3: Module plan [4].

I.1.5.2 Module à membrane tubulaire

Ce module est constitué d'une ou de plusieurs membranes tubulaires montées en parallèle dans une même matrice ou sur des matrices différentes (Figure I.4). Ces membranes tubulaires ont généralement un diamètre intérieur compris entre 4 et 25 mm, ce système offre aussi des facilités de nettoyage et se colmate peu. Leur coût élevé et l'encombrement des espaces sont leurs principaux défauts [4].

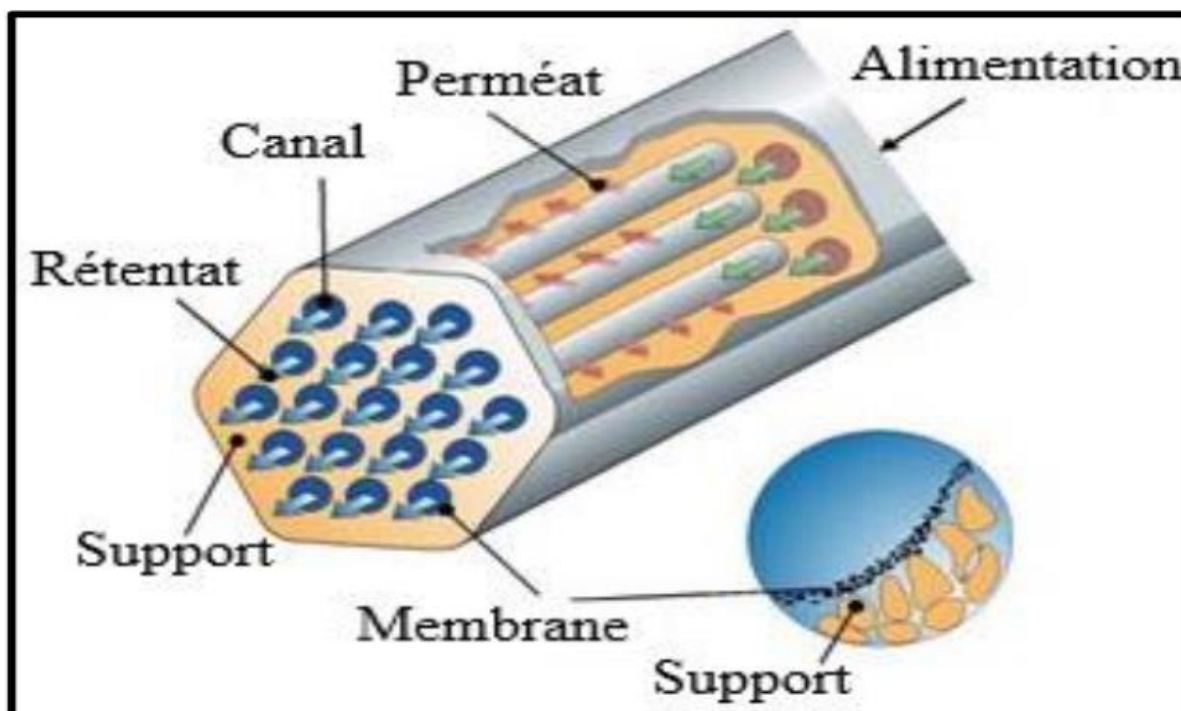


Figure I.4: Module à membrane tubulaire [4].

I.1.5.3 Module à membrane spiralisée

Ce type de module est particulier car il est constitué par un ensemble de plusieurs membranes planes enroulées dos à dos autour d'un support creux (ou tube perforé) qui constitue l'axe central. Les membranes sont séparées par des grilles fines et grossières en plastique qui jouent le rôle d'espaceurs et de promoteurs de turbulence. Le système est maintenu compact à l'aide d'un grillage extérieur qui l'enroule.

Le nombre de membranes enroulées est fonction de la taille du module [4]. Le module spiralisé est plus compact que le module plan et est adapté pour des traitements à haute pression (**figure I.5**). Par ailleurs, cette géométrie ne facilite ni le nettoyage, ni la désinfection et le débit d'écoulement est faible [4].

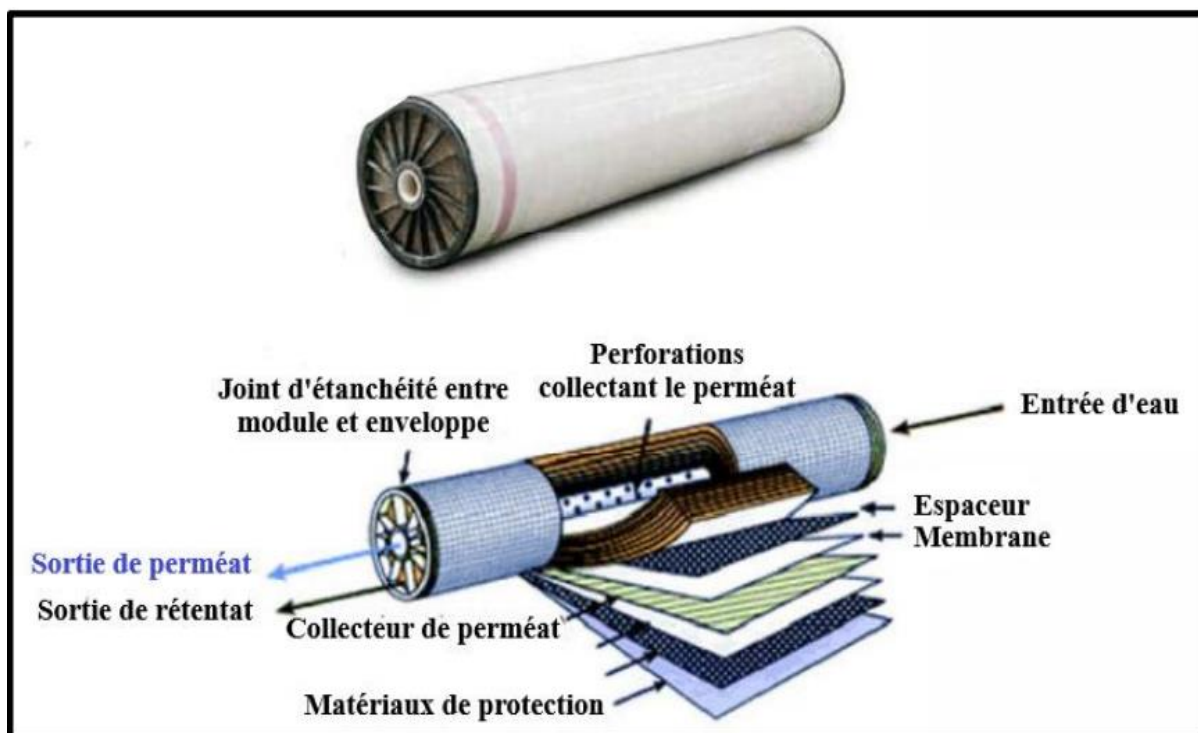


Figure I.5: Module à membrane spiralée [4].

I.1.5.4 Module à membrane à fibre creuse

Ce type de module est constitué de plusieurs fibres creuses encollées aux extrémités de façon à assurer l'alimentation et l'étanchéité entre les compartiments (**Figure I.6**). Pour les modules où le perméat est collecté à l'intérieur des fibres, la peau active est placée à l'extérieur de chaque fibre et pour ceux dont la collecte des perméats est effectuée à l'extérieur, la peau est localisée à l'intérieur de chaque fibre.

La résistance mécanique de la membrane est assurée par un support membranaire et une sous-couche poreuse. Les propriétés de la membrane (flux et sélectivité) sont fonction des caractéristiques de la peau active [4].

Ces membranes sont très compactes et adaptées pour des fluides visqueux présentant de faibles risques de colmatage. Afin de faciliter la filtration, il est important de procéder à une préfiltration avant la mise en fonction effective de ce type de membrane [4].

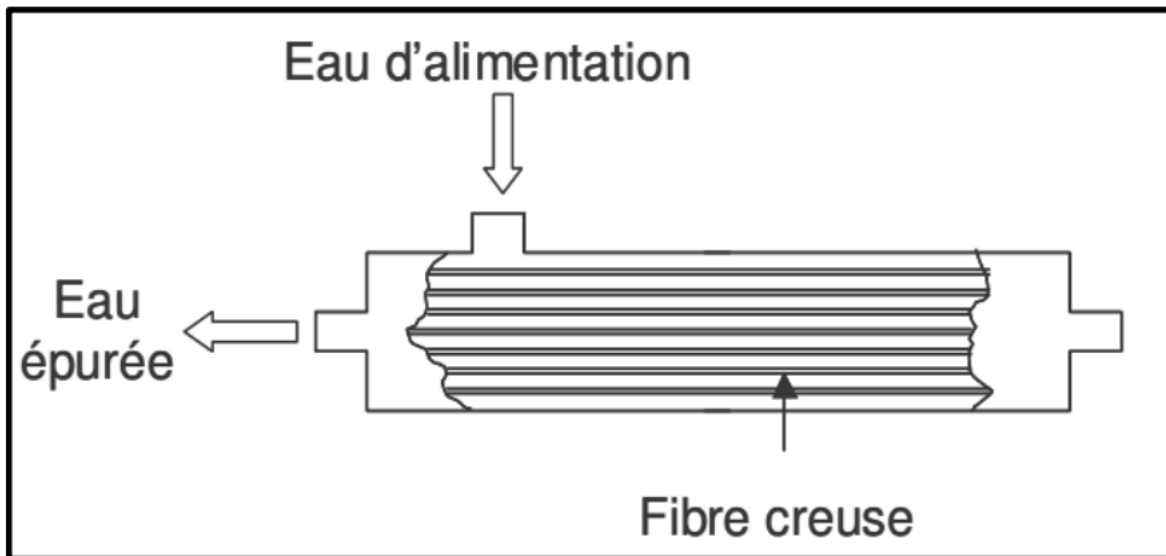


Figure I.6 : Module à membrane à fibre creuse [4].

I.2 Les membranes céramiques

I.2.1 Définition

Les membranes céramiques poreuses comprennent généralement plusieurs couches d'un ou de plusieurs matériaux céramiques. Elles se composent généralement d'un support macroporeux, d'une ou plusieurs couches intermédiaires mésoporeuses et d'une couche supérieure microporeuse [5] (Figure I.7).

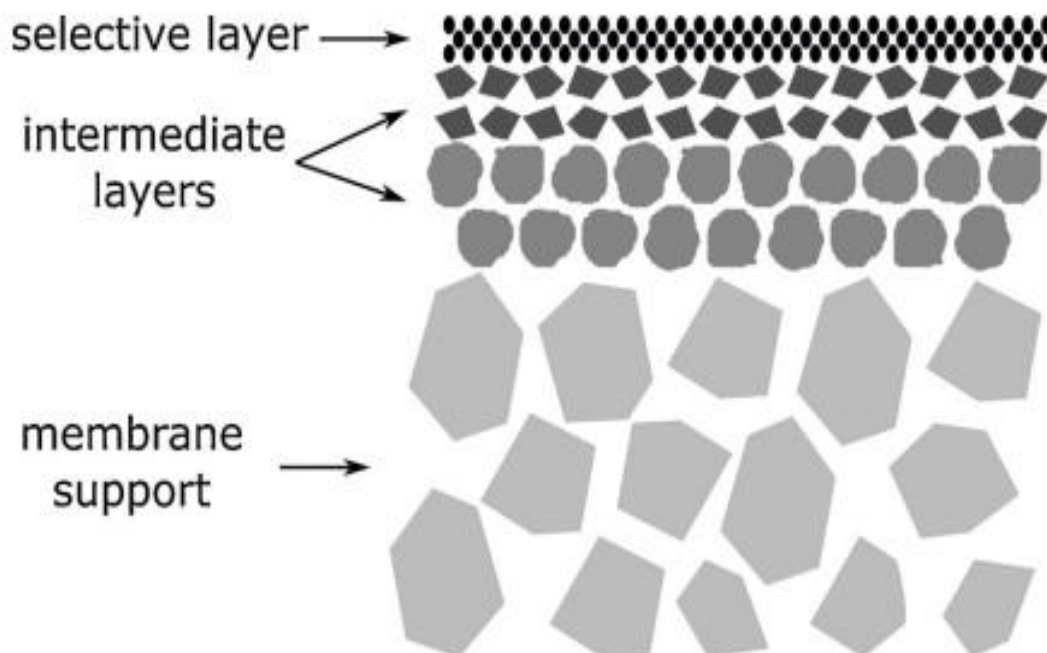


Figure I.7: Membrane asymétrique [5].

I.2.2 Membranes céramiques à faible coût

Les membranes céramiques à faible coût étudiées dans la littérature consistent généralement en un support symétrique, directement appliqué comme membrane de microfiltration. Dans certains cas, le support sert de substrat sur lequel sont appliquées une ou plusieurs couches, dont la composition peut également être basée sur des matières premières bon marché (argiles, feldspaths, etc., voire certains déchets) ou sur des matières premières typiquement utilisées pour obtenir des couches sélectives (alumine, titane, zircon, etc.) [5].

Le support assure la résistance mécanique, tandis que les couches intermédiaires font le lien entre le support et la couche supérieure, dans le but de réduire progressivement la taille des pores. La couche supérieure est la couche sélective, où se déroule le processus de séparation de la membrane [5].

I.2.3 Revue bibliographique

Les recherches récentes sur les membranes céramiques à base d'argiles se concentrent sur leurs efficacités dans le traitement des eaux usées industrielles, tout en mettant en exergue leurs coûts économiques et leurs avantages environnementaux.

Abubakar et Ahmad (2023) ont développé une membrane céramique poreuse à partir d'argile nigériane. L'argile a été broyée et tamisée à une taille de 100 μm . Les propriétés chimiques, minéralogiques, thermiques et granulométriques de l'argile ont été déterminées respectivement par FRX, DRX, ATD/ATG et PSD. Une composition d'amidon de 10 à 25 % en poids a été ajoutée à l'argile et soigneusement mélangée avec de l'eau. La pâte a été coulée sur un tour de potier. Les membranes produites ont été frittées à une température de 900 °C. Les propriétés de maturation de l'argile cuite ont été déterminées à l'aide de la densité apparente et de la porosité apparente. Le BET multipoint a été utilisé pour déterminer les caractéristiques des pores des membranes. La résistance à la flexion de la membrane produite a été déterminée à l'aide d'un test de flexion à trois points. La microstructure de l'argile frittée a été enregistrée à l'aide d'un FESEM. Les membranes produites à partir de l'argile ont été utilisées pour le traitement des eaux usées des tanneries. Les résultats du FRX montrent que l'argile contient beaucoup de silice et d'alumine. Les résultats de la DRX montrent également que l'argile contient de nombreux pics de montmorillonite et d'autres pics de feldspath et de quartz. Le BET montre que la taille des pores des membranes produites est de l'ordre du mésoporeux. Les tests de qualité de l'eau montrent que l'argile d'origine locale peut être utilisée pour

produire des membranes céramiques destinées à des applications de filtration et de séparation [22].

Rakcho et al. (2023) ont aussi développé des membranes céramiques à partir d'argile rouge marocaine et de déchets de thé. Leur étude innovante visait à réduire les coûts et l'impact environnemental en utilisant des matériaux bio-sourcés comme agents porogènes. Diverses techniques analytiques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence des rayons X (FRX), l'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le test du principe d'Archimède, ont été utilisées pour étudier les propriétés de ces membranes céramiques. L'impact des agents porogènes sur les propriétés physiques et mécaniques des membranes, telles que la porosité, la densité, le diamètre moyen des pores et la résistance à la flexion a été évalué. L'étude a montré qu'une charge de déchets de thé de 20 % en poids offrait un bon équilibre entre la résistance mécanique et la porosité. Les tests de filtration ont démontré l'efficacité de l'élimination de la turbidité, des matières en suspension et de la demande chimique en oxygène des eaux usées. La membrane optimisée présentait une perméabilité de 1249 L/h.m².bar et une efficacité d'élimination de la turbidité de 99,76 % pour l'eau de mer et de 99,16 % pour les eaux usées de tannerie [2].

Parallèlement, Chihi et al. (2019) ont élaboré des membranes céramiques à partir d'argile de bentonite tunisienne. Leur étude a montré que l'argile de Gabès, riche en silice et en alumine, peut être utilisée pour produire des membranes mésoporeuses robustes. La composition du support membranaire élaboré est de 84 % de bentonite, 4 % d'amijel, 4 % de méthocel et 8 % d'amidon. Le support a été élaboré en utilisant la méthode d'extrusion suivie d'un frittage à différentes températures (950, 1000 et 1100 °C). La fluorescence des rayons X, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission et l'analyse thermique différentielle ont été utilisées pour la caractérisation de la matière première. Le support obtenu a été caractérisé par microscopie électronique à balayage, résistance mécanique et chimique, et perméabilité à l'eau égale à 525 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹. Chaque tube avait une longueur de 150 mm, un diamètre externe de 8 mm et un diamètre interne de 5 mm [1].

Enfin, Bouazizi et al. (2016) ont exploré l'élaboration de membranes céramiques planes à partir de bentonite naturelle marocaine. Les techniques de fluorescence des rayons X (FRX), de diffraction des rayons X (DRX) et d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été utilisées pour la caractérisation de la matière première. La composition optimisée du mélange est (les valeurs sont données en % en poids) 95% de poudre de bentonite (<45 µm) et 5% d'amidon.

Le mélange a été étalé dans un moule en acier inoxydable puis il a été pressé sous 11 tonnes à l'aide d'une presse hydraulique pendant 10 min. Des disques plats de 37,1 mm de diamètre et de 1,6 mm d'épaisseur ont été obtenus par la méthode de pressage uniaxial, suivie d'un frittage à 950 °C. La membrane obtenue a été caractérisée par microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM), porosité à l'eau et résistance mécanique. La porosité de cette membrane est de 32,12 % avec une taille moyenne des pores de 1,70 µm. La perméabilité à l'eau de la membrane élaborée est de 520 L/ (h m² bar) après 2 h de filtration. La membrane présente de bonnes propriétés mécaniques avec une résistance à la flexion de 22 MPa. La membrane de microfiltration a été testée dans le traitement des effluents industriels avec une bonne rétention (94-99%) des particules en suspension présentes dans les eaux usées [20].

Ces travaux convergent vers une conclusion claire : les membranes céramiques à base d'argile offrent une solution durable, efficace et économique pour le traitement des eaux usées industrielles. En utilisant des matériaux locaux et des processus de fabrication optimisés, ces recherches montrent que les membranes céramiques peuvent surpasser les limitations des membranes polymériques traditionnelles, tout en maintenant des performances élevées dans des applications variées de traitement des eaux usées. Cette convergence des résultats positionne les matériaux céramiques à base d'argile comme des candidats idéaux pour une adoption étendue dans les secteurs nécessitant des solutions de filtration robustes et fiables.

I.2.4 Technique d'élaboration des supports membranaires céramiques

L'élaboration des supports céramiques est réalisée en appliquant les technologies utilisées dans l'industrie céramique. La technologie de base peut être résumée par les étapes suivantes :

- Conditionnement des matières premières.
- Préparation de la pâte.
- Façonnage.
- Traitement thermique ou frittage.

I.2.4.1 Préparation des matériaux

Cette étape intègre le broyage des matières premières, le tamisage et le mélange des particules.

I.2.4.1.1 Le broyage

Le broyage des matières premières a pour objectif la réduction de la taille des particules dans le but de faciliter leurs dosages et homogénéisation. Selon le type de matériau, le broyage peut s'effectuer en une ou deux étapes. Pour des matériaux grossiers ayant une forte dureté le broyage s'effectue par fragmentation (broyage grossier) et en suite par broyage fin [4].

I.2.4.1.2 Le tamisage

Le tamisage effectué par voie sèche ou humide peut avoir pour fonction la purification des matières premières, le contrôle de finesse du broyage, la séparation et la répartition granulométrique. La purification ou l'enrichissement des matières premières s'effectue généralement par voie humide si la nature du matériau le permet [4].

I.2.4.1.3 Le mélange des particules (Matière première + Additifs organiques)

I.2.4.1.3.1 La matière première

L'incorporation de matériaux argileux dans la production de membranes céramiques a gagné en importance dans toutes les industries en raison des propriétés bénéfiques qu'ils offrent et de leur capacité à préserver les ressources naturelles telles que l'argile et d'autres matières premières [2].

La bentonite, en particulier, a suscité une attention considérable dans les milieux de la recherche en raison de ses propriétés exceptionnelles de sorption, de sa surface élevée et de sa grande porosité [1]. Ces matériaux restent rentables et sont disponibles en abondance dans de nombreux pays, ce qui en fait des atouts précieux pour diverses applications dans le domaine de la technologie des membranes.

I.2.4.1.3.2 La bentonite

La bentonite est une argile smectique gonflante de la famille des montmorillonites, principalement composée de silicate d'aluminium hydraté. Elle se caractérise par une forte capacité d'absorption d'eau, une grande plasticité et une viscosité élevée lorsqu'elle est mélangée à l'eau [12, 13, 14].

I.2.4.1.3.3 Additifs organiques

La quantité d'ajout des additifs organiques au sein de la pâte céramique est très importante. Si la quantité est trop faible, la plasticité et la solidité de la pâte seront insuffisantes, mais si elle

est en excès la pâte sera trop fluide et la mise en forme du support ne peut s'effectuer. Les différents types d'additifs utilisés pour l'élaboration des supports membranaires sont [7] :

- Les liants qui assurent la tenue mécanique de la pièce à cru en liant les grains entre eux.
- Les plastifiants qui donnent la plasticité et la capacité de déformation à la pâte.
- Les dispersants qui permettent d'éviter l'agglomération des particules, ce sont des défloculants.
- Les lubrifiants qui permettent à la pâte de glisser sur les parois de l'appareil de mise en forme.

La plupart de ces additifs organiques (**Tableau I.3**) ont plusieurs fonctions à la fois, par exemple certains dispersants sont aussi des lubrifiants et les liants sont souvent des plastifiants.

Tableau I.4: Quelques Additifs utilisés en milieu aqueux ou organique [7].

Fonction	Composé milieu aqueux	Composé milieu organiques	Avantages
Solvant	Eau.	Toluène+éthanolTrichloro éthane.	Sécurité Economique, séchage rapide.
Dispersant / liant	Amidon ou dérivés d'amidon Hydroxyethyl Cellulose.	Polyvinylbutyrol Emulsions d'acrylate.	Très économique Gélification à chaud Tenue mécanique Calcination aisée.
Plastifiant / gélifiant	Ethylène glycol Glycérine Polyéthylène glycol Methocel, Gelatine.	Polyéthylène glycol Octylphthalate.	Economique Tenue mécanique Economique Agent de démontage.
Lubrifiant	Emulsions de cire Stéarate d'ammonium Acides gras.	/	Economique Homogénéité Tenue mécanique.
Agents porogènes	Amidon, Carbonate de calcium	/	Création des pores

Le mélange des particules s'effectue soit par voie sèche ou par voie humide.

- 1- Par voie sèche, les matières sont humidifiées par pulvérisation d'eau. La proportion d'eau introduite est fonction de la nature des matériaux. La proportion d'eau à ajouter dans un mélange de matières premières pour obtenir une pâte humide est comprise entre 3 et 7% de la masse de la matière sèche. Toutefois il peut arriver que l'on

introduise plus de 7% d'eau dans un mélange sec car la nature des matériaux influence leur propriété absorbante [4].

- 2- Par voie humide l'on distingue des barbotines (suspensions des poudres contenant 40 à 50% d'eau) et des pâtes plastiques (suspensions des poudres contenant 20 à 30% d'eau). Fonction de la nature des matériaux [4].

I.2.4.2 Vieillessement de la pâte

Après malaxage, la pâte doit reposer un certain temps pour conserver l'eau afin d'atteindre une parfaite homogénéité. Cette homogénéité est obtenue par migration de l'eau et des ajouts au sein de la pâte, à travers le réseau de composés organiques dans les espaces laissés entre les grains des produits minéraux.

I.2.4.3 Mise en forme

La mise en forme des supports s'effectue en fonction du type de membrane à élaborer. Elle varie selon que la membrane est tubulaire, plane, fibreuse ou spiralée. À cet effet, la mise en forme ou le façonnage des supports membranaires peut s'effectuer selon plusieurs techniques. Parmi ces techniques, l'on peut citer le pressage (uni-axial et isostatique), l'extrusion, l'injection, et le coulage [4].

- 1- Le coulage est généralement utilisé pour la production des pièces volumineuses. Lors du coulage en moule poreux, la barbotine est versée dans un moule poreux généralement en plâtre et la migration capillaire de la suspension dans la porosité du moule conduit à la formation d'une couche consolidée à la surface [4].
- 2- L'injection est un mode de fabrication des supports céramiques qui se fait à l'aide des moules ayant la forme de la pièce à produire. Elle permet la production des pièces céramiques de forme relativement simple et en série. Durant ce procédé, la barbotine est introduite dans un moule et l'ensemble est chauffé dans une enceinte à une température inférieure à celle de fusion de la barbotine. La pièce est éjectée du moule après refroidissement et solidification [4].
- 3- L'extrusion est la technique la plus utilisée ces dernières années pour la fabrication des supports céramiques tubulaires. Le processus de mise en œuvre repose sur le passage sous pression de la pâte céramique dans une orifice ou matrice d'extrusion. Au bout de la chaîne, le support membranaire obtenu peut être découpé en plusieurs tailles selon l'objectif visé [4].

- 4- Le pressage se fait à l'aide d'un système équipé d'une presse et d'un moule dont la forme est celle de l'objet à produire, et le mélange utilisé dans cette technique doit être sec. Cette technique de façonnage est simple, rapide et peu coûteuse. L'on distingue deux types de pressage ; le pressage uniaxial et le pressage isostatique. Le pressage isostatique s'effectue en appliquant simultanément une pression constante sur l'ensemble de la surface de la pièce façonnée. Le pressage uniaxial, la pression est exercée uniquement suivant une direction [4].

I.2.4.4 Le séchage

Le séchage est une étape importante lors de l'élaboration des membranes céramiques. Il a pour objectif l'élimination des eaux interstitielles (ou libres) et zéolitiques. Afin d'éviter des défauts sur les supports membranaires, le séchage des membranes crues s'effectue généralement en deux étapes. Le premier séchage s'effectue à l'air libre et donc à la température du laboratoire et le deuxième s'opère dans une étuve à une température supérieure ou égale à 100°C. Dans un environnement donné, le temps de séchage dépend de la nature des matériaux et du type de mélange effectué (mélange sec ou humide).

I.2.4.5 Le frittage

Le frittage, également connu sous le nom de « sintering » en anglais, constitue une étape cruciale dans la fabrication des matériaux céramiques ou métalliques, transformant une substance en poudre en un objet solide et compact [15]. Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants [15].

I.3 L'économie circulaire

I.3.1 Définition

L'économie circulaire est un modèle économique qui vise à limiter au maximum le gaspillage des ressources naturelles en rallongeant la durée d'usage des biens et des services [16,17], Elle repose sur la maximisation de l'efficacité de toutes les étapes du cycle de vie du produit et sur un fonctionnement basé sur un système de "boucle" [17].

I.3.2 Les principaux principes de l'économie circulaire

- 1- L'approvisionnement durable (extraction, exploitation et achat durables de ressources) [16].
- 2- L'éco-conception [18].

- 3- L'économie de la fonctionnalité (vendre une performance et privilégier l'usage sur la possession d'un bien) [18].
- 4- L'écologie de l'industrie et du territoire (mutualisation des flux pour optimiser l'utilisation des ressources) [18].
- 5- La consommation responsable (encourager les acheteurs à prendre en compte les impacts du cycle de vie entier d'un produit) [18].
- 6- L'allongement de la durée d'usage grâce à la réparation, la seconde main, le don et la réutilisation [18].
- 7- La gestion des déchets et l'amélioration de la prévention, le développement du recyclage et l'utilisation de matières provenant des déchets [18].

I.3.3 Déchets de thé

En 2015, la production mondiale de thé a atteint 5,3 millions de tonnes, la Chine contribuant à hauteur de 2,27 millions de tonnes, dont plus de 90 % ont fini en déchets après consommation [2].

Dans une démarche d'économie circulaire, les déchets de thé ont été valorisés et utilisés comme un additif organique. Cette réutilisation des déchets de thé s'inscrit parfaitement dans les principes de l'économie circulaire, qui visent à réduire les déchets et à promouvoir le recyclage des ressources. Au lieu d'être simplement jetés.

I.3.3.1 Composition des feuilles de thé

Les feuilles de thé fraîches contiennent en règle générale 36 % de composés polyphénoliques, 25 % de glucides, 15 % de protéines, 6,5 % de lignines, 4 % d'acides aminés, 2 % de lipides, 1,5 % d'acides organiques, 0,5 % de chlorophylles et de caroténoïdes et enfin moins de 0,1 % de substances volatiles ainsi que des éléments minéraux environ 3 % [19]. Les éléments constitutifs de la paroi cellulaire représentent environ 45 % de la matière sèche des feuilles de thé [19].

I.3.3.1.1 La paroi cellulaire

La paroi cellulaire joue un rôle essentiel dans le contrôle des échanges entre l'eau et les feuilles. Les éléments constitutifs de la paroi cellulaire sont majoritairement des polysaccharides (celluloses, hémicelluloses, substances pectiques) ainsi que des protéines constituées d'acides aminés tels que la glycine, la lysine et la thréonine entre autres [19].

I.3.3.1.2 Les celluloses

Lors de leurs travaux réalisés en 1971, Selvandran et Perera ont trouvé 6,5 % de cellulose dans les feuilles de thé analysées [19].

I.3.3.1.3 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses englobent tous les composés polysaccharidiques autres que la cellulose et les substances pectiques présents dans la paroi cellulaire. Les hémicelluloses sont intimement associées avec la cellulose. Les feuilles de thé contiennent 11,5 % d'hémicelluloses [19].

I.3.4 Coquille d'œuf

L'œuf de poule est l'un des produits les plus consommés au monde. Les volailles, les unités de production alimentaire, les foyers et les restaurants produisent quotidiennement de grandes quantités de déchets d'œufs de poule. La coquille d'œuf est une enveloppe dure de l'œuf qui protège le liquide albumineux de l'œuf. Il s'agit d'un déchet généré en grande quantité chaque jour [3]. Avec l'adoption des principes de l'économie circulaire, les coquilles d'œufs sont désormais valorisées après utilisation (utiliser comme un additif organique), au lieu d'être jetées.

I.3.4.1 Composition chimique

Les coquilles d'œufs sont considérées comme des composites biocéramiques constituées de 94% de calcium carbonate CaCO_3 sous forme de calcite ; 3,5% de matrices organiques (protéines, protéoglycanes et polysaccharides) ; de 1,5% d'eau et les traces d'ions Na^+ , Mg^{+2} et Sr^{2+} . La coquille d'œuf est une céramique poreuse rigide [7].

La paroi interne de la coquille d'œuf est recouverte d'une membrane, qui est un film transparent semi-perméable. La coquille d'œuf est poreuse par nature et contient une grande quantité de CaCO_3 intégré dans des polysaccharides et des protéines, tandis que la membrane de la coquille d'œuf contient principalement des protéines fibreuses [3].

CHAPITRE II

MATERIEL

ET

METHODES

II Introduction

L'objectif principal de cette étude est de développer des supports membranaires à base d'argile de bentonite, un matériau rentable et disponible en abondance dans de nombreux pays, en intégrant des additifs organiques recyclés tels que les déchets du thé et les coquilles d'œufs en tant qu'agents porogènes tout en optimisant leur pourcentage massique, chacun de ces deux additifs a été étudié séparément. L'élaboration de ces supports s'inscrit dans une démarche d'économie circulaire, visant à produire des membranes à faible coût en valorisant des déchets organiques.

Cette section décrit le procédé de synthèse des céramiques, incluant la mise en forme, le séchage et le traitement thermique. Une caractérisation physico-chimique des matières premières ainsi que des produits obtenus sera également présentée.

II.1 Produits utilisés

II.1.1 Matière première

La bentonite (un type de roche argileuse qui est principalement, mais pas toujours, composée de montmorillonite), Sa couleur est blanche à blanc jaunâtre [20].

La poudre de bentonite utilisée comme matière première dans cette étude a été obtenue de la part de l'ENOF Spa, l'Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux et des Substances Utiles de Tlemcen (une région dans le nord-ouest d'Algérie).

L'argile a été séchée dans l'étuve à 100 °C pendant 24 heures et passée au tamisage. La granulométrie de la bentonite utilisée dans cette étude est de 63 μm .



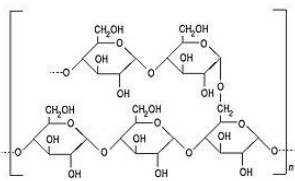
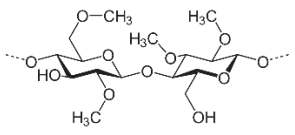
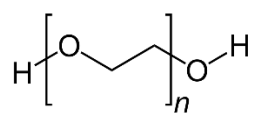
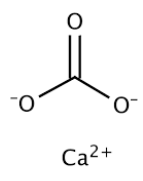
Figure II.8 : Différentes granulométries de bentonite après tamisage.

II.1.2 Les additifs de frittage

II.1.2.1 Produits chimiques

Le Tableau 4 regroupe les produits utilisés lors de nos manipulations.

Tableau II.5 : Produits utilisés dans cette étude.

La structure chimique des produits utilisés	Pureté	Fabricant
<p>Amidon</p> 	≥99,8%	BIOCHEM Chemopharma
<p>Méthyle cellulose (méthocel)</p> 	≥99%	Alfa Aesar
<p>Polyéthylène glycol (PEG)</p> 	≥99%	ALDRICH
<p>Carbonate de calcium</p> 	≥ 98.5	SIGMA-ALDRICH

II.1.2.2 Produits Bios (Déchets alimentaires)

II.1.2.2.1 Coquilles d'œufs

Les coquilles d'œuf utilisées dans cette étude ont été collectées après usage domestique, la membrane intérieure a été enlevée.

Les coquilles ont ensuite été concassées à l'aide d'un mixeur électrique, après lavage avec de l'eau distillée. Elles ont été mises à sécher dans l'étuve, puis broyées en poudre fine à l'aide d'un mortier. Enfin, elles ont été tamisées et la granulométrie des coquilles d'œuf utilisées dans cette étude est de 100 µm.



Figure II.9 : Différentes granulométries de poudre des coquilles d'œufs après tamisage.

II.1.2.2.2 Déchets du thé

Les déchets du thé vert résiduels collectés auprès d'usagers domestiques et de vendeurs de thés "EL KHAYMA" a été nettoyés plusieurs fois avec de l'eau du robinet puis avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés et la teneur en sucre.

Après un séchage à 35 °C dans l'étuve pendant 48 heures [2], les déchets ont été broyés à l'aide d'un mixeur électrique puis avec un broyeur à mortier RETSCH RM 200 et tamisés avec une tamiseuse vibrante de type FRITSCH ANALYSETTE 3 SPARTAN.

Ce processus a permis d'obtenir une poudre fine avec une distribution granulométrique uniforme de 40 μm en moyenne.



Figure II.10: Différentes granulométries de poudre de déchets du thé après tamisage.

II.2 Élaboration des supports membranaires

Dans la présente étude, nous avons étudié la variation du pourcentage massique de l'agent porogène (additif organique) ajouté à la matière première pour l'élaboration d'un support

membranaire poreux, les supports membranaires élaborés doivent avoir des caractéristiques précises. Les supports céramiques doivent [4] :

- Avoir des porosités comprises entre 25% et 45%.
 - Résister aux attaques chimiques (acide et basique).
 - Résister aux chocs mécaniques.
 - Faciliter la circulation des fluides à travers des pores.
- 1- Bentonite (matière première) + déchets du thé (agent porogène)

Tableau II.6 : Différentes formulations des supports membranaires céramiques (bentonite + thé).

Echantillon	1	2	3
Bentonite	90%	80%	70%
Déchets du thé	10%	20%	30%

- 2- Bentonite (matière première) + coquilles d'œufs (agent porogène)

Tableau II.7 : Différentes formulations des supports membranaires céramiques (bentonite + coquilles d'œufs).

Echantillon	4	5	6
Bentonite	90%	80%	75%
Coquilles d'œufs	10%	20%	25%

- 3- Bentonite (matière première) + coquilles d'œufs (agent porogène) + additifs

Dans la composition de ce support membranaire on a utilisé :

- La bentonite comme matière première.
- La poudre des coquilles d'œuf comme agent porogène.
- L'amidon comme agent porogène / dispersant / liant.
- Le méthyle cellulose comme plastifiant / Gélifiant.
- Polyéthylène glycol comme plastifiant / Gélifiant.

Tableau II.8 : Formulation d'un support membranaire céramique.

Echantillon	Bentonite	Coquilles d'œufs	Amidon	Méthyle cellulose	PEG
7	77%	17%	2.5%	2.5%	1%

II.2.1 Façonnage des supports membranaires

Les principales étapes de préparation d'un support céramique présentant une structure plane sont résumées dans **la Figure II.11**.

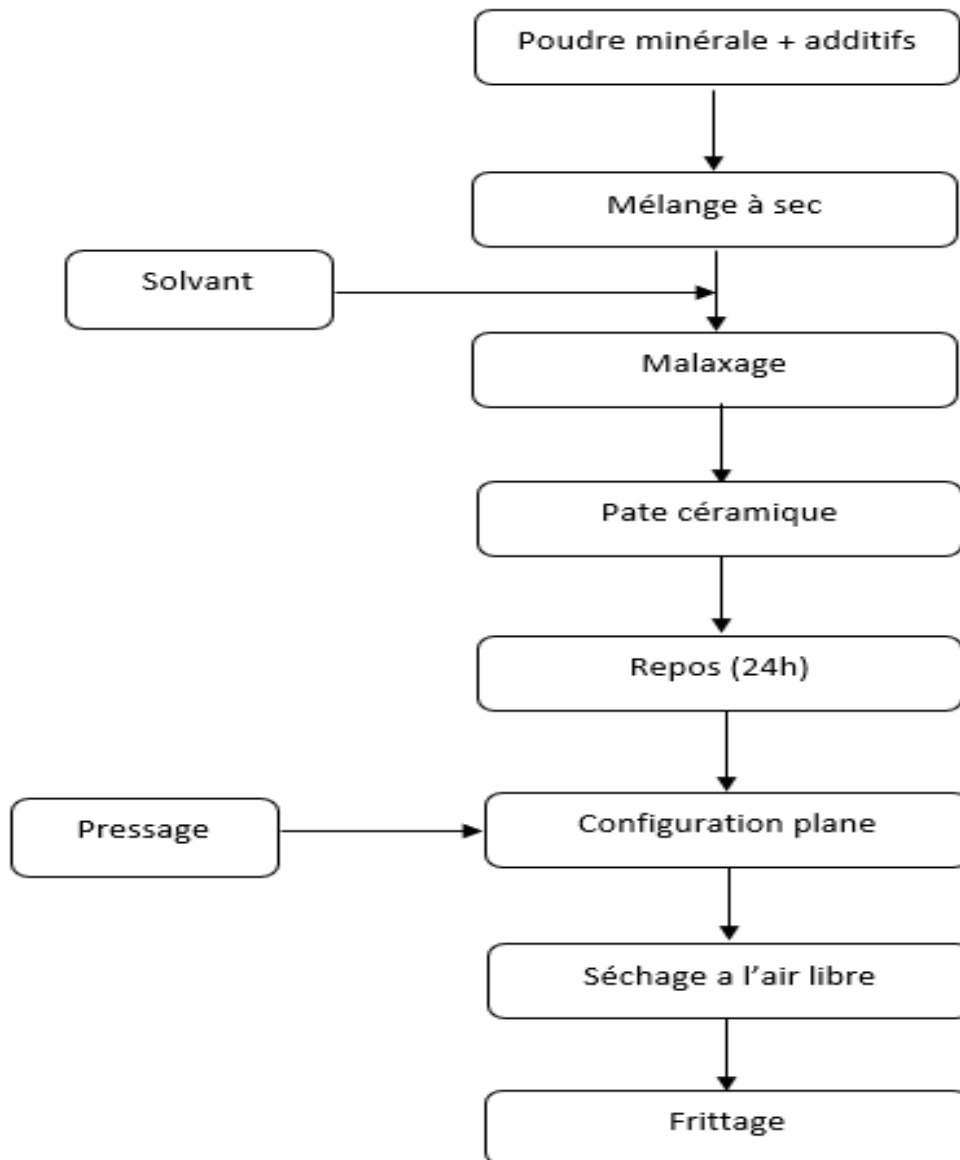


Figure II.11: Etapes d'élaboration du support membranaire.

Le mélange des poudres a été réalisé par voie sèche. En ajoutant de l'eau distillée, une pâte semi-solide est obtenue. La pâte doit alors reposer pendant un temps de vieillissement de 24 heures.

La mise en forme est ensuite effectuée à l'aide d'une presse hydraulique fonctionnant selon le principe de pressage uniaxial. La charge appliquée pour chaque support est de 2,5 MPa.

Le pressage a été effectué à l'aide d'une presse hydraulique qui est un appareil capable d'appliquer sur le mélange contenu dans la matrice la force nécessaire pour compacter ce dernier.

La force de compaction ou de déformation exercée est convertible en pression à l'aide de la formule suivante :

$$P = F \times S \dots\dots\dots (2.1)$$

Où :

F = Force de compaction (N).

P = Pression hydraulique (Pa ou MPa ou N/m²).

S = Surface pressée (m²).

II.2.2 Séchage

Après le pressage, on obtient une membrane sous forme de disque. Cette membrane doit sécher à l'air libre pendant 24 heures à température ambiante avant d'être mise au four pour le frittage.

II.2.3 Frittage

Pour les 3 échantillons composés de bentonite et de thé, le processus de frittage a consisté à les chauffer à une vitesse de 5°C/min, en suivant un programme de température comportant quatre paliers [2].

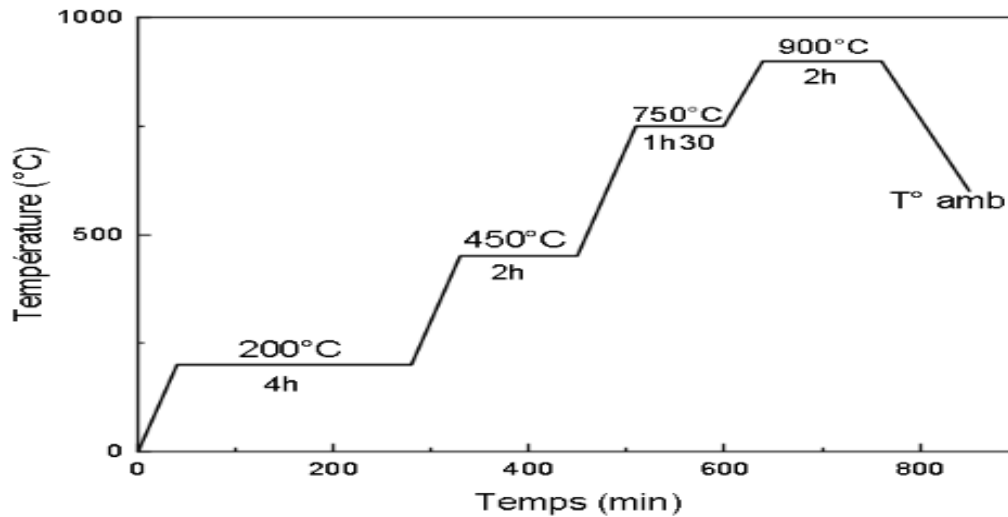


Figure II.12: Programme de frittage des échantillons composés de bentonite et du thé.

Ces étapes ont permis de mettre au point un processus de frittage optimisé pour l'argile et les déchets du thé.

Pour les échantillons composés de bentonite et de poudre de coquilles d'œuf, ainsi que l'échantillon 5, le processus de frittage consiste à chauffer les disques en suivant un programme de température en deux paliers.

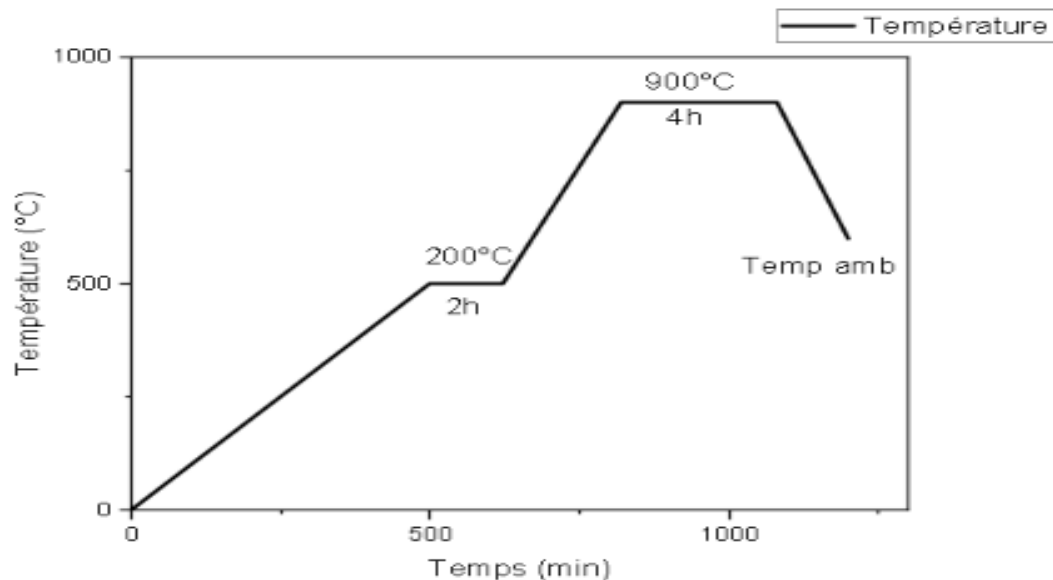


Figure II.13: Programme de frittage des échantillons composés de bentonite et des coquilles d'œufs.

II.3 Méthodes de caractérisations des supports membranaires élaborés

II.3.1 La porosité

La méthode du triple pesé basée sur le principe d'Archimède est utilisée pour déterminer la porosité des supports membranaires [4,22]. L'échantillon doit être préalablement bien séché à l'étuve avant le début de la mesure. Un échantillon humide augmentera la masse sèche et aura un impact sur le résultat [4].

La procédure de mesure est la suivante.

- 1- Peser l'échantillon sec (M1).
- 2- L'introduire dans un bécher situé dans un dessiccateur
- 3- Fermer le dessiccateur, enclencher le vide à l'aide d'une pompe à vide et laisser le dessiccateur sous vide pendant au moins 30 minutes.
- 4- Ouvrir le robinet pour laisser couler le liquide jusqu'à l'immersion totale de l'échantillon. Dans ce cas l'eau distillée est utilisée comme liquide d'immersion.
- 5- Installer le système de pesée et procéder à la tare de la balance avec la nacelle vide dans l'eau distillée.
- 6- Placer l'échantillon sur la nacelle et complètement l'immergé dans le liquide ; relever la masse M2 de l'échantillon immergé.
- 7- Peser l'échantillon humide (M3) sur une balance normale. Afin de ne pas aspirer le liquide contenu dans les pores avant la pesée, il est conseillé d'éliminer le film d'eau de surface à l'aide d'un papier humide ou de ses mains.

Le calcul de la porosité se fait à l'aide de l'équation (2.2) :

La porosité P a pour formule [4,22]:

$$P = \frac{(M3-M1)}{(M3-M2)} \times 100 \dots \dots \dots (2.2)$$

II.3.2 La densité

Selon la méthode d'Archimède, la densité des supports membranaires céramiques est calculée en suivant les étapes citées ci-dessus (on mesure M1, M2 et M3)[4].

Le calcul de la densité [22] se fait à l'aide de l'équation (2.3) :

$$D = \frac{M_1}{(M_3 - M_2)} \times \rho_{eau} \dots \dots \dots (2.3).$$

M_1 : est la masse sèche de l'échantillon poreux.

M_2 : est la masse de l'échantillon poreux immergé dans l'eau.

M_3 : est la masse de l'échantillon poreux humide.

ρ_{eau} : est la densité de l'eau à température ambiante.

II.3.3 La stabilité chimique

La stabilité chimique des membranes céramiques fait référence à leur capacité à résister à l'interaction avec des produits chimiques, des solvants ou des environnements agressifs sans subir de dégradation ou de dommages.

Cette propriété est essentielle pour garantir la durabilité et l'efficacité des membranes céramiques dans diverses applications, notamment dans le traitement de l'eau, des eaux usées et d'autres procédés industriels [23].

La stabilité chimique des membranes a été testée à l'aide de solutions de HCl (0,2 M) et de NaOH (0,5 M) à la température ambiante (27 °C). Pour déterminer la stabilité chimique, le poids des membranes frittées a été mesuré avant et après l'immersion dans les solutions acides et basiques pendant 96 heures [1].

II.3.4 L'analyse du MEB

L'analyse MEB-EDX (Microscopie Électronique à Balayage - Spectroscopie par Dispersion d'Énergie de rayons X) est une technique d'analyse microscopique qui combine la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX).

Elle permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon et d'analyser sa composition chimique en déterminant les éléments présents et leurs concentrations. Cette méthode est utilisée pour caractériser les matériaux solides, identifier des contaminants, et étudier les propriétés des particules individuelles [24,25].

II.3.5 L'analyse IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique analytique qui permet d'obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon dans l'infrarouge. Le spectre

représente l'absorbance en fonction du nombre d'onde. L'interprétation des bandes d'absorption permet d'identifier des molécules et de caractériser des matériaux [26].

II.3.6 L'analyse EPMA

L'Electron Probe Micro Analysis Jeol JXA 8230, une technique d'analyse in situ non destructive permettant de détecter tous les éléments à partir du Béryllium dans un volume de l'ordre du micromètre cube avec une sensibilité d'environ 100 ppm.

La microsonde électronique analyse l'émission X produite par l'interaction entre des électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser.

CHAPITRE III

RESULTATS

ET

DISCUSSION

III Introduction

III.1 Caractéristiques de la matière première

La fiche technique de bentonite brute fournie par l'entreprise ENOF :

Tableau III.9 : Composition chimique de la bentonite.

SiO ₂	Al ₂ O ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	PAF
61.94%	17.38%	0.14%	2.23%	3.82%	1.66%	2.94%	2.48%	0.14%	0.05%	7.23%

Tableau III.10 : Composition minéralogique de la bentonite .

Quartz	Calcite	Dolomite	Albite	Orthoclase (feldspaths K)	Illite	Sépiolite	Montmorillonite	Minéraux ferrugineux (Hématite) + autres)
15%	03%	02%	32%	10%	11%	05%	20%	02%

III.1.1 Spectre Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

L'étude de la bentonite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) vise à déterminer les différentes fonctions chimiques présentes. Il s'agit d'une technique complémentaire qui se concentre généralement sur l'étude d'échantillons au niveau moléculaire. Les spectres IR résultants sont présentés dans la **Figure III.14**.

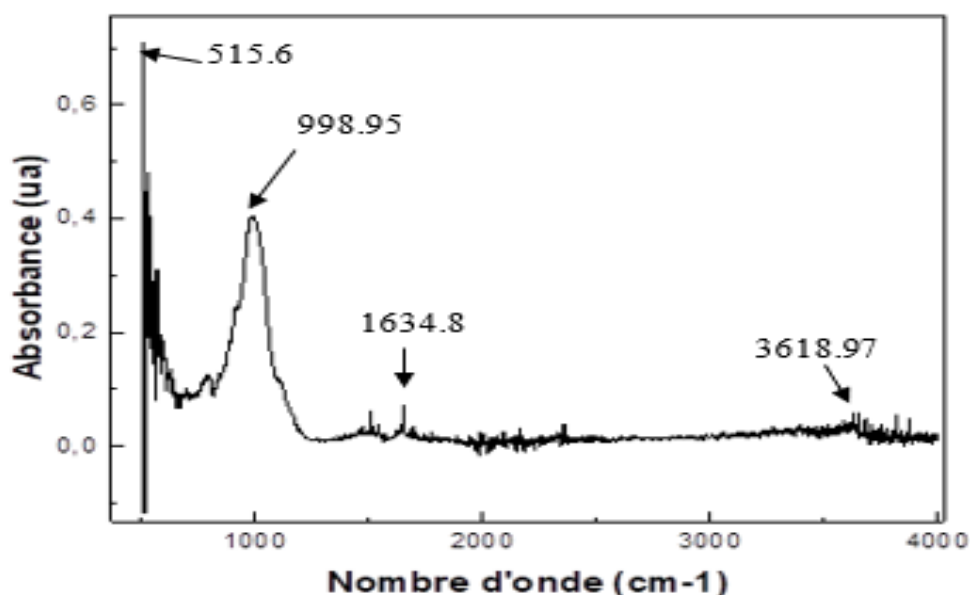


Figure III.14 : Spectre IRTF de la Bentonite.

Les bandes d'absorption infrarouge de la bentonite apparaissent dans la région (4000 à 400 cm^{-1}). Ces bandes sont attribuées à la vibration des différentes liaisons du réseau, à savoir -OH, Si-O-Al, Si-O et Al-O. Nous observons deux bandes d'adsorption à 3391,32 et 3618,97 cm^{-1} pour la bentonite brute correspondant aux vibrations de valence des groupes hydroxyle -OH de l'eau de constitutionnel une autre bande située à 1634,80 cm^{-1} , se manifestant par des pics de forte intensité attribués à la déformation angulaire des molécules H_2O inter foliaires.

En outre, il existe une vibration de la liaison -CH située à 2360,75 cm^{-1} [27]. On note également la présence d'une bande d'absorption entre 900 et 1200 centrée sur environ 998,95 cm^{-1} correspondant aux liaisons Si-O-Si [28].

Une bande de déformation angulaire des liaisons Si-O-Al est observée à 515,68 et 520,90 cm^{-1} [27,29]. Des bandes d'absorption allant de 400 à 800 cm^{-1} sont également observées pour les liaisons Al-O, Ca-O, Mg O, Na-O, K-O et Fe-O.

III.1.2 L'analyse thermique de la bentonite

Les courbes ATD (**Figure III.15**) ont été obtenus en chauffant l'argile brute de 27 à 1000°C à une vitesse constante d'environ 5°C. La bentonite présente deux pics endothermiques. Le premier pic à 95°C correspondant à la perte de l'eau retenue entre les plans de la structure du

réseau (eau de gonflement), et le second pic à 51°C correspondant à la déshydroxylation de ses minéraux.

Ces deux pics endothermiques sont suivis d'un autre pic, qui a lieu à 921°C, caractéristique du ferifère d'aluminium. Une réaction endothermique apparaît à 561°C, qui peut être attribuée à la transformation du quartz. Enfin, la décomposition du carbonate se produit à 711°C avec une intensité moyenne [1].

Les courbes d'ATG (**Figure III.15**) nous permettent d'estimer la perte de poids de l'échantillon. Les courbes présentent trois pertes de masse : la première se situe entre 100 et 300°C, à cause de l'humidité et de la couche intermédiaire d'eau, la deuxième entre 513 et 712°C est liée à la perte de la teneur en eau. Enfin, la troisième perte de masse a lieu à 561°C, ce qui correspond à la décarbonisation de l'argile [1].

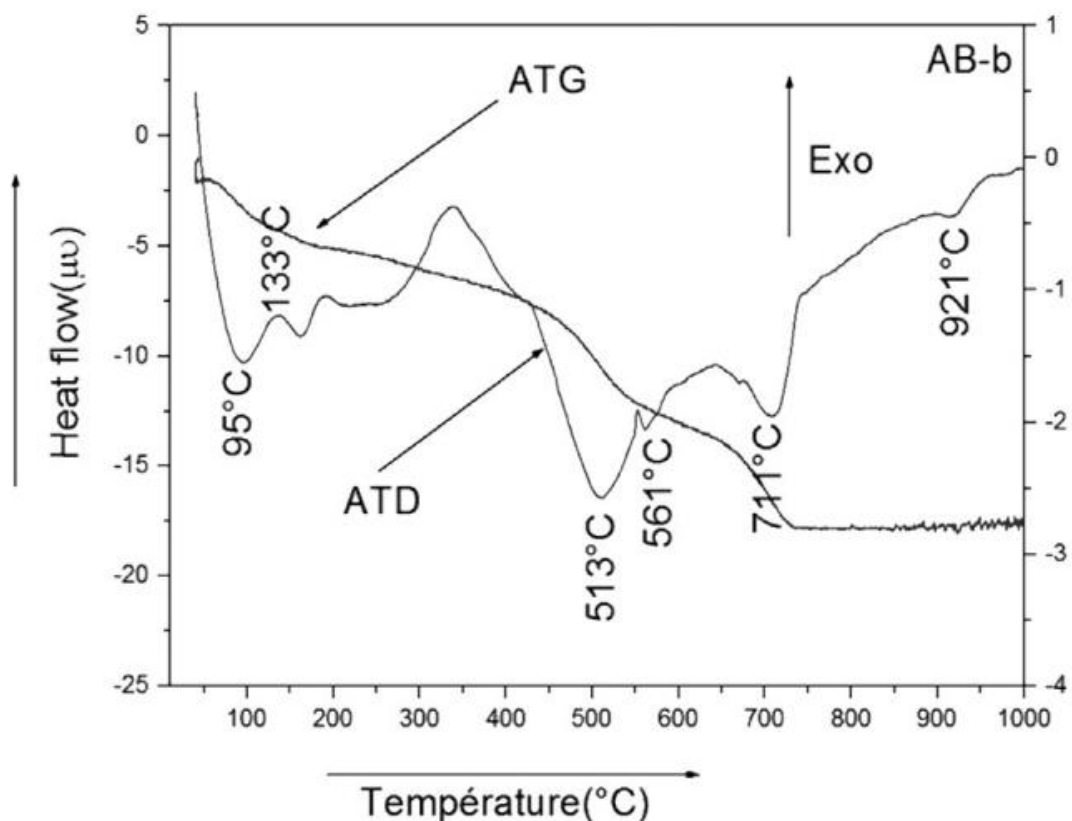


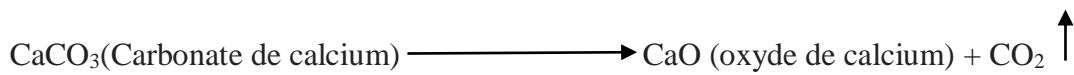
Figure III.15 : Courbes ATD/ATG de la bentonite [1].

III.2 Caractéristiques des agents porogènes

III.2.1 Coquilles d'œufs

III.2.1.1 L'analyse thermique des coquilles d'œufs

Les courbes ATG/DSC des coquilles d'œufs montrent un pic exothermique moins intense à 340°C avec une perte de masse de 6% correspondant à la décomposition de la matière organique. A 720°C, un pic endothermique est observé avec une perte de masse de 42% correspondant à la décomposition du carbonate de calcium en oxyde de calcium suivant la réaction [7].



Le CO₂ résultant de la décomposition du carbonate de calcium peut augmenter la porosité de la membrane [30]. Les courbes ATG/DSC du carbonate de calcium pur (commercial) présentent un pic endothermique entre 900 et 1000°C. Cette différence de température de décomposition du carbonate de calcium contenu dans les coquilles d'œufs est probablement due à la présence de la matière organique considérée comme une impureté [7].

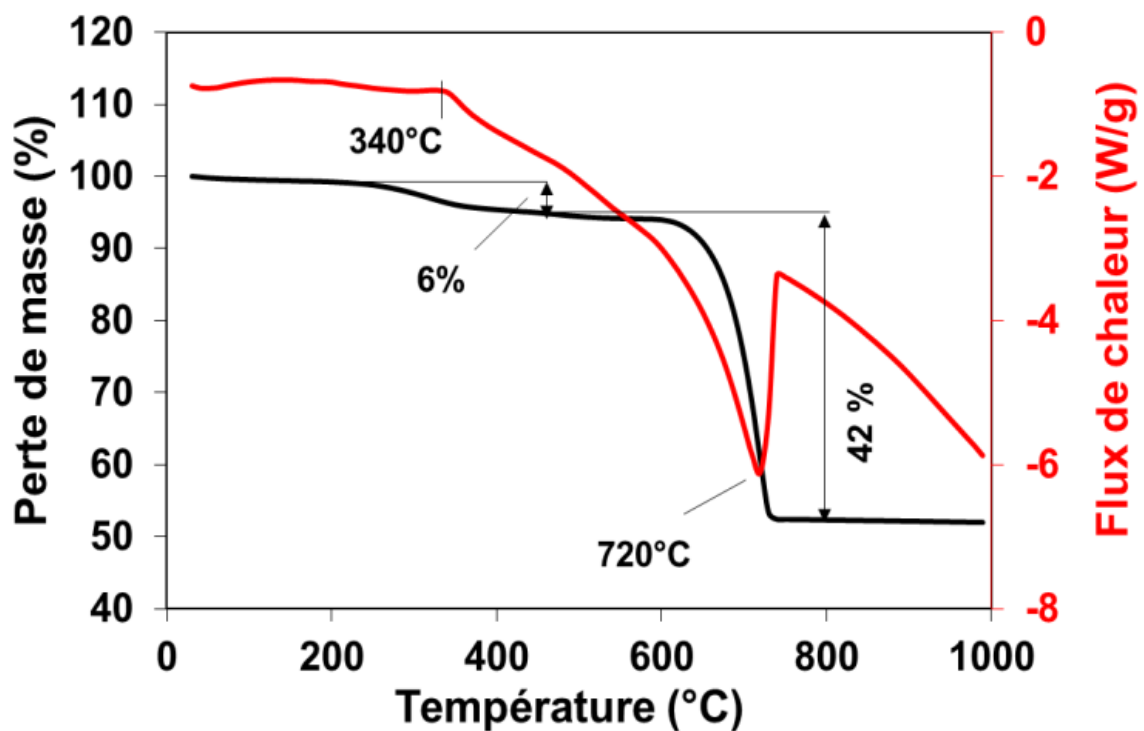


Figure III.16 : Courbes ATG/DSC des coquilles d'œufs [7].

III.2.1.2 Spectre Infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

Les bandes d'absorption apparaissant à 549.62, 713.54, 872.64, 1410.7 et 1558,22 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations des anions carbonate CO_3^{2-} .

En outre, les faibles pics IR à 2022,03 et 2361 cm^{-1} indiquent la présence de matière organique dans le spectre de la coquille d'œuf. Les bandes situées à 3587 et 3744,18 cm^{-1} dans la coquille d'œuf ont été attribuées à la liaison H de l'eau due à l'humidité, tandis que le pic net à 3674,75 cm^{-1} est dû à la vibration d'étirement des groupes hydroxyles attachés à l'oxyde de calcium.

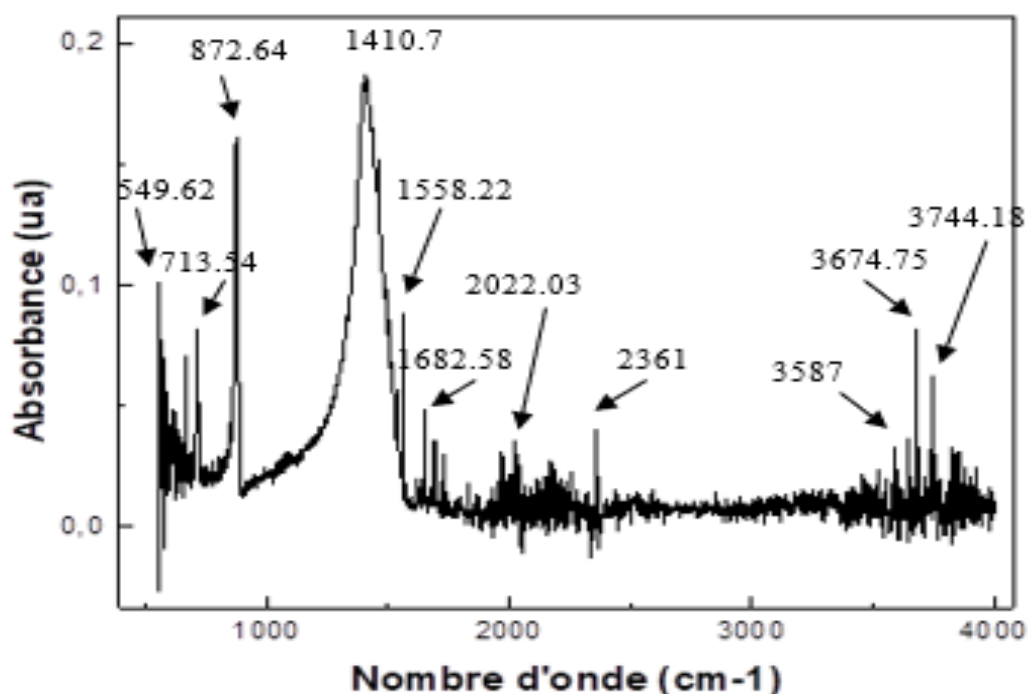


Figure III.17 : Spectre IRTF des coquilles d'œufs.

III.2.2 Déchet de Thé

III.2.2.1 L'analyse thermique de déchets du thé

Comme le montre la **figure III.18**, l'analyse ATD/ATG des déchets de thé à une vitesse de chauffage de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ peut être séparée en 3 phases différentes : (1) Séchage à 185 $^{\circ}\text{C}$, (2) Dévolatilisation entre 185 et 537 $^{\circ}\text{C}$, (3) Dégradation minérale au-dessus de 537 $^{\circ}\text{C}$ [2].

La perte de poids des déchets de thé au cours de la première phase est principalement attribuée à l'évaporation de l'eau à des températures basses. Dans la deuxième phase, la perte de poids se produit entre 185 et 537 °C, représentant 76,62 % de la masse initiale.

Elle est principalement due à la libération de composés volatils issus de la décomposition de la cellulose, la lignine partielle et les hémicelluloses, ainsi qu'à une diminution de la teneur en carbone fixe de l'échantillon. Dans la phase de dévolatilisation, le processus de décomposition thermique a été divisé en trois parties plus petites [2] :

- 1- Dans la sous-phase initiale, la perte de poids est principalement attribuée à la décomposition de l'hémicellulose, la température de dégradation primaire étant comprise entre 185 et 311 °C. L'hémicellulose est une composition complexe de monosaccharides polymérisés avec un faible degré de polymérisation, notamment le glucose, le xylose, l'arabinose, le galactose et le mannose [2].
- 2- Au cours de la deuxième sous-étape (311-390 °C), la décomposition primaire de la cellulose et d'une fraction de la lignine s'est produite, entraînant une diminution du poids. La cellulose est une molécule de poids moléculaire élevé caractérisée par une longue chaîne linéaire formée de groupes diglucosyl. Sa structure cristalline, composée de microfibrilles organisées, rend sa dégradation thermique plus difficile que celle de l'hémicellulose [2].
- 3- Dans la troisième sous-étape (390-537 °C), la lignine et les composés macromoléculaires, en raison de leur composition complexe, présentent des taux de dégradation plus lents que l'hémicellulose et la cellulose. Comme le décrit Liang, l'hémicellulose, la cellulose et la lignine subissent principalement une pyrolyse dans les plages de température de 200-300 °C, 300- 400 °C, et 200 °C jusqu'à la fin du processus thermique, respectivement[2].

L'étape finale (>537 °C) semble être la conséquence de la décomposition thermique progressive des matériaux résiduels, tels que les charbons, les minéraux et les cendres, qui constituaient les résidus solides ultimes [2].

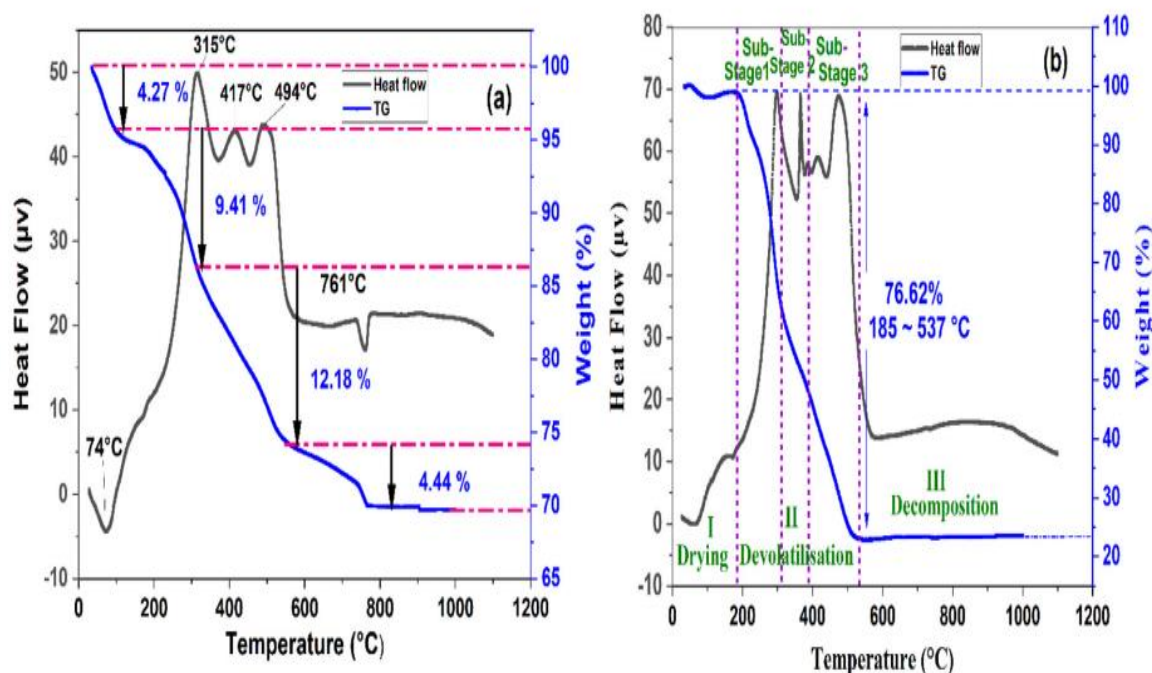


Figure III.18 : Courbes ATD/ATG des déchets du thé [2].

III.2.2.2 Spectre Infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour caractériser et identifier les composants présents dans les déchets de thé. Cette technique analytique a été largement utilisée par les chercheurs pour étudier divers matériaux. Le spectre FTIR des déchets de thé est représenté dans la **figure III.19**, où une large bande d'absorption est observée à 3459 cm^{-1} .

Cette caractéristique a été liée aux vibrations d'étirement O-H et N-H associées aux polyphénols. En outre, une bande prononcée à 1506 cm^{-1} a été associée aux vibrations d'étirement des liaisons C = C dans les anneaux aromatiques et des liaisons C = O dans les composés polyphénoliques. L'étirement C-H et l'étirement O-H dans les alcanes et les acides carboxyliques ont été signalés à 2925 et 2855 cm^{-1} respectivement.

Une bande est également apparue à 1300 cm^{-1} en raison de l'étirement C-O dans l'amine. Les groupes fonctionnels primaires dans les résidus de thé ont été signalés à 3321 cm^{-1} , 1559 cm^{-1} et 1022 cm^{-1} , qui correspondent à des étirements N-H/O-H, C = C et C-O-C. Les principaux

groupes fonctionnels dans les résidus de thé sont l'acide carboxylique, les polyphénols et l'acide aminé, comme l'indique le spectre IRTF.

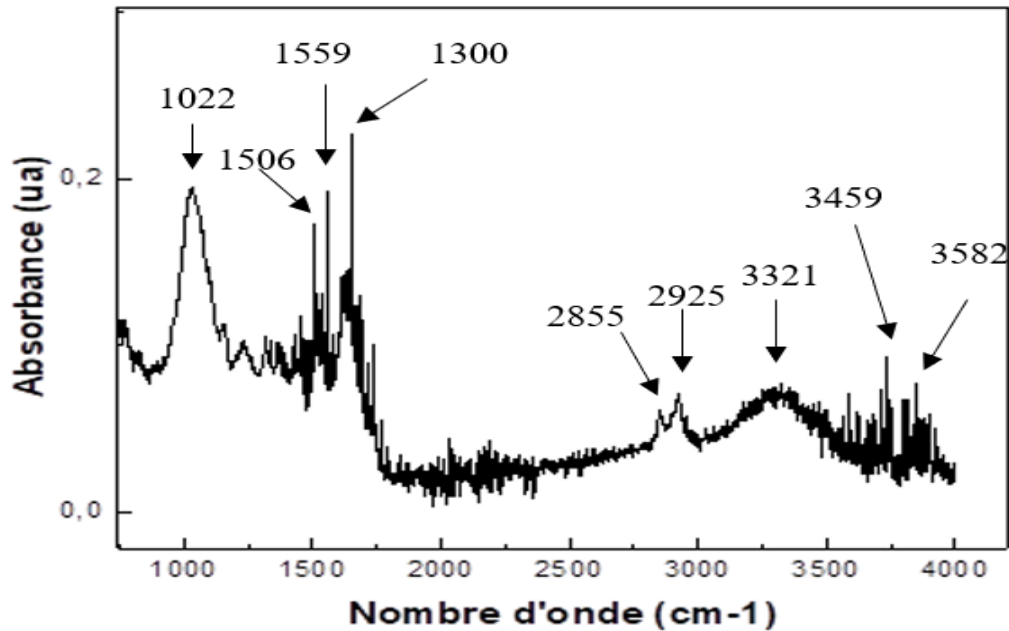




Figure III.19 : Spectre IRTF de déchets du thé.




III.3 Caractéristiques des membranes céramiques élaborées

III.3.1 Caractérisation des supports d'essai

Les supports membranaires d'essai sont élaborés dans le but de déterminer les formulations nécessaires ou approximatives (matière première + additifs) pour l'élaboration des supports membranaires améliorés.

Tableau III.11 : Supports membranaires d'essai.

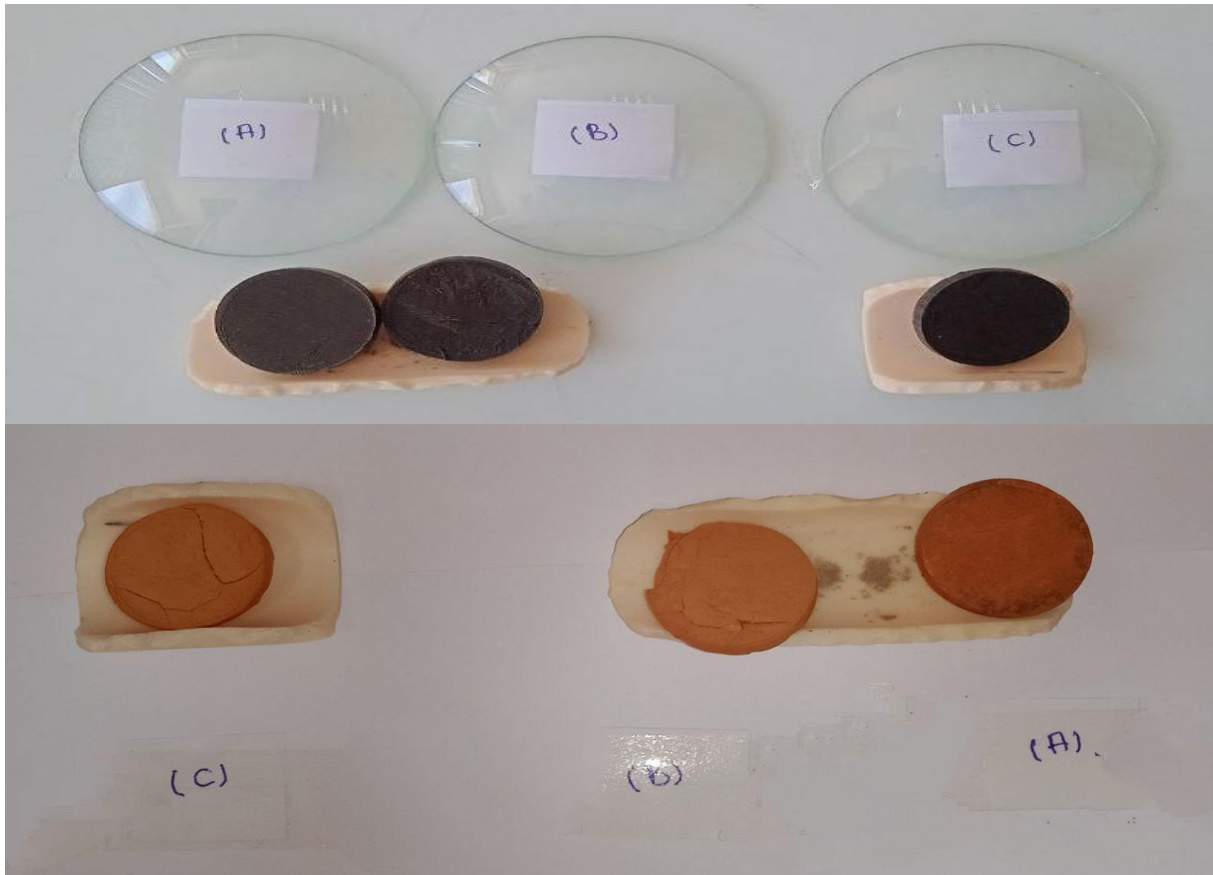
Membrane	Compositions	Conditionnement (frittage)	Aspects physiques	Porosité	Densité
01	90% Bentonite 4% Amidon 6% Méthocel	Pallier 1 : 250 °C pendant 2 h. Pallier 2 : 750 °C pendant 2 h. Pallier 3 : 900 °C pendant 2 h. « Vitesse de 3 °C/min »	 <p>Le Support membranaire est devenu noir après polissage. On remarque l'apparition d'une fissure à la surface de la membrane</p>	13.21	1.59
02	88% Bentonite 4% Amidon 6% Méthocel 2% Acide borique	Pallier 1 : 250 °C pendant 2 h. Pallier 2 : 750 °C pendant 2 h. Pallier 3 : 900 °C pendant 2 h. « Vitesse de 3 °C/min »	Support membranaire totalement fissuré	/	/
03	89% Bentonite 2.5% Amidon 2.5% Méthocel 6% Carbonate de calcium	Pallier 1 : 250 °C pendant 2 h. Pallier 2 : 750 °C pendant 2 h. Pallier 3 : 900 °C pendant 2 h. « Vitesse de 3 °C/min »	 <p>Support membranaire avec des macro-fissures</p>	/	/

04	90% Bentonite 4% Amidon 6% Méthocel	Pallier 1 : 250 °C pendant 2 h. Pallier 2 : 750 °C pendant 2 h. Pallier 3 : 1000 °C pendant 2 h. « Vitesse de 3 °C/ min »		12.50 %	1.45
05	88% Bentonite 4% Amidon 6% Méthocel 2% PEG	Pallier 1 : 250 °C pendant 2 h. Pallier 2 : 750 °C pendant 2 h. Pallier 3 : 1000 °C pendant 2 h. « Vitesse de 3 °C/ min »		16.66 %	1.29
06	80% Bentonite 20% Déchets du thé	Pallier 1 : 200 °C pendant 4 h. Pallier 2 : 450 °C pendant 2 h. Pallier 3 : 750 °C pendant 1.5 h. Pallier 4 : 1100 °C pendant 2 h. « Vitesse de 5 °C/ min »	 Support membranaire avec des macro-fissures.	/	/

Il est à noter que les supports de membranes en argile bentonite diminuent de volume lorsqu'ils sèchent à température ambiante et après le frittage [31].

III.3.2 Caractérisation des supports membranaires

1- Bentonite (matière première) + déchets du thé (agent porogène)




Avant et Après frittage :

Tableau III.12 : Echantillons bentonite + déchets du thé.

La masse totale des poudres sèches (bentonite + déchets du thé) est de 4 g. Dans le tableau, les pourcentages massiques ainsi que les masses en grammes ont été donnés.

Echantillons	01(A)	02(B)	03(C)
Bentonite	90 % = 3.6 g	80 % = 3.2 g	70 % = 2.8 g
Déchets du thé	10 % = 0.4 g	20 % = 0.8 g	30 % = 1.2 g

Aspects physiques (Support membranaire obtenu après frittage)	Aucune macro-fissure n'est apparue sur le support membranaire,  changement du couleur de la membrane après frittage	Support membranaire totalement fissuré	Support membranaire totalement fissuré
	Porosité	20.5%	/
Densité	1.14	/	/

2- Bentonite (matière première) + coquilles d'œufs (agent porogène)

Avant frittage :

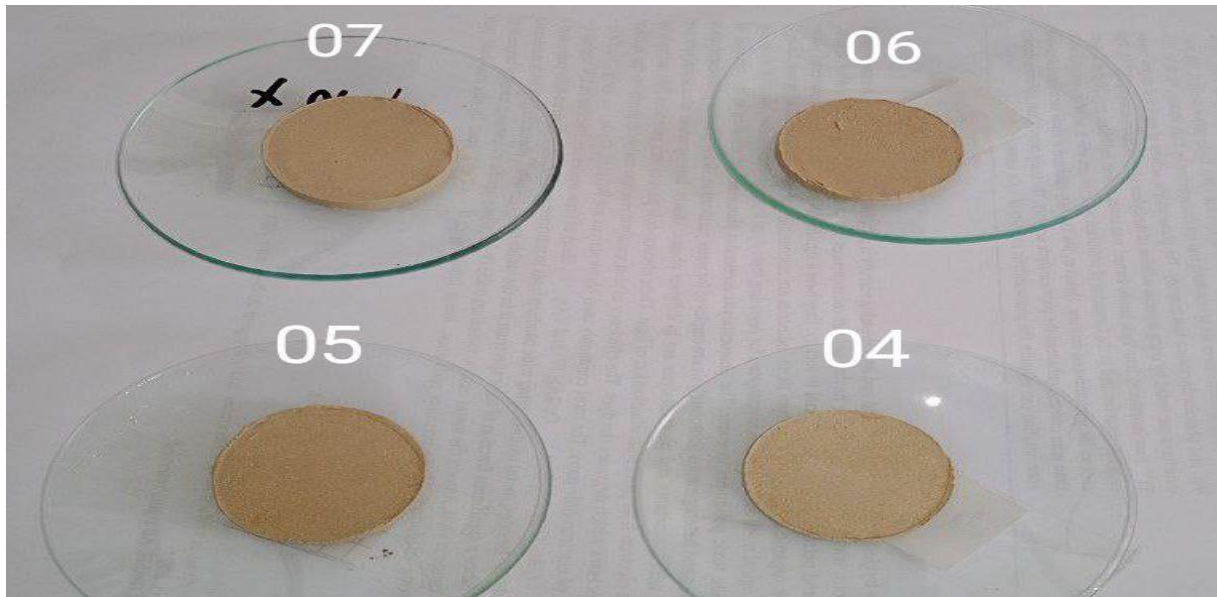
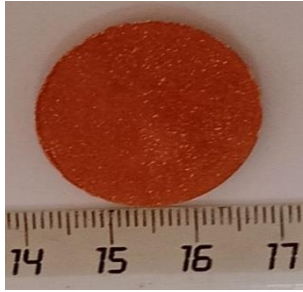
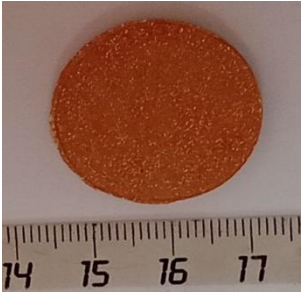
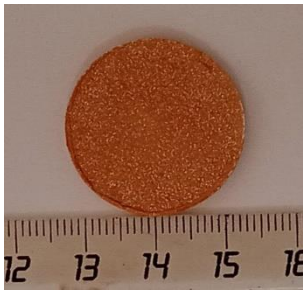


Tableau III.13 : Echantillons à base de bentonite+ coquilles d'œufs.


La masse totale des poudres sèches (bentonite + coquilles d'œufs) est de 4 g. Dans le tableau, les pourcentages massiques ainsi que les masses en grammes ont été donnés.

Échantillons	04	05	06
Bentonite	90 % = 3.6 g	80 % = 3.2 g	75 % = 3 g
Coquilles d'œufs	10 % = 0.4 g	20 % = 0.8 g	25 % = 1 g
Aspects physiques (Support membranaire obtenu après frittage)	Aucune fissure n'est apparue sur le support  membranaire	Aucune fissure n'est apparue sur le support  membranaire	Aucune fissure n'est apparue sur le support membranaire 
Porosité	14.18%	14.61%	22.75%
Densité	1.61	1.53	1.61

3- Bentonite (matière première) + coquilles d'œufs (agent porogène) + Additifs

Tableau III.14 : Echantillon bentonite + coquilles d'œufs + additifs.

La masse totale des poudres sèches (bentonite + coquilles d'œufs + additifs) est de 4 g. Dans le tableau, les pourcentages massiques ainsi que les masses en grammes ont été donnés.

Echantillon	Bentonite	Coquilles d'œufs	Amidon	Méthocel	PEG	Aspects physiques	Porosité	Densité
07	77 % = 3.08 g	17 % = 0.68 g	2.5 % = 0.1 g	2.5 % = 0.1 g	1 % = 0.04 g		19.42%	1.19

Les caractérisations ont été effectuées que sur les membranes céramiques exemptes de fissures.

- ❖ L'étude a examiné trois compositions distinctes, composées de 10 %, 20 % et 30 % en pourcentage massique de déchets du thé, dont l'objectif est de déterminer le pourcentage présentant de bonnes propriétés physiques et une porosité comprise entre 25 et 45 %. Le support membranaire contenant 10 % de déchets du thé présentait une porosité de 20,5 %, tandis que les deux autres supports, à 20 % et 30 % de déchets du thé, ont donné des membranes présentant des macro-fissures.
- ❖ La porosité du support membranaire augmente considérablement avec l'ajout de déchets du thé, qui agissent comme un agent de formation des pores. À mesure que le pourcentage de déchets du thé dans le support augmente, la porosité s'élargit en raison de la création de vides laissés par la combustion de la matière organique lors de frittage. En revanche, la densité du support diminue proportionnellement à l'augmentation de la teneur en déchets du thé [2].
- ❖ L'ajout de coquille d'œuf dans la composition des supports (4, 5, 6 et 7) fournit du carbonate de calcium CaCO_3 , sous forme d'oxyde de calcium CaO , qui peut réagir avec les composants de l'argile en produisant des phases spécifiques qui peuvent améliorer les propriétés mécaniques tout en maintenant de bonnes propriétés de séparation [30].
- ❖ L'augmentation du pourcentage massique de l'agent porogène (10%, 20% et 25% de coquilles d'œufs) a augmenté la porosité à 14,18%, 14,61% et 19,75% respectivement. Le CO_2 résultant de la décomposition du carbonate de calcium a augmenté la porosité de la membrane.
- ❖ La comparaison des supports membranaires (4, 5 et 6) montre que les supports (4 et 5) présentent des porosités quasi identiques, tandis que le support (6) contenant 25 % de poudre de coquille d'œuf présente une porosité de 22,75 %, ce qui en fait le support le plus poreux des trois.
- ❖ L'amidon utilisé dans la composition du support (7) est un agent porogène très connu. Les pores créés par la décomposition de l'amidon se fusionnent et forment des pores interconnectés. La porosité augmente donc avec le pourcentage d'amidon incorporé [30].
- ❖ L'ajout d'agents porogènes (2,5 % d'amidon + 17 % de coquilles d'œufs) dans la composition du support (7) a donné une porosité de 19,42 %. Le support (5) avec 20

% de coquilles d'œufs avait une porosité de 14,61 %. En comparant ces deux valeurs de porosité, on constate que l'amidon est un très bon agent porogène.

- ❖ L'évolution de la densité et de la porosité en fonction de la teneur en agent poreux montre que l'augmentation du pourcentage de l'agent poreux entraîne une augmentation de la porosité et une diminution de la densité.

III.3.2.1 La stabilité chimique

Dans cette étude, nous avons étudié la stabilité chimique des supports membranaires céramiques en les immergeant dans des solutions de sodium hydroxyde (0,5 M) et d'acide chlorhydrique (0,2 M) pendant 96 heures. Les résultats révèlent que les supports présentent une résistance élevée aux solutions basiques, avec une perte de masse inférieure à 0,1 % pendant 96 heures d'exposition à la solution de sodium hydroxyde (0,5 M). En revanche, la perte de masse peut atteindre jusqu'à 2 % dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, ce qui indique une moindre résistance aux solutions acides, après l'immersion des supports membranaires dans la solution acide, on note un changement de couleur à une couleur plus claire.

III.3.2.1.1 Composition chimique de la membrane

On note que les analyses EDS, MEB, EPMA ont été effectuées que sur les membranes céramiques exemptes de fissures.

- Echantillon 1 : 90% Bentonite + 10% déchets du thé.
- Echantillon 2 : 90% Bentonite + 10% coquilles d'œufs.
- Echantillon 3 : 80% Bentonite + 20% coquilles d'œufs.
- Echantillon 4 : 75% Bentonite + 25% coquilles d'œufs.
- Echantillon 5 : 77% Bentonite + 17% coquilles d'œufs + 2.5% Amidon + 2.5% Méthocel + 1% PEG.

III.3.2.1.2 Analyse EDS des supports membranaires

L'analyse EDX de la matière première présentée sur figure a révélé la présence de plusieurs composants primaires, notamment Si, Al, O, Fe, K, Ti, Mg, Cu et Na. Les éléments identifiés confortent les résultats obtenus à partir de l'analyse XRF (fiche technique Bentonite brute).

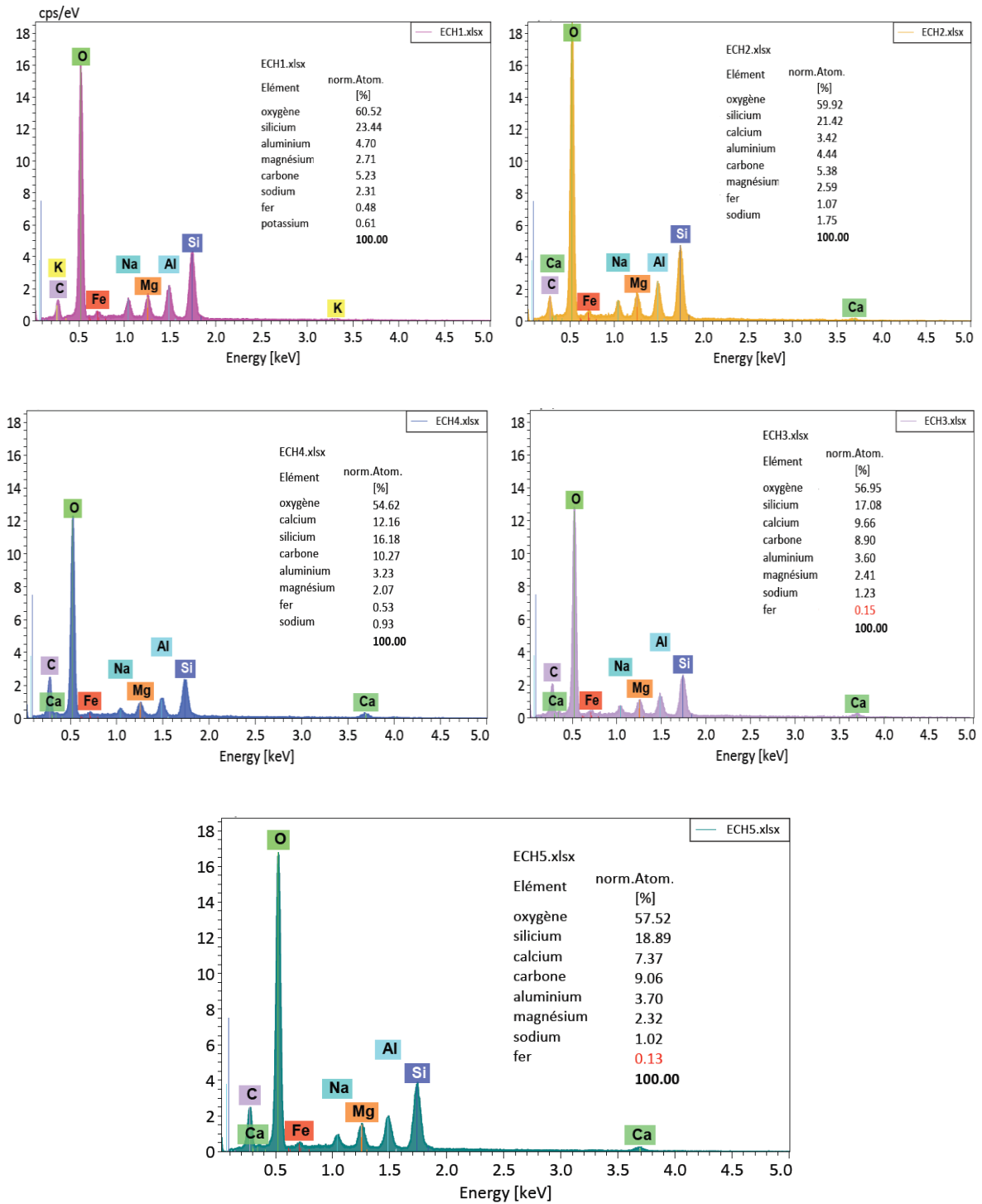


Figure III.20 : Résultats d'analyse EDS des 5 supports membranaires.

III.3.2.1.3 Analyse EPMA des supports membranaires

La microanalyse EDS a été confirmée par la microanalyse EPMA, un équipement plus puissant pour caractériser la distribution de la composition chimique dans les matériaux, en particulier les minéraux argileux. Trois variables peuvent être contrôlées lors de l'analyse par microsonde électronique : le temps, l'intensité du courant du faisceau et la taille du faisceau. Les figures présentent l'analyse de l'EPMA des échantillons (1, 2, 3 et 4).

Echantillon 01 :

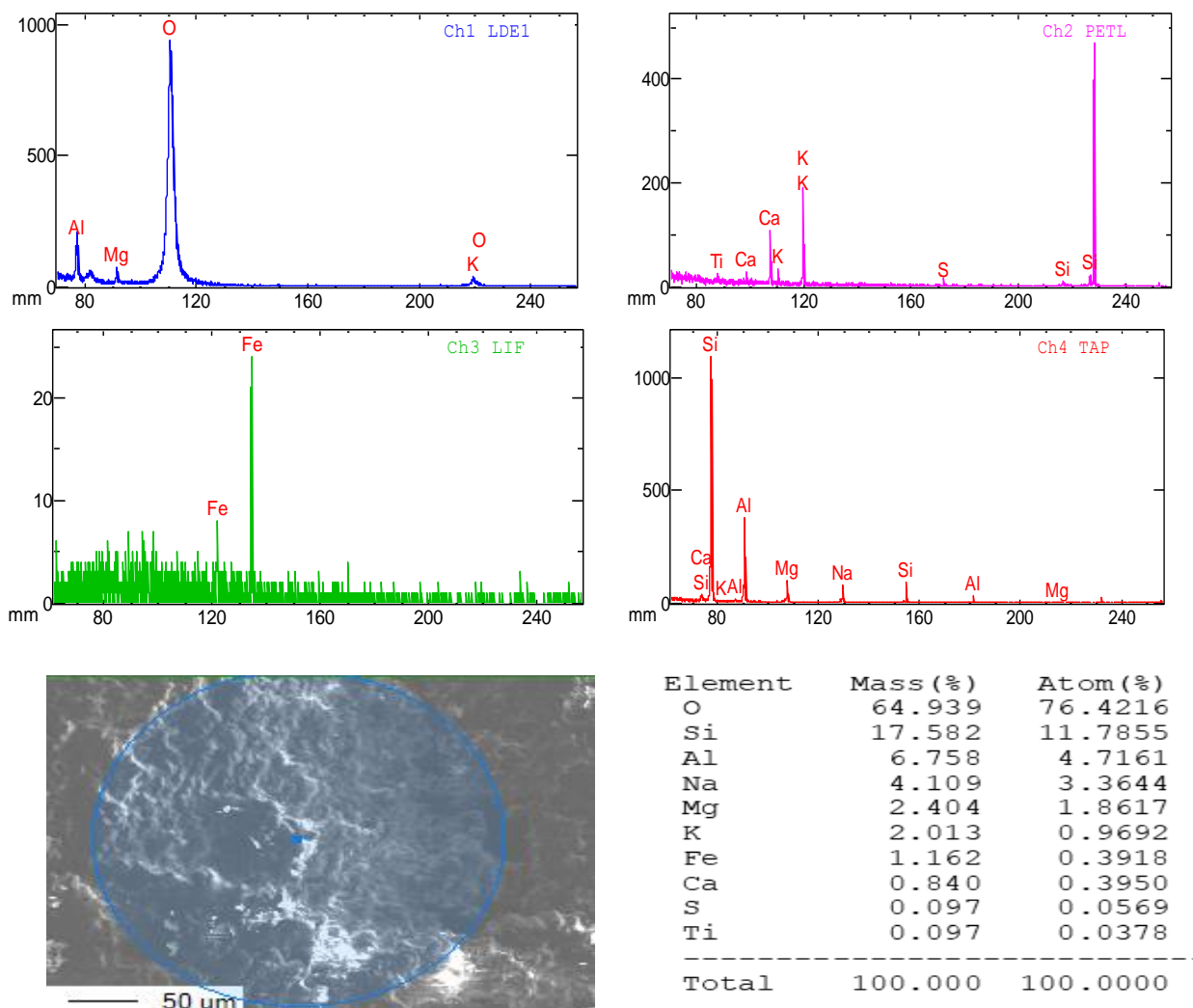


Figure III.21 : Analyse EPMA de l'échantillon 01.

Echantillon 02 :

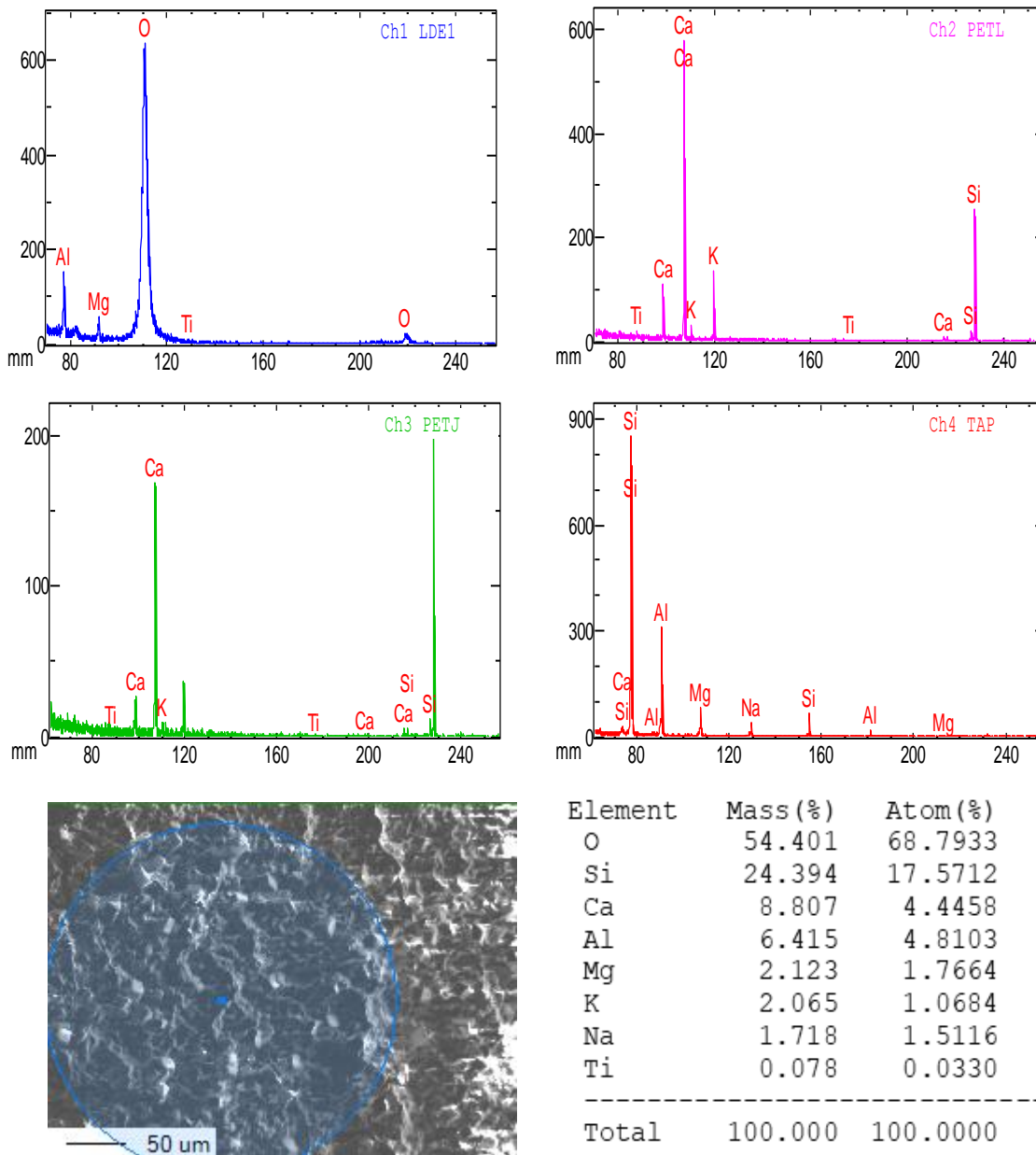


Figure III.22 : Analyse EPMA de l'échantillon 02.

Echantillon 03 :

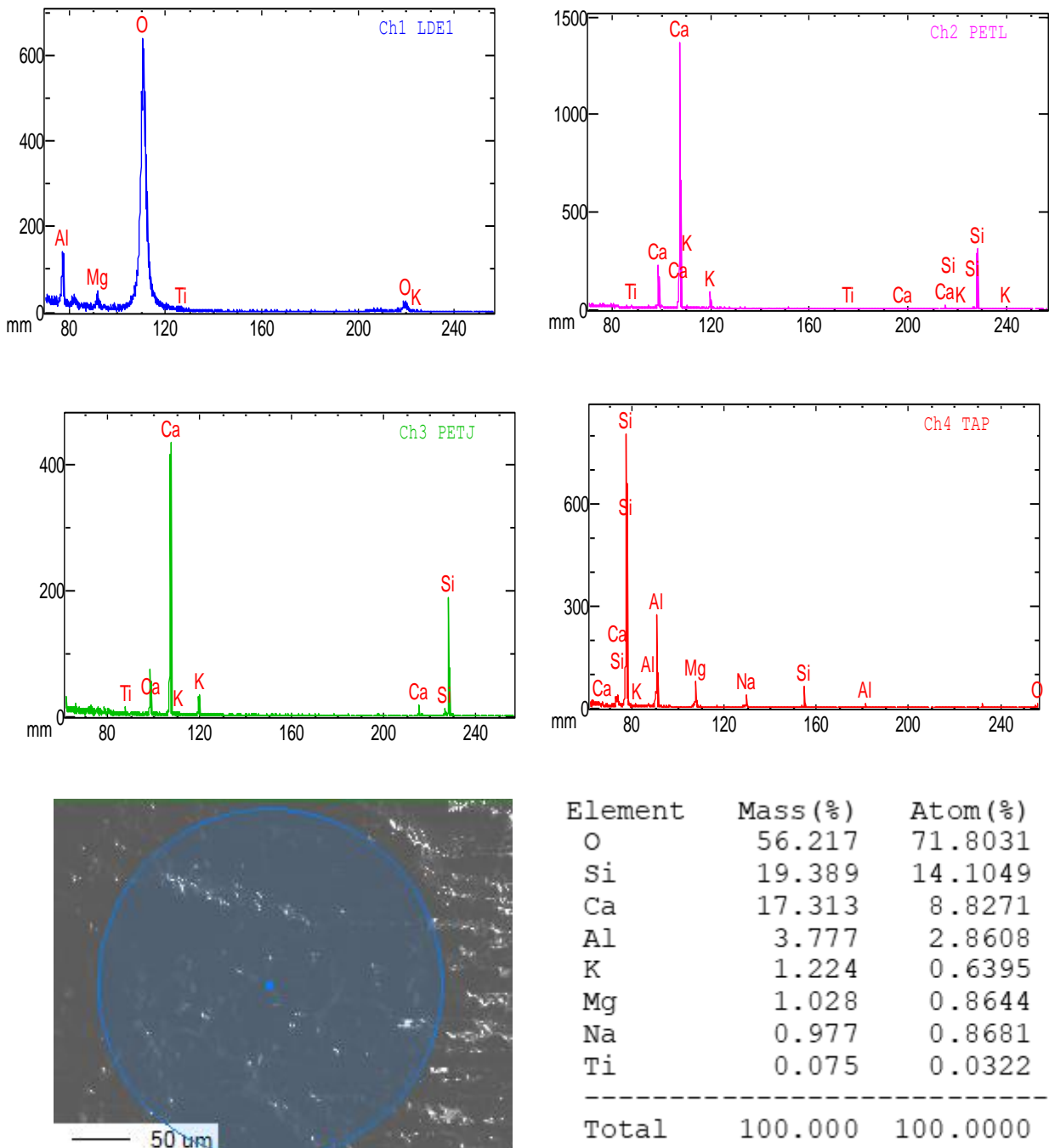


Figure III.23 : Analyse EPMA de l'échantillon 03.

Echantillon 04 :

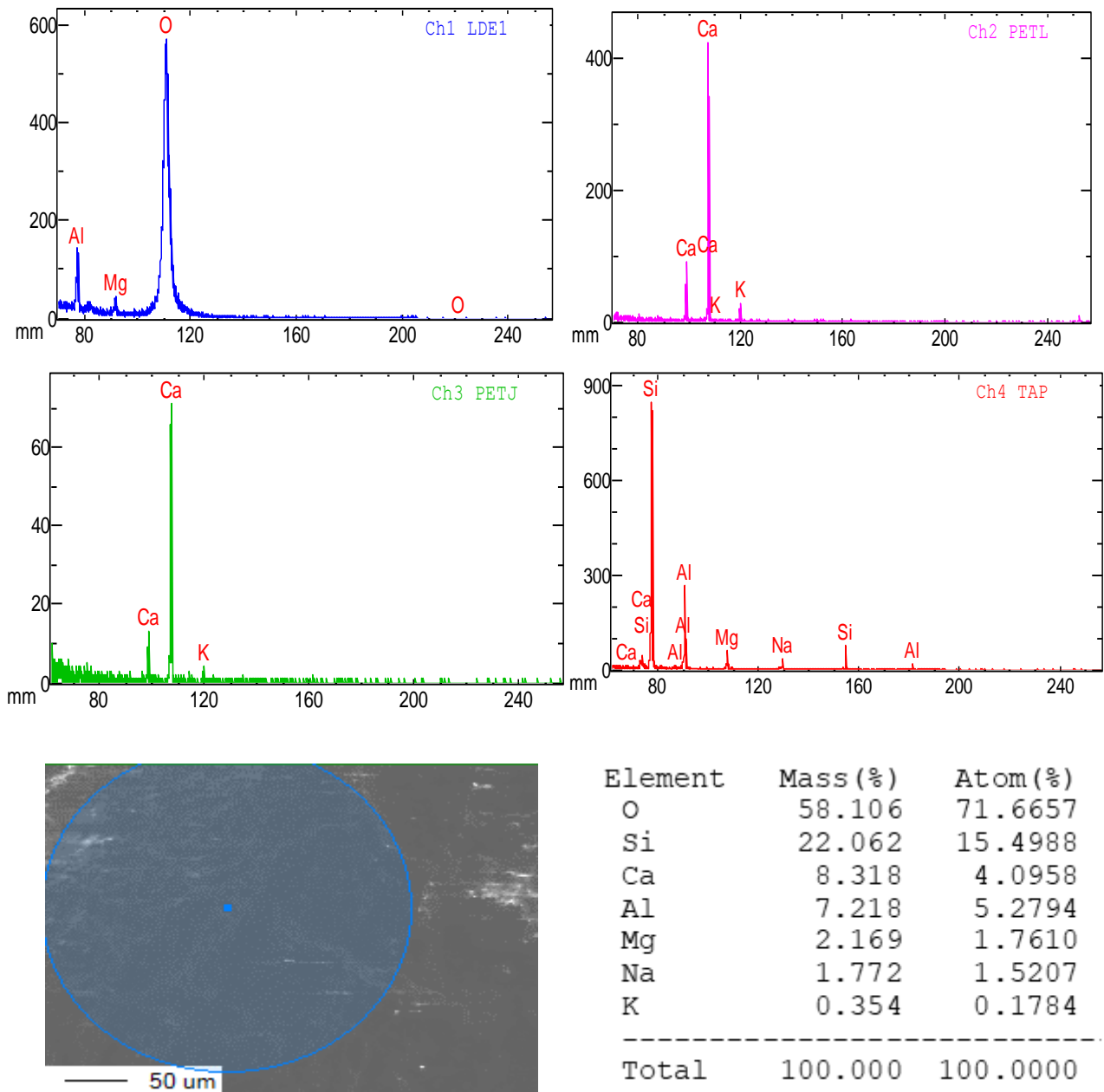


Figure III.24 : Analyse EPMA de l'échantillon 04.

III.3.2.1.4 Analyse MEB

L'analyse MEB va nous permettre de contrôler l'évolution de la morphologie de surface, la présence ou l'absence de défauts et la densification de la membrane frittée et la répartition des grains et des joints de grains. Il est possible aussi de connaître à travers le MEB les propriétés des membranes céramiques et leur morphologie, y compris leur structure, la répartition des pores et la taille des pores.

1- Bentonite + thé :

La figure (a, b, c et d) illustre la morphologie de surface de la membrane à base de déchets du thé (90 % bentonite + 10% déchets du thé) frittées à 950°C.

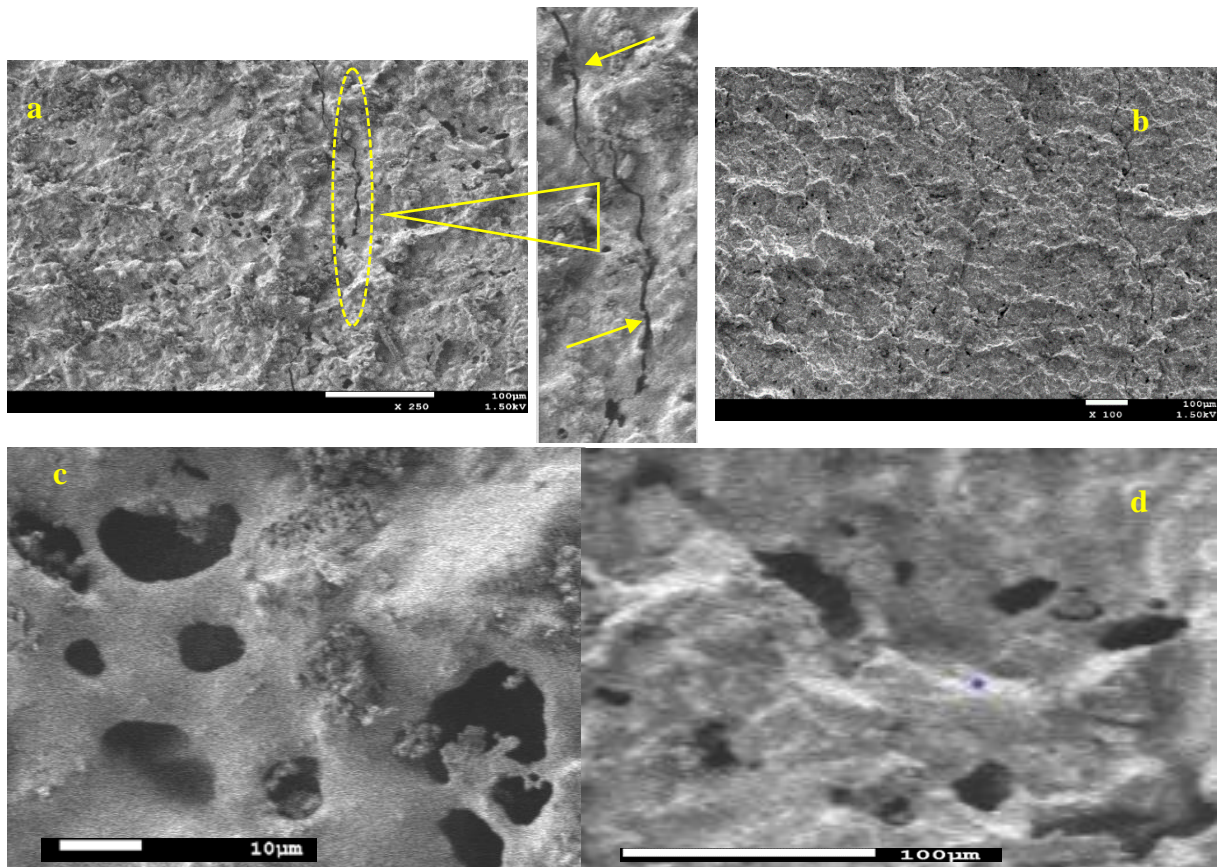


Figure III.25 : Analyse MEB du support membranaire (90% bentonite + 10% thé).

Les micrographies relatives à l'évolution de la microstructure des membranes à base de la bentonite et de déchets du thé indiquent que l'effet du frittage est très marqué, on a constaté

l'apparition d'un matériau plus dense composé d'un « squelette » de zones densifiées entourées de larges porosités [2].

La présence des zones densifiées signifie, qu'après frittage en phase liquide à 950°C, le matériau s'est transformé à un nouveau matériau plus dense avec un aspect poreux.

De plus, on peut constater que la membrane avec 10% en masse de déchets du thé présente des défauts tels que des fissures mineures (**Figure a**), conduisant à une faible résistance de la membrane et à un manque d'intégrité.

Néanmoins, l'augmentation de la charge de déchets de thé de 20 à 30% en masse, ont entraîné des structures avec des macro fissures (**FigureIII.26**).



Figure III.26 : Support membranaire (20 % Déchets du thé + 80% Bentonite).

La répartition de la porosité sur l'ensemble de l'échantillon n'est pas uniforme. **Les images de la FigureIII.25 (a & b)** nous indiquent également la présence des microfissures, ceci est probablement dû à la formation d'une nouvelle phase minérale moins cristallisée qui fragiliserait le matériau).

La couleur sombre (noir) de l'image indique les pores, tandis que la couleur claire est le grain, on peut voir que la membrane a moins de pores que le grain. La membrane présentait une porosité plus faible avec des pores plus larges et la distribution des pores à presque variable ayant un diamètre moyen de 3,80 μm et un diamètre maximum de pore de 10 μm [2].

2- Bentonite + coquilles d'œufs :

Les images (a, b et c) de la Figure III.27, donnent les micrographies relatives à l'évolution de la microstructure des supports membranaires à base de la bentonite et de l'agent porogène (coquilles d'œufs) à différentes concentrations de 10, 20 et 25%. Une augmentation progressive de la porosité est observée lorsque la concentration en coquille d'œuf augmente de 10 à 25%. Une ouverture de la structure des pores est bien observée pour une concentration massique de 25% en coquilles d'œufs. En outre, les surfaces des supports membranaires sont homogènes et sont exemptes de fissures et de défauts, ce qui conduit à l'excellente qualité de la membrane.

Dans les trois supports ainsi préparés, il ressort que la microstructure obtenue est formée par des joints de grains sur des surfaces homogènes à l'intérieur desquels subsistent des pores. Les grains sont interconnectés formant ainsi des structures compactes, En outre, des joints de grains se sont formés dans toute la structure et des pores de forme irrégulière ont été dérivés de l'espace interparticulaire dans l'échantillon [32].

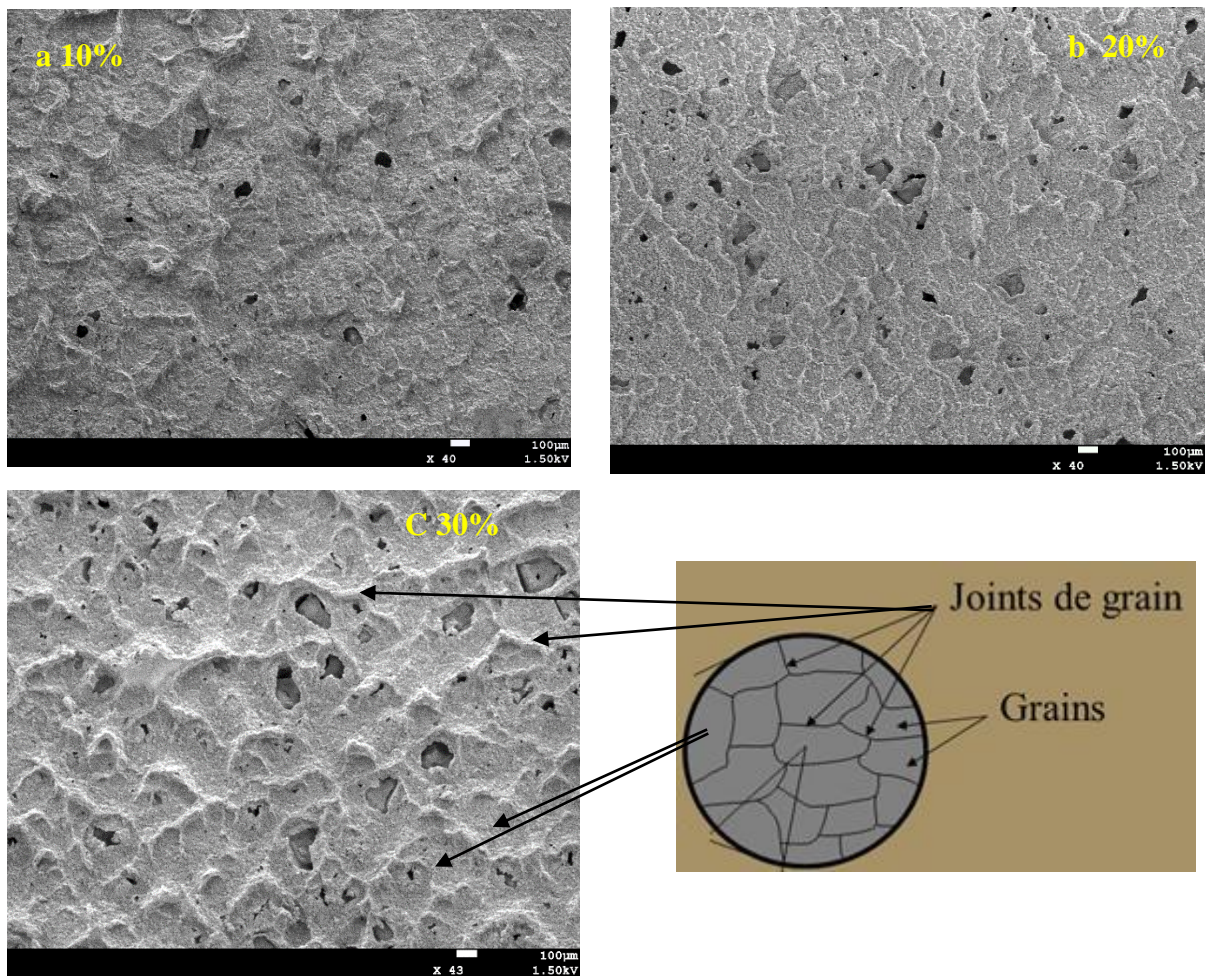


Figure III.27 : Analyse MEB des supports membranaires (bentonite + coquilles d'œufs).

De plus, il a été constaté que la charge des coquilles d'œufs augmentait la quantité d'interconnectivité entre les pores, ce qui devrait conduire à une porosité ouverte.

Cela signifie qu'au fur et à mesure que la combustion de la matière organique présente dans les coquilles d'œufs pendant le processus de frittage se produit, elle libère du CO₂ gazeux qui s'échappe du matériau, favorisant le développement d'un réseau poreux plus étendu et plus complexe au sein de la matrice céramique.

L'échantillon avec 25 % en poids présentait des microstructures poreuses ouvertes. Ceci souligne le rôle important des coquilles d'œufs comme agent porogène et met en évidence leur capacité à augmenter la porosité et à modifier la structure des pores des supports céramiques. Tous ces phénomènes observés seraient dus au rôle de consolidant du matériau que joue le carbonate de calcium contenu principalement dans la composition chimique des coquilles d'œufs.

3- Bentonite+ coquilles d'œufs + additifs

Les images (a, b et c) de la Figure III.28, donnent l'aspect des surfaces des supports préparés à base de la bentonite en présence des additifs organiques ainsi qu'une concentration de 17% en coquille d'œuf.

Dans **les images (a, b et c)** les grains sont interconnectés avec une structure compacte. Comme on peut le constater, la structure de la membrane présente une porosité dispersée, sans fissures et défauts. La microstructure obtenue est formée par des joints de grains à l'intérieur desquels subsistent des pores (des grands et des petits pores). Les pores les plus fins pourraient être attribués à l'eau qui s'échappe et à la décomposition de la matière organique, laissant un vide entre les particules solides minérales.

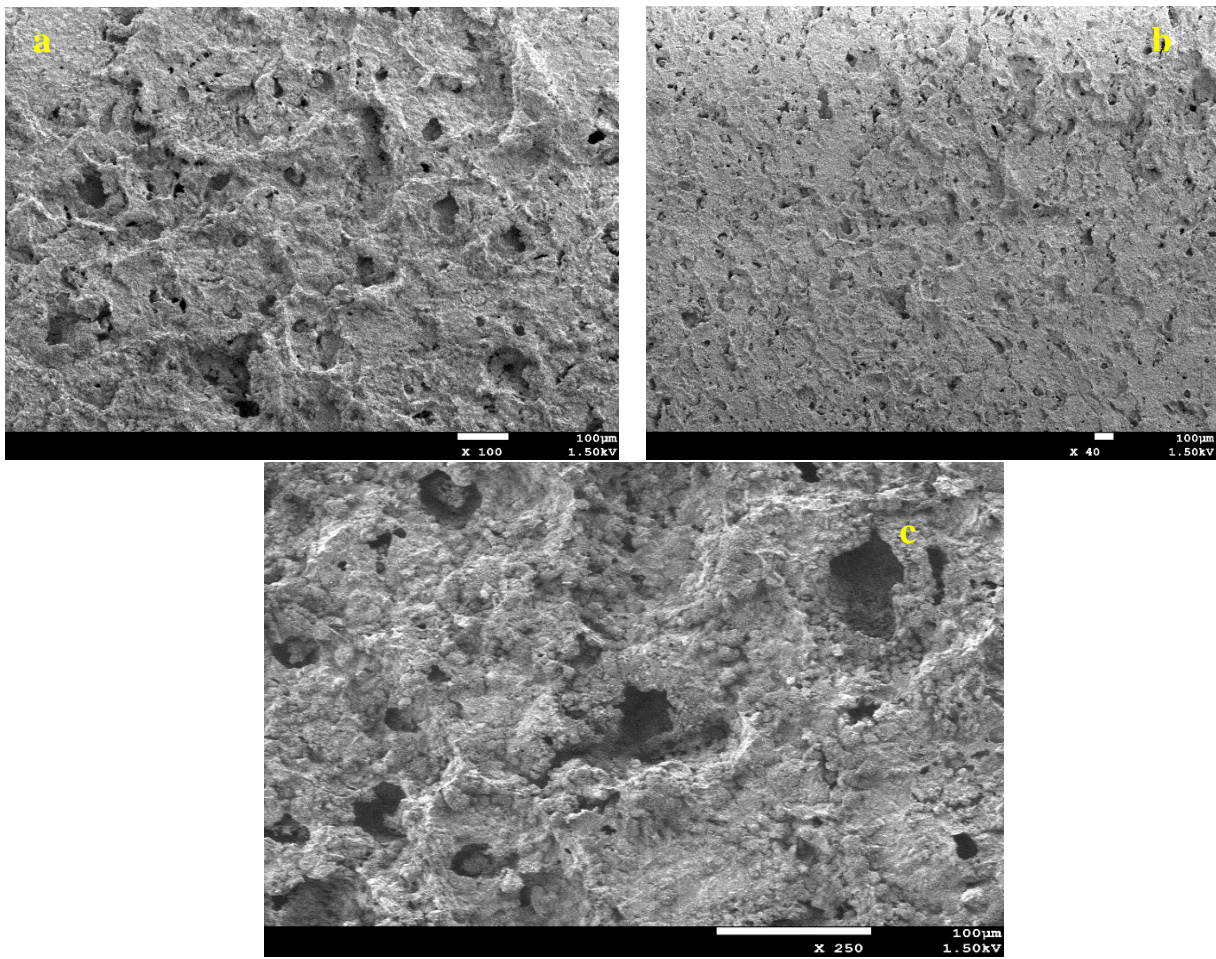


Figure III.28 : analyse MEB de support membranaire (bentonite + coquilles d'œufs + additifs).

CONCLUSION

La technologie de membranes céramiques est un processus largement utilisé dans plusieurs procédés de séparation tels que l'industrie alimentaire, l'industrie chimique, le dessalement de l'eau de mer et la dépollution des eaux usées, etc.

En raison de leurs performances mécanique, thermique, chimique et longue durée de vie, elles sont plus appréciées au milieu professionnel par rapport aux membranes organiques malgré leurs coûts élevés.

L'Algérie est parmi les pays exportateurs d'argile d'excellente qualité. L'utilisation des poudres d'argile locales comme matière première dans l'élaboration des membranes céramiques pourrait être une alternative intéressante.

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer et de caractériser des supports membranaires à base d'argile de bentonite en utilisant des déchets alimentaires comme des agents porogènes (coquilles d'œufs, déchets de thé).

Nous avons également mené une étude comparative en variant le pourcentage massique de l'agent porogène dans la composition des supports membranaires.

Les supports membranaires avec la composition de 10 % de thé et 90 % de bentonite, ainsi que ceux avec 25 % de coquilles d'œufs et 75 % de bentonite, ont donné les meilleurs résultats avec une porosité respective de 20,5 % et 22,75 %.

Les supports membranaires élaborés ont été caractérisés par différentes méthodes, notamment :

- Le calcul de la porosité et la densité selon la méthode d'Archimède.
- Le test de la stabilité chimique.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie électronique à dispersion d'énergie (EDX).
- L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- L'analyse par spectroscopie électronique à dispersion d'énergie par émission de rayons X (EPMA).

Ces méthodes ont permis de déterminer les propriétés des supports membranaires et de comprendre l'impact de la variation du pourcentage massique de l'agent porogène sur leurs caractéristiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Chihi, I. Blidi, M. Trabelsi-Ayadi, and F. Ayari, "Elaboration and characterization of a low-cost porous ceramic support from natural Tunisian bentonite clay," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 22, no. 2–3, pp. 188–197, Feb, doi: 10.1016/j.crci.2018.12.002. 2019
- [2] Y. Rakcho, "Treatment of seawater and wastewater using a novel low-cost ceramic membrane fabricated with red clay and tea waste," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 16, no. 11, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.105277.
- [3] B. Haddad, "Synthesis and characterization of Egg shell (ES) and Egg shell with membrane (ESM) modified by ionic liquids," *Chemical Data Collections*, vol. 33, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.cdc.2021.100717
- [4] Mouafon Mohamed. Membranes céramiques à base d'argiles, d'amidon de manioc et d'os de bovins : élaboration, caractérisation et utilisation dans la filtration des eaux, thèse de Doctorat, Année 2021 University Of Yaounde I Faculty of science *
- [5] S. Mestre, A. Gozalbo, M. M. Lorente-Ayza, and E. Sánchez, "Low-cost ceramic membranes: A research opportunity for industrial application," *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 12, pp. 3392–3407, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054.
- [6] M. Issaoui and L. Limousy, "Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 22, no. 2–3. Elsevier Masson SAS, pp. 175–187, Feb. 01, 2019. doi: 10.1016/j.crci.2018.09.014.
- [7] KAMGANG SYAPNJEU PELAGIE, « Membranes céramiques à base d'argiles kaolinitiques, de coques de noix de coco et de coquilles d'œufs : Elaboration, caractérisation et mise en œuvre pour la désinfection des eaux destinées à la consommation », année 2022 Université De Yaounde I Faculté Des Sciences Option : Chimie des Matériaux Minéraux.
- [8] Khelidja KHIDER née MOULTI, « Elaboration de supports membranaires à base d'argile Algérienne et étude comparative de membranes minérales en ultrafiltration. », Année 2005 Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites-Faculté des Sciences de l'Ingénieur.
- [9] P. Bacchin and P. B. Principes, "Principes de base des Technologies à Membranes." [Online]. Available: <https://hal.science/hal-00201760>
- [10] M. Somiya S. Aldinger F., *Handbook of Advanced Ceramics Volume II: Processing and their Applications*, Academic Press. London, England, 2003.
- [11] Arzate A, "Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire," *Cent. Rech. développement Transf. Technol. acéricole inc*, pp. 1–56, 2008.

- [12] L. L. Française, “Bentonite : définition de « bentonite » La langue française.
- [13] Ataman Kimya, “BENTONITE,” Ataman Kimya.
- [14] Larousse, *Définitions : bentonite*.
- [15] N. Arnaud, “Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique.” [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01910467>
- [16] Le Blog du Dirigeant, “Economie circulaire : Définition, principes et enjeux.”
- [17] R. Perrin, “Économie circulaire : définition, piliers, labels et exemples.”
- [18] “Économie circulaire : définition, avantages, mise en place en entreprise,” Big média .
- [19] Mossion and Aurélie, “Étude de la composition minérale et organique des liqueurs de thé et de leurs caractéristiques organoleptiques : Influence des paramètres physico-chimiques de l’eau.”
- [20] A. Bouazizi, “Elaboration and characterization of a new flat ceramic MF membrane made from natural Moroccan bentonite. Application to treatment of industrial wastewater,” *Appl Clay Sci*, vol. 132–133, pp. 33–40, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.05.009.
- [21] F. Bouzerara, A. Harabi, B. Ghouil, N. Medjemem, B. Boudaira, and S. Condom, “Elaboration and properties of zirconia microfiltration membranes,” in *Procedia Engineering*, 2012, pp. 278–284. doi: 10.1016/j.proeng.2012.01.1205.
- [22] M. Abubakar and N. Ahmad, “Preparation and Characterization of a Clay-Based Ceramic Membrane for Tannery Wastewater Treatment,” *Journal of Advanced Research in Applied Sciences and Engineering Technology*, vol. 30, no. 1, pp. 1–14, Mar. 2023, doi: 10.37934/araset.30.1.114.
- [23] “Membrane en céramique à feuille plate,” *BTS Engineering*.
- [24] Filab, “Laboratoire d’expertises et d’analyses MEB-EDX,” *FILAB*.
- [25] Laboratoire 6NAPSE, “Analyse par MEB-EDX ,” *Groupe 6NAPSE*.
- [26] LCPC, “La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).”
- [27] H. Kenfoud, “Photocatalytic reduction of Cr(VI) onto the spinel CaFe₂O₄ nanoparticles,” *Optik*, vol. 223, no. 165610, 2020.
- [28] S. Glazneva, “Synthesis and characterization of mesoporous silica thin films as a catalyst support on a titanium substrate,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 16, pp. 6391–6394, 2007.

- [29] C. Wenchang Yan, “FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite underheating,” *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 97, pp. 1052–1057, 2012.
- [30] L. Alves Xavier, T. V. de Oliveira, W. Klitzke, A. B. Mariano, D. Eiras, and R. B. Vieira, “Influence of thermally modified clays and inexpensive pore-generating and strength improving agents on the properties of porous ceramic membrane,” *Appl Clay Sci*, vol. 168, pp. 260–268, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.clay.2018.11.025.
- [31] L. Hamoudi, D. E. Akretche, A. Hadadi, A. Amrane, and L. Mouni, “Comparative Study of Ceramic Membranes Developed on Different Algerian Natural Clays for Industrial-Effluent Filtration,” *Minerals*, vol. 13, no. 2, Feb. 2023, doi: 10.3390/min13020273.
- [32] A. Sahar Foorginezhad, “Fabrication of tubular ceramic membranes as low-cost adsorbent using natural clay for heavy metals removal,” *Clean Eng Technol*, vol. 10, 2022.