

Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites-Faculté des Sciences de l'Ingénieur



THESE DE DOCTORAT en SCIENCES et GENIE des MATERIAUX

Présentée par

Mme Khelidja KHIDER née MOULTI

*Elaboration de supports membranaires à  
base d'argile Algérienne et étude comparative  
de membranes minérales en ultrafiltration*

Soutenu publiquement le: 09 Novembre 2005

Devant le jury composé de :

Mme R.KESRI (professeur à l'USTHB)

Président

Mr D.E AKRETCHÉ (professeur à l'USTHB)

Directeur de Thèse

Mr B .HAMDI (professeur à l'USTHB)

Examineur

Mr A.SAHMOUNE (professeur à l'UMMTO)

Examineur

Mr A.BENREJDALE (Maître de conférences à l'UMBB)

Examineur

Mr K.BOUMCHEDA (Maitre de conférences à l'UMBB)

Examineur

Que monsieur le professeur A.Larbot, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir acceptée dans son laboratoire et pour le soutien qu'il n'a cessé de m'accorder tout au long de mes stages à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier.

Mes remerciements s'adressent à madame K. Guellil qui m'a aidée à réaliser certaines analyses au C.R.D .Sonatrach.

Je tiens à remercier également monsieur A. MATI, Maître de conférences à l'U.M.MT.O, qui m'a aidée et permis d'effectuer des analyses dans son laboratoire.

A la mémoire de mes camarades monsieur et madame BABBES ex :enseignants à l'IAP, décédés lors du séisme du 21 Mai 2003 à Boumerdes.

Mes remerciements seraient incomplets sans inclure mon mari et mes enfants, qui par leur patience et leur tolérance, m'ont permis de m'investir dans ce travail, lors de mes stages en France.

Mes remerciements vont également au personnel de l'unité fromagère (GIPLAIT ) de Boudouaou ainsi qu'à celui de l'ORGM de Boumerdes.

Toute ma reconnaissance à ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de cette thèse.

## AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé aux laboratoires des Matériaux Minéraux et composites (U.M.B.B) et d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire (U.S.T.H.B) sous la direction de monsieur le professeur D.E. AKRETCHE.

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma gratitude à monsieur le professeur D.E.AKRETCHE, qui m'a accueilli au sein de son équipe et pour le suivi et l'intérêt qu'il a apporté à ce travail tout au long de sa réalisation.

Je tiens à remercier le directeur du laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites de m'avoir accueilli dans son Laboratoire ainsi qu'à l'ensemble des personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Il m'est particulièrement agréable de remercier madame le professeur R. KESRI, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury.

Mes remerciements s'adressent à monsieur le professeur B. HAMDI, d'avoir voulu examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à monsieur le professeur A. SAHNOUNE, pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

Je remercie monsieur A.BENREJDALE, Maître de conférences à la Faculté des Sciences, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements s'adressent à monsieur K.BOUMCHEDA, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur, d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin j'adresse mes remerciements à l'ensemble des collègues des Facultés des Sciences (UMBB), de Chimie (USTHB), des Sciences de l'Ingénieur (UMBB) sans oublier ceux de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, pour leur gentillesse et précieux conseils.

Le développement important des procédés de filtration par membrane a suscité un grand intérêt pour la recherche sur les matériaux membranaires. En effet, si pendant longtemps, les membranes organiques étaient les seules à être utilisées industriellement, les membranes inorganiques dites céramiques font l'objet de nombreux travaux vu la meilleure stabilité chimique et mécanique qu'elles peuvent offrir. Leur coût plus élevé peut être compensé par un rapport élevé de résistance/densité et leur module d'élasticité/densité.

Depuis vingt ans les supports industriels sont fabriqués généralement à partir de composés tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SiC}$ , l'un des principaux inconvénients des céramiques industrielles réside dans leur coûts élevés. Il s'agit donc de choisir une configuration parfaitement adaptée à la microfiltration et l'ultrafiltration

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

[1-4]. Les supports membranaires inorganiques présentent une grande capacité à supporter de fortes pressions et à résister aux attaques chimiques susceptibles d'intervenir au cours de l'analyse et d'autre part ils présentent un volume poreux important et un diamètre des pores contrôlé permettant le dépôt de membrane.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à une argile algérienne de type "Attapulgite" que nous avons sélectionnée pour l'élaboration de supports micro poreux sur lesquels nous avons déposé des membranes en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . Les échantillons obtenus ont été caractérisés par

différentes méthodes physico-chimiques et ont été comparées aux membranes commerciales à travers l'étude de la filtration d'eaux de rejets d'une unité de fromagerie et dans la détermination de constantes de complexes de métaux avec des ligands polymères hydrosolubles.

Cette thèse se subdivise en trois parties :

- La première partie est consacrée d'une part à des généralités sur les membranes et sur les argiles naturelles, leurs domaines d'applications et leurs techniques de caractérisation et d'autre part à l'élaboration de supports céramiques.
- 
- La seconde partie qui concerne l'élaboration de nos membranes est scindée en trois chapitres :
  - \* Le premier chapitre est consacré à la caractérisation de la matière première argileuse et au choix de la composition, mise en forme de la pâte.
  - \* Le second chapitre décrit la mise au point du support céramique macroporeux tubulaire mono canal à base d'argile algérienne et sa caractérisation. Nous avons suivi l'évolution de la porosité, frittage et résistance mécanique en fonction de la température.
  - \* Le troisième chapitre décrit le mode de préparation et de caractérisation des supports céramiques.
  - \* Le quatrième chapitre traite de la mise en forme de deux types de membranes  $TiO_2$  et  $ZrO_2$  déposées sur les supports céramiques synthétisés et leur caractérisation.
- La troisième partie de notre travail est celle qui s'intéresse à la comparaison des performances de nos membranes avec celles du commerce et ce, en étudiant deux applications de l'ultrafiltration :

## *Introduction générale*

---

- Purification de rejets issus d'une unité fromagère de Boudouaou (Giplait)
- Détermination de constantes de stabilité de complexes métaux lourds- polymères hydrosolubles.

## **I-1 Définitions**

Une membrane est un matériau semi-perméable, séparant deux milieux et/ou agissant comme une barrière active ou passive au transfert de matière entre ces deux milieux [5]. Le transfert sélectif au sein de la phase membranaire peut être produit par différentes forces correspondant à une variation d'un ou de plusieurs paramètres intensifs d'énergie entre les deux milieux qui sépare la membrane [6]. Compte tenu de la grande variété de structures et de matériaux membranaires, il est possible à l'heure actuelle de dénombrer environ 60 procédés à membranes dont un petit nombre seulement donne lieu à des réalisations pratiques [7].

## **I-2 Historique**

Les premières membranes commerciales de microfiltration sont apparues au début du siècle en Allemagne [8] fabriquées à partir de polymères organiques spécialement conçus pour leurs propriétés de semiperméabilité [9,10]. Vers 1930 William.J.Elford en particulier, réalise d'importants travaux en coulant des membranes d'acétate et de nitrate de cellulose qui lui permirent de résoudre la plupart des problèmes théoriques liés à l'ultrafiltration. Ce n'est qu'à partir des années 1960, que de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de fabrication [11] permirent l'apparition de membranes organiques homogènes ayant une meilleure résistance. Le développement de membranes inorganiques a commencé simultanément en France (Commissariat à l'Energie Atomique) et aux Etats-Unis (Union Carbide) par l'élaboration de membranes destinées à l'industrie nucléaire pour la séparation des isotopes de l'uranium [12].

En 1980, la société française SFEC (TECH-SEP) commença la production des membranes inorganiques Carbosep, basée sur la conception de supports tubulaires macroporeux en carbone sur lesquels on dépose, une couche mince mésoporeuse en  $ZrO_2$  [13].

De nombreuses membranes inorganiques sont actuellement disponibles. Les matériaux membranaires les plus utilisés sont l'alumine, la zircone et le verre sous forme de tubes, de disques ou de fibres creuses. Les membranes céramiques, malgré leur coût élevé, sont caractérisées par leur grande durée de vie, leur stabilité chimique, mécanique et thermique. Pour améliorer la tenue mécanique de ces membranes qui sont constituées d'une fine pellicule dont l'épaisseur est de l'ordre du micron, on utilise des supports tubulaires poreux comme soutien mécanique très perméable [14]. Cette géométrie permet d'obtenir des conditions hydrodynamiques uniformes en flux tangentiel à l'intérieur du tube.

### **I-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 [15,16]. Le tableau 1 [17] donne un aperçu des principaux domaines d'applications de chacune des techniques utilisées dans l'industrie.

**Tableau 1 [17]: Procédés de filtration membranaire**

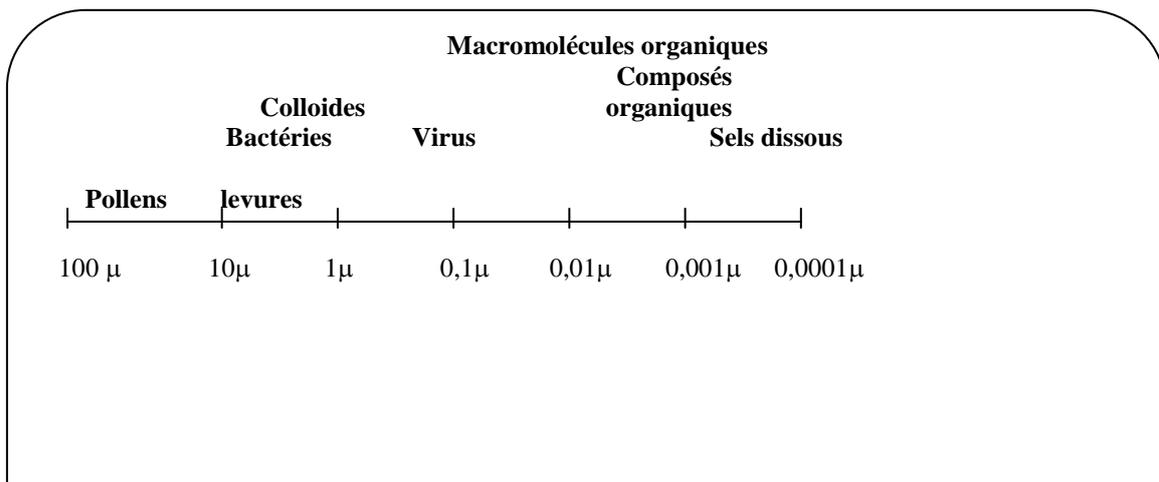
<b>Procédé</b>	<b>Type de Membrane</b>	<b>Origine de la Sélectivité</b>	<b>Force motrice</b>	<b>opérations Unitaires</b>
Microfiltration	Poreuse	Taille des particules ou des molécules	Gradient de pression 0,1<DP<5bars	Clarification, Dépollution, Séparation.
Ultrafiltration	Poreuse	Taille des particules ou des molécules	Gradient de pression 1<DP<10 bars	Clarification, Purification, Dépollution, Concentration
Nanofiltration	Poreuse	Taille des particules ou des molécules	Gradient de pression 10<DP<40 bars	Adoucissement Purification Déminéralisation Concentration
Osmose inverse	Dense	Différences de solubilité et de diffusion	Gradient de pression 30<DP<100 bars	Dessalement Concentration Désalcoolisation Purification.
Dialyse Hémodialyse	Poreuse	Différence de taille des molécules	Gradient de concentration	Séparation, Purification
Electrodialyse Electrolyse à membrane	Dense Ionique	Perméabilité Sélective aux cations et anions	Gradient de potentiel électrique	Concentration, Séparation, Extraction, Déminéralisation Synthèse
Pervaporation	Dense	Différences de solubilité et de diffusion	Gradient d'activité	Concentration, Séparation, Extraction, Dépollution
Perméation gazeuse Diffusion gazeuse	Dense Poreuse	Différences de solubilité Différences de masse des molécules	Gradient de pression 40<DP<80 bars	Déshydratation, Extraction, Dépollution Séparation
Perméation de	Dense	Différences de	Gradient d'activité	Séparation

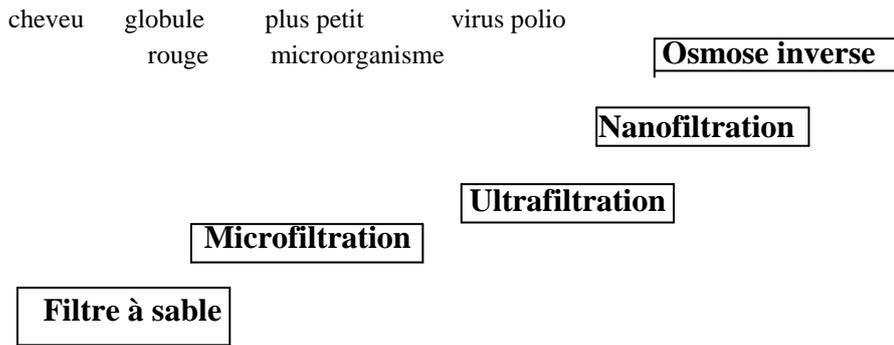
vapeur		solubilité et de diffusion		Extraction Dépollution Concentration
Membranes liquides	Liquide immobilisé dans les pores d'une membrane	« transporteur » présent dans la phase liquide de la membrane	Gradient de concentration	Extraction d'ions, séparation de gaz

#### I-4 Classification des techniques à membranes

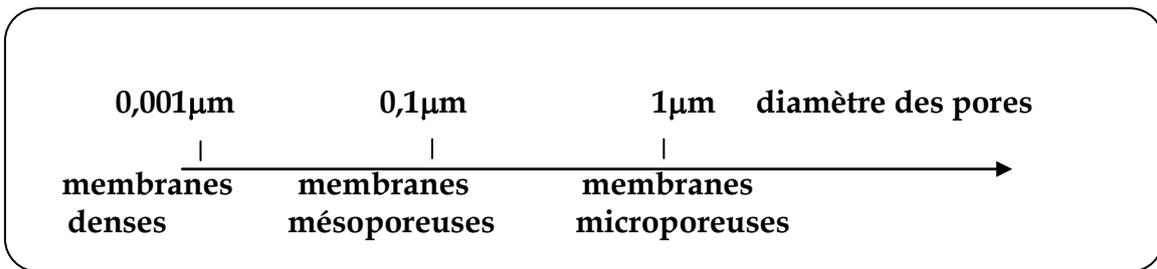
Le terme membrane inclut une grande variété de matériaux, de structures et de forme. Les membranes peuvent être liquides ou solides, poreuses ou denses, chargées ou neutres, en matériaux céramiques, polymères ou composites et enfin de structure symétrique ou asymétrique [18]. On peut classer les différents procédés membranaires en fonction de la force de transfert mise en jeu et du domaine d'utilisation [19]. Les principaux groupes sont les suivants :

- Les membranes organiques et inorganiques:
- Les membranes microporeuses, mésoporeuses ou denses qui sont fonction de leur diamètre moyen des pores, représentées sur les figures 1 et 2.
- Les membranes homogènes, asymétriques ou composites, dans ce cas c'est la morphologie de la membrane qui est prise en compte. Une membrane est dite asymétrique lorsque la couche permsélective ne représente qu'une très fine épaisseur de la membrane. Par opposition, la membrane homogène constitue dans son ensemble la couche permsélective. Un cas particulier de membrane asymétrique est la membrane composite obtenue en déposant la couche permsélective sur un support préexistant





**Figure 1:** Membranes, seuils de coupure



**Figure 2:** Membranes en fonction de leur diamètre de pore

### I-4-1 Conception structurale des membranes

#### I-4-1-1 Support macroporeux

La géométrie offrant le plus de tenue mécanique à la pièce est la forme tubulaire du support comparativement à la géométrie plane.

Le support doit être suffisamment poreux et perméable. La membrane qui assure la séparation est déposée sur la face interne du support par la technique de coulage ou slip-casting. Notons que le support peut constituer lui-même la membrane dans de la microfiltration à diamètre de pores élevé.

Les supports céramiques sont obtenus après frittage d'une pâte pressée à l'aide d'une extrudeuse.

#### I-4-1-2 Structure des membranes

On distingue deux types de membranes: les membranes poreuses et les membranes denses.

- Les membranes poreuses peuvent être constituées d'un support poreux soit métallique soit céramique sur lequel une couche poreuse y est déposée (membrane). Toutes les membranes commercialisées sont représentées dans le tableau 2 [20].

La Société des Céramiques Techniques commercialise déjà des couches d'ultrafiltration en zircon de diamètre de pores 0,1  $\mu\text{m}$  et 0,05  $\mu\text{m}$  [21]. La société Norton commercialise une membrane de microfiltration en  $\alpha$ - alumine déposée sur un support macroporeux de même nature [22].

La société Tec.Sep a fabriqué des membranes en zircon sur supports en carbone sous le nom de Carbosep. La gamme de diamètre des pores varie de l'ultrafiltration à la microfiltration [23].

La société Ceram Filles met sur le marché des membranes SiC/SiC destinée à l'ultrafiltration du lait [24].

Plus récemment Metafram a obtenu par extrusion une nouvelle génération de tubes en acier inox à parois plus fines offrant de meilleures performances, quant à la perméation [25]. Ces types parois métalliques sont parfois utilisés en tant que membranes de microfiltration ou servent de supports à des couches filtrantes.

L'important développement des applications des membranes minérales, a induit un effort de recherche très soutenu dans le domaine de leur synthèse. Celui-ci est orienté vers l'emploi d'autres matériaux céramiques [26,27,28], ce qui fait d'ailleurs l'objet de nos travaux.

- Les membranes denses sont des couches fines de métaux (Pd, Pt, Ru, In ou Ag et alliages) perméables à l'hydrogène ou à l'oxygène.

Afin de réduire le coût, les membranes sont préparées à base de Nb, Ta ou alliage de Pd

[29]. Elles sont utilisées pour séparer l'hydrogène, le deutérium et le tritium .  
 Les membranes en verre constituent une autre forme de membranes denses.

**Tableau 2 [20]: Le marché des membranes poreuses inorganiques**

Fabriquant	Nom commercial	Application	Matériau Support	Matériau	Diamètre Pores	Configuration de la membrane
<u>Membranes métalliques :</u> Mott	Hytrex	MF		Acier Inox Ni,Au,Ag,Pt	>0,5µm	Tubulaire
Pall		MF		... Acier Inox	>0,5µm	Tubulaire
Osmonics		MF		Ni...	0,2-5µm	Disque
Metafram		MF		Ag  Acier Inox		tubulaire
<u>Membranes verres :</u> Assahi Glass	MPG	UF		>90% SiO <sub>2</sub>	4-100nm	Tubulaire ou
Fuji Filters		MF		60% SiO <sub>2</sub>	1-5µm	dique
Schott glass		UF		SiO <sub>2</sub>	4-90nm	Tubulaire
		MF			0,25-1,2µm	
		UF		>90% SiO <sub>2</sub>	4-100nm	Tubulaire ou capillaire

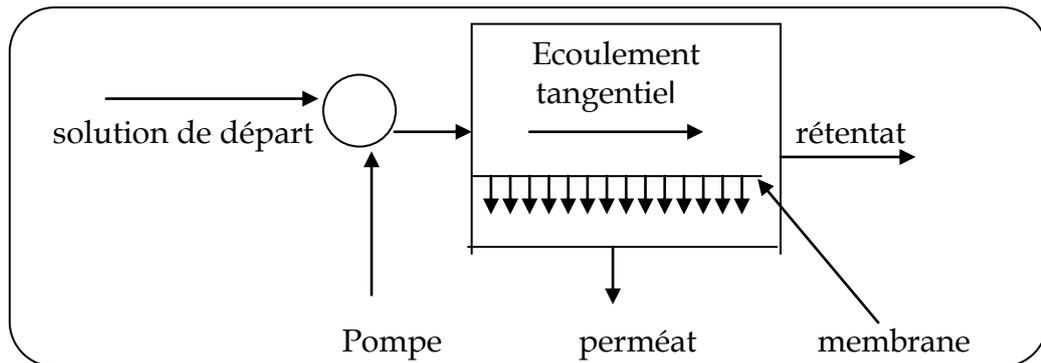
<u>Membranes dynamiques</u> Carre		UF	Acier Inox	ZrO <sub>2</sub>		Tubulaire
TDK	Dynaceram	UF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>		tubulaire
<u>Membranes céramiques :</u> Union Carbide	Ucarsep	UF	C	ZrO <sub>2</sub>	3nm	Tubulaire
Tech-Sep	Carbosep	UF MF	C	ZrO <sub>2</sub>	4-140nm	Tubulaire
Anotech/Alcan	Anapore	UF MF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25nm 0,2µm	Disque
Norton	Ceraflo	MF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2-5µm	Tubulaire ou multicanale
NGK		MF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2-5µm	Tubulaire
S.C.T	Membralox	UF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub>	4-100nm 50 et 100nm	Tubulaire ou multicanale
		MF		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2-5µm	
Le carbone Lorraine		MF	Fibres de C	C	0,2-1µm	Tubulaire
Ceram Filters		MF	SiC	SiC	0,15-8µm	Tubulaire ou multicanale

## **I-5 La microfiltration et ultrafiltration tangentielles**

### **I-5-1 Principe**

Le principe de fonctionnement consiste à faire circuler sous pression le liquide à traiter le long d'une membrane semipermeable : perméable au solvant et imperméable aux solutés à retenir [30]. Le schéma du principe de fonctionnement est donné par la figure 3 .

La distinction entre la microfiltration et l'ultrafiltration est uniquement liée à la taille des constituants à séparer. Une taille plus importante des constituants retenus avec une pression plus faible et des flux de filtration généralement plus importants caractérisent la microfiltration. Cette distinction est d'autant plus délicate que le mécanisme de transfert de matière à travers la membrane est identique pour ces deux techniques de séparation à membrane .



**Figure 3: Schéma du principe de fonctionnement de la micro et ultrafiltration tangentielle**

Dans le cas de la filtration tangentielle, le flux de perméat à travers la membrane s'écoule dans une direction orthogonale à celle du rétentat qui balaie la surface de la membrane de manière continue.

Le concept de tamisage est un concept modélisé. En pratique, certains phénomènes secondaires apparaissent. Leur importance peut parfois être prédominante et, dans certains cas, bénéfique dans le mécanisme de transfert.

Ils incluent les interactions entre la solution ou les solutés et le matériau de la barrière poreuse.

Chaque couple membrane/solution possède une pression limite au-delà de laquelle le flux de perméat n'augmente plus avec celle-ci. Cet effet est connu sous le nom de polarisation de concentration

## **I-5-2 Transfert de matière**

### **I-5-2-1 Loi de filtration**

De façon générale, le comportement du flux à travers la membrane est totalement différent dans le cas d'un solvant pur et d'une solution, particulièrement en micro et ultrafiltration. Le flux du solvant pur à travers une membrane est directement proportionnel à la pression transmembranaire appliquée. Ceci se traduit par la relation de Darcy :

$$\mathbf{J} = \mathbf{P_{tm}} / \mu \cdot \mathbf{R_m} \quad (1)$$

J: flux du solvant (m.s<sup>-1</sup>)

P<sub>tm</sub>: pression transmembranaire (Pa)

μ: viscosité dynamique du solvant (Pa.s)

R<sub>m</sub>: résistance hydraulique de la membrane (m<sup>-1</sup>)

Au cours de la filtration d'une solution à travers une membrane, sous l'effet de gradient de pression, on observe une accumulation du soluté à proximité de la paroi de la membrane.

Dans un premier temps, le flux de perméat diminue puis peut se stabiliser dans un état quasi stationnaire [31]. D'autre part lorsqu'on augmente la pression transmembranaire, le flux augmente puis se stabilise à une valeur maximale, appelé flux limite. La sélectivité de la membrane est modifiée et la rétention de soluté augmente généralement.

L'équation de Poiseuille s'applique lorsque l'on assimile le milieu poreux à un faisceau de capillaires. Cette équation détermine la densité de flux [32] :

$$\mathbf{U} = \frac{\mathbf{D_c^2 \Delta P}}{\mathbf{32 \cdot \mu \cdot Z}} \quad (2)$$

avec d<sub>c</sub> :diamètre des capillaires

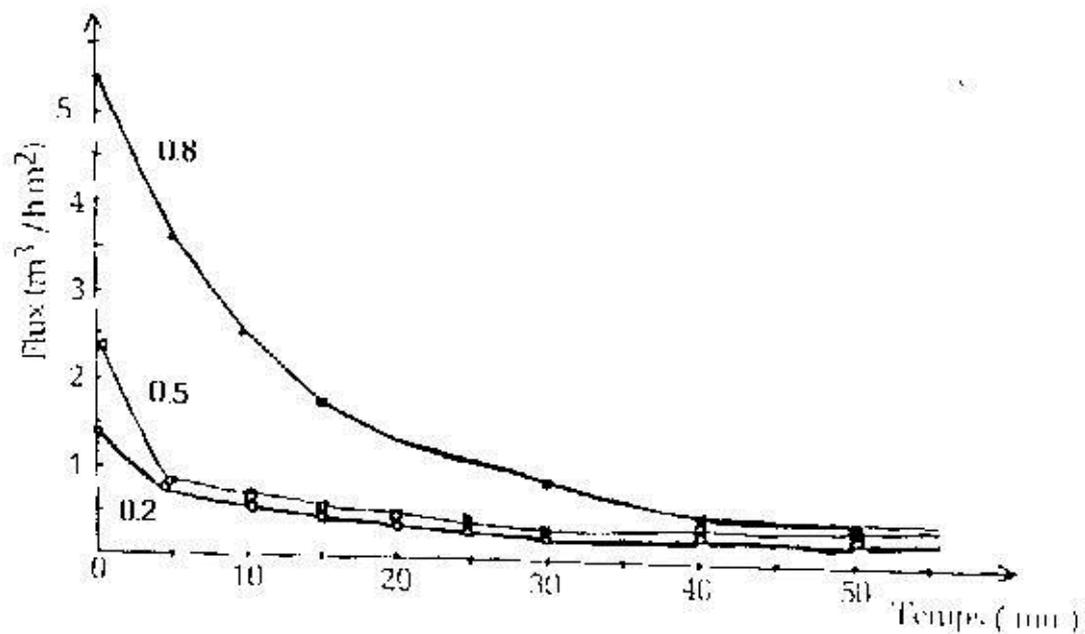
Carman et Kozeny [33] ont développé une équation intégrant les caractéristiques du milieu poreux. Ils l'assimilent à un milieu de pores

cylindriques (capillaires) ayant une certaine inclinaison par rapport à l'écoulement, ce système présente une porosité et une surface spécifique identiques à celles du milieu poreux.

Dans le cas de la filtration d'un fluide, deux autres paramètres sont à prendre en considération: le temps de filtration et la vitesse tangentielle.

### **I-5-2-2 Temps de filtration**

Au cours de la filtration d'un liquide à travers une membrane à pression donnée, le flux de perméat commence à chuter en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur limite (régime quasi stationnaire). La figure 4 donne un exemple explicatif de l'évolution au cours du temps des vitesses de perméation de l'eau [34].

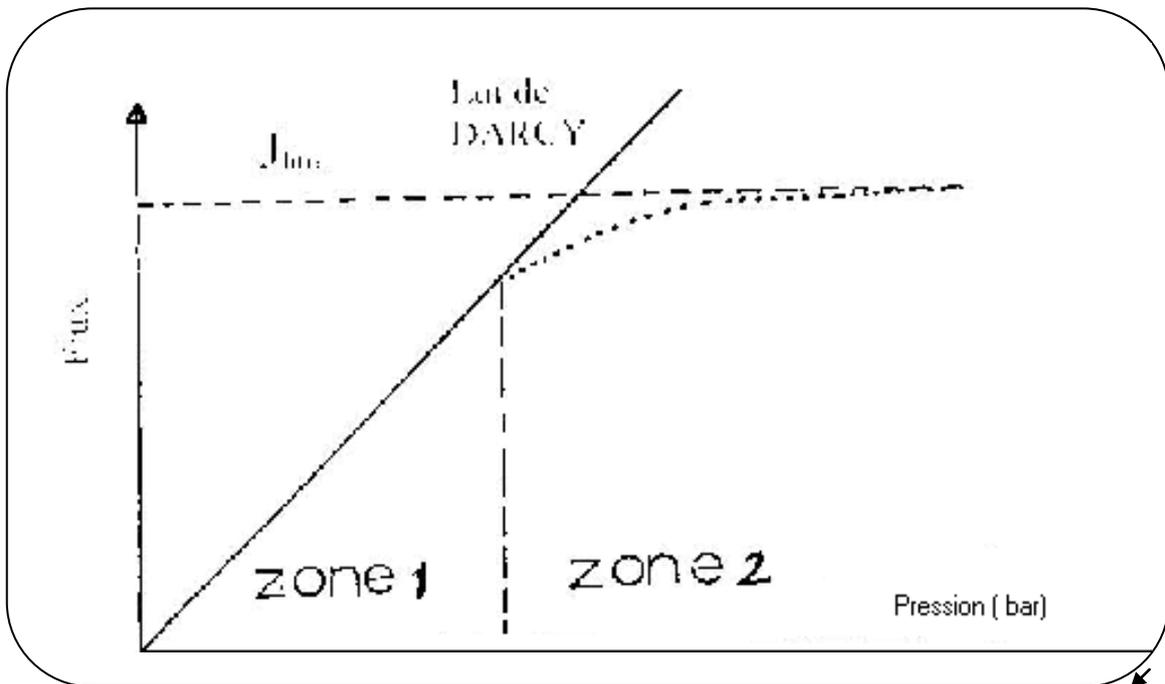


**Figure 4 [34] : Vitesses de perméation de l'eau en fonction du temps**

### I-5-2-3 Pression transmembranaire

Aux basses pressions, la proportionnalité entre la pression transmembranaire et la densité du flux de perméat est vérifiée dans le cas des solvants purs.

La figure 5 [35] illustre cette proportionnalité dans la zone 1. Au delà d'une certaine valeur de pression, l'augmentation du flux s'écarte de la loi de Darcy pour atteindre une valeur  $J$  limite (zone2).



**Figure 5 [35] : Evolution du flux de perméation d'un fluide en fonction de la pression transmembranaire**

### I-5-2-4 polarisation de concentration et colmatage

La distinction doit être faite entre le colmatage de la membrane et la polarisation de concentration. Cette dernière correspond au développement d'un gradient de concentration en soluté à proximité de la membrane. Le diamètre des pores de la membrane et sa porosité ne sont pas directement affectés par la polarisation de concentration. Ce phénomène prend une grande

amplitude en ultrafiltration, car le flux de transfert est élevé et le soluté macromoléculaire concentré ne rétrodiffuse que lentement (faible constante de diffusion des molécules de hautes masses moléculaires).

Une destruction périodique de la couche de polarisation peut-être obtenue, soit par inversion du sens de la pression, soit par nettoyage de la membrane [36] ou bien encore

la création de turbulences au voisinage de la surface filtrante en ajoutant la vitesse de circulation pour se placer en régime de turbulent.

L'augmentation de la vitesse de circulation et le placement de promoteurs de turbulence près de la membrane, pour favoriser le transfert de matière, améliorent le débit de perméation et diminuent la tendance au colmatage [37], mais entraînent une consommation supplémentaire d'énergie due à l'accroissement des pertes de charge.

Le colmatage, par contre, est dû au dépôt de matière dans la membrane, ou en surface, il conduit à une modification des caractéristiques de la membrane et de son comportement en filtration.

Ces phénomènes ont été pris en compte pour modéliser le transfert de matière dans les membranes d'ultrafiltration et ont donné naissance à de nombreuses théories parmi celles-ci, citons la théorie du film présentée par Mickaels [38], la théorie de la pression osmotique proposée par Goldsmith [39] et la théorie du gel de Blatt [40]. D'après les différents modèles établis pour le transfert de matière, une augmentation de la mobilité des particules peut être obtenue par modification des interactions physico-chimiques entre la membrane et la solution : l'étude hydrodynamique des caractéristiques du flux tangentiel et des modifications possibles de son comportement conduit à des résultats beaucoup plus prometteurs. Selon Belfort et al [41], les flux stables ne sont réellement performants qu'en régime turbulent, par contre la création d'instabilité du flux permet d'augmenter l'efficacité de la membrane en régime turbulent avec par exemple la création d'un flux instable de Taylor grâce à l'utilisation de

membrane tournante [42,43] ou d'instabilité de Dean [44] par l'utilisation de fibres creuses enroulées sous forme de spirale.

### **I-5-3 Nettoyage des membranes**

Amjad et al (1993) [45] ont passé en revue dans leur article les principales causes de colmatage et les produits chimiques qui permettent de les éliminer: acides, alcalins et complexants. Durham (1993) [46] préconise d'utiliser de l'eau tiède, pour nettoyer, de maximiser le débit et de minimiser la pression.

La principale technique utilisée industriellement, pour augmenter la durée de fonctionnement des membranes est le nettoyage par contre pression.

L'inversion périodique du gradient de pression (pression extérieure > pression intérieure) permet de briser la polarisation de concentration réversible et d'éliminer tout ou une partie du gâteau formé sur la membrane.

### **I-5-4 Caractérisation des membranes**

La caractérisation d'une membrane revient à mesurer les paramètres suivants :

- la distribution de taille des pores
- la perméabilité à l'eau
- la sélectivité de la membrane ; le taux de rétention des solutés est défini par l'équation :

$$R = 1 - C_P / C_0 \quad (3)$$

$C_P$ : concentration en soluté dans le perméat

$C_0$ : concentration en soluté dans la solution initiale

Quant au seuil de coupure de membrane, il correspond à la masse moléculaire du plus petit soluté retenu à 100% par la membrane ( $R=1$ ). Ces paramètres sont

déterminés à l'aide de macromolécules étalons (Dextrans, P.E.G, protéines ...)[47].

### **I-6 Modules**

Les éléments filtrants sont rassemblés dans des appareils unitaires de séparation appelés : modules [48].

Le choix de la géométrie interne du support doit faire l'objet d'études approfondies et doit également satisfaire aux normes de l'industrie concernée (nettoyage, démontage)

Le tableau 3 [49] donne un aperçu sur les avantages et inconvénients des différents modules (tubulaire, plan, spirales et fibres creuses).

**Tableau 3 [49] : tableau comparatif entre les différents modules**

<b>Configuration</b>	<b>Avantage</b>	<b>Inconvénient</b>
----------------------	-----------------	---------------------

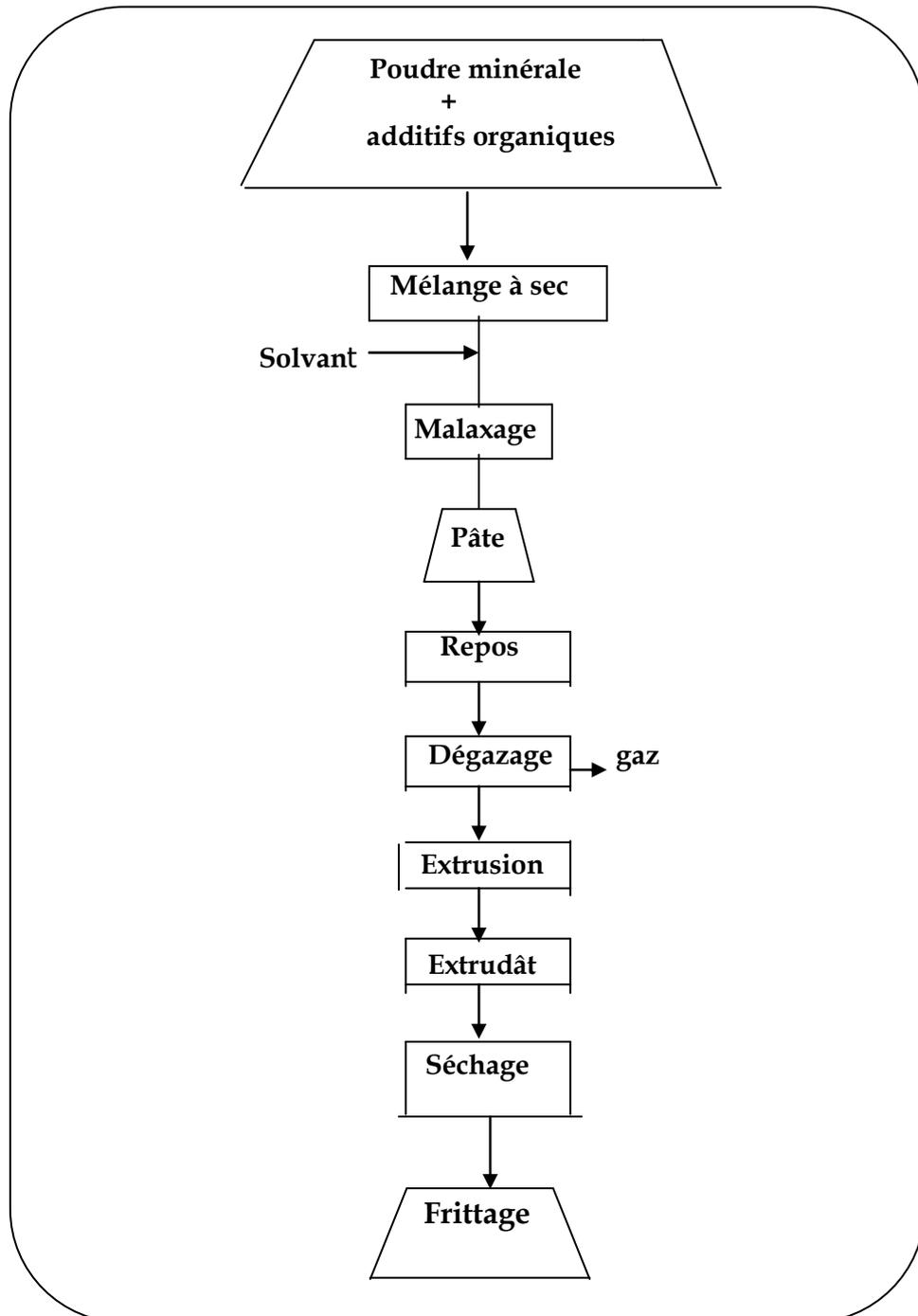
*Chapitre I : Généralités sur la filtration sur membrane*

<p><u>Modules tubulaires</u>                      -ABCOR                      -BABCOCK&amp;WILCOX                      -PATERSON CANDY                      -WESTINGHOUSE                      -CARBOSEC                      -CERAVER</p>	<p>-Facilité de nettoyage                      -matériel au point                      -facilité de remplacement d'un tube défectueux</p>	<p>-volume mort important                      -modules assez chers                      -pertes de charges parasites dans les connexions, entre tubes</p>
<p><u>Microtubes</u>                      -AMICON-ROMICON</p>	<p>-prix peu élevé                      -disposition compacte                      -volume mort peu important</p>	<p>-la cartouche entière doit être remplacée en cas de défaillance d'un seul microtube</p>
<p><u>Modules plans</u>                      -DDS                      -RHONE-POULENC</p>	<p>-volume mort peu important                      -intéressant pour les solutions à forte viscosité</p>	<p>-nécessite une préfiltration                      -risques de colmatage importants                      -pertes de charges importantes                      -démontage total de l'appareil nécessaire pour le remplacement d'une membrane</p>
<p><u>Modules spirales</u>                      -GUIF-ROGA                      -OSMONICS</p>	<p>-prix peu élevé                      -disposition compacte</p>	<p>-risque de colmatage                      -nettoyage et désinfection difficiles                      -impossibilité de démontage</p>
<p><u>Modules à Lamelles</u>                      -DORR OLIVIER</p>	<p>-volume mort peu important</p>	<p>-nécessite une préfiltration                      -problème de nettoyage                      -prix élevé                      -pertes de charges importantes                      -changement complet de la cartouche en cas de défektivité</p>
<p><u>Fibres creuses</u>                      -DUPOND DE NEUMOURS</p>	<p>-prix élevé                      -très compact</p>	<p>-utilisation seulement en osmose inverse pour le traitement des eaux</p>

## II-1 Introduction

Les pièces céramiques sont obtenues en appliquant des technologies céramiques à des matériaux du même type. L'organigramme 1 présente les principales techniques de façonnage utilisées dans l'industrie céramique [49,50].

**Organigramme 1: Etapes de la réalisation d'une pâte céramique par extrusion**



Nous nous intéressons à l'élaboration d'un support céramique asymétrique présentant une structure tubulaire macroporeuse. Le support poreux est obtenu par extrusion d'une pâte plastique, fritté par la suite.

## **II-2 Procédé d'élaboration**

L'élaboration des pièces céramiques nécessite tout d'abord un conditionnement adapté de la poudre suivie d'une mise en forme. Ces deux premières étapes de l'élaboration des céramiques techniques seront abordées d'un point de vue théorique dans cette partie

### **II-2-1 Conditionnement des matières premières**

Outre la nature et les propriétés intrinsèques du composé céramique, ses caractéristiques granulométriques influenceront les caractéristiques finales du support, et en particulier la porosité de la pièce obtenue, le diamètre médian des pores diminuant lorsque la taille des grains diminue. Il n'existe pas de règle générale dictant le choix de la granulométrie du composé minéral en fonction de la porosité recherchée, celle-ci étant aussi fortement influencée par la quantité d'ajouts temporaires ainsi que par le traitement thermique final.

#### **II-2-1-a Le solvant**

Le choix initial du solvant détermine souvent la famille d'additifs organiques utilisés [51], en fonction de leur compatibilité avec un milieu aqueux ou non aqueux. L'eau est le solvant le plus couramment utilisé pour des questions de coût et de sécurité. Elle présente cependant certains désavantages par rapport à des solvants organiques : sa vitesse d'évaporation est plus faible, ainsi le séchage des pièces est plus long et nécessite plus d'énergie, la formation des liaisons hydrogène et d'hydratation des particules céramiques peut conduire à des viscosités trop élevées des barbotines. L'état plastique d'une pâte est généralement caractérisé par un taux d'humidité compris entre 19 et 25% [51]. Cette teneur en eau agit sur le pouvoir mouillant de la solution solvant-liant. On peut caractériser la plasticité en faisant intervenir le degré de saturation du mélange S, exprimé de façon suivante :

$$S = \frac{\text{volume du liquide}}{\text{volume d'espace}} \quad (4)$$

Pour  $S < 0,9$ , la phase liquide interarticulaire est totalement discontinue. La pâte est extrêmement dure et requiert des pressions d'extrusions très élevées.

Pour  $S > 1$ , la masse céramique se trouve à l'état fluide, l'extrusion est impossible à réaliser. L'optimum de plasticité est donc atteint pour une valeur de  $S$  comprise entre 0,9 et 1. La teneur en eau devra donc être ajustée de manière empirique pour atteindre cet optimum.

### **II-2-1-b Additifs organiques**

Le choix des additifs organiques à incorporer est primordial : ils régissent le façonnage, la solidité à cru et la qualité des pièces céramiques. La quantité d'ajouts au sein de la pâte céramique est très importante. Si elle est trop faible, la solidité et la plasticité sont insuffisantes, alors qu'en excès ces additifs conduisent à l'obtention d'une pâte trop fluide, nuisant ainsi la mise en forme de la pièce. Ce seuil varie de 15 à 20% d'ajouts selon les composés céramiques [52]. La plupart des additifs organiques ont plusieurs fonctions, par exemple certains dispersants sont aussi des lubrifiants et les liants sont souvent des plastifiants. Les ajouts sont :

#### **\* Les dispersants**

Ces composés sont des défloculants, ils limitent l'agglomération des particules et permettent de conserver un mélange poudre/solvant de viscosité modérée.

#### **\* Les liants**

Ils ont la propriété d'assurer la tenue mécanique de la pièce à cru et même lors du traitement thermique ils continuent à assurer la tenue mécanique de la pièce avant le début du frittage.

#### **\* Les plastifiants**

Ils assurent à la pâte de bonnes capacités de déformation et permettent de limiter la fragilité des pièces à cru.

#### **\* Les lubrifiants**

Leur rôle est important lors de l'extrusion, car ils permettent une meilleure compaction de la pâte en favorisant les glissements inter-particules lors de la mise en forme.

**\* Les agents de porosité**

Lorsqu'une forte porosité finale est recherchée, les agents de porosité permettent à la pâte de conserver un certain volume poreux lors du traitement thermique.

Le tableau 5 [53] donne un aperçu sur les additifs organiques et inorganiques utilisés pour la mise en forme de céramique.

**Tableau 5 [53] : Additifs utilisés en milieu aqueux ou organique**

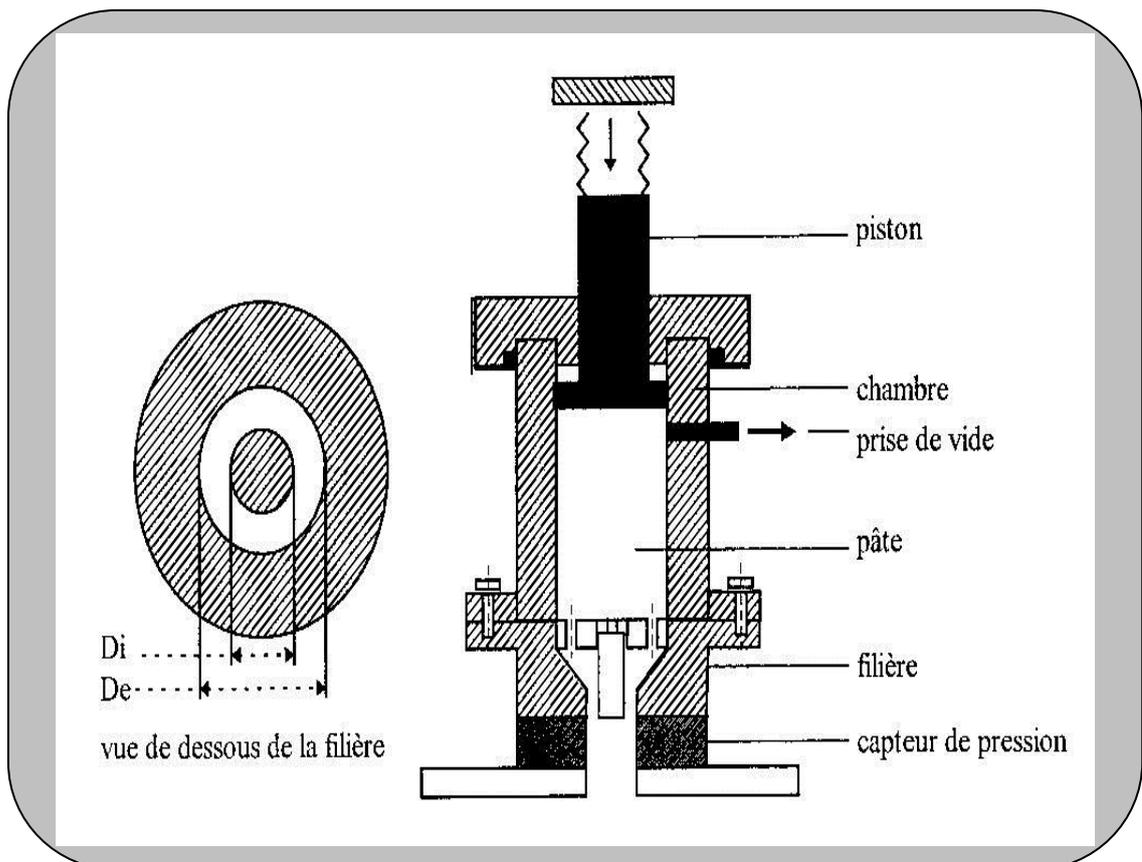
Fonction	Composé milieu aqueux	Composé Milieux organiques	Avantages
Solvant	Eau	Toluène+éthanol Trichloro éthane	Sécurité Economique, séchage rapide
Dispersant	Amidon ou dérivés d'amidon Hydroxyethyl Cellulose	Polyvinyl butyrol Emulsionsd'acrylate	Très économique Gélification à chaud  Tenue mécanique Calcination aisée
Plastifiant	Ethylène glycol Glycérine Polyéthylène glycol	Polyéthylène glycol Octyl phtalate	Economique Tenue mécanique  Economique Agent de démontage
Lubrifiant	Emulsions de cire Stéarate d'ammonium Acides gras		Economique Homogénéité Tenue mécanique

**II-2-2 Séchage**

À la sortie de l'extrudeuse les tubes sont coupés à des longueurs désirées et sont déposés sur des rouleaux d'aluminium qui tournent uniformément pour permettre aux tubes de ne pas se déformer grâce à un séchage homogène. Le programme de traitement thermique doit être établi sur la base d'une étude thermique qui détermine la température d'élimination de l'eau, des additifs organiques et éventuellement la température des transitions allotropiques.

### **II-3 Procédé d'extrusion**

L'extrusion consiste à faire passer une pâte plastique sous pression à travers une filière dont la conception conduira à l'obtention de pièces de géométrie désirée. C'est l'action d'un piston qui entraîne par une vis sans fin, qui contraindra la pâte à sa mise en forme [54]. L'extrusion est réalisée sous vide afin d'éviter l'obtention des pièces céramiques avec défauts liés à la présence d'air dans la pâte. Le schéma de l'extrudeuse est donné par la figure 6.



**Figure 6:** Schéma de l'extrudeuse

### **II-3 Frittage**

Au cours de la cuisson, la pièce se consolide en gardant sa forme ; sa porosité peut diminuer jusqu'à s'annuler éventuellement. Afin de conserver une tenue mécanique, l'ensemble de la pièce ne peut atteindre son point de fusion durant le traitement thermique. Le frittage peut se définir alors comme une consolidation de deux ou plusieurs particules préalablement réunies, sous l'action de la température, sans atteindre nécessairement la température de fusion de l'un des constituants.

Il existe des théories qui expliquent comment, partant d'une poudre à un seul constituant, on peut obtenir une densification par simple action de la chaleur sans apparition d'une phase vitreuse [55,56]. Dans le cas de poudre à plusieurs constituants, la température du traitement peut être supérieure à la température de fusion du constituant à bas point de fusion, ainsi les théories demandent à être élargies pour tenir compte de la présence d'une phase liquide. Si au cours de cette consolidation une partie de la matière atteint son point de fusion, on invoque un frittage en phase liquide, dans le cas contraire, il s'agit d'un frittage en phase solide. Le frittage en phase liquide fait intervenir, le concept de mouillabilité et de flux visqueux, tandis que le frittage en phase solide fait intervenir essentiellement le concept de défauts ponctuels.

D'après de nouvelles théories, le mot "frittage" signifie tous les changements qui prennent place dans une masse pendant son chauffage au-dessous de son point de fusion. Si la masse est constituée de deux ou trois corps différents, on peut encore parler de frittage, même s'il y a fusion de l'un des constituants [57,58]. Le plus souvent la composition chimique de produit après frittage est semblable dans son volume à celle de poudre initiale, le traitement thermique ne servant qu'à la consolidation. Dans certains cas, le traitement thermique a un double but : synthèse d'un nouveau composé chimique par réaction solide-solide ou solide-gaz et densification de ce composé. On parle alors de frittage réaction [59].

#### **II-4 Porosité à mercure**

La technique de porosité à mercure permet essentiellement la détermination des diamètres des pores ouverts et du volume poreux des matériaux solides. Le principe de cette méthode s'appuie sur la propriété qu'a le mercure lorsqu'il est déposé sur un corps poreux, de ne pas pénétrer à pression ambiante.

En fait, pour que ce liquide pénètre l'échantillon, il faut lui appliquer une pression qui est d'autant plus élevée que les pores de l'échantillon sont petits.

### **II-5 Résistance à la flexion-Module de YOUNG**

Les tests sont réalisés sur des éprouvettes coupées à des longueurs de 8 cm et 2 mm d'épaisseur. La vitesse de descente de la cellule est très lente (0,5 mm/min). Par l'intermédiaire d'un enregistreur, on peut obtenir directement la charge à la rupture de l'éprouvette : P(en Newton :N), puis par l'intermédiaire d'un calcul relatif à la géométrie cylindrique on peut calculer le module de YOUNG noté E. Ce module représente l'élasticité et la résistance à la rupture. Cette résistance est de la forme :

$$\sigma = K \cdot P \quad (5)$$

P : pression exercée

K : facteur de proportionnalité

Calcul de E :

$$E = K = \frac{P}{F} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{8L}{d^3} P \times 9,81$$

Donc :

$$E = \frac{1}{6} \frac{L^2 \sigma}{d F} \quad (6)$$

F: flèche réelle

L: longueur de l'éprouvette entre les appuis (mm)

d: diamètre de l'éprouvette (mm)

$\sigma$ : contrainte maximale à la rupture rapportée à la géométrie cylindrique (Mpa)

Le module de YOUNG  $E$  permet de mesurer l'évolution des caractéristiques mécaniques avec la variation du programme de cuisson.

La solidification d'un matériau céramique dépend des forces de cohésion entre grains. C'est en effet le long des joints de grains que se propagent les fissures lors du traitement thermique [60]. Une autre source de défauts mécaniques provient d'une montée trop rapide en température lors de l'élimination des ajouts temporaires. Ce type de défaut peut être évitée par application d'une montée en température lente entre 100°C et 350°C, zone d'élimination de produits organiques.

## **II-6 Elaboration d'une membrane minérale par procédé "Slip Casting" ou coulage**

Le dépôt de la couche (membrane) sur la surface interne des supports tubulaires exige une technique adaptée à la géométrie des tubes. La technique de dépôt par coulage de barbotine est communément appelée "Slip-Casting".

Le traitement thermique de cette couche conduit à la formation de la membrane.

### **II-6-1 Composition de la barbotine**

La suspension est composée:

- \* de la poudre minérale de granulométrie connue,
- \* du solvant qui est le milieu dispersant ayant une faible viscosité et une aptitude à la solubilisation des ajouts organiques ainsi qu'une compatibilité avec le composé minéral,
- \* d'un défloculant permettant d'éviter la présence d'agglomérats indésirables au sein de la suspension, ceci permet l'obtention de membrane de bonne qualité avant et après frittage [61]. Ce type de composé forme une double couche de HELMOTZ favorisant ainsi les répulsions électrostatiques entre les grains en supprimant les risques d'anisométrie des charges en surface.
- \* de plastifiants qui contribuent à la solidité à cru de la membrane, grâce à eux, on peut éviter les fissures sur les couches au cours du séchage.

### **II-6-2 Description du procédé**

Le procédé consiste en la mise en suspension des matières premières dans un liquide, puis le coulage de la barbotine dans le support poreux. Le procédé est représenté sur la figure 7 [61]. Lorsque la barbotine stable est coulée dans le support, il se produit un processus de diffusion contrôlée [62] qui revient à une simple perte d'eau de la suspension dans la masse du support [63]. Ceci provoque l'accumulation de particules à la surface du support. La force directrice de ce procédé est la force d'aspiration du support (suction capillaire). L'absorption d'eau par les milieux poreux sous l'action des forces capillaires a fait l'objet de nombreuses modélisations par les lois de type [64] :

$$m = K_s t^{1/2} \quad (7)$$

m: masse d'eau absorbée

t: temps de contact entre le milieu poreux et l'eau

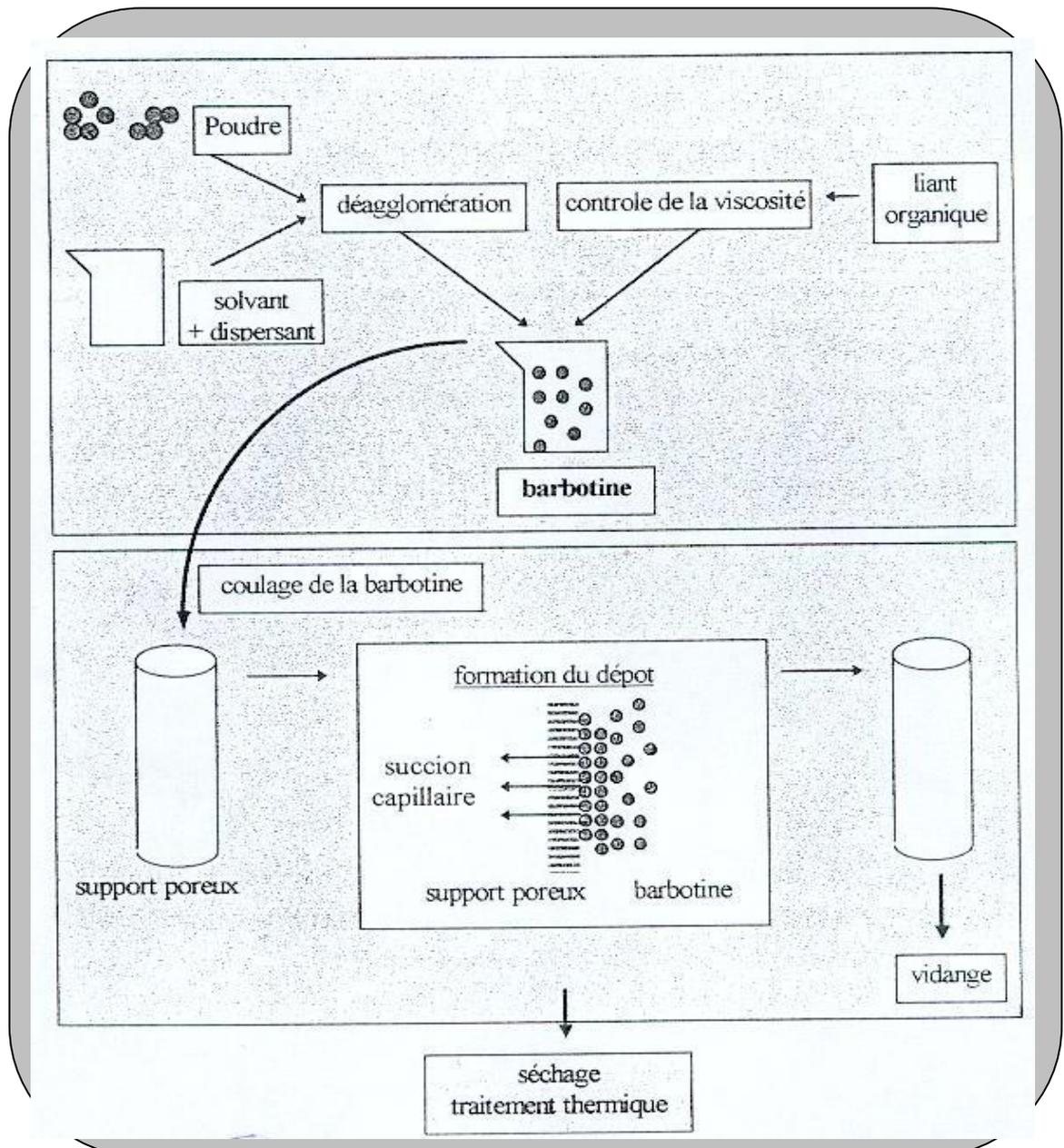
Plusieurs modélisations de la formation d'un dépôt ont été proposées. Elles indiquent toutes que l'épaisseur de la couche formée est proportionnelle à  $t^{1/2}$  [65]. Quand l'épaisseur voulue est atteinte, on évacue la suspension et la couche restante est séchée et frittée. Le séchage du dépôt est réalisé à température ambiante. Il constitue la première étape de solidification du dépôt par évaporation du solvant, le séchage dure 24 heures et, est suivi du frittage.

### **II-6-3 Caractéristiques de la barbotine**

Une suspension parfaitement dispersée conduira au dépôt d'une membrane à faible porosité mais présentant une microstructure très homogène. Par opposition, le dépôt d'une suspension contenant des amas de particules aboutira à un dépôt très poreux mais présentant une répartition du diamètre des pores beaucoup plus large si la compressibilité induite par la suction capillaire du support est faible [62,66].

Les caractéristiques d'une membrane sont fortement influencées par la qualité de la barbotine. D'une façon générale, les membranes ne sont pas caractérisées par leur diamètre de pore, mais par la taille des particules ou des molécules susceptibles d'être retenues.

Les dimensions sont de l'ordre de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$  dans le domaine de la microfiltration. L'épaisseur de la membrane doit être suffisante afin de couvrir parfaitement le support, mais ne doit pas introduire une résistance trop importante aux flux de liquide. Il faut éviter une infiltration trop importante de la couche dans le support, qui conduit à une augmentation de cette résistance [67].

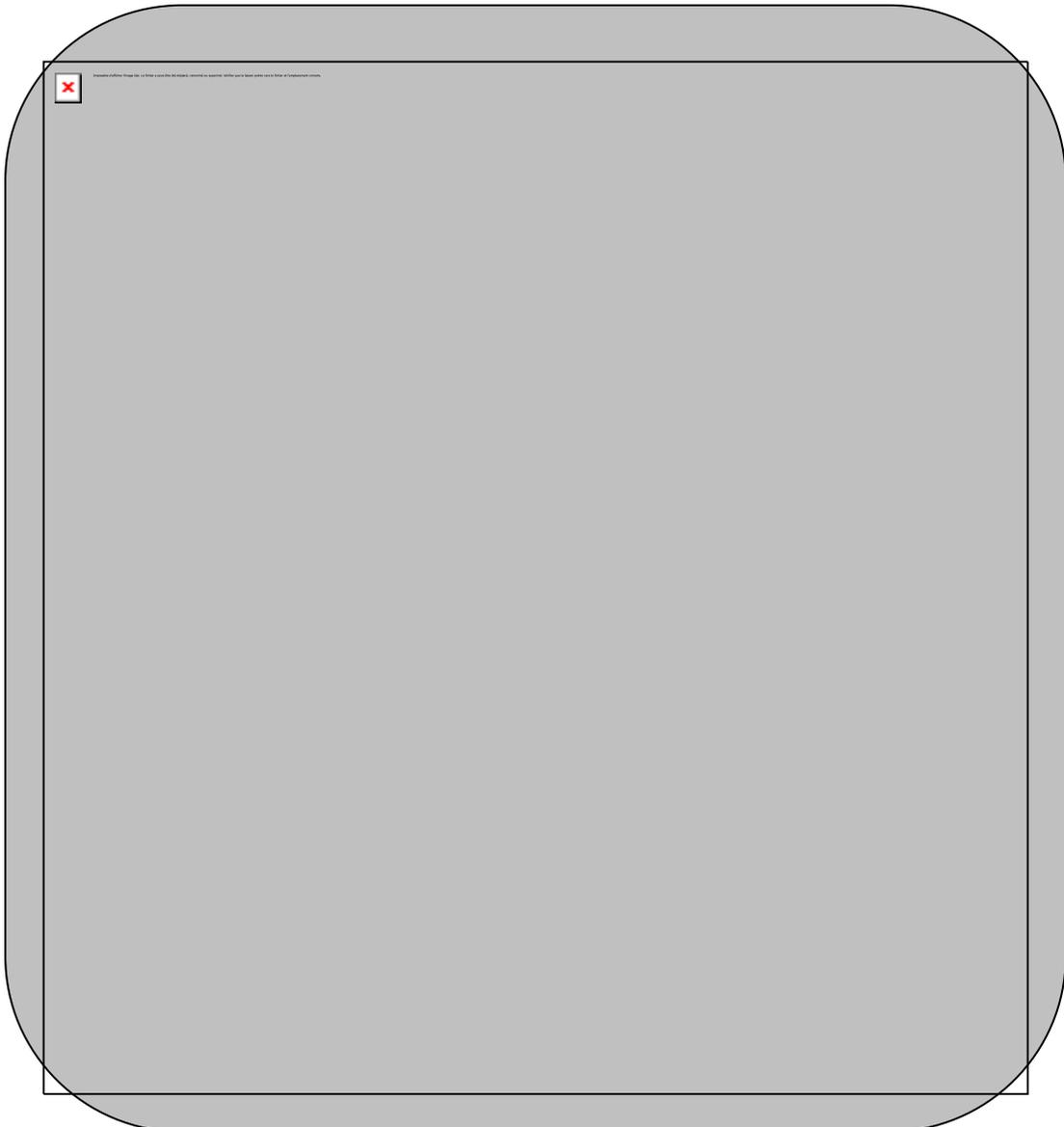


**Figure 7 [61]: Procédé de coulage d'une barbotine**

### III-1 Définition et classification des argiles

#### III-1-1 Définition

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leur sommets [68]. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très importantes, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges des cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surfaces [69].



**Figure 8 [68]: Structure des minéraux argileux.**

Les palygorskites ont reçu des noms très différents ; ceci tient à leur aspect très curieux.

Ce sont encore des minéraux à faciès fibreux ; ils se présentent en masse ayant l'aspect du cuir, du papier, du carton ou du liège, si bien que A. BRONGNIART les avait appelées asbestes subériformes. Plus récemment un faciès typiquement terreux a été découvert et exploité à Attapulgis (U.S.A), d'où le nom d'attapulgitite attribué à ce type de palygorskite par J. DE LAPPARENT [70].

**III-1-2 Domaine d'application des matières argileuses**

Les propriétés des argiles ont été reconnues et utilisées depuis la plus haute antiquité. Les argiles servent aussi à diluer les pesticides utilisés en agriculture lors de leur épandage [71]. L'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  connaît un nouvel essor dans la construction [72], la céramique industrielle et artisanale, l'industrie pharmaceutique et la poterie [73]. Les argiles du groupe des smectites (montmorillonite) ou encore la sépiolite et la palygorskite sont utilisées dans l'industrie pour leur propriété d'absorption et d'adsorption. De nombreux travaux ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques [74] on retiendra : les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers, les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et dans leur polymérisation en peptides [75]. Le mélange argile-eau donne une pâte plastique, malléable et facile à mettre en forme. Cette pâte se contracte fortement pendant le séchage et frittage. Pour limiter les effets du retrait sur les produits finaux, des additifs organiques sont souvent ajoutés à la pâte. Les différentes étapes du procédé de fabrication des céramiques à base de matières premières argileuses dépendent de la méthode de mise en forme utilisée (pressage, extrusion ou coulage). L'étape de frittage, essentielle au procédé de fabrication des céramiques, s'accompagne de la transformation des minéraux.

Chapitre III : Généralités sur les argiles, leur domaine d'application et techniques de caractérisation

Ils s'agit de processus complexes, difficiles à appréhender en raison du caractère progressif et/ou transitoire de certaines transformations.

La tendance actuelle de l'industrie céramique est de réduire au minimum la durée et la température du frittage des produits. L'optimisation des compositions et des procédés nécessaires à la fabrication de produits aux caractéristiques d'usage satisfaisantes, a été réalisée par une approche essentiellement empirique guidée par l'expérience.

### III-2 Techniques de caractérisation des argiles

#### III-2-1 Diffraction des rayons X (DRX)

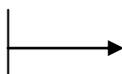
La DRX constitue une des techniques les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (8)$$

$\lambda$  est la longueur d'onde de source,  $d$  est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin,  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et  $n$  est l'ordre de la diffraction. On obtient ainsi des spectres simples dont l'interprétation est beaucoup plus aisée. Il subsiste toujours de grandes difficultés d'interprétation en présence des argiles sédimentaires de composition complexe, qui sont les plus fréquentes dans la nature. Les palygorskites peuvent donner suivant leur faciès des diagrammes de poudre ou des diagrammes de fibre. Le diagramme de rayons X suivant W.F.BRADLEY [76] est représenté au tableau 4.

**Tableau 4 : Diagramme de rayons X suivant W.F.BRADLEY [76]**

Indices	d en A	I	Indices	d en A	I
110	10,50	10	20	3,03	1
200	6,44	6	440	2,61	8
130	5,42	5	550	2,55	3



Chapitre III : Généralités sur les argiles, leur domaine d'application et techniques de caractérisation

040	4,49	8	530	2,38	3
310	4,18	3	600	2,15	5
240	3,69	5	390	1,82	1
330	3,50	3	800	1,62	1
150			680	1,56	3
400	3,3	10	0120	1,50	5

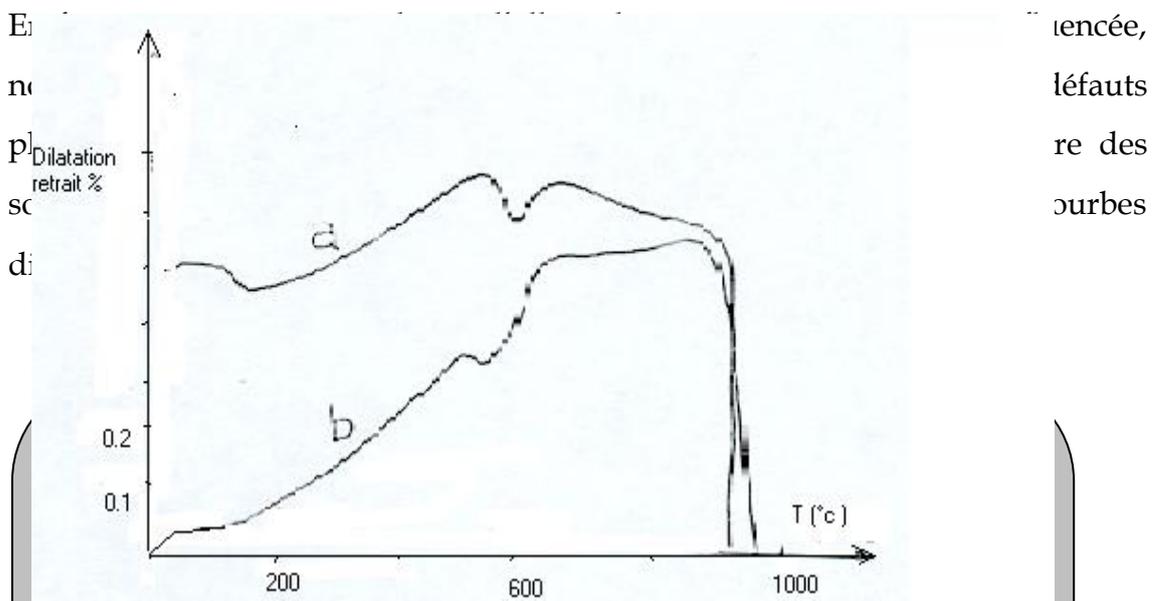
Au cours du chauffage il n'y a pas de modification du diagramme jusqu'à 400°C.

Au-dessus de cette température, suivant H. LONGCHAMBON [77], la raie à 10,50 Å est remplacée par un halo ; ce phénomène semble dû à une désorganisation de la couche octaédrique permettant un rapprochement des ions oxygènes.

Cette évolution de la structure se traduit par une variation de l'épaisseur des fibres bien mise en évidence par les mesures dilatométriques [78]. Pour distinguer ces deux états, cet auteur parle de la palygorskite I pour l'état normal et de la palygorskite II pour l'état contracté.

### III-2-2 Analyse dilatométrique de la poudre crue d'argile

L'analyse dilatométrique consiste en la détermination du déplacement ou du retrait qui sont dus à des phénomènes se produisant au sein du matériau au cours de la chauffe. Toute courbe dilatométrique traduit donc par essence des variations dimensionnelles se produisant, soit en condition non isotherme, soit en condition isotherme [79].

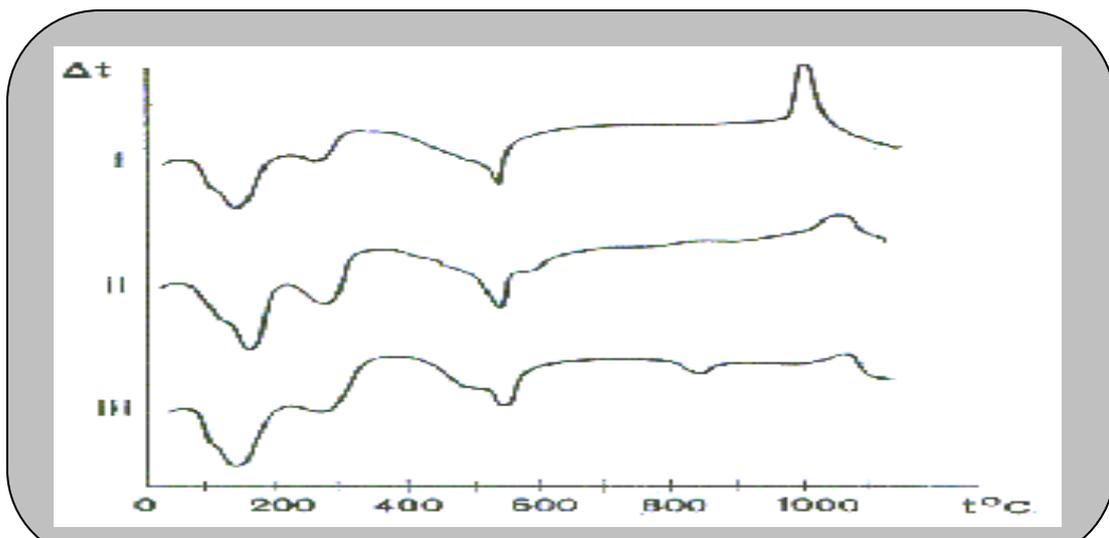


**Figure 9 [80] : Courbes de dilatation-retrait d'argile Kaolino-illitique**  
**a-argile à prédominance kaolinique**  
**b-argile à prédominance illitique**

Le retrait de 485°C à 545°C est dû à la kaolinite. On note une poussée de quartz à 575°C, suivi du gonflement de l'illite jusqu'à 620°C.

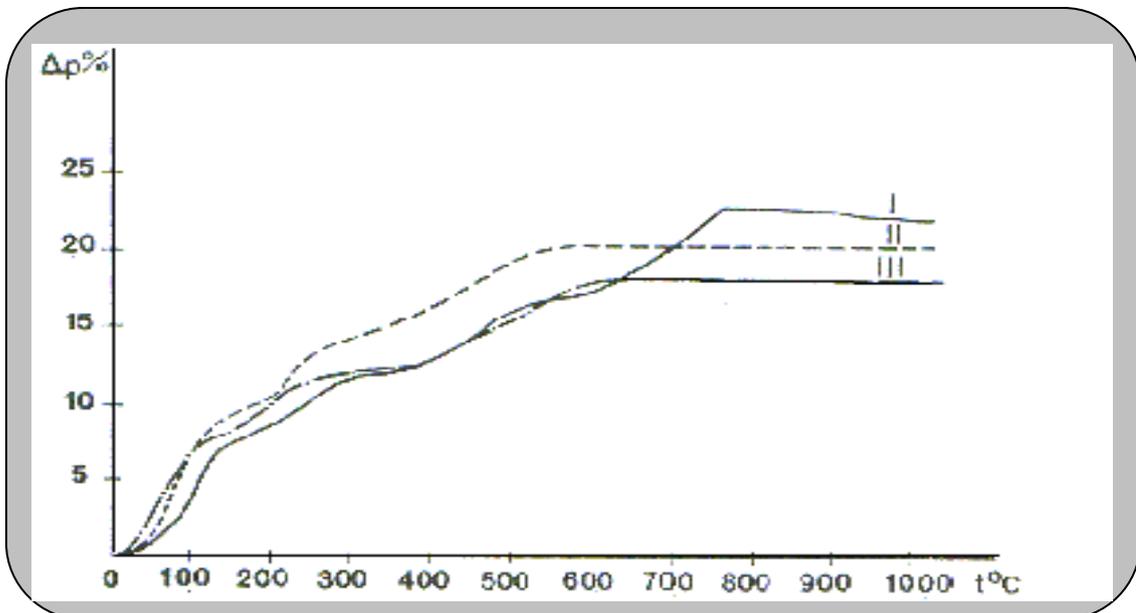
### III-2-3 Analyses thermiques différentielle (ATD) et gravimétrique(ATG)

Le principe de l'analyse thermique différentielle consiste à enregistrer la variation de température d'un produit-échantillon par rapport à un produit témoin au cours du chauffage et du refroidissement de l'ensemble. Lorsqu'il se produit une réaction physique ou chimique au sein de l'échantillon, on observe un pic dont la surface est proportionnelle à l'intensité de la chaleur de réaction. La courbe thermique de la palygorskite présente un crochet endothermique assez marqué entre 0° et 200°C correspondant aux eaux hygroscopiques et zéolitiques. Un second accident de même nature mais beaucoup moins important se manifeste entre 250° et 350°C ; celui-ci a une origine incertaine. Puis, entre 400 et 600°C, on constate un autre crochet endothermique assez large présentant vers 550°C un crochet complémentaire très aigu qui toutefois n'apparaît pas sur toutes les courbes. Enfin, vers 900°C, on observe souvent un nouveau phénomène endothermique assez étroit. La courbe se termine entre 950 et 1050°C par un phénomène exothermique. La figure 10 [81] donne les courbes thermiques différentielles de palygorskites.



**Figure 10 [81] : Courbes thermiques différentielles de palygorskites**  
I. Meyssonial- en-Mercoeur (Haute-Loire) ; II. de Tafraout (Maroc) ; III. De Taodeni (Sahara, Algérie)

Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement. Cette différence atteint son maximum, quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint [82]. L'analyse thermique gravimétrique permet l'enregistrement continu des variations de poids de l'échantillon durant la chauffe ou le refroidissement. Un premier départ a lieu entre la température ambiante et 200°C correspondant à l'eau d'humidité et à l'eau zéolitique, à la température plus élevée s'élimine l'eau de constitution [83]. L'analyse thermique gravimétrique de la palygorskite est représentée sur la figure 11 [81]. Les valeurs de températures correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

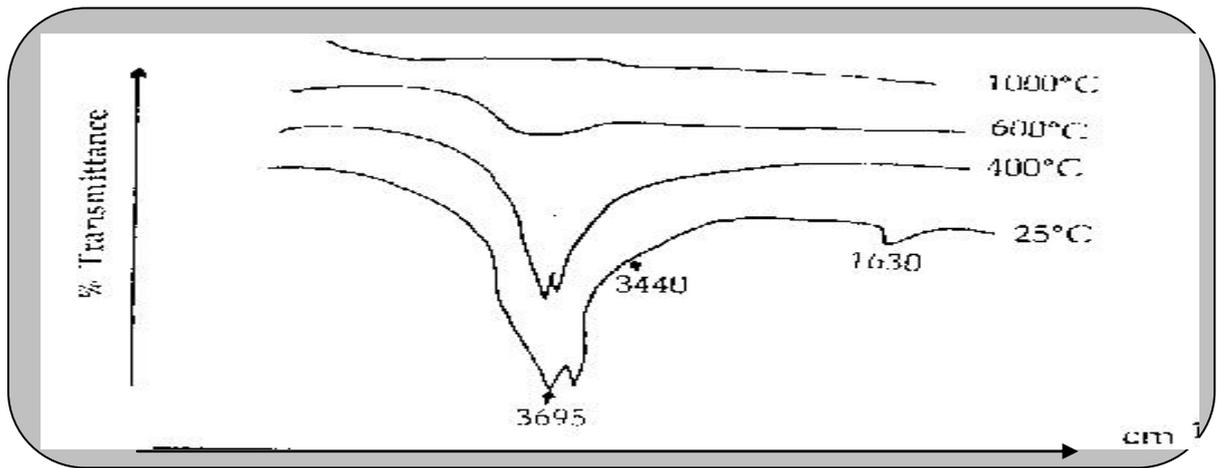


**Figure 11 [81] : Courbes thermogravimétriques de palygorskites.**

I. Taodeni (Sahara) ; II. Meyssonial-en-Mercoeur (Haute-Loire ) ; III. Tafraout (Maroc).

### III-2-4 Absorption de rayonnements Infra-rouge

Cette étude s'est faite sur une poudre d'argile à l'aide du spectromètre IR-TF NEXUS. Le spectre du rayonnement ayant traversé la matière possédera par conséquent des bandes d'absorption qui permettront de préciser les fréquences propres des oscillateurs et de déterminer les types de liaisons entre atomes, ions ou groupements fonctionnels. La figure 12 [84] représente un spectrogramme Infra-rouge de kaolin à différentes températures.



**Figure 12 [84] : Spectrogramme IR de kaolin à différentes températures**

### III-2-5 Composition chimique de quelques argiles

Les compositions chimiques de quelques palygorskites sont représentées dans le tableau 5 [ 85, 86].

**Tableau 5 [85, 86]: Compositions chimiques des palygorskites**

Minéraux	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	61,60	54,71	52,35	52,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,82	13,48	15,44	18,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,10	2,12	-
FeO	0,87	-	-	-

Chapitre III : Généralités sur les argiles, leur domaine d'application et techniques de caractérisation

CaO	0,67	2,75	0,14	0,59
MgO	14,22	5,44	6,60	8,19
H <sub>2</sub> O ±	-	12,63	12	12,0
	14,16	8,65	10,32	8,46
	98,34	99,76	98,97	99,78

**Conclusion**

L'ensemble des techniques de caractérisation envisagées permettent d'étudier le comportement des minéraux argileux. En effet l'ATD permet de déceler les phénomènes exo et endothermique se manifestant dans un minéral au cours de sa chauffe, l'ATG vient confirmer ces phénomènes par l'observation de la perte du poids. L'analyse par DRX est complétée par l'analyse spectrale Infra-rouge.

# ***Deuxième partie***

***\*Chapitre I: Matière première argileuse Algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration***

***\*Chapitre II: Synthèse de support tubulaire à base d'argile Attapulgite(Biskra-Algérie)***

***\*Chapitre III: Elaboration et caractérisation des supports céramiques***

***\*Chapitre IV : Préparation et caractérisation des membranes d'ultrafiltration***

## Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration

### **I-1 Introduction**

La terre argileuse qui fait l'objet de la présente étude se trouve à 53 Km au Nord-Est de Biskra, à 30 Km au Sud-Ouest d'Arous et à 1 Km au Nord du village de ghoufi. Le massif est formé de dépôts landéniens et lytebiens de l'éocène. Les couches d'argiles sont déposées presque horizontalement et ce sont essentiellement de l'attapulгите type palygorskite. L'argile étudiée est destinée à la fabrication de supports microporeux tubulaires aptes à résister à de fortes pressions et aux attaques chimiques, sur lesquels seront déposés des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration.

Dans un premier temps nous avons effectué des essais sur des pastilles, tiges et tubes crus et frittés à partir des pâtes d'argiles. Afin d'obtenir une porosité importante et une structure homogène nous avons utilisé des produits organiques (agents de porosité, plastifiants, liants). Pour la même argile nous avons travaillé sur le taux d'ajouts de matières organiques, afin d'aboutir à un matériau résistant et microporeux. Plusieurs compositions ont été obtenues, celle que nous avons appelé A<sub>6</sub> nous a paru de porosité intéressante. Elle a fait l'objet d'études qui ont conduit à l'élaboration de supports membranaires, que nous avons caractérisés par des techniques physico-chimiques telles que: la diffraction des rayons X, les analyses thermiques différentielle et gravimétrique, porosimétrie à mercure et la microscopie électronique à balayage.

### **I-2 Caractérisation de la matière première argileuse**

Nous avons d'abord essayé de préparer une pâte avec l'argile et de l'eau, de telle sorte que simplement par son aspect et son humidité, elle peut être extrudée.

A travers les résultats obtenus, nous avons optimisé la formulation à l'aide de produits organiques tels que :liant, plastifiant et agent de porosité. Ces additifs organiques permettent d'augmenter la capacité de la déformation et la porosité du produit fini tout en augmentant sa résistance mécanique. La poudre d'argile

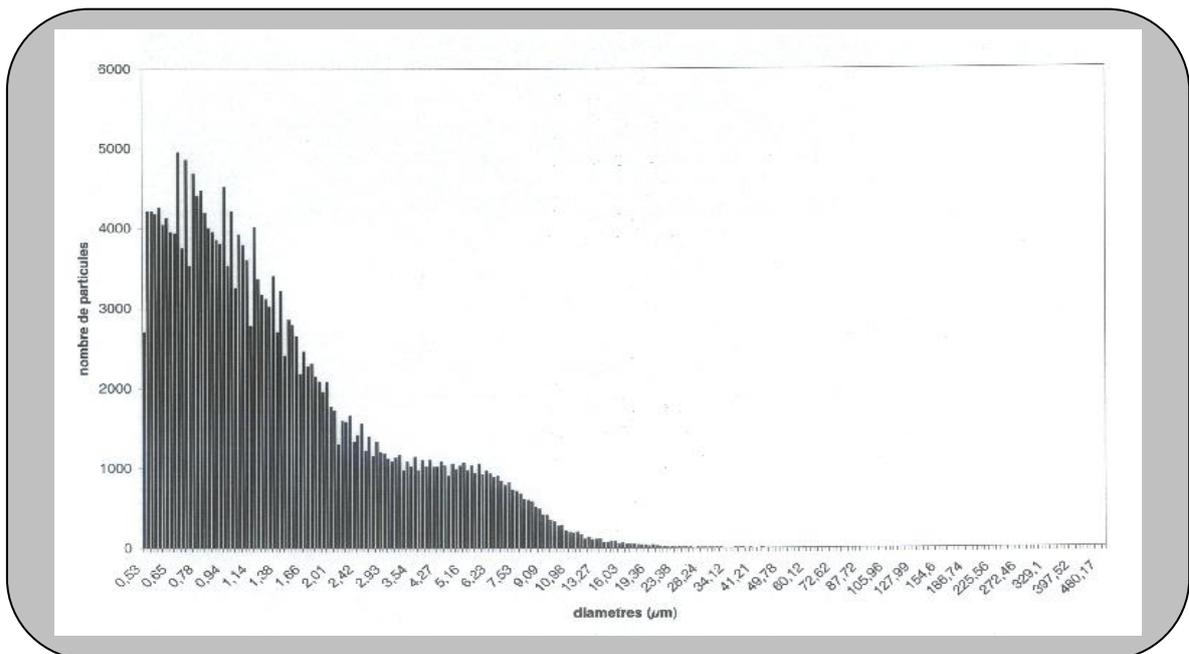
## Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration

utilisée comme matière première a été ramenée par broyage à une granulométrie inférieure à 125  $\mu\text{m}$ .

### **I-2-1 Mesure granulométrique par sédigraphie**

La répartition granulométrique de la poudre d'argile est obtenue par l'utilisation d'un granulomètre au laser type: Model 715 (He-Ne). La présence de particules à l'intérieur

d'un faisceau de lumière cohérente provoque de la diffraction qui se traduit par la présence de lumière en dehors des limites géométriques du faisceau. Le laser (He-Ne) de faible puissance traverse un faisceau parallèle une cuve contenant la poudre d'argile en suspension dans de l'alcool. Le faisceau traversant la cuve est localisée par un système optique convergent. On analyse la répartition de l'énergie lumineuse dans le plan focal du système muni d'un ensemble à multicellule. Les données fournies par les cellules sont traitées par un ordinateur incorporé qui commande l'affichage de la courbe granulométrique sur une matrice de diodes électroluminescentes. Cette répartition granulométrique de la poudre d'argile est représentée sur la figure 13. Le diamètre médian est de 1,7  $\mu\text{m}$ .



Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration

**Figure 13: Répartition granulométrique de la poudre d'argile Attapulгите (Biskra-Algérie)**

**I-2-2 Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T**

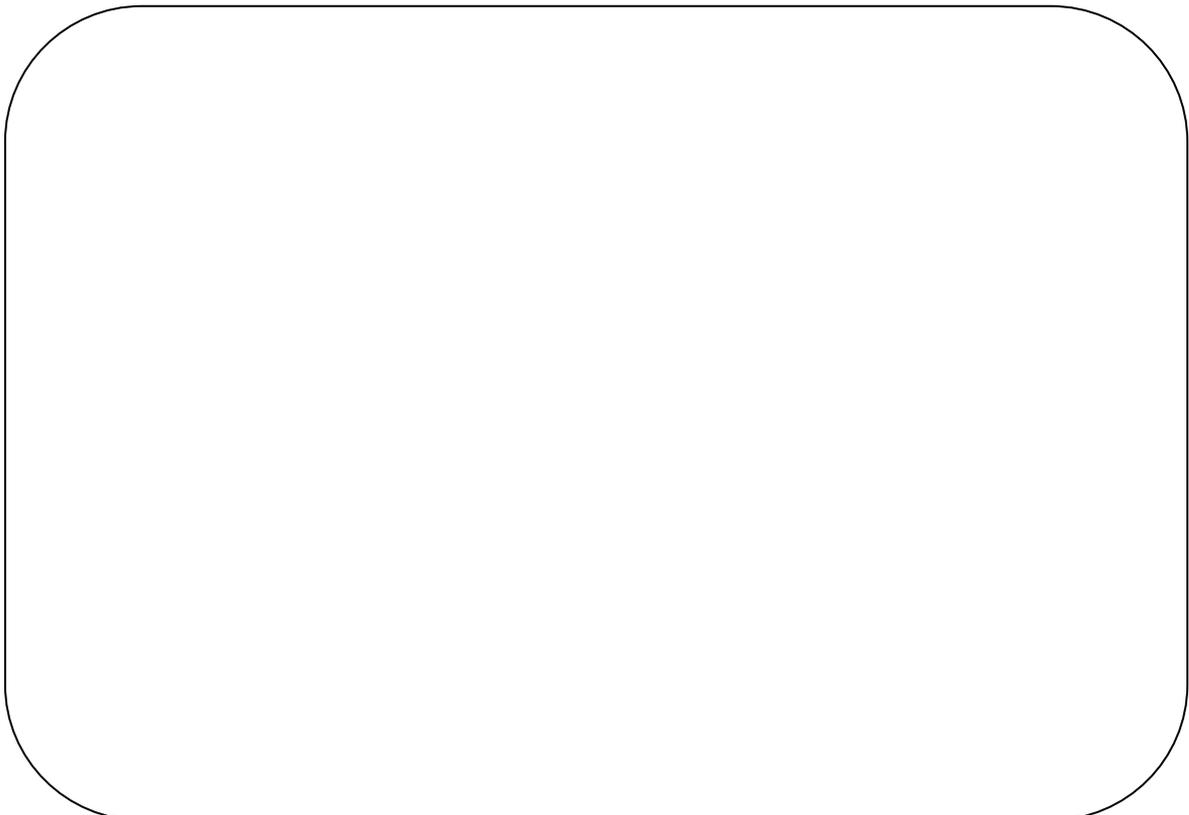
Les mesures sont réalisées par la méthode volumétrique à l'aide de l'appareil COULTRONICS de type ACCUSORB 2100. La surface spécifique de la poudre d'argile Attapulгите est de 113 m<sup>2</sup>/g.

**I-2-3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

Les diffractogrammes de poudre ont été réalisés par diffraction des rayons X avec le rayonnement monochromatique K<sub>α</sub> de cuivre, équipé d'un détecteur courbe INEL CPS-120 couplé à un analyseur multicanal.

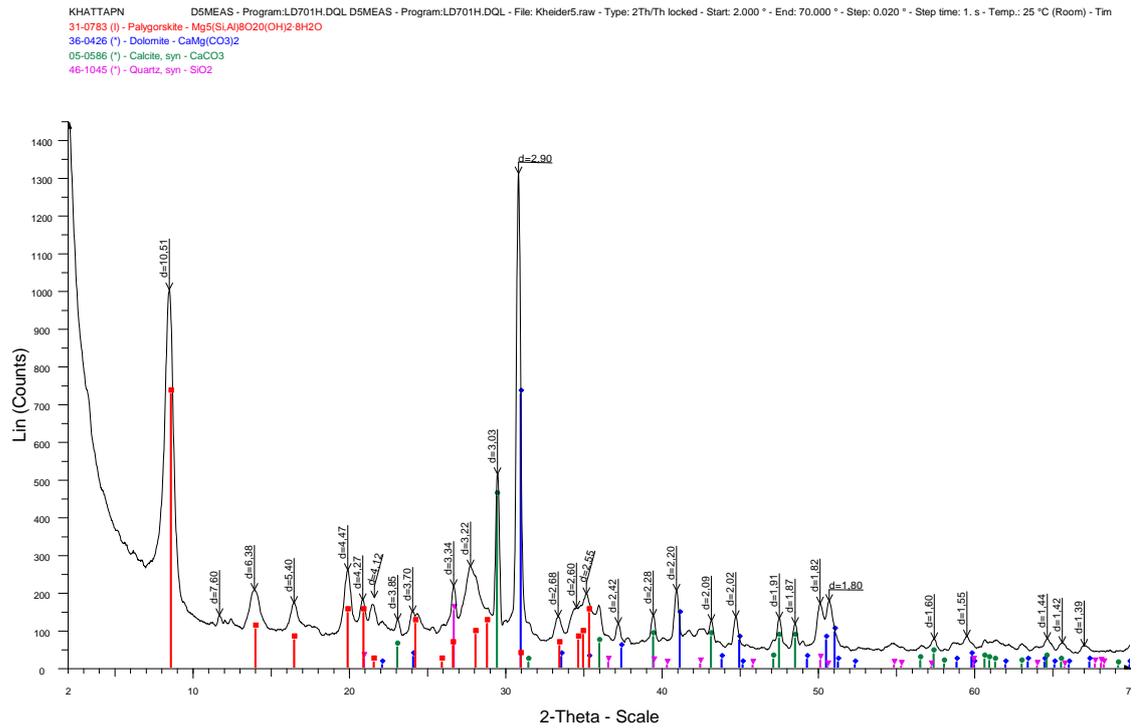
**I-2-3-a analyse minéralogique**

Le diffractogramme de la poudre crue est représenté sur la figure 14, ceux des poudres traitées à différentes températures sont représentés sur la figure 15 (a,b,c et d). L'argile utilisée est essentiellement formée d'attapulгите type palygorskite, de la calcite, quartz et de dolomite.



# Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration

## Echantillon brut



**Figure 14 : Spectrogramme de la poudre d'argile crue**

# Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration

700°C

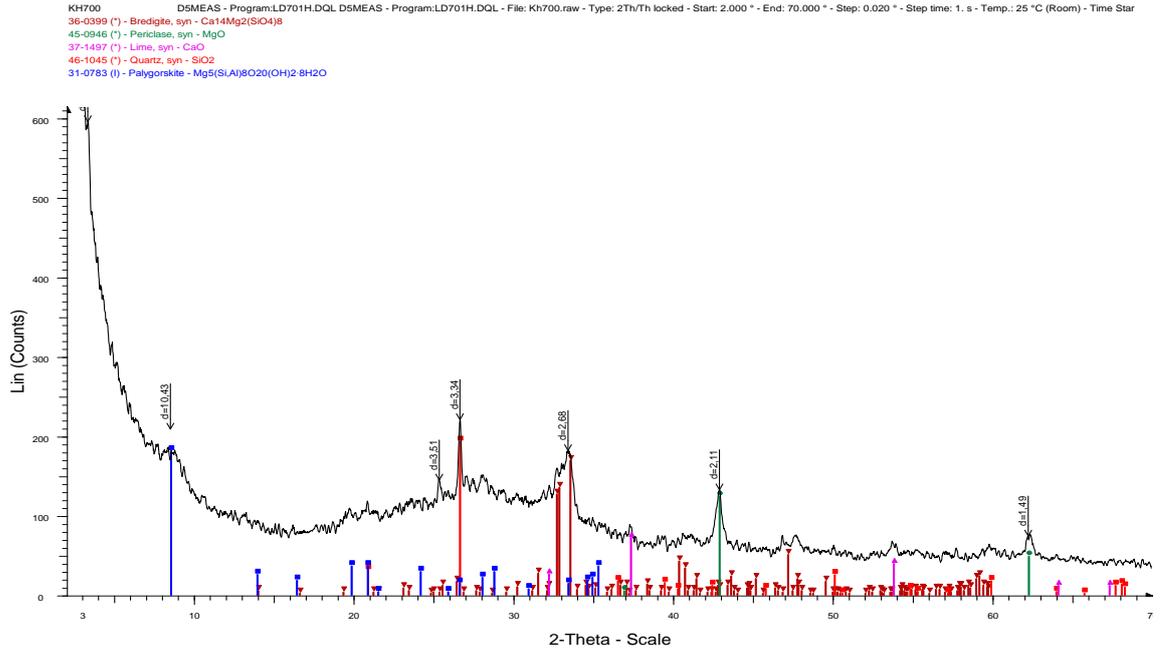


Figure 15 a: Diffractogramme de la poudre calcinée à 700°C

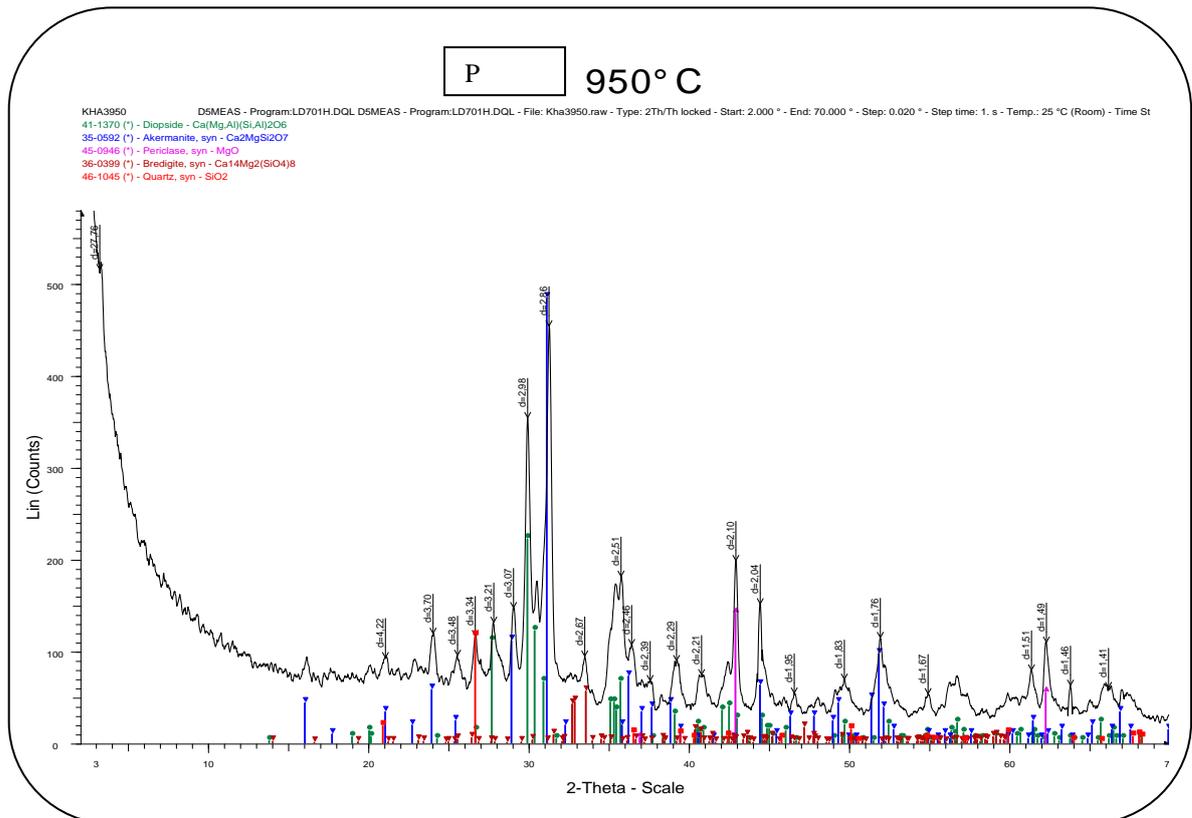
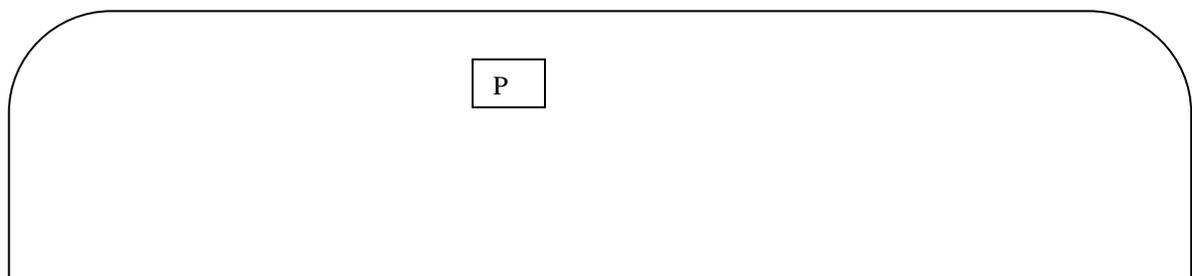
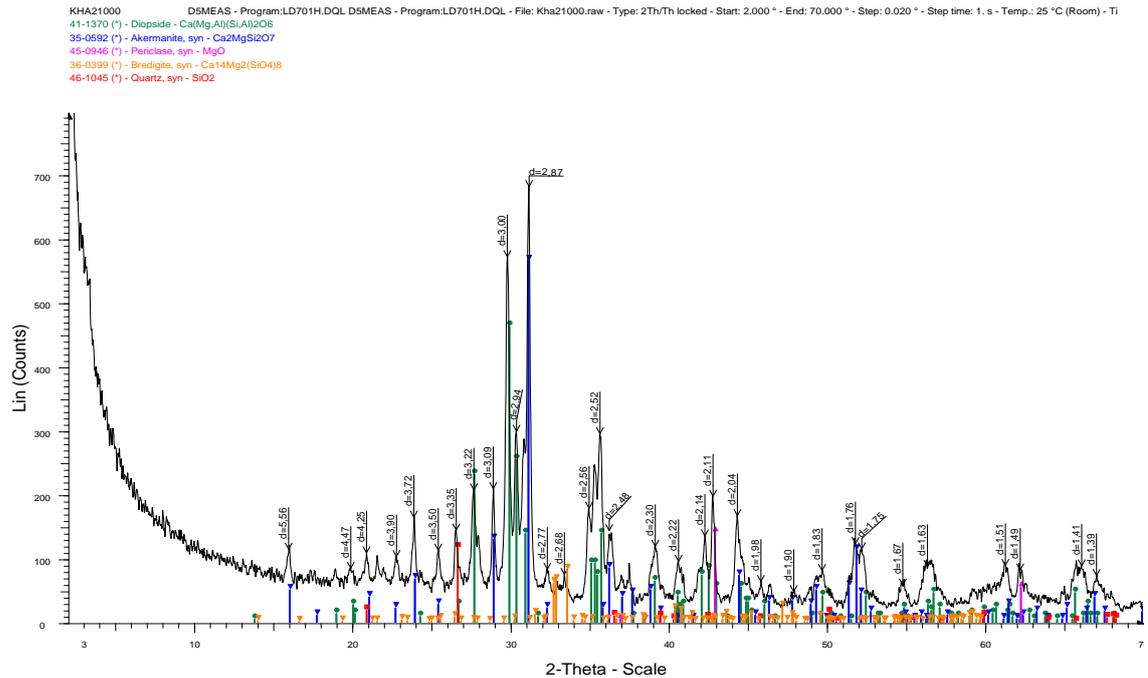


Figure 15 b: Diffractogramme de la poudre calcinée à 950°C

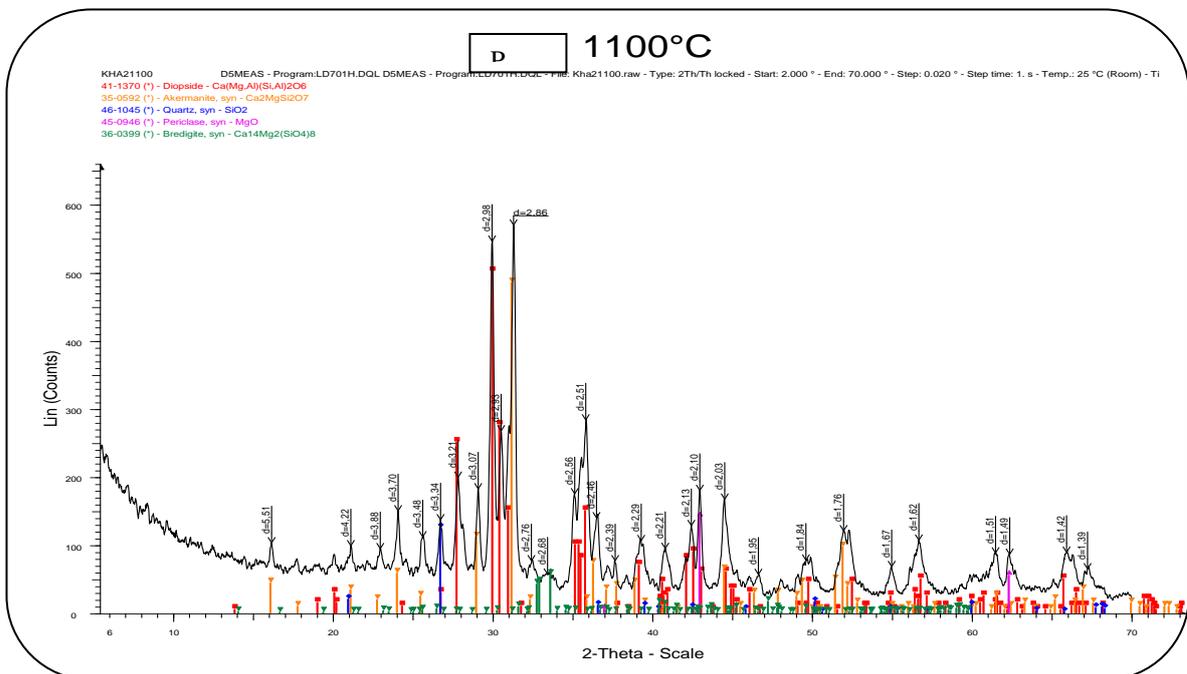


# Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration

## A2 1000°C



**Figure 15 c:** Spectrogramme de la poudre d'argile calcinée 1000°C



**Figure 15 d :** Diffractogramme de la poudre d'argile calcinée à 1100°C

## Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration

Le diffractogramme de la poudre crue d'argile (figure14), révèle la présence dominante de l'attapulgite type palygorskite, vient ensuite celles de la dolomite, calcite et du quartz. Sur la figure 14 a, poudre calcinée à 700°C, nous constatons la disparition de certains pics; traduisant la transformation progressive de l'attapulgite en Diopside et Bredigite, et celles de la dolomite et calcite en MgO et CaO.

Sur les figures 15 (b, c, d), poudre calcinée à 950°C, 1000°C et 1100°C, nous notons une transformation progressive de l'attapulgite en Bredigite et Diopside au fur et à mesure que l'on augmente la température.

### **I-2-3-b composition chimique**

La composition chimique de l'argile est donnée par le tableau 6. Cette argile renferme en grande partie de la silice.

**Tableau 6:** composition chimique de l'argile algérienne étudiée

Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
<i>Pourcentage</i>	<b>46,94</b>	<b>8,95</b>	<b>2,44</b>	<b>10,35</b>	<b>5,21</b>	<b>0,58</b>	<b>0,15</b>	<b>0,23</b>	<b>25,15</b>

### **I-2-4 Analyses thermiques différentielles (ATD), gravimétriques (ATG) et dilatométriques**

Ces techniques d'analyse thermique permettent de définir la température d'élimination des liants et éventuellement les changements de phase du matériau, la température de début de frittage ainsi que le retrait linéaire permanent du matériau. Ces données permettent de mettre en place un programme de frittage.

#### **I-2-4-a analyse ATD/ATG**

L'appareil utilisé est de type perkin-Elmer DSC4, le programme thermique ATD/ATG s'est fait avec une montée en température de 2°C/min jusqu'à 1150°C. Lorsqu'il se produit une réaction physique ou chimique au sein de

*Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration*

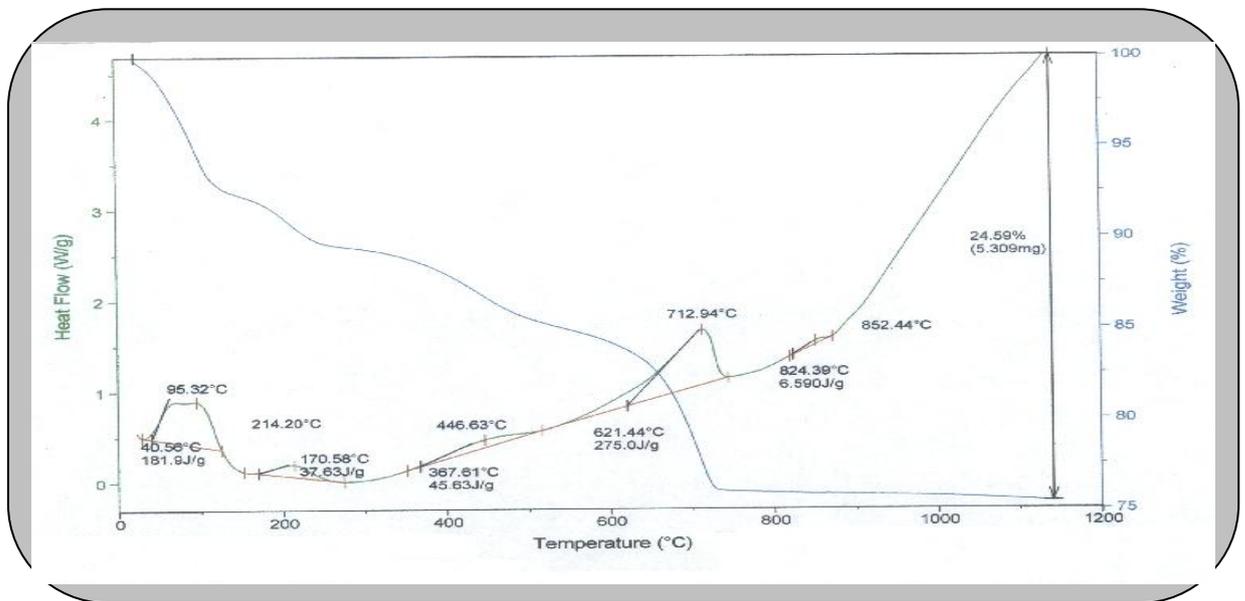
l'échantillon on observe un pic dont la surface est proportionnelle à l'intensité de la chaleur de réaction. Les courbes thermiques sont représentées sur la figure 16.

L'interprétation possible est la signification à donner aux régions caractéristiques de la courbe : soit les sommets des pics, soit les pieds de leur base.

Le sommet des pics, correspond généralement à la vitesse maximum de l'échange calorifique. Cet échange peut-être aussi bien d'origine chimique que physique. Le pied qui se trouve à la température la plus basse correspond à peu près au début de la réaction calorifique. L'autre pied correspond à un retour à l'équilibre thermique. C'est surtout à cause de la température du sommet des pics que l'interprétation physico-chimique va se faire, puisque cette température correspond à celle d'un phénomène donné, avec une précision d'autant plus grande que le phénomène est rapide.

A la température de 716°C environ nous observons un phénomène exothermique, qui vient conforter les résultats de la DRX, c'est à dire qu'une transformation de l'attapulgite s'opère à cet intervalle de température. Le pic exothermique allant de 621,44 à 824,39°C peut s'expliquer aussi par la décomposition du  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$ .

La courbe ATG montre que dans un premier temps jusqu'à la température de 300°C nous avons une perte de masse probablement due à l'eau résiduelle et de constitution. Nous obtenons une perte de masse globale d'environ 24% à la fin du traitement thermique (à 1150°C).



**Figure 16:** Courbes thermiques ATD/ATG de l'argile attapulgite (Biska-Algérie)

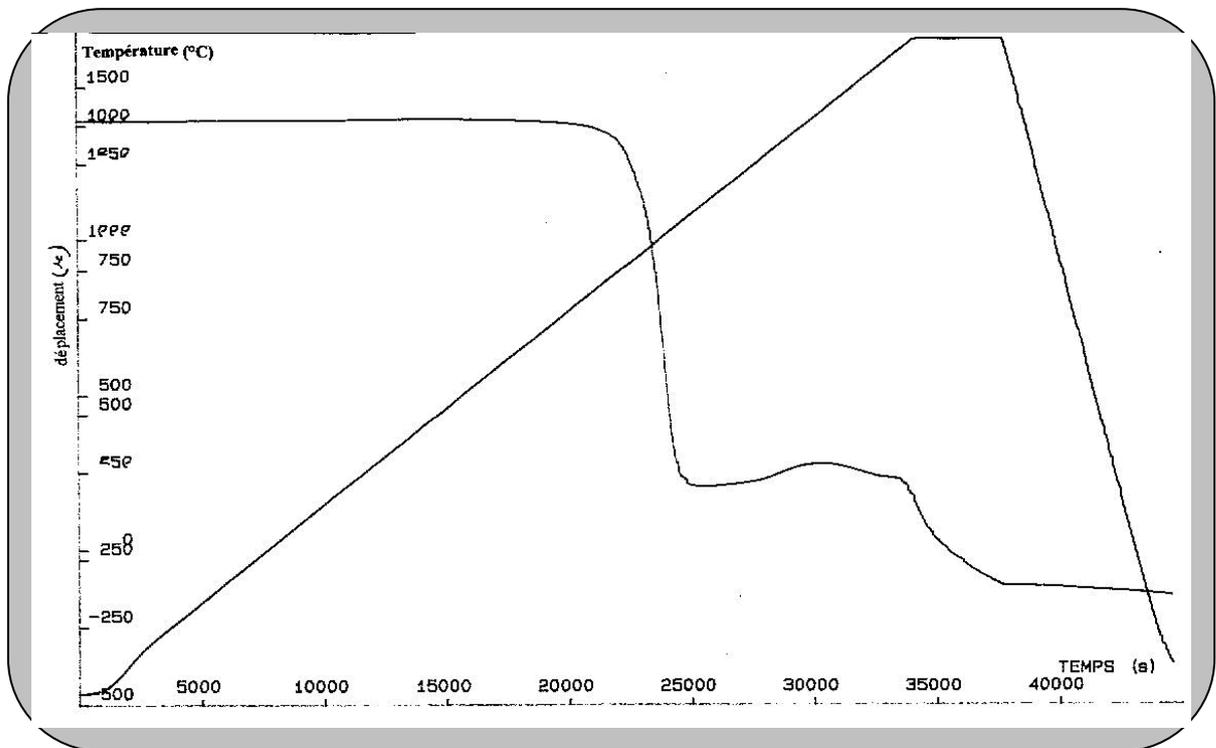
#### I-2-4-b Analyse dilatométrique

Un dilatomètre de type TMA92 (commercialisé par la société SETARAM) a été utilisé. La densification a été suivie par dilatométrie sur des pastilles de poudre d'argile pressées à 5 tonnes et déliantées à 500°C. Cette analyse dilatométrique permet l'étude des variations dimensionnelles en fonction de la température, qui peuvent être dues à des modifications chimiques, texturales [87] ou cristallographique du matériau.

**Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration**

Nous avons suivi le déplacement de retrait linéaire, sur des pastilles cylindriques d'épaisseur 2 mm et de 13 mm de diamètre en fonction de la température à une vitesse de chauffe de 10°C/min, il est représenté sur la figure 17. On observe trois étapes dans l'évolution des dimensions de l'échantillon en fonction de la température :

- de la température ambiante à la température de 750°C il y a une dilatation thermique de l'échantillon
- de la température 900°C à 1150°C, on observe une forte contraction de l'échantillon
- de la température 1150°C à la température ambiante, on note une contraction de l'échantillon due au refroidissement (dilatation thermique). Le pourcentage de retrait linéaire est de 6 % entre la température ambiante et 1150°C. Ce retrait débute vers 200°C avec une cinétique assez rapide jusqu'à 350°C ensuite plus rapide jusqu'à 1150°C, le retrait est dû au frittage de la poudre.



**Figure 17:** retrait linéaire d'une pastille d'argile Attapulgite en fonction du

Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration

temps jusqu'à la température de 1150°C

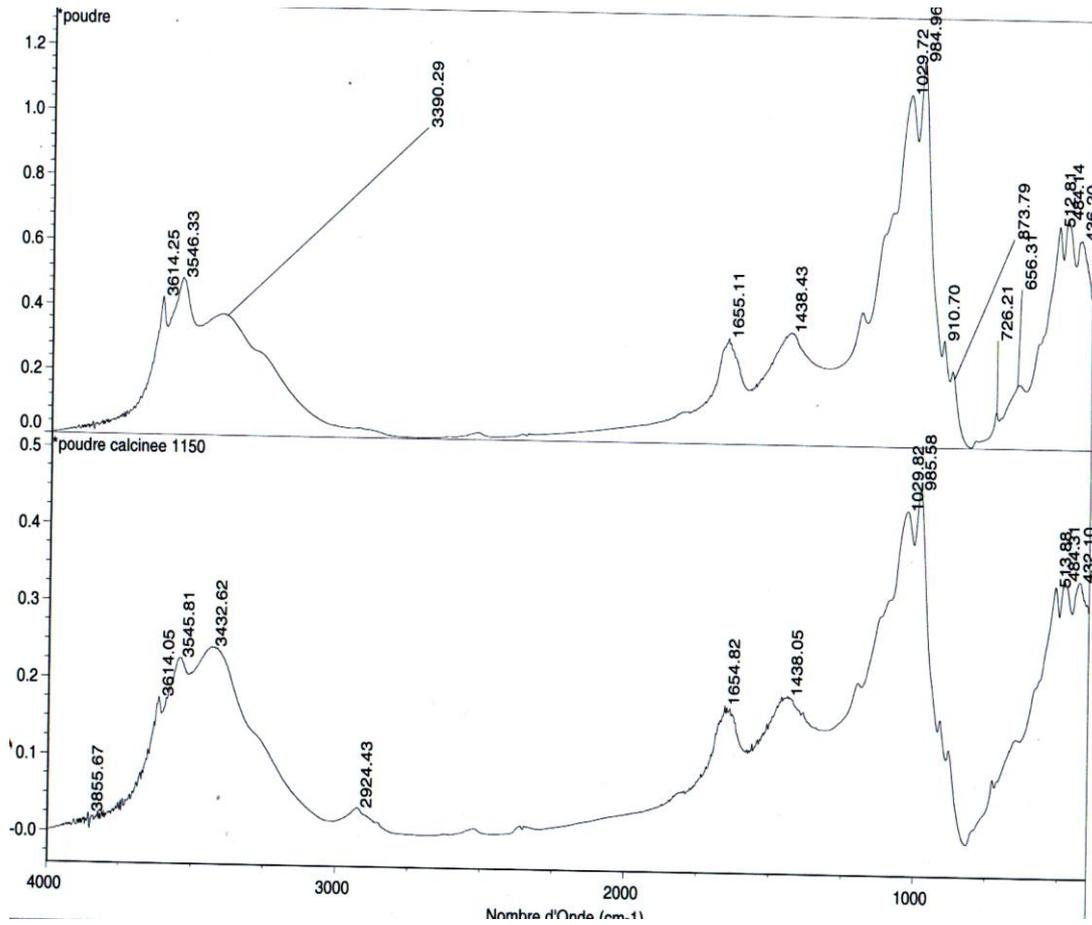
**I-2-5 Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie Infra-rouge à Transformante de Fourier est une méthode spectroscopique basée sur l'étude des modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans les fréquences bien définies lors de l'émission de rayons infra-rouges. Elle détecte et mesure la présence de groupes fonctionnels par le mode vibratoire de leurs liens. Nous avons utilisé cette technique afin de récolter le maximum de renseignements sur la poudre d'argile à l'état brut et après une calcination à différentes températures.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil de type 5 ZDX-NICOLET, balayant le domaine de fréquences 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , le dispersant utilisé est le bromure de potassium (KBR). Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 18. Les pics d'absorption à 1200 et 800  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques à la silice, le pic à 1625  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la

vibration (H-O-H), les bandes d'absorption allant de 3700  $\text{cm}^{-1}$  à 2000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la liaison (O-H). A 1030  $\text{cm}^{-1}$  nous observons la bande de vibration de la liaison Si-O-Si.

**Chapitre I : Matière première argileuse algérienne utilisée dans la fabrication de supports membranaires de microfiltration et d'ultrafiltration**



**Figure 18: Spectres Infra-rouge de la poudre d'argile crue et calcinée à 1150°C**

## **II-1 Introduction**

Le premier objectif de notre travail est de préparer des supports poreux à base d'argile locale de type Attapulгите. Sur ces supports, nous déposerons des membranes qui pourront être utilisées en micro et ultrafiltration. La céramique élaborée doit résister aux fortes attaques chimiques. Elle peut aussi jouer le rôle de membrane en microfiltration.

## **II-2 Choix de la composition de la pâte argileuse**

Afin d'obtenir un matériau microporeux et résistant, nous avons ajouté à la matière première argileuse des additifs organiques. Les compositions des pâtes utilisées sont portées sur le tableau 7. Le principal avantage de ces additifs organiques est leur propriété de combustion, ils peuvent être éliminés pendant le traitement thermique de la pièce.

### **II-2-1 Les additifs organiques**

Les additifs organiques utilisés au cours de la mise en forme d'une poudre peuvent être classés selon leur rôle spécifique.

La première étape est la préparation d'une pâte céramique par mélange de la poudre d'argile, de plastifiants organiques et de liants ainsi que d'agents de porosité qui confèrent à la pâte des propriétés de plasticité permettant sa mise en forme. Le liant permet d'augmenter la résistance mécanique de la pièce à cru [88]. Le plastifiant assure d'une part à la pâte de bonnes capacités de déformation tout en limitant la fragilité des pièces à cru. A partir des différentes pastilles cuites à des températures allant de 950 à 1150°C, nous avons essayé d'améliorer la porosité en ajoutant des produits organiques. Les pastilles sont caractérisées par les différentes techniques physico-chimiques (porosimétrie à mercure, microscopie électronique à balayage, résistance mécanique). Les différents additifs utilisés dans la formulation de la pâte céramique sont :

- **L'amidon** (amidon de maïs RG03408, cerestar), qui joue le rôle d'agent de porosité
- **Le méthocel** (The Dow Chemical Compagny), dérivé cellulosique, qui est utilisé comme liant et plastifiant.

- **L'amijel** (Cplus 12072,cerestar), est un produit dérivé constitué d'amidon pré-gélinifié. Il présente une meilleure solubilité en milieu aqueux et est utilisé comme liant .

### **II-2-2 Le solvant**

L'eau est le solvant le plus couramment utilisé pour des questions de coût et de sécurité, le seul inconvénient par rapport au solvant organique est que sa vitesse d'évaporation est plus faible, le séchage est par conséquent long.

La composition chimique des pâtes est donnée par le tableau 7.

**Tableau 7 :Composition chimique des pâtes ( A =pâte)**

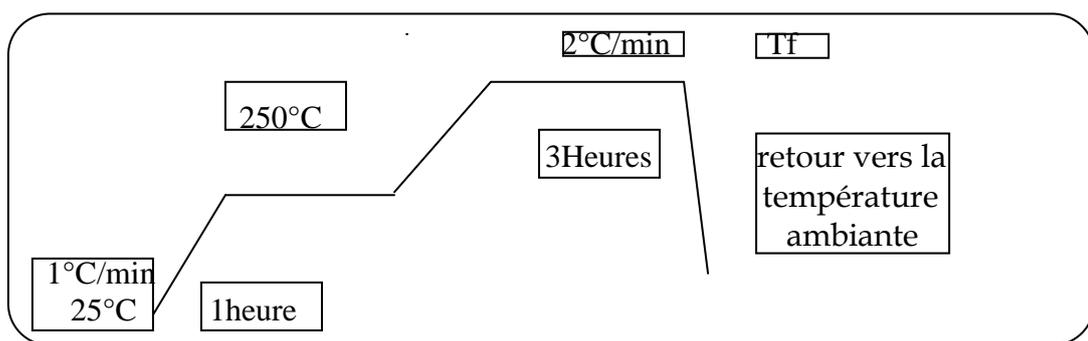
<b>Pâte</b>	<b>Poudre %</b>	<b>Amijel %</b>	<b>Methocel %</b>	<b>Amidon %</b>	<b>Eau %</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	<b>98</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>20</b>
<b>A<sub>2</sub></b>	<b>96</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>25</b>
<b>A<sub>3</sub></b>	<b>90</b>	<b>10</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>20</b>
<b>A<sub>4</sub></b>	<b>85</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>30</b>
<b>A<sub>5</sub></b>	<b>84</b>	<b>10</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>30</b>
<b>A<sub>6</sub></b>	<b>88</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>35</b>

### **II-2-3 Mise en forme de la pâte**

Les poudres sont d'abord mélangées au Lödige (mélangeur à pâtes "sac de charrue") pour une bonne homogénéisation des particules minérales et des parties organiques. Après le mélange à sec, la poudre est mise dans un malaxeur où on y ajoute une quantité bien définie d'eau. La prise en masse est alors progressive. L'obtention d'un bloc marque la fin de cette étape. Il est très important quand on obtient un bloc de ne pas trop laisser malaxer. En effet, si la plasticité augmente, la dureté diminue et la pâte devient plus collante [89]. La plasticité [90], la dureté, la cohésion et l'homogénéité sont les qualités que doit posséder une pâte céramique pour qu'elle soit extrudable. Cette pâte est laissée

au repos, dans une atmosphère humide pendant deux jours. Après le temps de vieillissement, la pâte est pressée sous forme de pastilles de 13mm de longueur et 2mm d'épaisseur. Avant de procéder au traitement thermique, il est nécessaire dans un premier temps de définir un programme de cuisson [91], qui tient compte du résultat des analyses thermiques différentielles et gravimétriques d'une pâte crue.

Nous obtenons ainsi des indications sur le départ de l'eau, la dégradation des produits organiques et les transformations chimiques et structurales des matériaux minéraux [92]. Le traitement thermique détermine les caractéristiques de la pièce finale : la résistance mécanique. Les paramètres spécifiques principaux de cette étape sont la température finale ( $T_f$ ) et le temps final de frittage [93]. Se basant sur de nombreux travaux [91,92,94], nous avons mis en place un programme thermique représenté sur la figure 20, sachant que la température et la durée de palier sont des facteurs déterminants dans le processus de frittage [95,96]. La vitesse de montée en température doit permettre l'évacuation de produits de combustion des matières organiques, de liants volatils, de l'eau sans souiller le produit final.



**Figure 18:** Programme thermique des pastilles ( $T_{finale} = 950, 1100, 1150^\circ\text{C}$ )

Nous avons constaté qu'après cuisson, les pastilles à différents taux d'ajouts organiques ne présentent pas les mêmes caractéristiques telles que la couleur, la dureté et la porosité. Dans le cas de l'argile attapulgite, le frittage ne commence

à se manifester qu'à partir de 750°C, la température à laquelle, la jonction entre grains commence et la solidification du matériau est à son minimum. Cependant, on assiste à une réorganisation interne de chaque grain [97] et les dislocations s'alignent. A partir de 750°C, les contacts entre grains continuent à s'agrandir permettant aux pores de devenir sphériques. Les petits pores disparaissent par suite de leur absorption par les plus gros. Ce n'est qu'aux alentours de 1100°C que l'on obtient une bonne résistance mécanique et une apparition d'une porosité conséquente de la croissance de grains au dépend des plus petits. La température 1150°C est donc pour nous la température supérieure limite pour le frittage de l'argile attapulgit.

Après traitement thermique, la formulation adaptée de la pâte céramique retenue pour la réalisation de supports tubulaires de membranes est **A<sub>6</sub>**. Ce matériau contient une bonne teneur en eau ce qui réduit la pression de filage et permet d'obtenir des tubes de bonne qualité, sans fissure au cours de l'extrusion.

### **II-3 Caractérisation des pastilles**

Après cuisson des pastilles à différents taux d'ajouts de produits organiques, l'étude au microscope électronique à balayage (M.E.B) nous a permis de suivre la distribution des pores et de leurs diamètres sur les différentes pastilles frittées à différentes températures. Les modifications des aspects des surfaces ont aussi été mises en évidence.

#### **II-3-1 Observation au microscope électronique à balayage**

Nous avons pu suivre l'incidence du taux d'ajouts de produits organiques sur la céramique en fonction de la température. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la pastille **A<sub>6</sub>** (4% d'additifs organiques) à la température de 1150°C pour une durée de 3 heures.

Les micrographies des pastilles de composition **A<sub>1</sub>**, **A<sub>2</sub>**, **A<sub>3</sub>** frittées à la température de 1100°C, sont représentées sur la figure 19. Pour l'ensemble de

ces pastilles, nous notons la présence d'agglomérats dus probablement à un manque de plastifiants (faible pourcentage d'additifs organiques).

La figure 20 représente les micrographies des pastilles de composition A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub> frittées à 1100°C. Les céramiques A<sub>4</sub> et A<sub>5</sub> présentent une surface irrégulière, formation d'agglomérats, ce qui n'est pas le cas pour la céramique A<sub>6</sub> qui présente une surface homogène. Sur les micrographies de la figure 21, nous pouvons déceler de petites fissures à la surface de la pastille A<sub>1</sub> frittée à la température de 1150°C et de plus importantes craquelures à la surface de la céramique A<sub>2</sub> qui peuvent être provoquées par un manque en quantité d'eau au sein de la pâte.

La figure 22 représente les micrographies des pastilles A<sub>3</sub> et A<sub>4</sub> frittées à 1150°C. La présence d'agglomérats à la surface de la céramique A<sub>3</sub> nous laisse à penser qu'un dépôt régulier de membrane ne peut être obtenu. La présence de fissures à la surface de la pastille A<sub>4</sub> la rend fragile .

Les micrographies de la pastille A<sub>5</sub>, vu de surface et vu en coupe, représentées sur la figure 23, nous permettent de noter la présence de fissures au sein de la pièce qui peuvent être dûes à un excès d'agent de porosité rendant la céramique fragile.

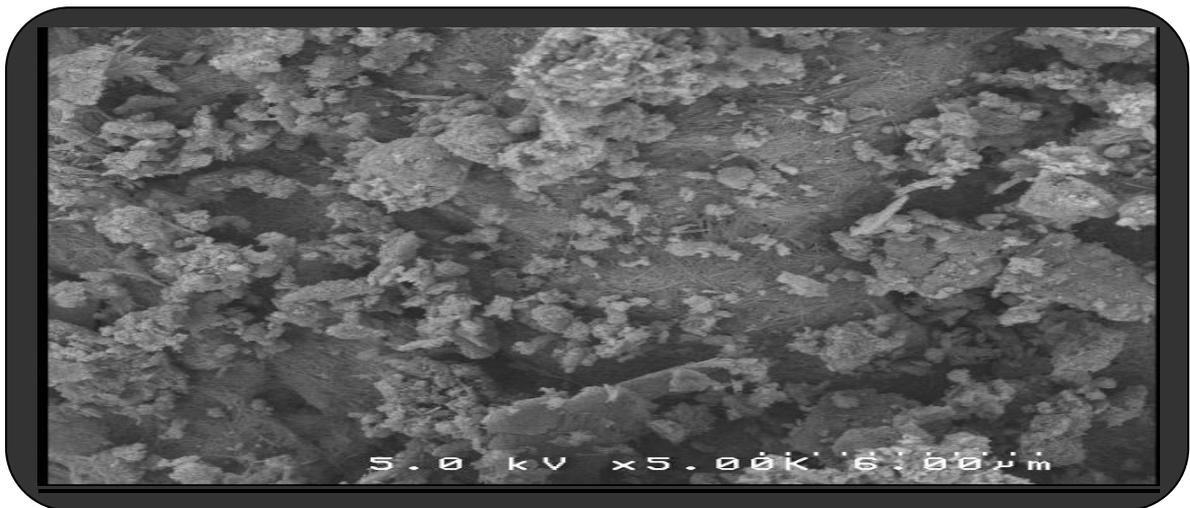
La figure 24, représente la surface et la vue en coupe de la pastille A<sub>6</sub> frittée à la température de 1150°C-3H. La pastille A<sub>6</sub> présente une surface poreuse, homogène et aucun défaut n'est décelable. Cette composition répond aux exigences du matériau que nous voulons obtenir.

Nous pouvons dire que ces micrographies montrent l'évolution de la texture de la céramique et son aspect poreux en fonction des ajouts organiques et de la température de frittage. Il en résulte une amélioration du frittage et de la porosité en fonction de la température. Le maximum de porosité est obtenu à la

température de 1150°C avec un pourcentage de l'ordre de 50% pour la composition A<sub>6</sub>.

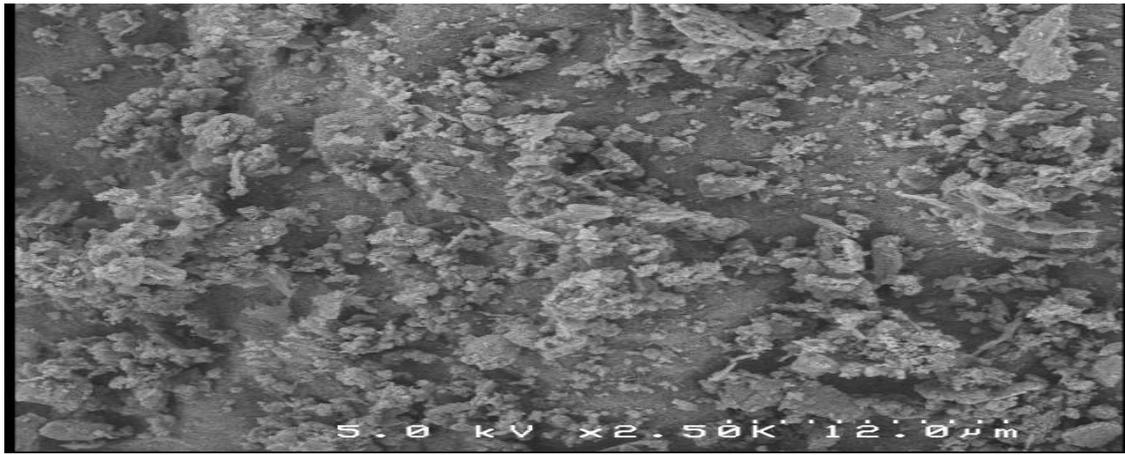
### **II-3-2 Mesure de porosité**

La porosité ouverte des pastilles a été mesurée par porosimétrie à mercure. Les valeurs des volumes poreux en fonction du diamètre de pore ainsi que le pourcentage du volume poreux en fonction de la température de frittage sont reportées sur le tableau 8.

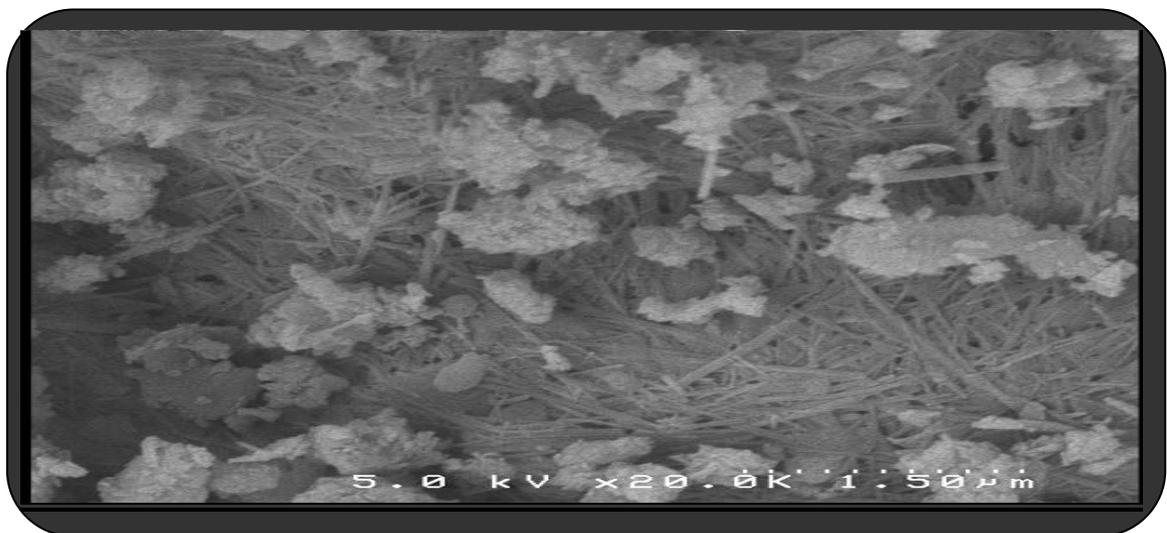


**A<sub>1</sub>**



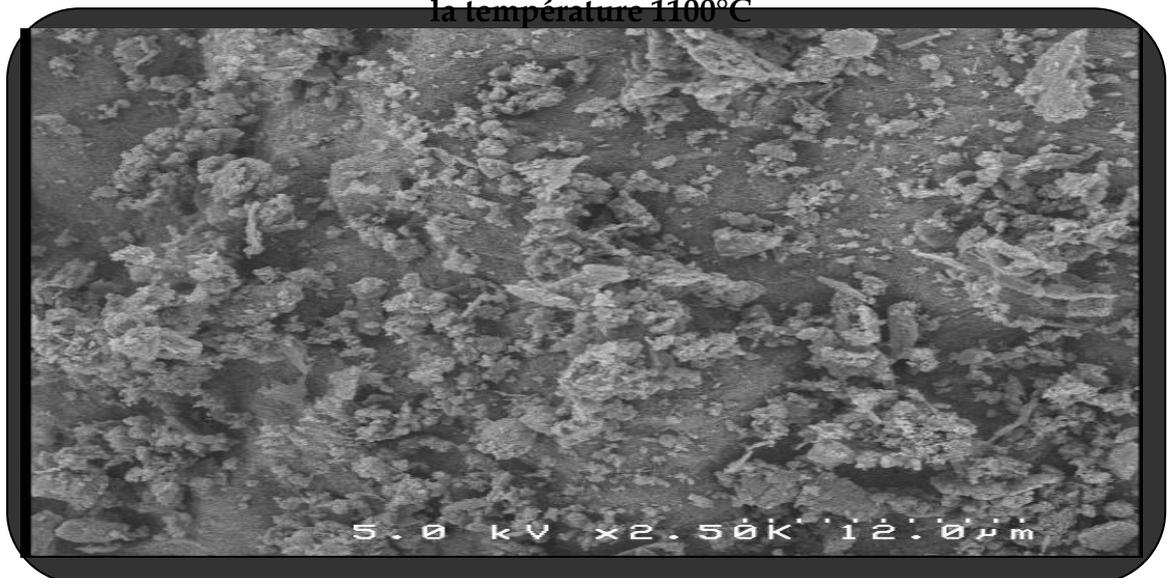


A<sub>2</sub>



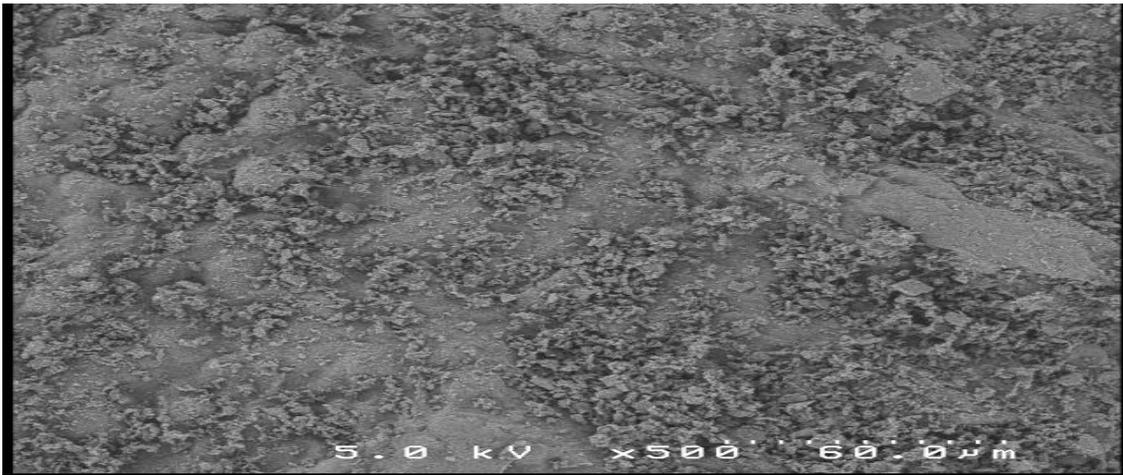
A<sub>3</sub>

**Figure 19:** Micrographies des pastilles de composition A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, frittées à la température 1100°C

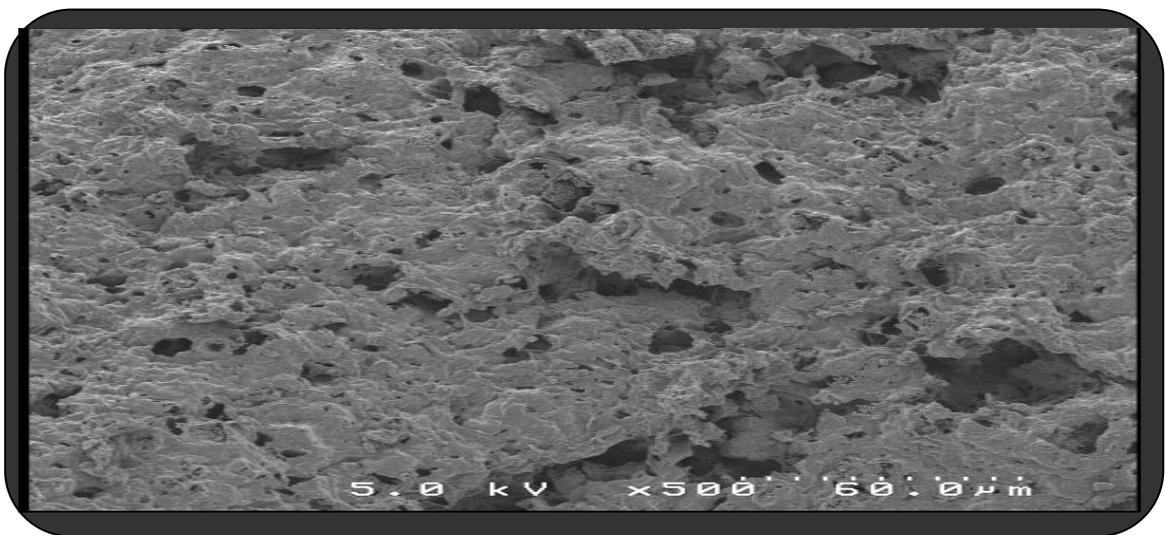


A<sub>4</sub>



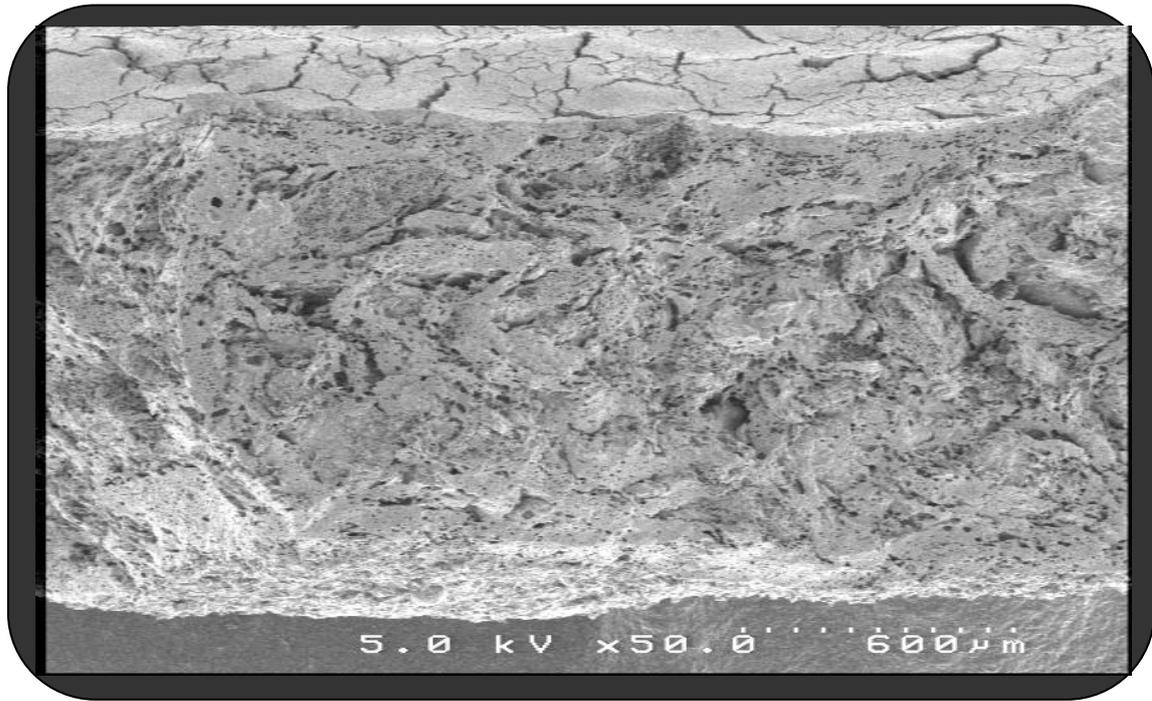


A<sub>5</sub>

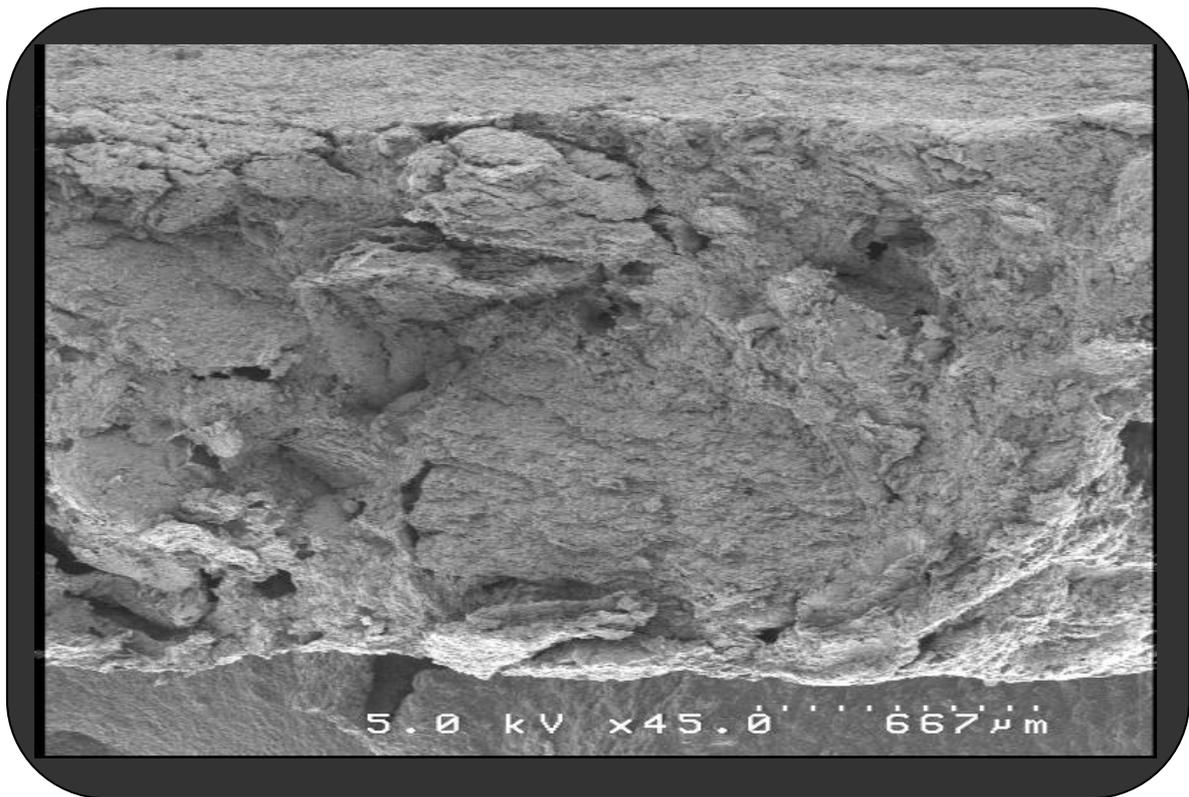


A<sub>6</sub>

**Figure 20:** Micrographies des pastilles de composition A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub> frittées à la température de 1100°C .

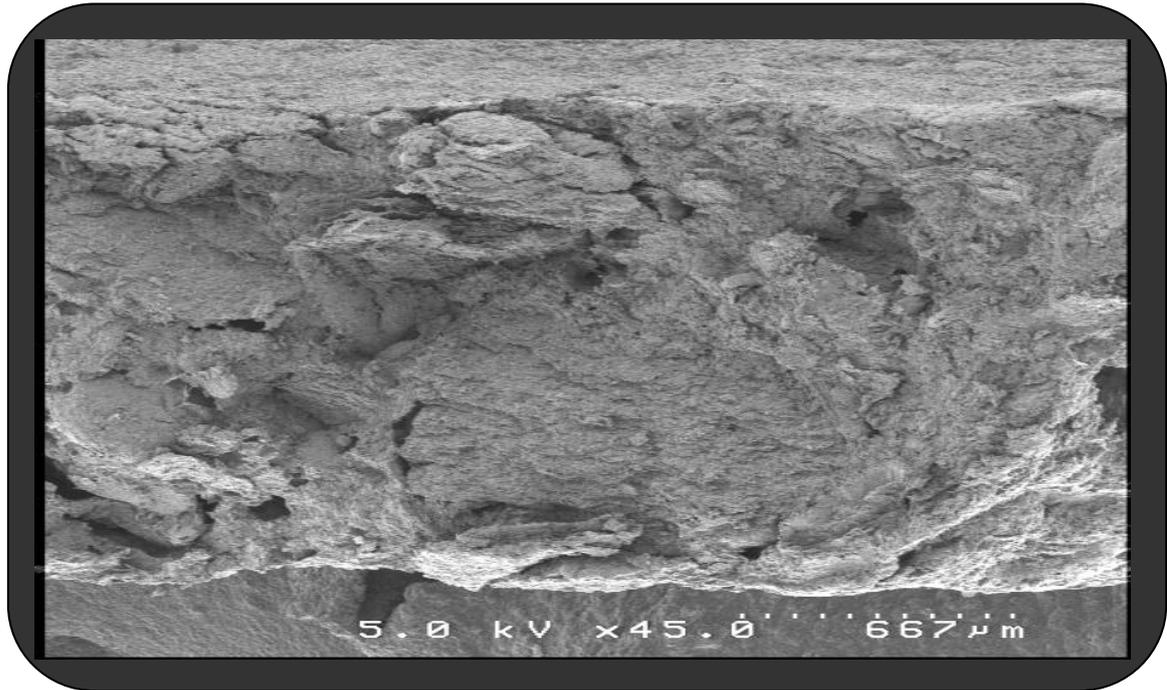


A<sub>1</sub>

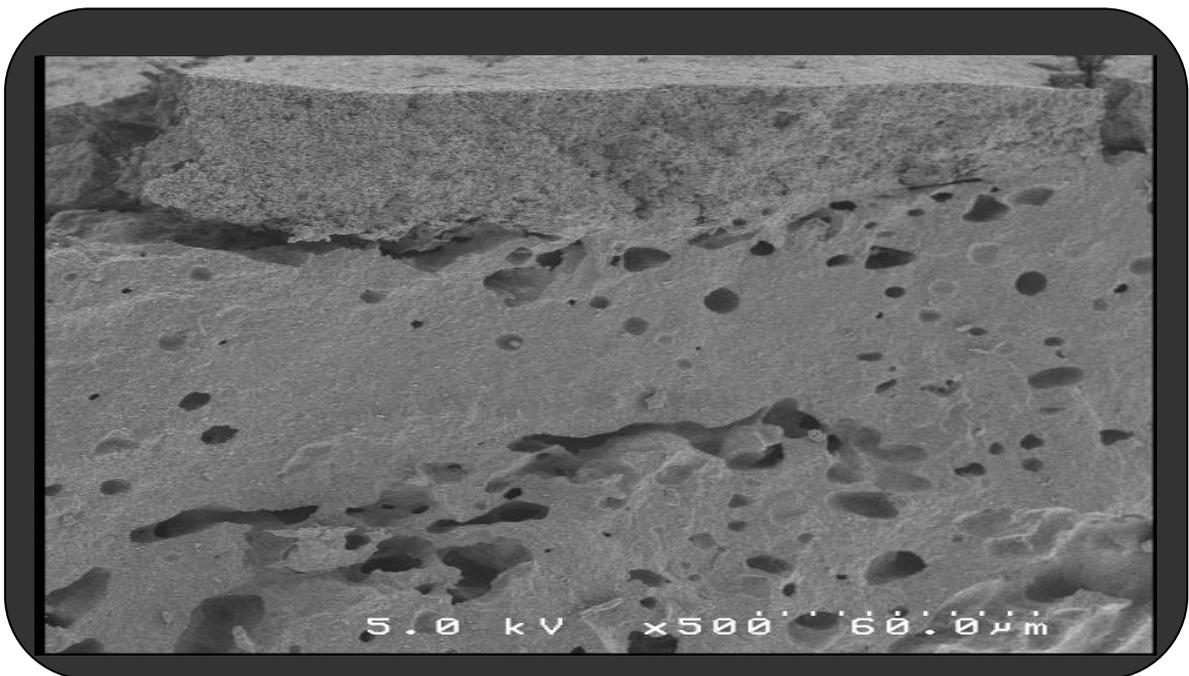


A<sub>2</sub>

**Figure 21:** Micrographies des pastilles de composition A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> frittées à la température de 1150°C

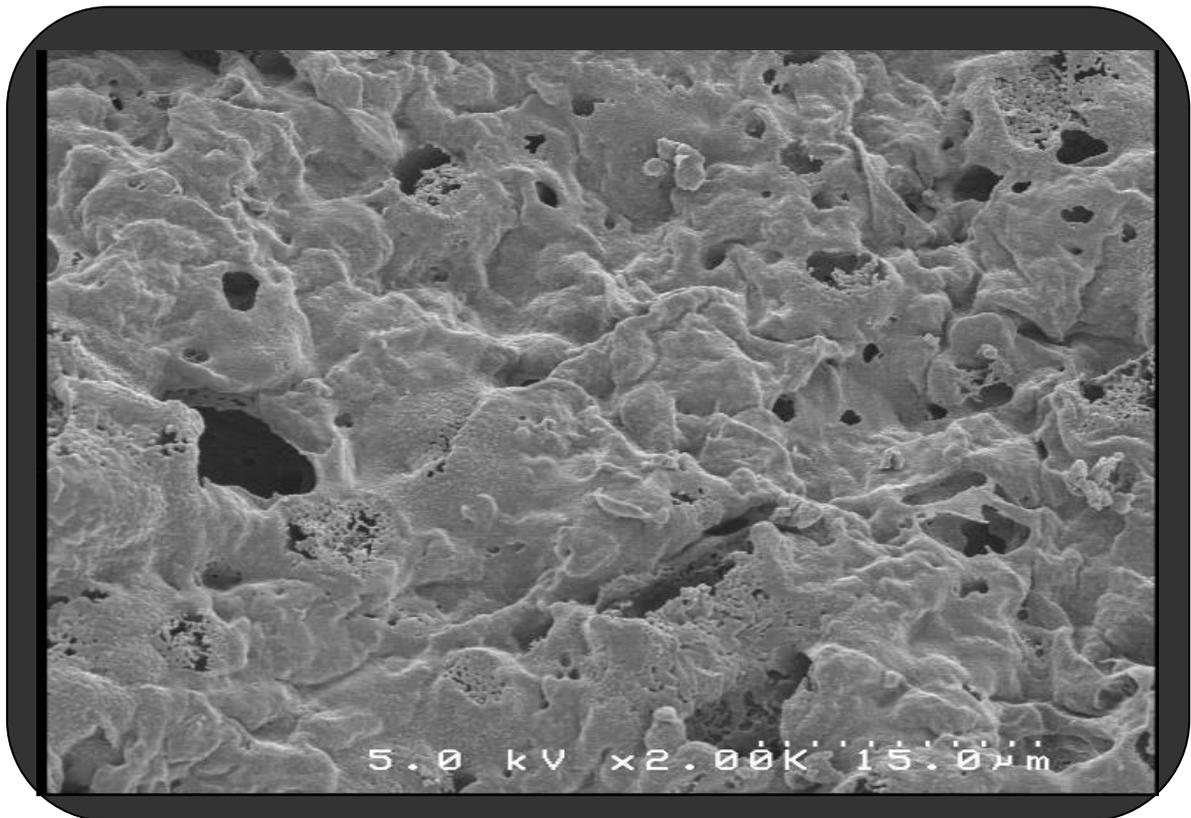


A<sub>3</sub>

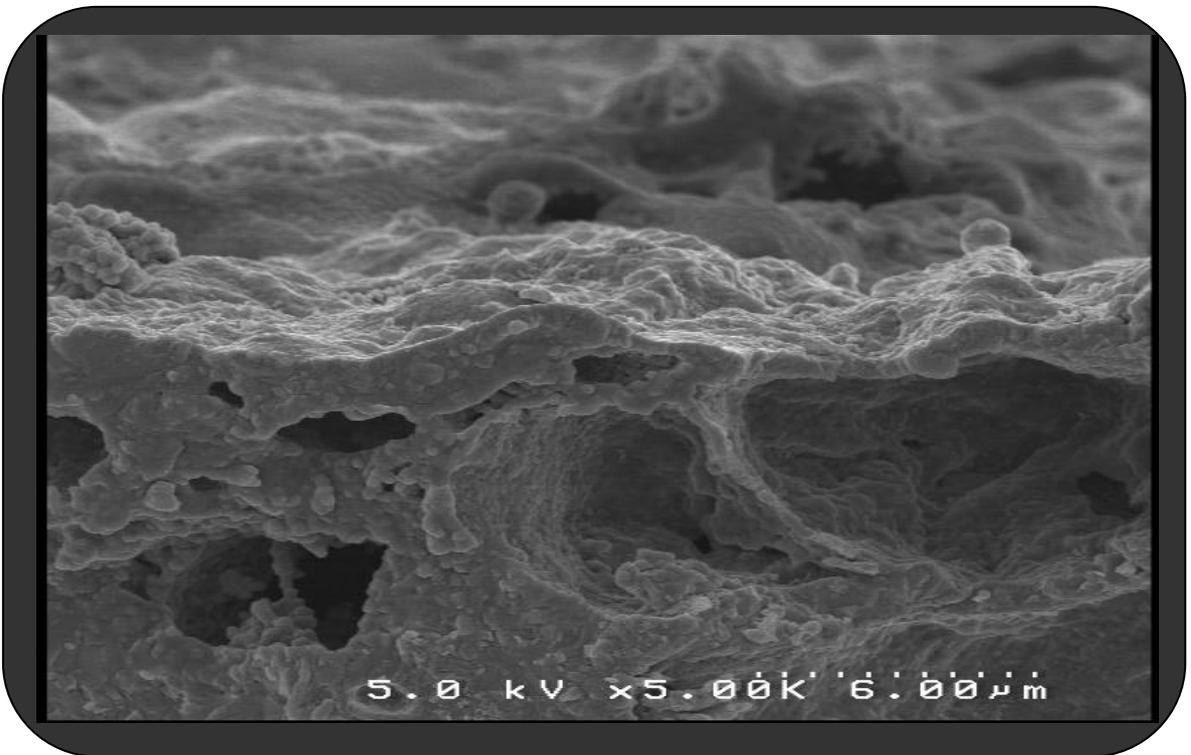


A<sub>4</sub>

**Figure 22:** Micrographies des pastilles A<sub>3</sub> et A<sub>4</sub> frittées à la température de 1150°C

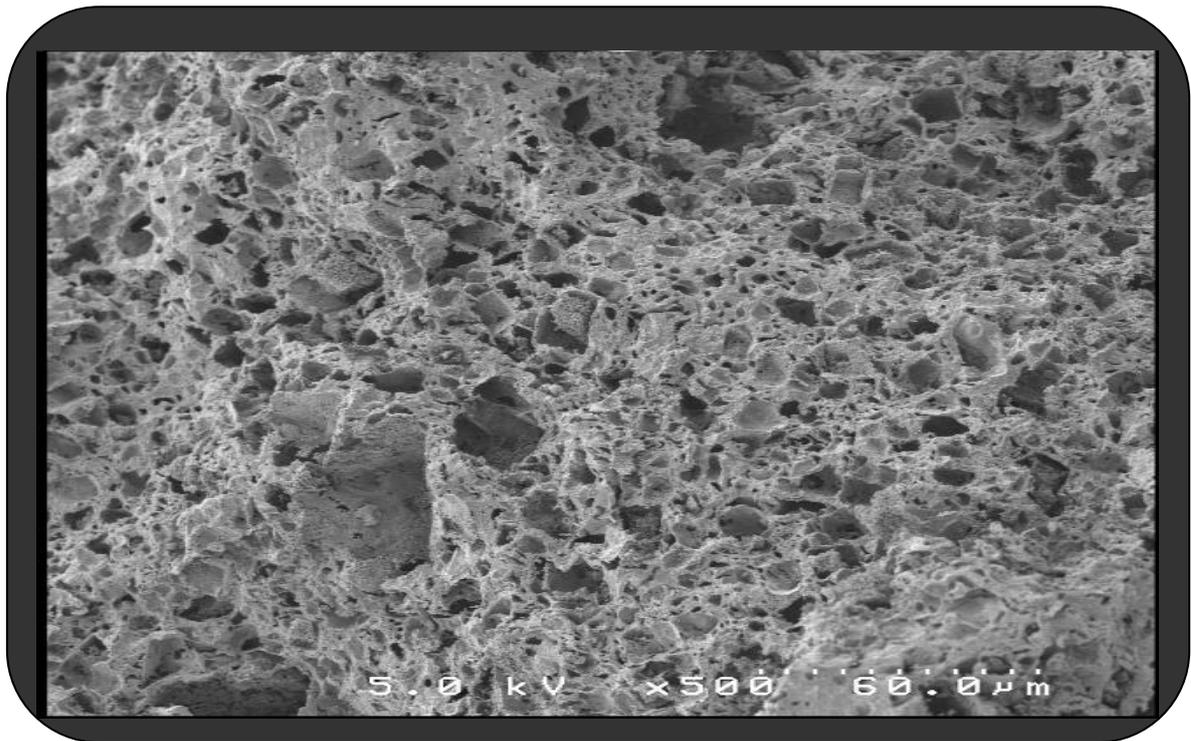


a. Surface de la pastille

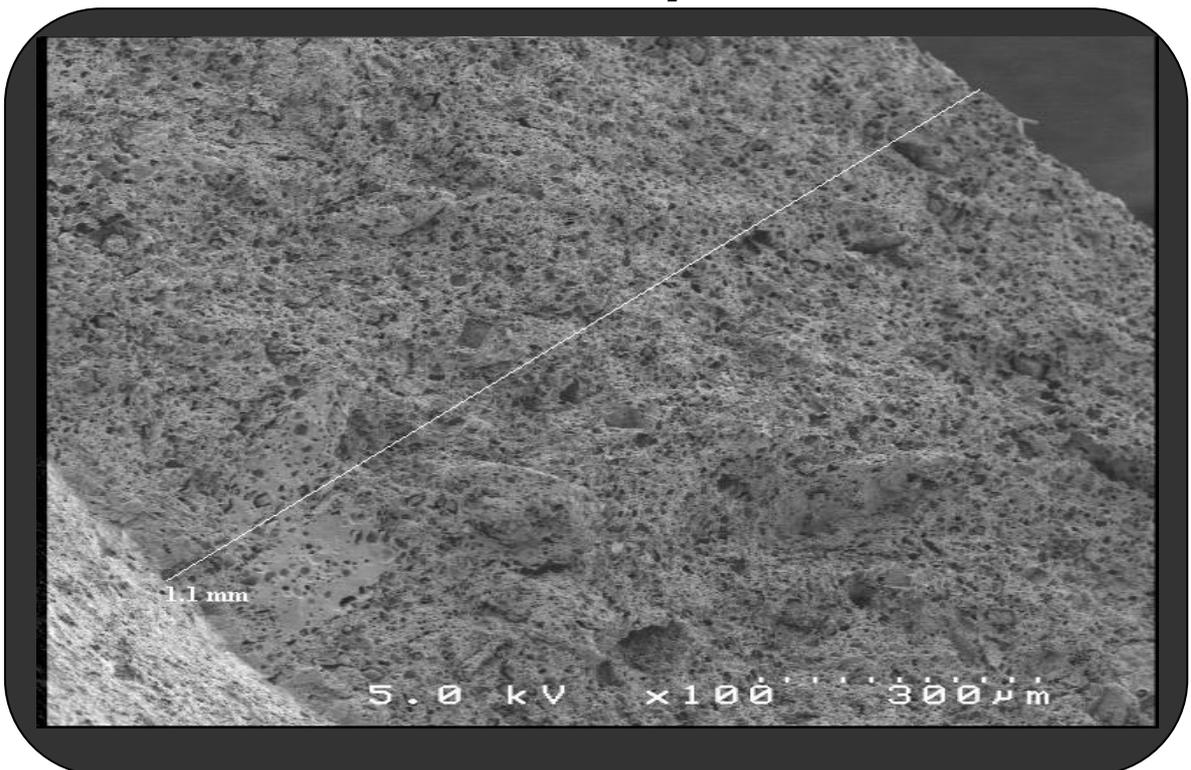


b. tranche de la pastille

**Figure 23:** Micrographies de la pastille A<sub>5</sub> frittée à la température de 1150°C  
(a: la surface de la pastille, b: la tranche de la pastille)



a : surface de la pastille



b : tranche de la pastille

**Figure 24:** Micrographie de la pastille A<sub>6</sub> frittée à 1150°C  
a - surface de la pastille  
b - épaisseur de la pastille

**Tableau 8: Porosité des pastilles à différents taux d'ajouts de produits organiques, frittées à la température: 950, 1000, 1100 et 1150°C pour une durée de 3 heures.**

<b>Température</b>	<b>950°C</b>		<b>1000°C</b>		<b>1100°C</b>		<b>1150°C</b>	
<b>Céramique</b>	$\phi_P(\mu\text{m})$	$V_P\%$	$\phi_P$	$V_P\%$	$\phi_P$	$V_P\%$	$\phi_P$	$V_P\%$
<b>A<sub>1</sub></b>	<b>0,80</b>	<b>36,98</b>	<b>0,96</b>	<b>40,50</b>	<b>0,85</b>	<b>37,45</b>	<b>0,88</b>	<b>37,68</b>
<b>A<sub>2</sub></b>	<b>0,85</b>	<b>37,10</b>	<b>0,97</b>	<b>41,19</b>	<b>0,96</b>	<b>38,09</b>	<b>0,98</b>	<b>39,65</b>
<b>A<sub>3</sub></b>	<b>0,87</b>	<b>37,14</b>	<b>0,97</b>	<b>41,20</b>	<b>0,97</b>	<b>38,45</b>	<b>1,09</b>	<b>41,02</b>
<b>A<sub>4</sub></b>	<b>0,88</b>	<b>37,14</b>	<b>0,97</b>	<b>41,20</b>	<b>0,98</b>	<b>38,55</b>	<b>1,12</b>	<b>41,18</b>
<b>A<sub>5</sub></b>	<b>0,92</b>	<b>38,65</b>	<b>0,98</b>	<b>41,55</b>	<b>1,01</b>	<b>40,89</b>	<b>1,98</b>	<b>43,58</b>
<b>A<sub>6</sub></b>	<b>0,98</b>	<b>39,82</b>	<b>1,02</b>	<b>42,14</b>	<b>1,64</b>	<b>45,11</b>	<b>2,54</b>	<b>49,45</b>

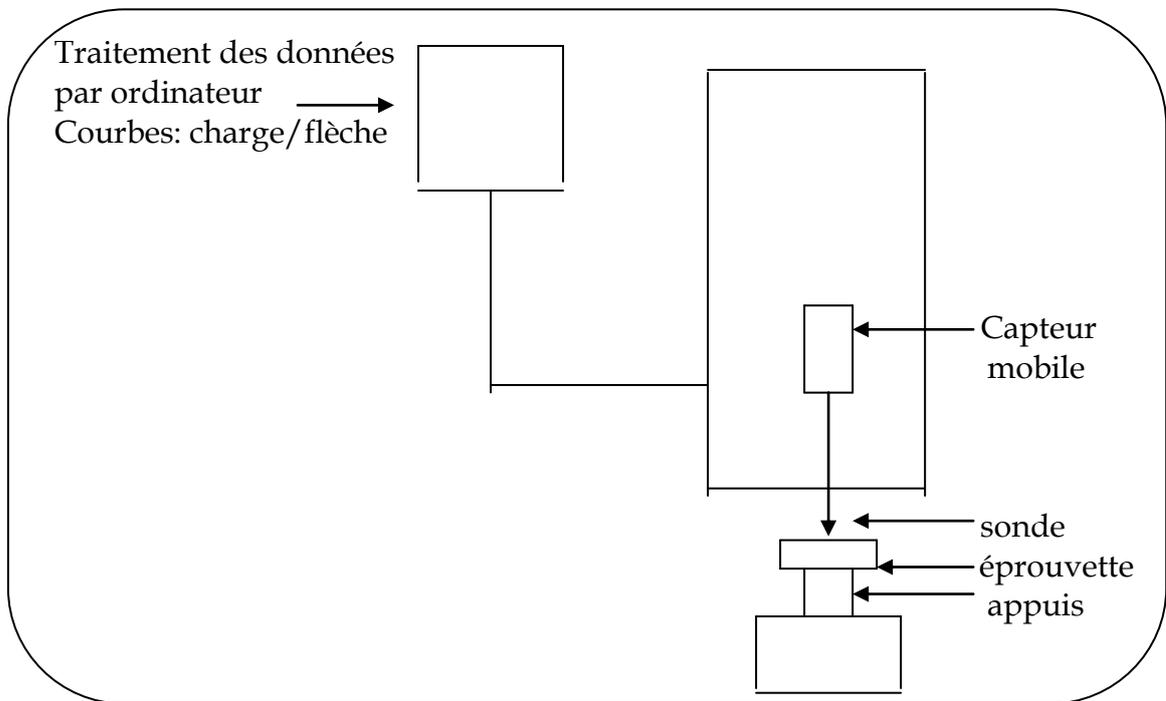
Nous constatons que la porosité des pastilles augmente avec l'élévation de la température de frittage, le volume poreux le plus important est obtenu pour la composition A<sub>6</sub> (4% d'ajouts organiques).

### **II-3-3 Mesure de la résistance mécanique**

Le principe des tests de flexion 3 points consiste à mesurer le couple déformation / force appliquée, au cours de la déformation de l'éprouvette rectangulaire, reposant sur deux appuis, par l'intermédiaire d'une sonde appliquée à égale distance des appuis et se déplaçant à vitesse constante, comme le montre le schéma du texturomètre représenté sur la figure 25. La sonde est fixée à un capteur mobile permettant d'enregistrer la force appliquée en fonction du déplacement. La contrainte de flexion à un instant donné de l'essai, est la contrainte de la matière au niveau des fibres externes dans la section de l'éprouvette à l'aplomb de la charge. Nous avons suivi l'évolution en fonction de la température de la contrainte maximale à la rupture  $\sigma$  (Mpa) :

significative de la résistance mécanique qui se produit à la surface en un point opposé au point d'application de la charge. Les mesures ont été effectuées sur des éprouvettes de section rectangulaire à partir des formulations retenues de la pâte céramique.

Les valeurs des contraintes correspondant à la dureté des céramiques à différents taux d'ajouts organiques et frittées à différentes températures sont représentées sur le tableau 9.



**Figure 26:** Schéma de l'appareillage Texturomètre TEC

**Tableau 9:** Contrainte flexion 3 points des pastilles à différents taux d'additifs

**organiques traitées à différentes températures**

<b>Contrainte flexion 3 points (Mpa)</b>				
<b>Température (°C)</b>	<b>950</b>	<b>1000</b>	<b>1100</b>	<b>1150</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	<b>5,02</b>	<b>6,39</b>	<b>22,01</b>	<b>25,79</b>
<b>A<sub>2</sub></b>	<b>5,19</b>	<b>6,42</b>	<b>22,12</b>	<b>26,15</b>
<b>A<sub>3</sub></b>				

	<b>5,21</b>	<b>6,60</b>	<b>22,75</b>	<b>26,77</b>
<b>A<sub>4</sub></b>	<b>5,78</b>	<b>6,75</b>	<b>23,89</b>	<b>27,23</b>
<b>A<sub>5</sub></b>	<b>8,29</b>	<b>9,56</b>	<b>28,75</b>	<b>31,71</b>
<b>A<sub>6</sub></b>	<b>10,75</b>	<b>11,25</b>	<b>31,46</b>	<b>35,56</b>

Une contrainte est une force divisée par la surface sur laquelle elle s'exerce. Elle peut être donnée par la relation :

$$(9) \quad \sigma = \frac{3 D F}{2 b h^2}$$

où : F est la charge appliquée en Newtons, D le coefficient proportionnel à la longueur de l'éprouvette, b longueur de l'éprouvette en mm et h l'épaisseur de l'éprouvette en mm. La force utilisée pour casser les pastilles est plus importante dans le cas de la composition A<sub>6</sub> ce qui permet de conclure que ce matériau est mécaniquement résistant.

## **Conclusion**

La connaissance et la compréhension des phénomènes régissant le frittage des pièces céramiques, permet d'assurer un contrôle raisonné de la fabrication dans le domaine de la céramique poreuse [98]. L'ensemble des techniques expérimentales utilisées nous a permis de trouver la bonne formulation de la pâte à base d'argile Attapulгите (Biskra) et d'additifs organiques. L'étude dynamométrique a été nécessaire. Elle a permis l'établissement de programmes thermiques conduisant à l'obtention de pièces sans défaut. L'amélioration de la porosité se fait par ajout de produits organiques dans la poudre d'argile locale. L'exploitation de la microscopie électronique à balayage et de la porosité à

mercure a conduit à la compréhension de l'évolution du frittage et de la porosité en fonction de la composition de la pâte de départ et de la température de cuisson. L'ensemble des résultats obtenus, indique que l'argile attapulgite est un matériau qui peut être utilisé comme matière de base pour la fabrication d'éléments filtrants, mécaniquement résistants. La formulation A<sub>6</sub> a été retenue pour l'élaboration de supports céramiques de microfiltration et d'ultrafiltration.

### **III-1 Introduction**

Le support de la membrane joue un rôle mécanique car il assure la solidité de l'ensemble support/membrane. Le support doit avoir un volume poreux important et un diamètre de pores contrôlé permettant le dépôt de la membrane.

La mise au point de support céramique implique l'élaboration d'une pâte à l'état plastique. Outre l'utilisation d'un agent de porosité, dans la formation de la pâte céramique, un traitement thermique adapté est nécessaire. En nous basant sur les différents travaux réalisés [22,23] et [99], nous avons pu mettre en place un protocole expérimental nous permettant de fabriquer des éléments filtrants possédant de bonnes propriétés chimiques, thermiques et mécaniques.

### **III-2 Elaboration des supports céramiques**

Les supports céramiques sont préparés par extrusion et présentent une géométrie tubulaire monocanale.

#### **III-2-1 Mise en forme**

La préparation d'une poudre fine a nécessité un broyage à l'aide d'un broyeur planétaire. Les bols de broyage sont en alumine et la vitesse de rotation est fixée à 300 tours/min . La durée de broyage est de 3 heures. Un tamisage à l'aide d'un tamis d'ouverture inférieur à 125  $\mu\text{m}$  est alors effectué. La granulométrie élevée est située entre 0,5 et 10  $\mu\text{m}$ , ce qui permet de fritter le support à une température assez basse, pour assurer la cohésion de la céramique [100] . Après un grand nombre d'essais sur des pastilles et tiges, nous avons optimisé une formulation de pâte.

#### **Formulation de la pâte :**

**La poudre est constituée de 88 g d'argile locale, 4g d'Amijel, 4g de Methocel et 4g d'Amidon.**

L'ordre d'introduction des différents composés organiques et la manière d'effectuer le mélange ont une influence primordiale sur les qualités finales des pâtes [100].

Nous effectuons d'abord un mélange à sec des poudres en respectant l'ordre d'introduction. L'ajout de 440 ml d'eau dans le malaxeur conduit à la formation d'une pâte plastique. L'eau joue un rôle très important puisqu'il confère à la pâte sa plasticité et sa capacité de mise en forme. La pâte ainsi obtenue est placée dans une enceinte humide et est laissée au repos pendant un jour pour que le vieillissement puisse se faire. L'homogénéité est obtenue par migration de l'eau et des ajouts au sein de la pâte dans les espaces laissés entre les grains de la poudre argileuse [101]. Des essais de filage de la pâte sur l'extrudeuse nous a conduit à choisir un temps de malaxage de 15 minutes. Un temps plus long provoque un ramollissement de la pâte et une déformation des tubes après filage.

### **III-2-2 Extrusion-Séchage**

La pâte mise en forme après extrusion est placée dans le moule. L'extrusion est alors réalisée sous vide par une descente lente du piston dans le godet. Lorsqu'un vide de  $10^{-4}$  bars est atteint, la descente du piston est arrêtée et la pâte est maintenue sous vide atmosphérique pendant 5 minutes. Une descente très lente du piston se fait ensuite jusqu'à ce que la pâte commence à sortir de la filière. Après plusieurs essais à l'extrusion, nous avons opté pour une pression de filage de 15 bars, cette valeur varie d'une géométrie à l'autre, comme elle varie en fonction du pourcentage des produits organiques.

#### **III-2-2-a défauts observés pendant l'extrusion**

\* Pour des pressions inférieures à 15 bars, les principaux défauts observés sont :

- l'adhésion de la pâte sur le moule
- difficultés d'éliminer des bulles d'air
- manque de tenue mécanique

La principale cause pourrait être due soit à une importante quantité d'eau au sein de la pâte, soit à l'inefficacité du plastifiant, car la pâte est trop molle ou collante.

\* Pour des pressions supérieures à 15 bars, le principal défaut que nous observons est le déchirement de la pâte, ceci est probablement dû soit à un manque d'eau, soit à l'inefficacité du plastifiant, car la pâte n'est pas trop dure ou assez plastique.

\* A la pression de filage de 15 bars, nous obtenons des tubes de bonne qualité qui ne se déchirent pas sous leur propre poids. La cohésion et la plasticité de la pâte sont assurées par le méthocel et l'amijel. L'amidon permet de contrôler la porosité du produit final.

Le séchage des tubes est réalisé à la température ambiante sur des rouleaux en rotation afin de conserver la géométrie des pièces. Le séchage des tubes façonnés correspond uniquement à l'élimination d'eau qui conduit à la consolidation de la pièce à cru.

### **III-2-3 Traitement thermique**

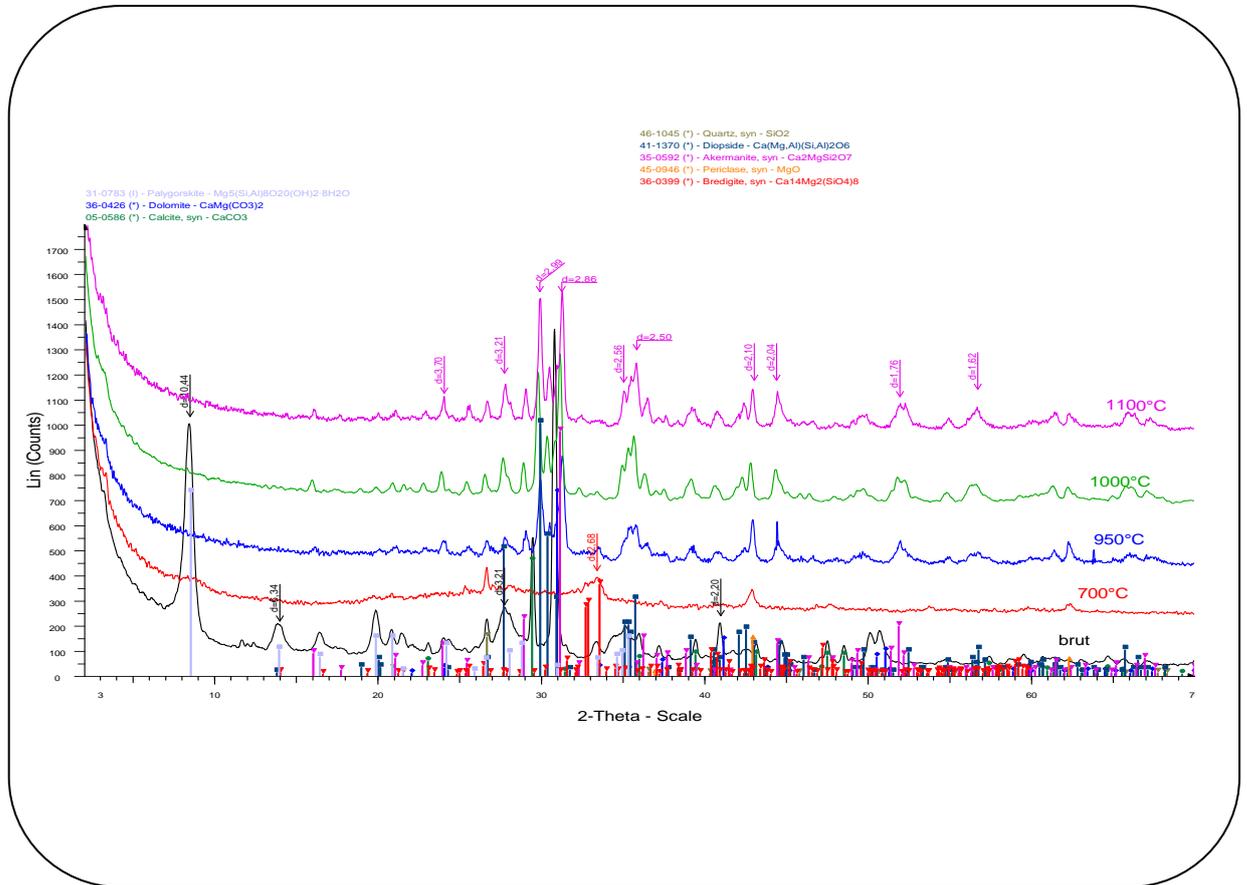
En se basant sur les résultats de l'A.T.D déjà obtenus sur les pastilles et les morceaux de tubes crus, nous avons établi le programme thermique suivant : de la température ambiante à la température de 300°C avec une vitesse de montée de 2°/min et un palier d'une heure. Durant ce palier, les produits organiques et l'eau pourront s'éliminer, et un deuxième palier de 3 Heures est réalisé à la température finale de frittage. Ces paliers permettent d'éviter la détérioration de la structure macroscopique de la céramique par élimination ou transformation trop rapide.

### **III-3 Caractérisation des supports céramiques élaborés**

Afin de caractériser ces supports, nous avons effectué des tests de débits en fonction de la pression et en fonction du temps. Une observation au M.E.B est réalisée sur les tubes frittés à différentes températures. Les volumes poreux ainsi que les diamètres des pores sont mesurés par porosimétrie à mercure. L'analyse par diffraction des rayons X a permis de suivre les transformations structurales des supports membranaires.

### III-3-1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de supports tubulaires traités à différentes températures sont représentés sur la figure 27.



**Figure 27: Diffractogrammes des supports frittés à différentes températures**

Sur cette figure, nous voyons bien l'évolution de la transformation structurale de l'attapulgite en fonction de la température de frittage. Au fur et à mesure que la température de frittage augmente, l'attapulgite se transforme progressivement en diopside et en bredigite.

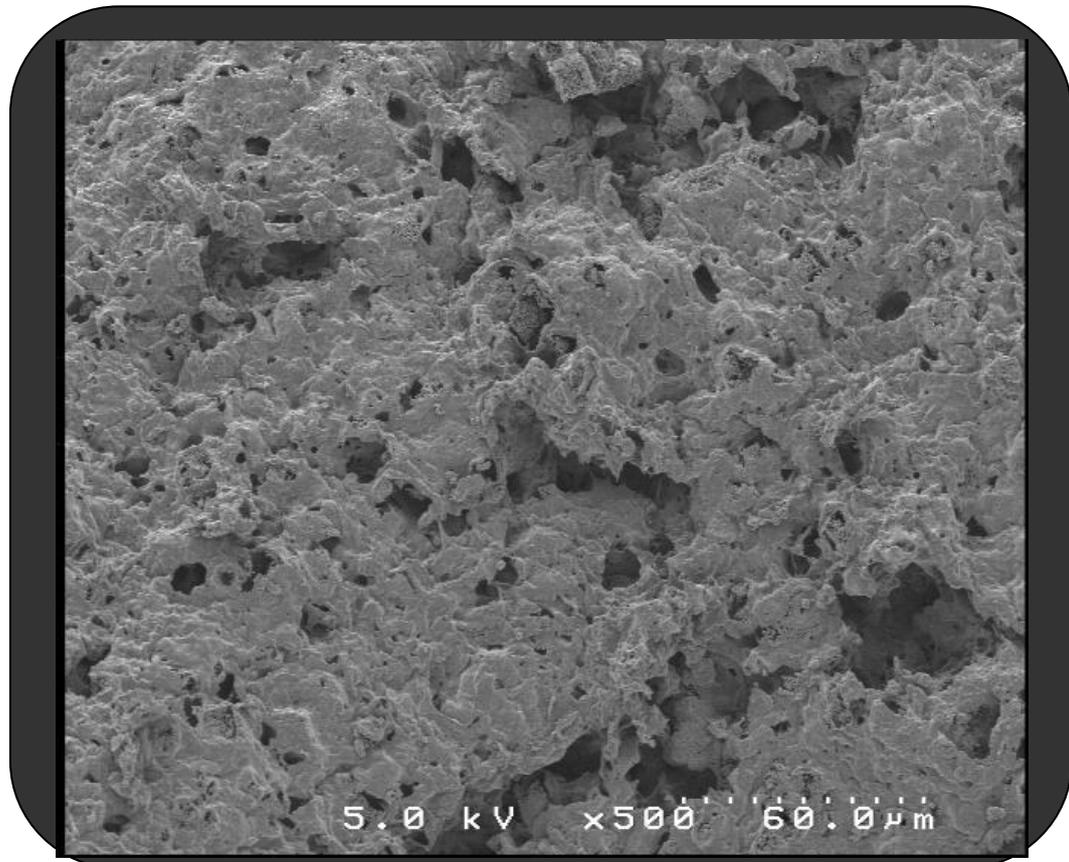
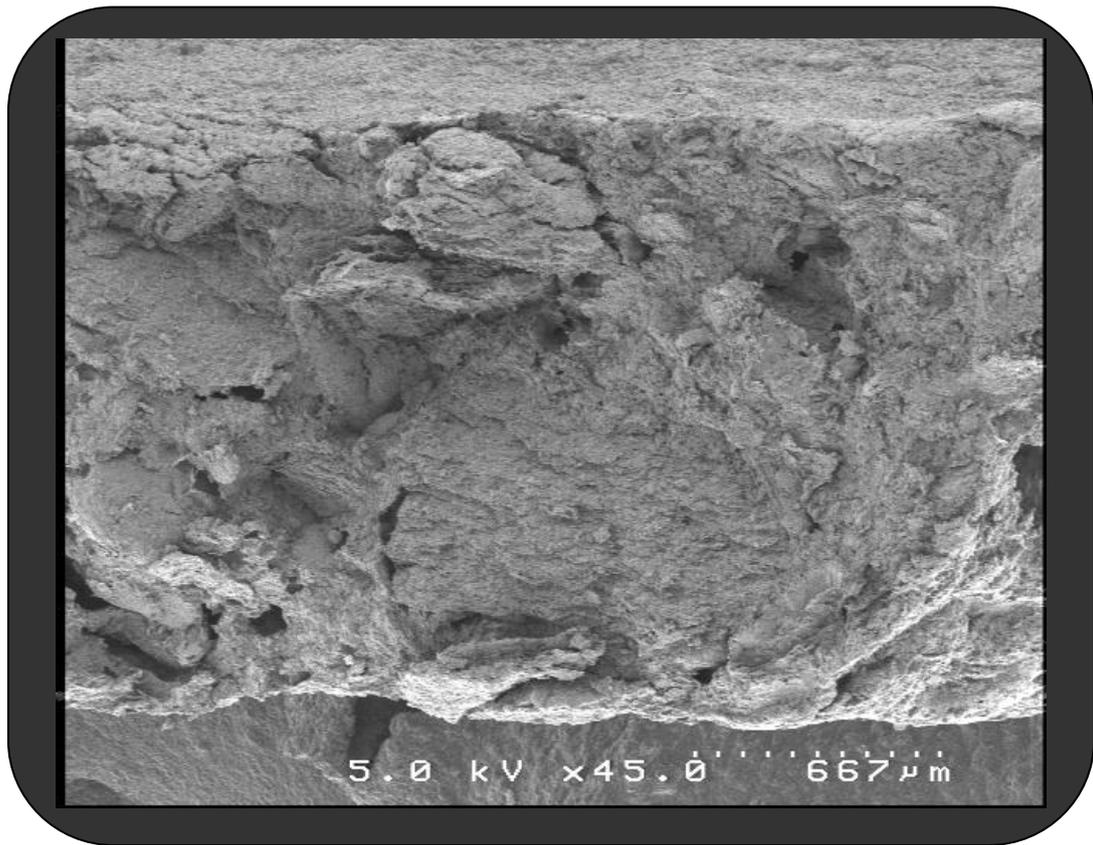
### III-3-2 Etude de la morphologie des supports céramiques par M.E.B

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage, figures 28 et 29 illustrent la topographie de surface des tubes pour des températures allant de 1000 à 1150°C.

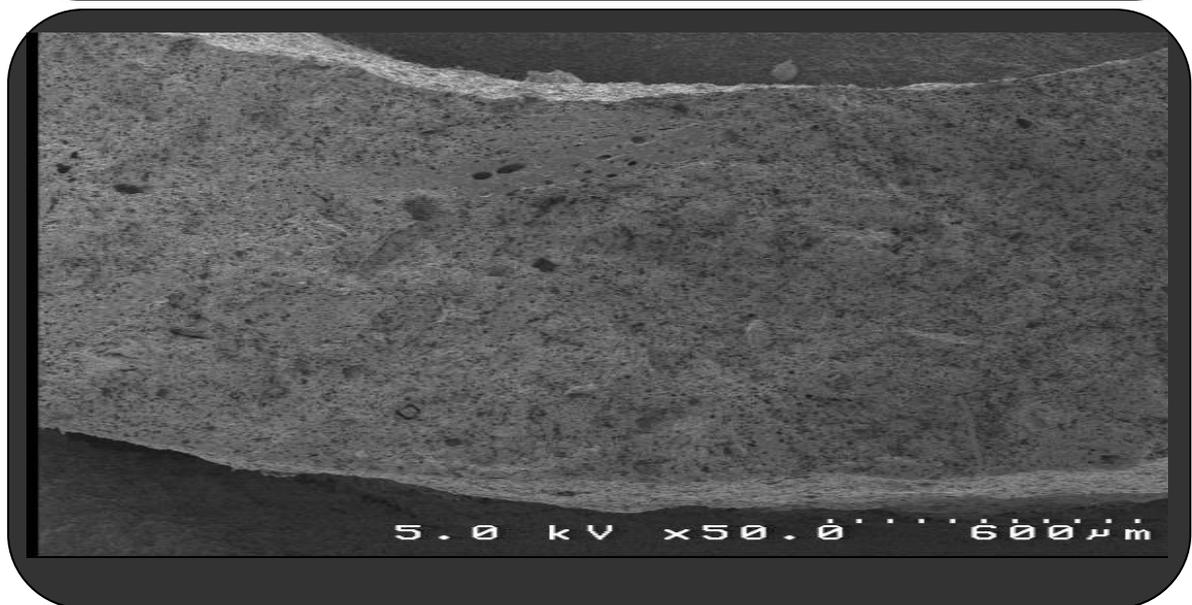
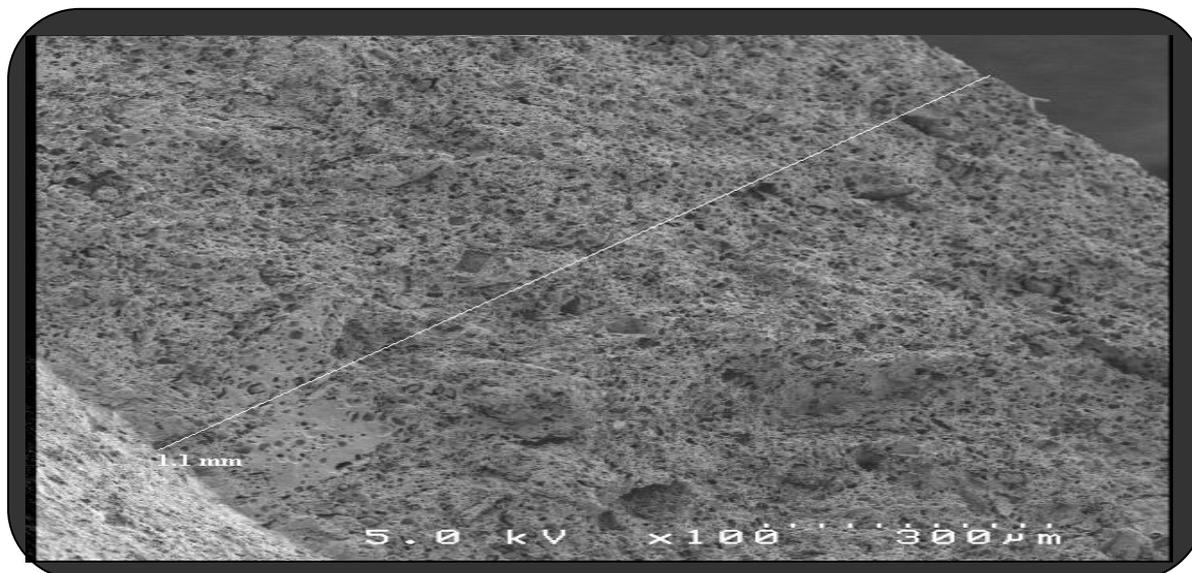
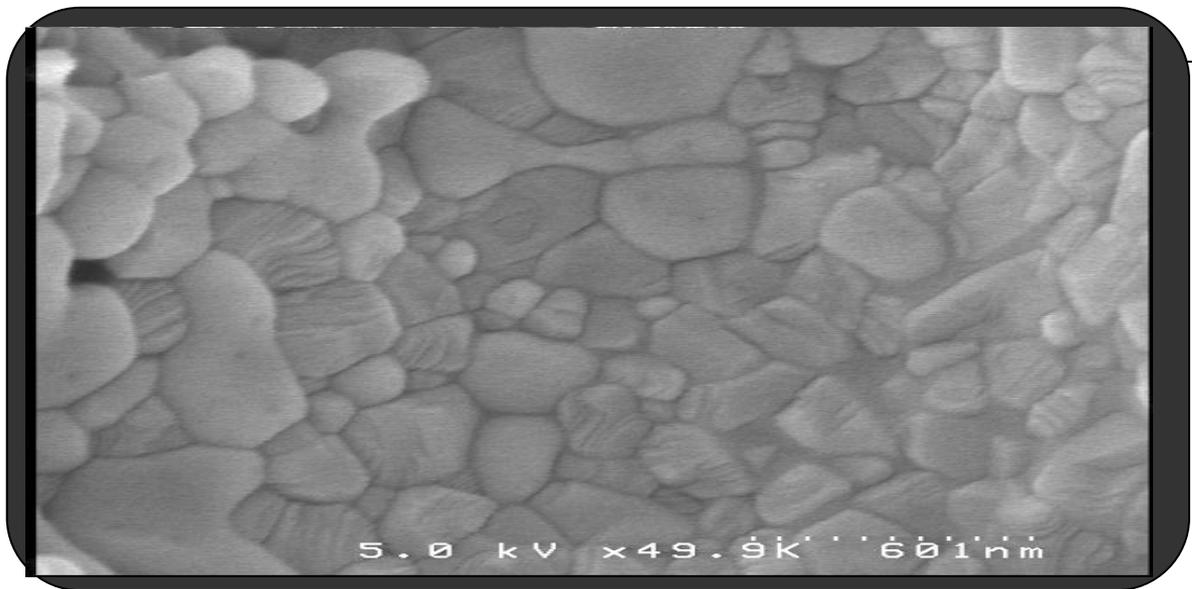
En dessous de 1000°C, les grains sont suffisamment proches et la réorganisation interne de chacun d'entre eux est bien établie, formant ainsi une surface de forte rugosité. On décèle la présence de contacts intergranulaires qui suffisent à assurer la cohésion de la céramique au début du frittage.

A 1100°C, la densification est produite. Le frittage entraîne une croissance plus ou moins irrégulière des particules. L'aspect de la surface est homogène et ne présente aucun défaut (fissure ou lacune). On note également un lissage des grains en surface conduisant à une faible rugosité, ce qui pourra permettre le dépôt d'une couche.

A 1150°C, ils présentent une texture plus poreuse et les micrographies obtenues à cette température illustrent la régularité de la structure poreuse en surface et en coupe.



**Figure 28:** Micrographies du support fritté à 1100°C

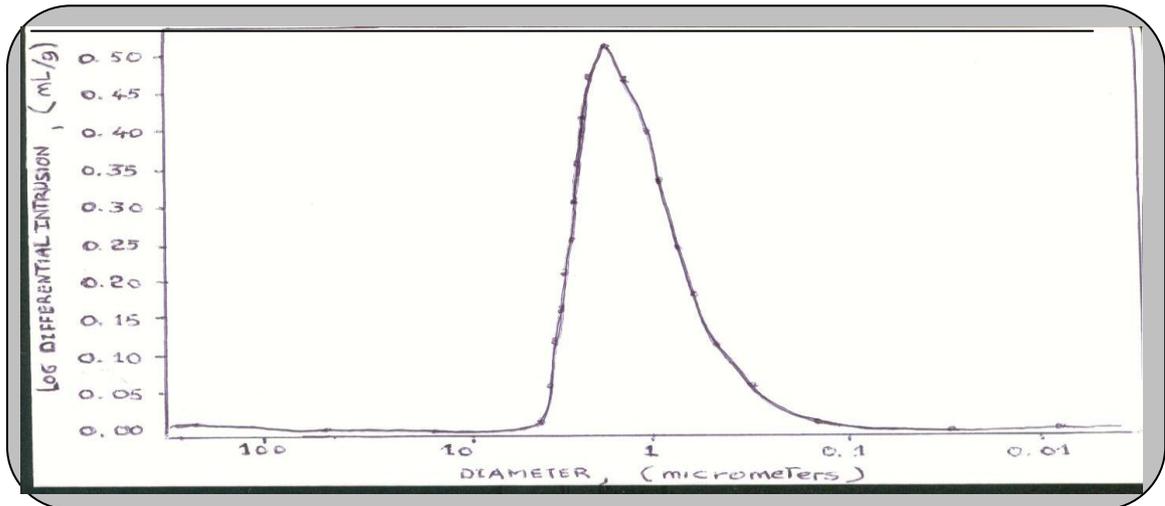


**Figure 29:** Micrographies du support tubulaire fritté à 1150°C  
- En haut :surface interne du support  
- Au milieu :tranche du support

- En bas : épaisseur du support

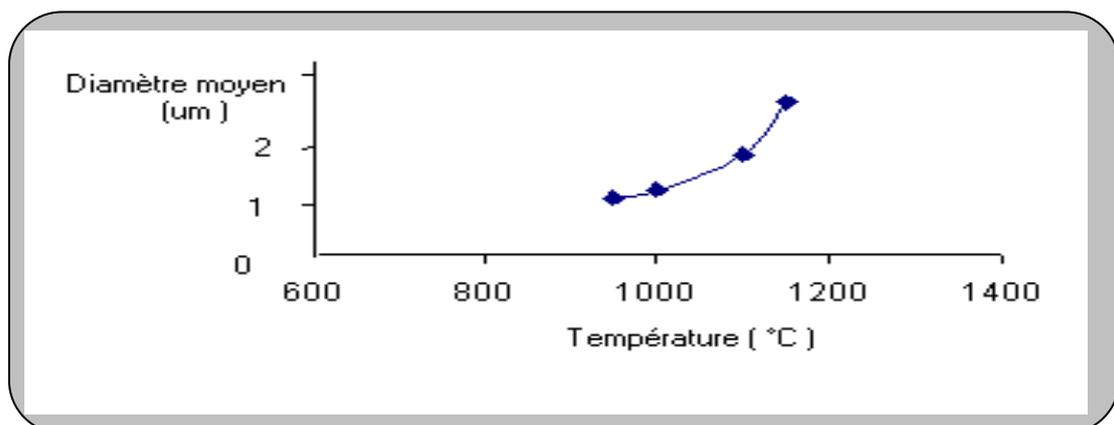
### III-3-3 Porosimétrie à mercure

L'appareillage utilisé est un Metrics 9600, possédant un système basse pression et haute pression. La figure 30 présente la répartition des diamètres des pores, mesurés par porosimétrie à mercure, d'un support macroporeux à base d'argile « Attapulgite ».



**Figure 30:** Répartition des diamètres des pores du support tubulaire élaboré à partir de l'argile locale, fritté à 1150°C-3H

Nous notons une distribution monodispersée de pores à la température de 1150°C. La céramique présente un diamètre ( $D_{\text{moy}}$ ) moyen de l'ordre de 1,2  $\mu\text{m}$ , avec une porosité de l'ordre de 50%. L'ajout de l'agent de porosité dans la composition a permis l'obtention de céramique présentant un important volume poreux. La figure 31, montre l'évolution de la porosité et  $D_{\text{moy}}$  en fonction de la température de frittage.



**Figure 31:** Evolution de la porosité et  $D_{\text{moy}}$  pour le support élaboré à partir de l'argile locale, en fonction de la température

### III-3-3 Evolution de la résistance mécanique : essais de flexion 3 points

La résistance du matériau a été mesurée par des tests de flexion 3 points, nous avons suivi l'évolution de la résistance à la rupture en fonction de la température et deux paramètres importants ont été calculés. Les valeurs obtenues sont portées sur le tableau 10 ce sont :

- \* La contrainte maximale à la rupture,  $\sigma_{\text{max}}$ , exprimée en Mpa,
- \* Le module d'élasticité E, exprimé en Gpa.

**Tableau 10 :** Module d'élasticité et contrainte maximale du support céramique en fonction de la température -3H

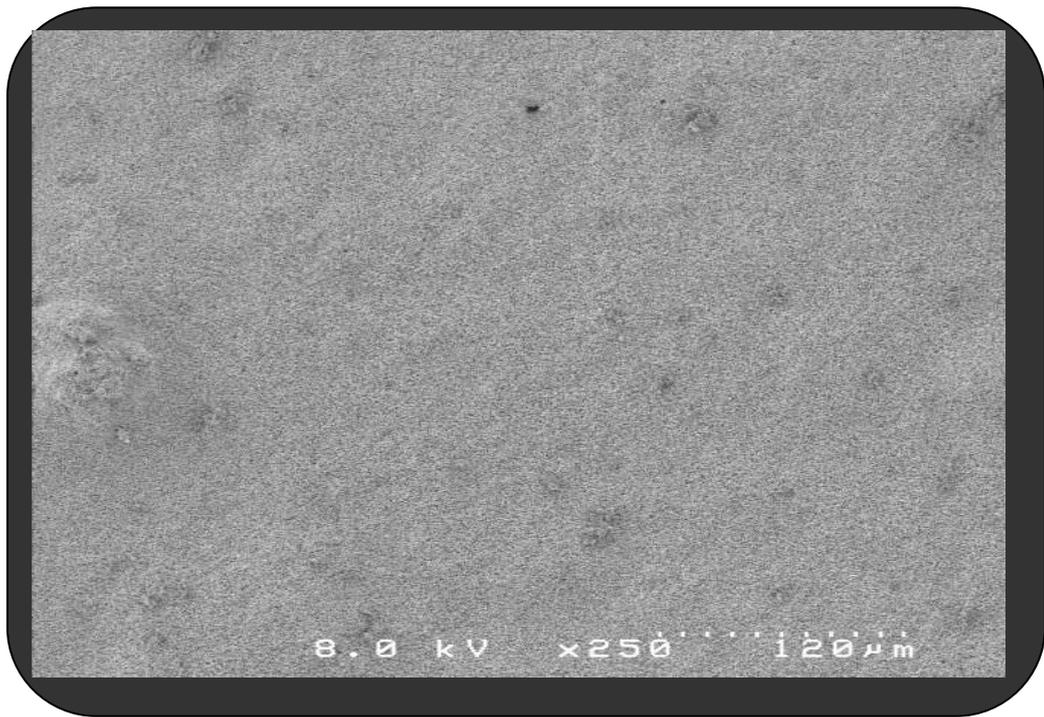
Température (°C)	950	1000	1100	1150
$\sigma_{\text{max}}$ (Mpa)	14,82	15,20	38,89	39,96
E (Gpa)	4950,18	4970,85	7380,13	7499,55

Les paramètres  $\sigma_{\text{max}}$  et E augmentent avec l'élévation de température, ce qui laisse supposer que la résistance mécanique du matériau s'accroît progressivement en liaison avec le grossissement des joints de grains. Les résultats des tests à la flexion 3 points sont complémentaires de ceux caractérisant la texture poreuse du matériau céramique.

### III-3-4 Résistance à la corrosion

Les résultats des essais de résistance à la corrosion sont illustrés par la figure 33, qui représente les micrographies du support céramique après traitement par NaOH (pH= 14) à 80°C et HNO<sub>3</sub> (pH =1) à 80°C pour une période de 21 jours. La résistance chimique est excellente dans les deux milieux, qu'ils soient acide

ou basique. Aucune perte de poids n'est décelée après 21 jours d'attaque à une température de 80°C.



**a) traitement par NaOH**



b) traitement par  $\text{HNO}_3$

**Figure 32:** Micrographies du support céramique :

a)- traité par  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} = 14$ ) à  $80^\circ\text{C}$

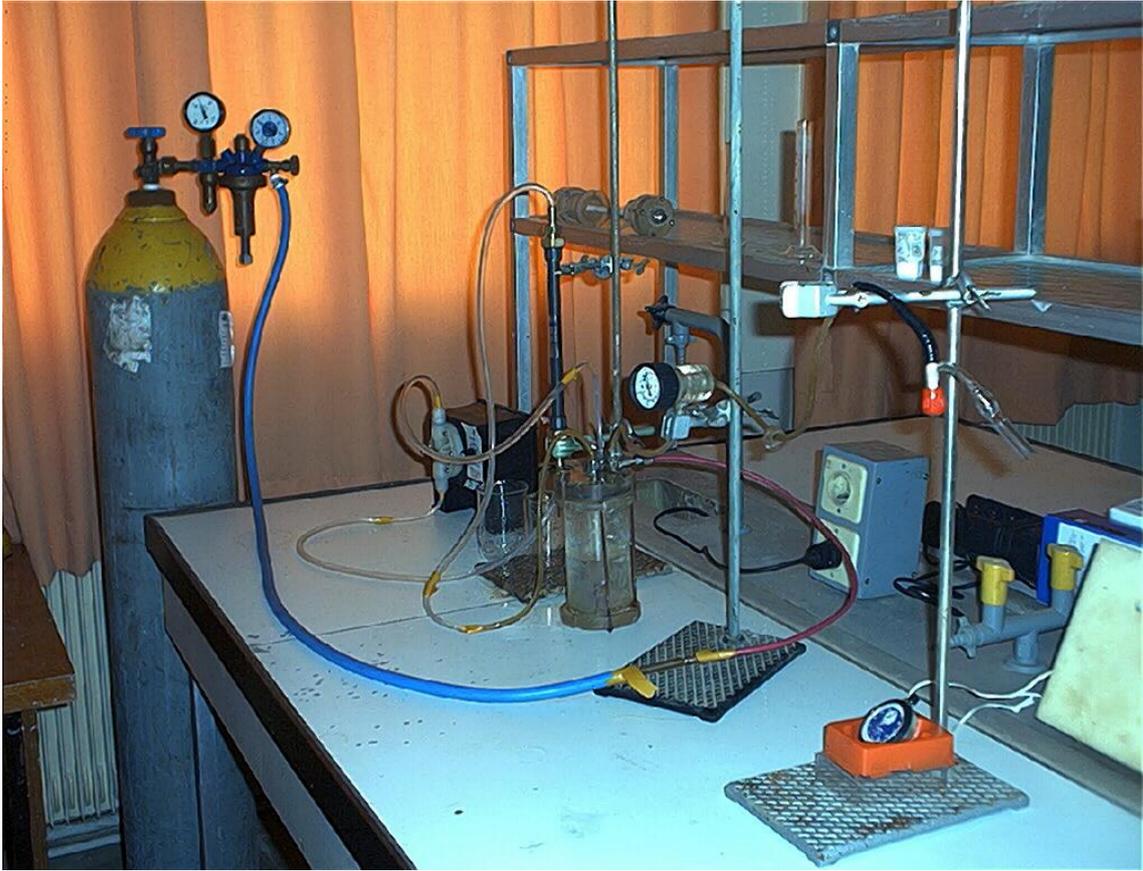
b)- traité par  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH} = 1$ ) à  $80^\circ\text{C}$

### III -4 Comportement du support céramique en filtration tangentielle

Le montage du pilote de filtration est réalisé au laboratoire. Il est représenté par la figure 34. Le pilote fonctionne en mode discontinu. Il contient les éléments suivants :

- 1- un réservoir d'alimentation en plexiglas, contenant la solution à filtrer, de capacité égale à 500 ml ,
- 2- un carter isolant permettant de positionner le support membranaire de 25 cm de longueur et 7 mm de diamètre,
- 3- Deux manomètres, l'un à l'entrée et l'autre après la membrane afin de contrôler la pression exercée,
- 4- Une pompe permettant la circulation de la solution à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane, la vitesse de circulation est de 2,5 m/s,
- 5- une bouteille d'azote comprimé permettant d'ajuster la pression.

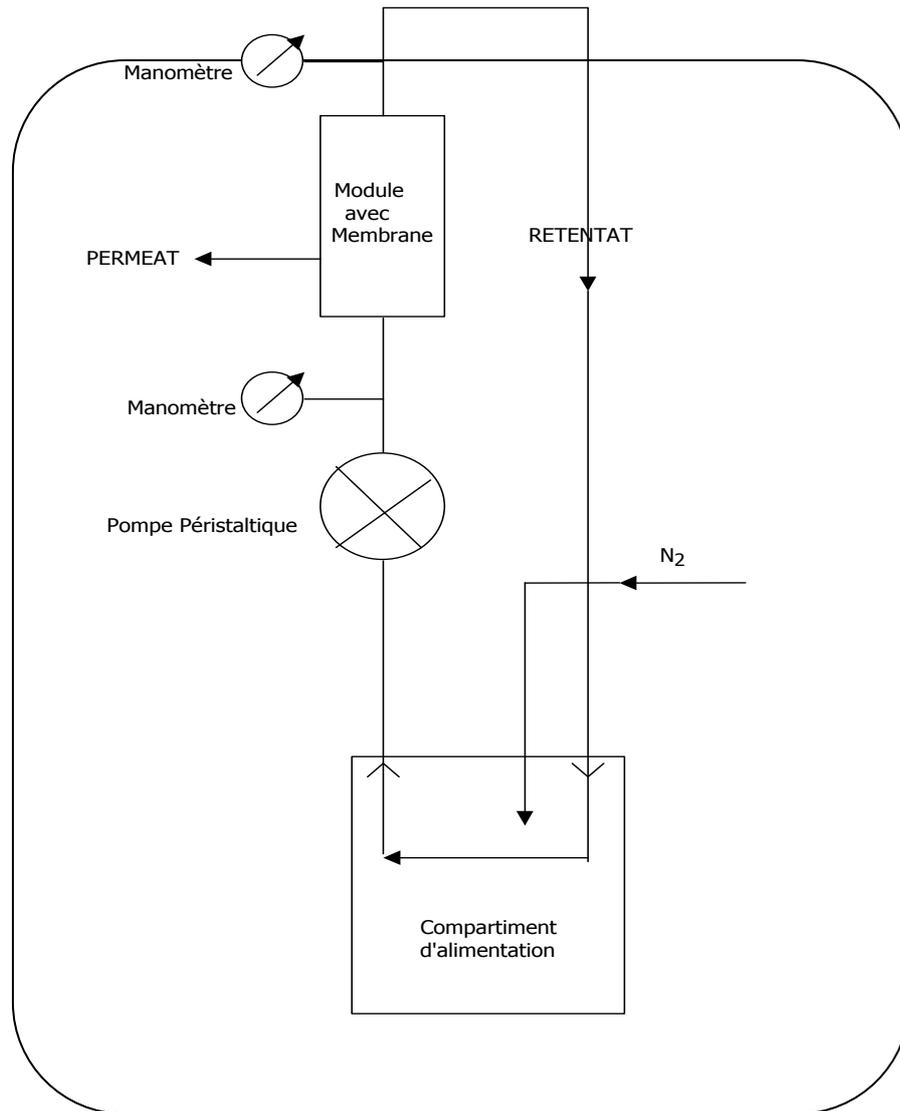




**Figure 33: Pilote de laboratoire : filtration tangentielle**

#### **III-4-1 Tests de perméation à l'eau pure**

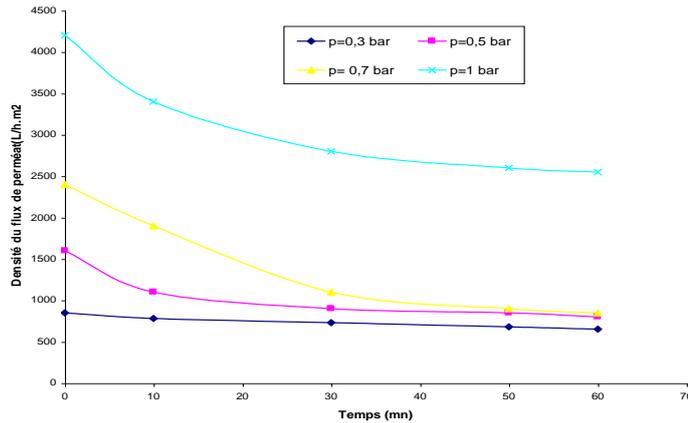
Le support céramique élaboré est conditionné dans de l'eau pure pendant 24 heures avant son utilisation ; ceci permet d'obtenir une stabilité rapide du flux de perméat. Des tests de perméation à l'eau pure ont été réalisés. Ce qui permet d'évaluer son flux  $[D(L/ h.m^2)]$  en fonction de la pression d'utilisation, de la température de frittage et du temps de filtration. C'est une caractéristique importante du support que l'on utilisera assez souvent en milieu aqueux. Le mode de fonctionnement du procédé utilisé est représenté par la figure 34. Il fonctionne en filtration tangentielle avec un module tubulaire.



**Figure 34: Cellule de filtration tangentielle**

Les valeurs obtenues pour les flux de perméation de l'eau pure en fonction du temps et à différentes pressions sont représentées sur la figure 35.





**Figure 35:** Evolution du flux de perméat en fonction du temps à différentes températures

On note l'élévation importante des flux lorsque la pression appliquée est égale à 1 bar, malgré la chute observée en fonction du temps. Tous les flux sont constants après 30 minutes.

### Conclusion

La préparation de support céramique à partir d'une poudre d'argile locale, dont la dimension des grains est de l'ordre de  $1,7 \mu\text{m}$ , à laquelle des produits organiques ont été ajoutés, a permis l'obtention d'une pâte plastique extrudable à une pression de 15 bars. Le frittage à la température de  $1150^{\circ}\text{C}$ -3H a permis l'obtention de support céramique tubulaire sans défauts. Ces supports céramiques présentent de bonnes résistances à la rupture et à la corrosion. La porosité de ces pièces est de l'ordre de 50% avec un diamètre moyen des pores de  $1,2 \mu\text{m}$ , ils peuvent être utilisés pour le dépôt de membranes minérales de microfiltration et même d'ultrafiltration. Se basant sur les résultats de débits et de porosité, nous avons jugé utile de réaliser des membranes minérales sur ces supports.

### **IV-1 Introduction**

Dans cette partie, nous allons décrire le procédé de fabrication de membrane minérales à partir de poudres de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$ . Les poudres préparées ont été caractérisées par plusieurs méthodes physiques d'analyse: ATD/ATG, diffraction des rayons X et observation au microscope électronique à balayage. La mise au point de ces deux membranes se fait par la technique d'engobage ou « Slip Casting ».

### **IV-2 Synthèse de membranes minérales**

Les principales membranes céramiques d'ultrafiltration qui ont été mises au point et décrites dans la littérature sont en alumine gamma [103], en zircon [104], en  $\text{KTiOPO}_4$  [105] ou en  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [106]. Leur apparition récente sur le marché fait qu'elles sont peu utilisées industriellement. Pour l'élaboration des membranes minérales en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ , nous avons utilisé une voie de synthèse par sol-gel. Elle permet d'obtenir des couches minces d'oxydes. La préparation de la barbotine est basée sur la mise en suspension des matières premières dans de l'eau ainsi que des liants organiques suivie d'un coulage sur la face interne du support tubulaire disposé verticalement.

#### **IV-2-1 Membrane de $\text{TiO}_2$**

Le dioxyde de titane est un composé très stable du point de vue thermique et chimique [107]; on le trouve sous trois formes cristallines selon la température de calcination : la première forme est l'anastase qui apparaît à la température de  $400^\circ\text{C}$ . Cette espèce se transforme irréversiblement en rutile [108] par élévation de la température. Il peut difficilement être réduit [109].

Par ailleurs, dans la gamme de pH comprise entre 2 et 12, la solubilité de  $\text{TiO}_2$  peut être considérée comme négligeable [110,111]. Sa haute température de fusion [112] ( $1855^\circ\text{C}$ ), sa dureté importante pour la forme rutile [113] fait de lui un matériau intéressant pouvant être utilisé comme matière première pour la fabrication de membranes minérales.

#### **IV-2-1-a Caractéristiques de la poudre TiO<sub>2</sub> utilisée**

La poudre de TiO<sub>2</sub> utilisée, commercialisée par Cezus Chimie, est caractérisée par une pureté en TiO<sub>2</sub> (phase rutile) supérieure à 99,8%. Elle présente une surface spécifique de 13 m<sup>2</sup>/g et une répartition granulométrique étroite de diamètre moyen de 0,2 µm.

Les additifs organiques utilisés dans la barbotine sont :

- **Le dispersant**

Le dispersant utilisé (Dolapix CE 64, Zschimmer et Schwartz) est une préparation à base d'acide carbonique sans alcalis, miscible dans l'eau et présentant un faible résidu de calcination (0,1% maximum). Il présente l'avantage d'être non moussant. La teneur recommandée par le fabricant est de 0,1 à 1% par rapport à la teneur en poudre minérale.

- **Le liant**

L'alcool polyvinyle (APV) est préparé à partir du polyvinyle d'acétate [114] ; son faible taux de rétention de l'eau [115] le destine tout particulièrement à une technique de dépôt par succion. Ce type de polymère remplit à la fois les rôles de liant et de dispersant. Seuls les composés partiellement hydrolysés sont solubles dans de l'eau froide. Par contre, les composés totalement hydrolysés doivent d'abord être dissous dans l'eau chaude avant d'être ajoutés à la barbotine. Le film formé par déshydratation d'une solution d'APV est thermoplastique. Il se décompose à partir de 180°C avec un résidu de calcination de l'ordre de 1%.

L'alcool polyvinylique RHODOVIOL 25/140 commercialisé par Prolabo a été utilisé comme liant et plastifiant. Il sera employé sous forme de solution aqueuse à 12% en masse.

#### **IV-2-1-b Réalisation de la membrane de TiO<sub>2</sub>**

La mise au point d'une suspension de TiO<sub>2</sub> non floquée, se fait de façon empirique en jouant sur le pourcentage de matière minérale et celui des ajouts organiques.

Les quantités de liant, dispersant et de poudre minérale sont ajustées de façon à ce que l'absorption capillaire du support provoque un écoulement suffisant de la phase liquide, permettant un dépôt régulier et sans qu'il y ait infiltration en profondeur dans le support. La composition de la barbotine est donnée par le tableau 11.

La solution d'APV à 12% est préparée à partir de 12g d'APV dissous dans 88 cm<sup>3</sup> d'eau.

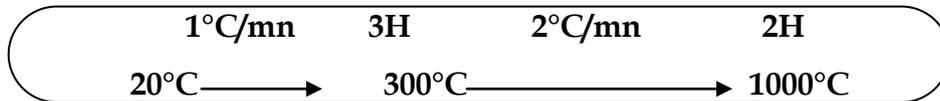
**Tableau 11: Composition de la barbotine**

TiO <sub>2</sub>	APV 12%	H <sub>2</sub> O
0,8g	50g	49,2g

Le protocole de réalisation de la membrane est établi de façon empirique, après plusieurs essais expérimentaux. Il se compose des étapes suivantes :

- La mise en suspension de la poudre de TiO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse du dispersant.
- La désagglomération de la poudre qui est assurée par agitation sous ultrasons.
- L'ajouts de liant et l'homogénéisation par agitation magnétique.
- La filtration de la barbotine sur un tamis de 125µm afin d'éliminer tout agglomérat non dispersé par ultrasons.
- L'enduction du support à température ambiante. Le temps de contact entre la barbotine et le support avec un temps nul tant que le remplissage du tube n'est pas fini.
- Le séchage du support en position verticale afin de permettre l'égouttage de l'engobe en surplus dans le tube; la durée est de 24 heures.
- La consolidation de la membrane par calcination

Le programme de traitement thermique utilisé a été établi à partir de l'analyse thermogravimétrique de la barbotine préalablement séchée et de la dilatométrie réalisée sur une pastille de  $\text{TiO}_2$ .



#### - Optimisation du dépôt de la membrane en $\text{TiO}_2$

Les conditions optimales de dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$ , ont été obtenues en faisant varier les teneurs pondérales des constituants de l'engobe, à savoir celle de la partie minérale ( $\text{TiO}_2$ ) et celle de la partie organique (APV). Par ailleurs, nous avons suivi l'influence du temps de contact sol-support sur la qualité du dépôt et sur l'épaisseur de la membrane.

Cependant, l'épaisseur de la couche doit être relativement faible pour ne pas nuire aux performances en filtration.

La microstructure des couches obtenues après enduction et frittage pour différentes formulations, nous a permis de déterminer la composition optimale de la barbotine conduisant à un dépôt régulier qui ne se fissure pas au cours du traitement thermique (cette composition est représentée par le tableau 11).

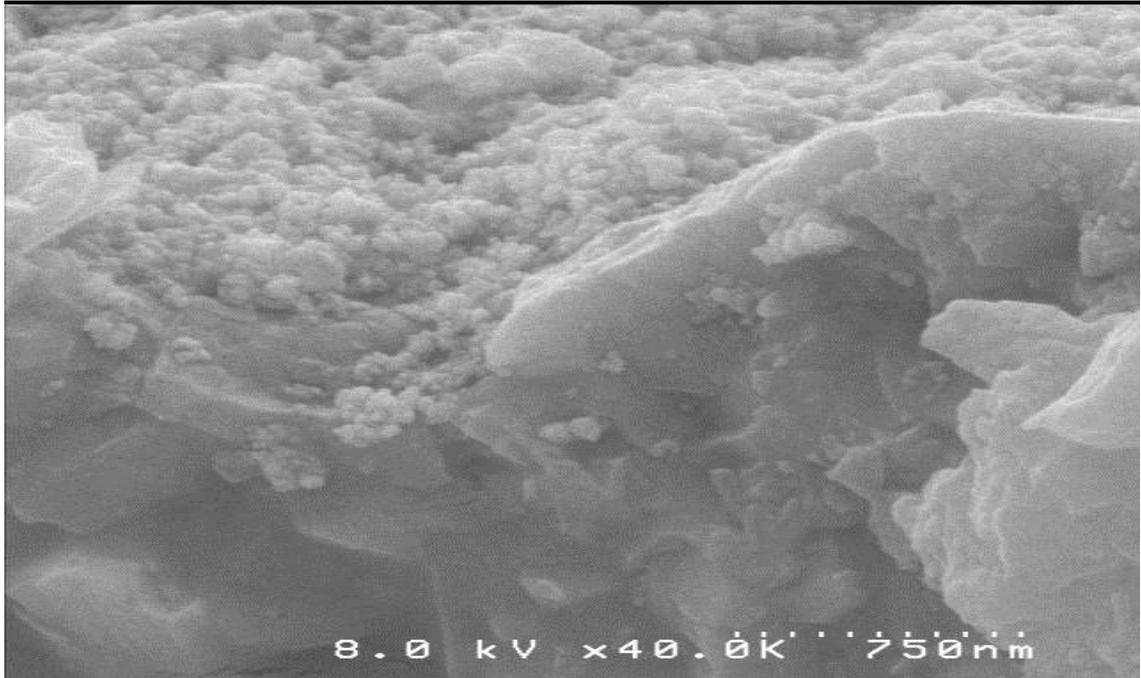
Les vues en coupe de la membrane par microscopie électronique à balayage permettent de contrôler son épaisseur et l'infiltration éventuelle de l'oxyde de titane dans le support ainsi que de détecter la présence de fissures dues à des défauts de surface. Les micrographies des figures 36 et 37 montrent des craquelures de la couche lorsque l'épaisseur de la couche est supérieure à  $3\ \mu\text{m}$ . L'exploitation de ces observations montrent que le temps de contact idéal correspond à 20 mn. Par ailleurs, nous observons que dans le domaine 0,7- 0,9% en concentration en  $\text{TiO}_2$ , il n'y a pas de changement notable de la membrane.

Nous remarquons, à travers les micrographies représentées sur la figure 37 que la viscosité de la barbotine lors de l'enduction dépend aussi de la teneur en  $\text{TiO}_2$ . L'épaisseur du dépôt est d'autant plus élevée que la teneur en  $\text{TiO}_2$  est

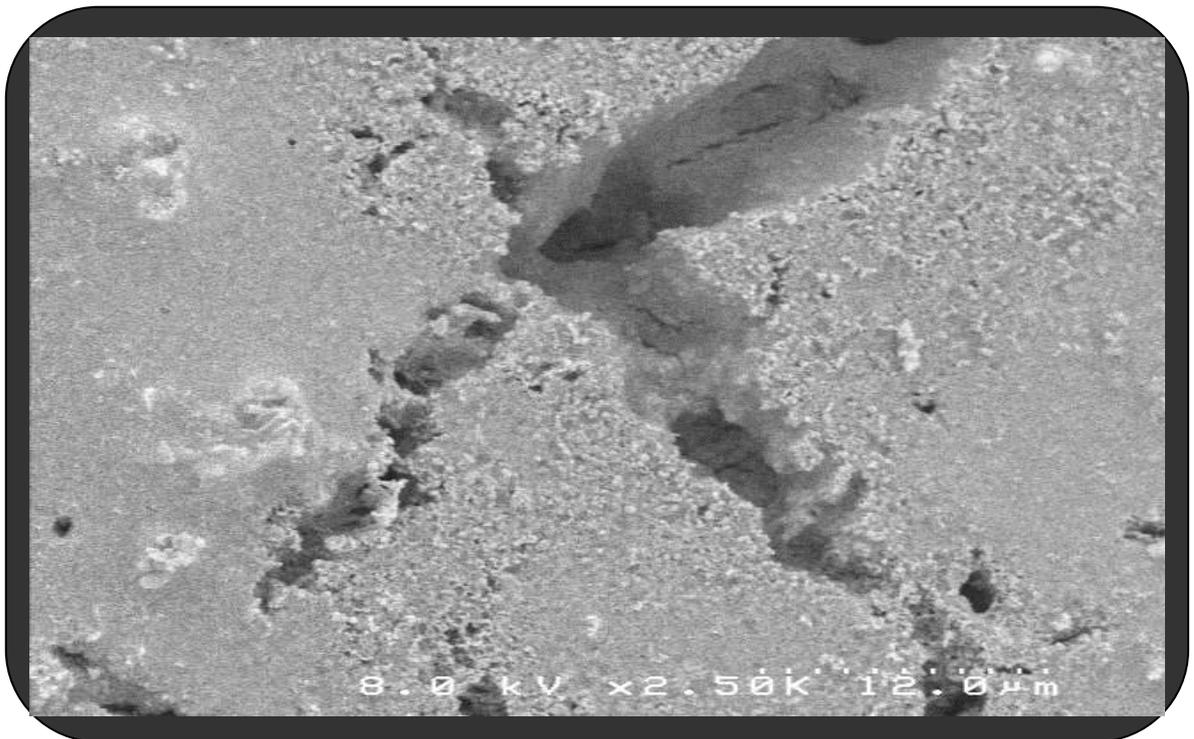
importante, ceci peut être résumé par les micrographies représentées par la figure 38. Nous remarquons que la variation de la concentration en APV préparée à 12%, conduit à un dépôt optimal lorsque cette quantité est égale à 45 g. Le tableau 12 illustre l'aspect qualitatif des membranes en fonction des quantités en TiO<sub>2</sub> et en APV et du temps d'engobe.

**Tableau 12: Essais d'optimisation du dépôt de membrane en TiO<sub>2</sub>**

TiO <sub>2</sub> %	APV%	Temps d'engobe,mn	Epaisseur µm	N° de la Figure	Observation
0,8	50	30	0,1	36 (2)	Fissures
0,8	50	60	0,5	36 (1)	Grandes fissures
0,8	50	30	0,4	37 (1)	Défaut
0,8	45	20	0,3	38 (1)	Sans défaut
0,7	40	20	0,4	37 (2) 38 (2)	Défaut
0,9	55	30	0,6	36 (2)	Craquelures

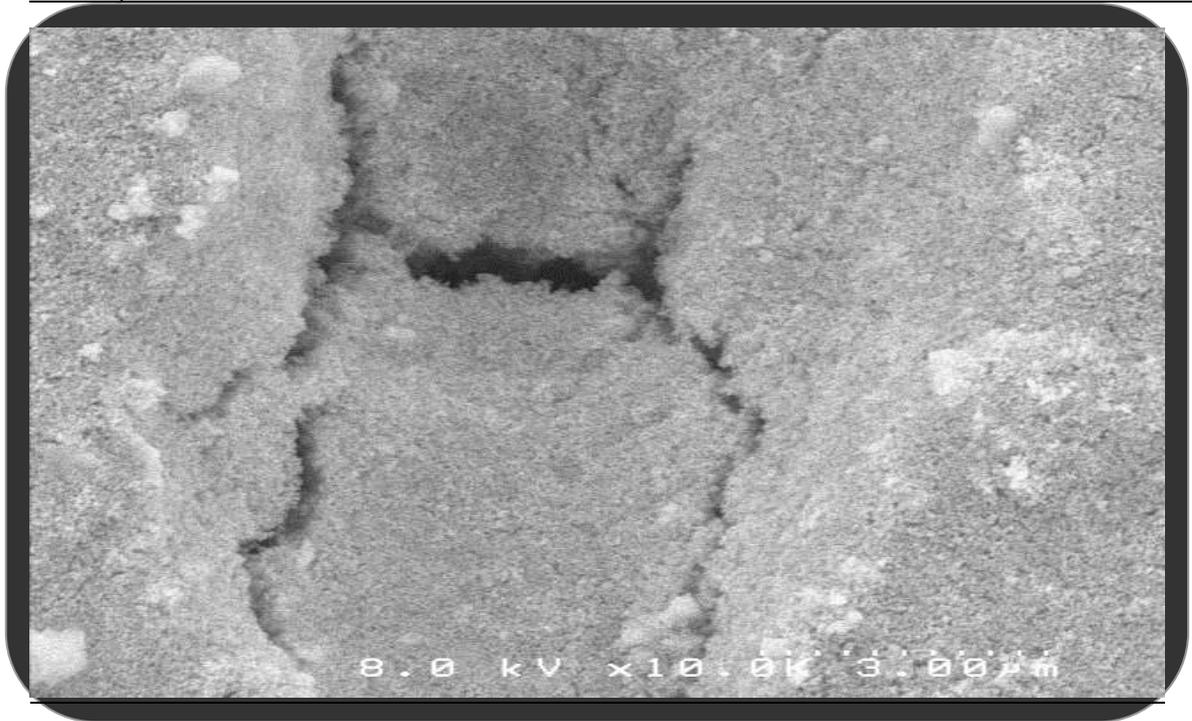


1: Le temps d'engobe est de 30 min, trop long, ce qui a provoqué de profondes craquelures au sein de la membrane.

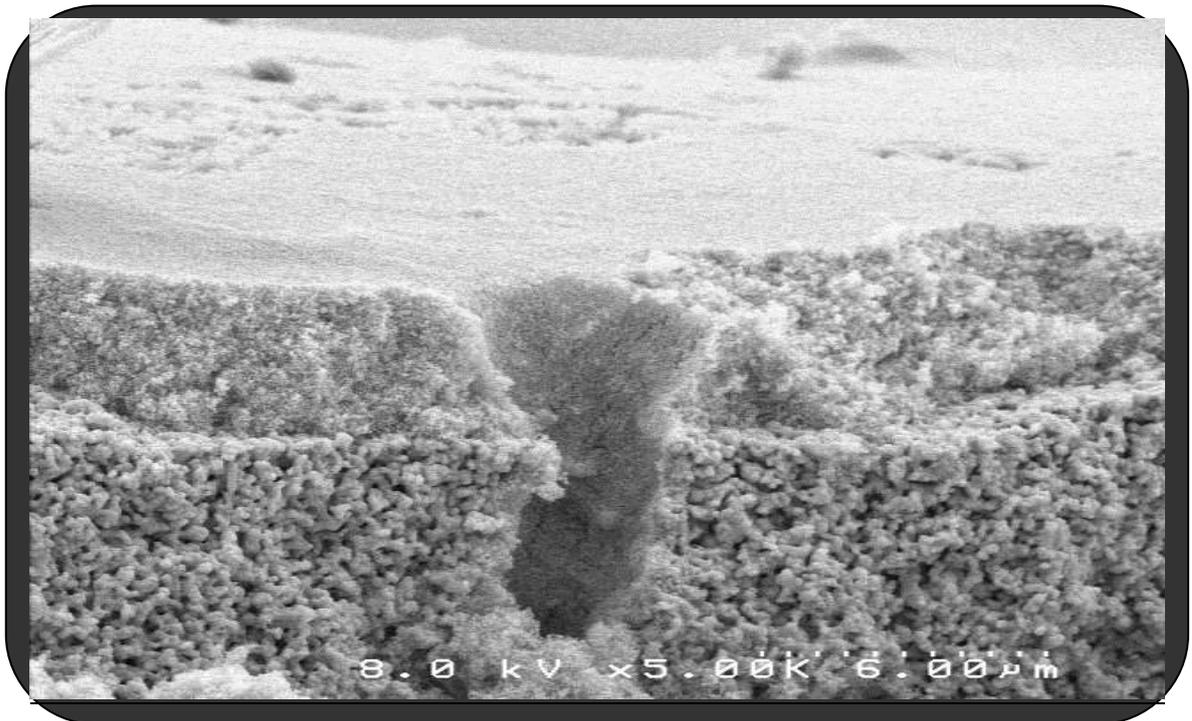


2 : Des fissures dues à une forte concentration en matière minérale (>1%)

**Figure 36: Micrographies de dépôts de la membrane TiO<sub>2</sub>**

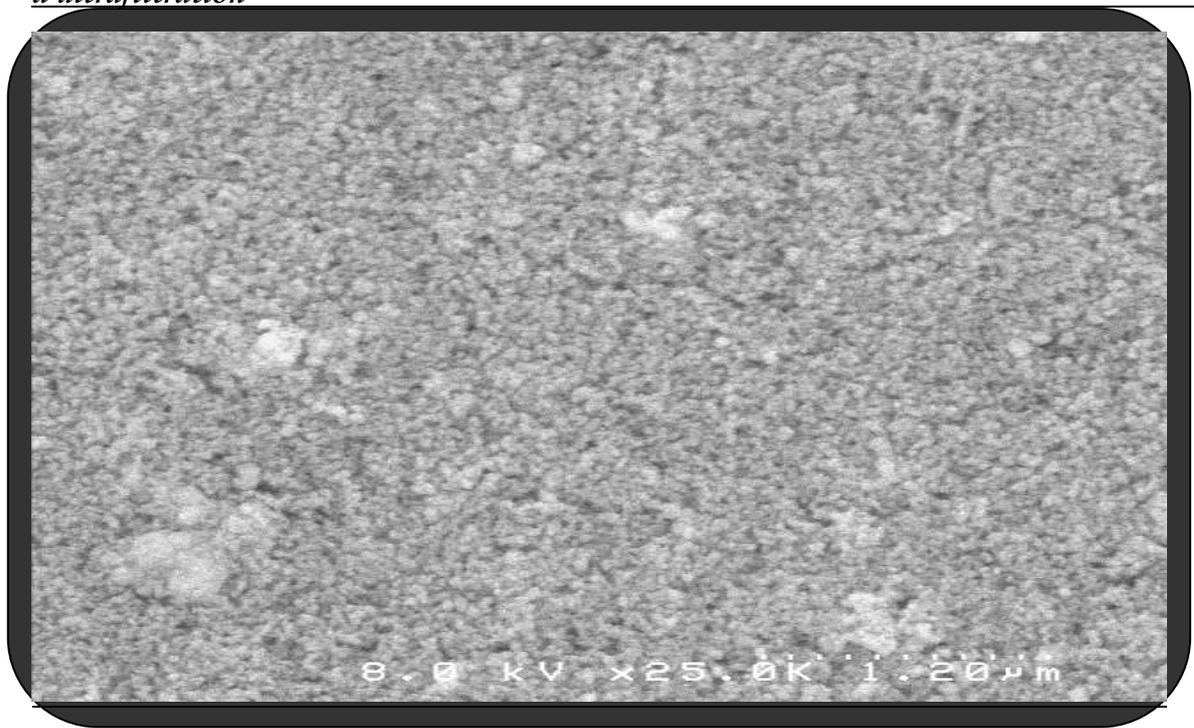


1: on note des craquelures à la surface de la membrane en TiO<sub>2</sub> dues soit à un temps d'engobe trop long, soit à une quantité importante de matière minérale.

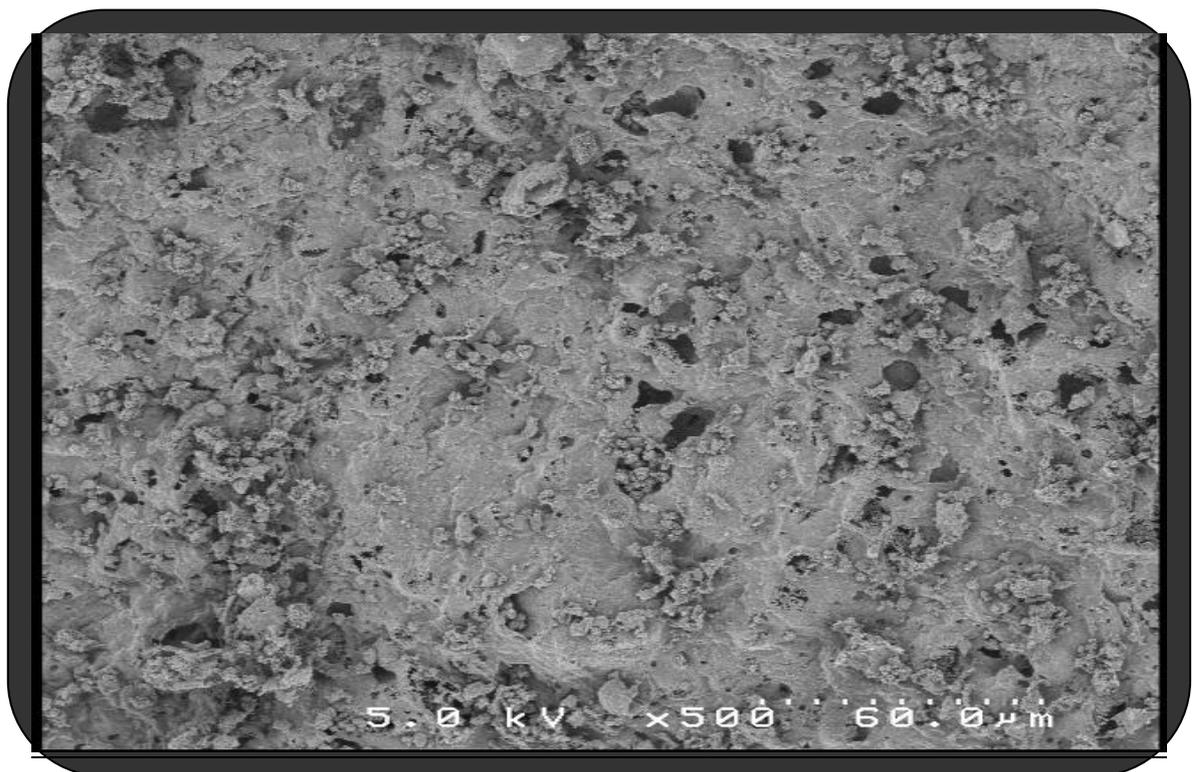


2: cette micrographie montre une infiltration profonde de la membrane dans le support due probablement à l'existence de fissure dans le support céramique.

**Figure 37: Etat de surface de la membrane  
(craquelures, infiltration de la couche dans le support)**



1: surface homogène



2: cette micrographie montre un aspect flocculé faible dû à une quantité faible de dispersant.( dispersant < 45g )

**Figure 38:** Etat de surface de la membrane (présence d'agglomérats)

La morphologie de la membrane est sensible à l'ensemble des paramètres déjà évoqués. Les caractéristiques principales de défauts de surface de la membrane sont : la présence de fissures ou d'agglomérats, surface irrégulière due soit à une infiltration de  $\text{TiO}_2$  dans le support, soit à une absorption capillaire du support insuffisante.

Les vues en coupe de la membrane nous ont permis de contrôler son épaisseur et l'infiltration éventuelle de  $\text{TiO}_2$  dans le support. La présence d'agglomérats peut être réduite par optimisation du temps de dispersion par ultrasons. Par ailleurs, l'infiltration du support est probablement due à la viscosité de la barbotine et à la teneur en dispersant. Les fortes irrégularités de la surface induisent de fortes variations locales de l'épaisseur de la membrane, par contre une surface régulière de support donne un dépôt de membrane régulier, comme on peut le voir sur la figure 39. Par ailleurs un frittage lent, avec une montée en température de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , conduit à des membranes sans défauts, comme nous pouvons le constater sur la figure 40.

#### **IV-2-1-c Propriétés poreuses de la membrane attapulgite/ $\text{TiO}_2$**

Pour ce type de dépôt, nous avons exploré le domaine de frittage compris entre 800 et  $1000^\circ\text{C}$ .

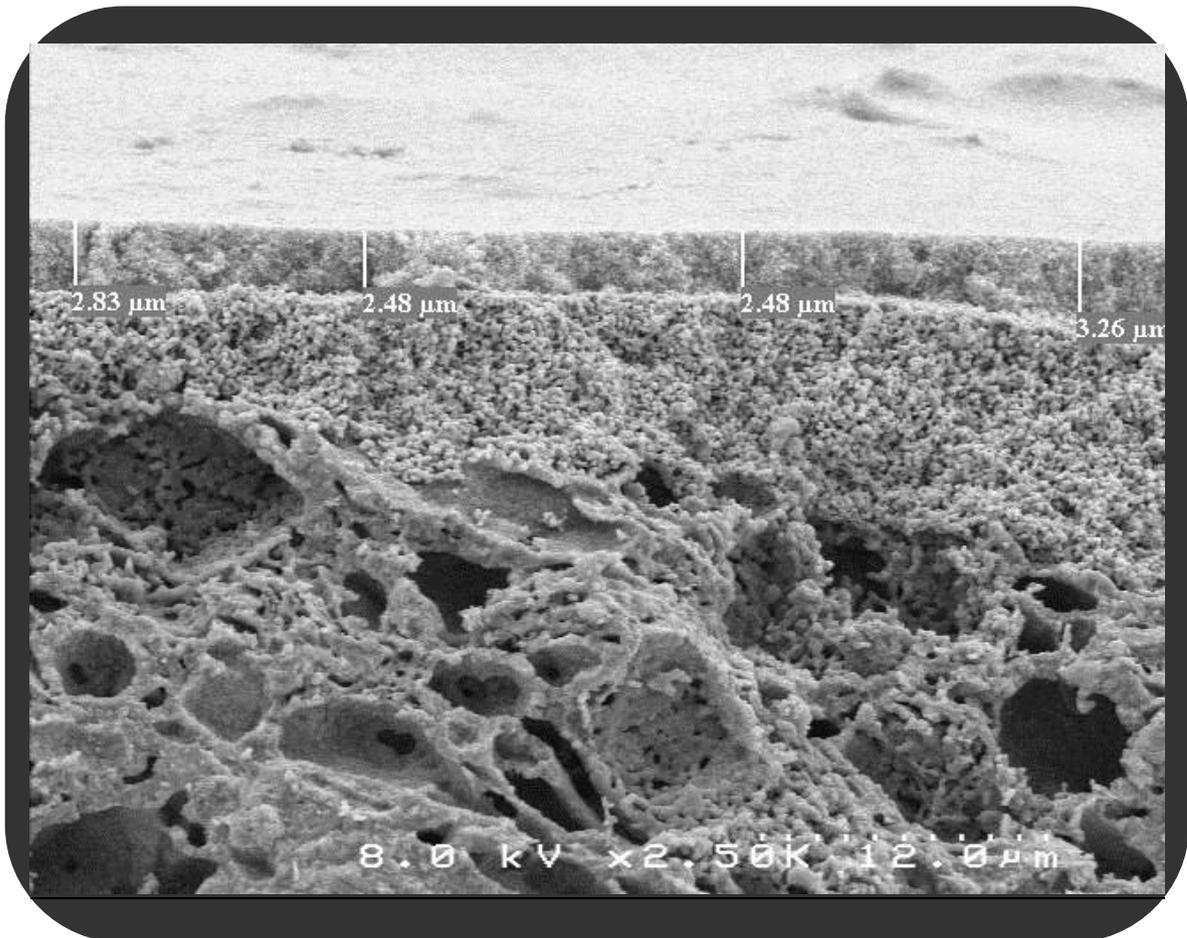
De la température 800 à  $900^\circ\text{C}$ , l'influence du frittage n'est pas significative. Ce n'est qu'au-delà de  $900^\circ\text{C}$  que l'on distingue une jonction entre les grains de poudre.

Au-delà de  $1000^\circ\text{C}$ , nous observons un grossissement des grains. C'est pour cela que la température  $900^\circ\text{C}$ , semble la plus appropriée pour ce type de membrane. Le diamètre moyen des pores de la membrane  $\text{TiO}_2$  déterminé par porosimétrie à mercure, fritté à la température de  $900^\circ\text{C}$ , est de l'ordre de  $0,0044 \mu\text{m}$ . L'évolution des diamètres des pores de la membrane en fonction de la température de calcination est représenté sur le tableau 13. L'épaisseur de la membrane  $\text{TiO}_2$  est d'environ  $2 \mu\text{m}$ . L'aspect microporeux de la membrane est régulier et ne présente pas de défauts, une légère infiltration de la membrane dans le support assure une bonne adhésion de la couche.

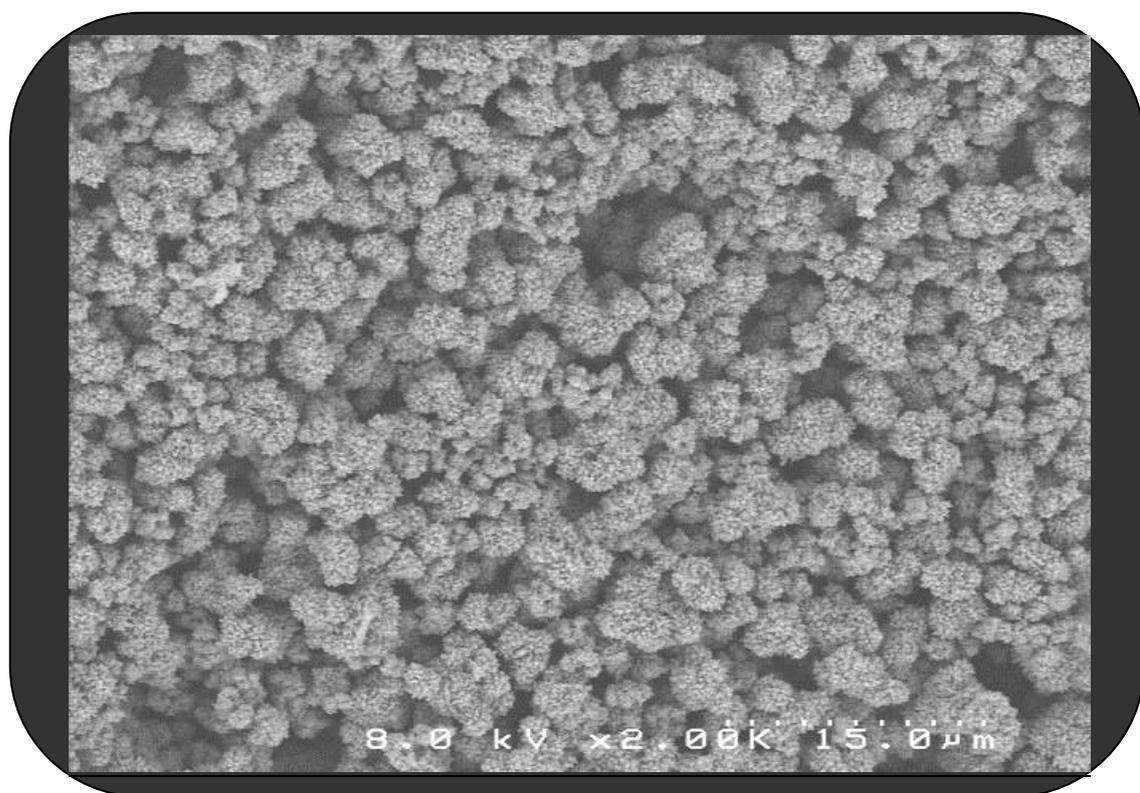
**Tableau 13: Evolution du diamètre moyen de pore de la membrane en fonction de la température**

Température(°C)	800	900	1000
Diamètre moyen de pore (µm)	0,0035	0,0044	0,0098
Porosité %	50	40	32

Les résultats obtenus à la température de 900°C sont très intéressants, comparativement au matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$  synthétisé par THORAVAL [116], fritté à 900°C. Le diamètre de pore de cette membrane est de 0,2 µm avec une porosité de 40%.



**Figure 39: Dépôt régulier de membrane en  $\text{TiO}_2$  avec une épaisseur d'environ 2 µm**



cette micrographie représente l'évolution des dimensions des grains à la température de 800°C. on note un début de frittage.





sur cette photo nous notons le grossissement des grains et apparition de joints de grains à la température de 1000°C.

**Figure 40: Evolution des dimensions des grains en fonction de la température**

#### IV-2-2 Membrane de ZrO<sub>2</sub>

La poudre utilisée est commercialisée par Cezus Chimie, elle présente un pourcentage en oxyde d'hafnium de 1,56% et la pureté en ZrO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub> est supérieure à 99,8%. La surface spécifique de la poudre est de 43 m<sup>2</sup>/g et la répartition de la taille des particules se situe entre 0,2 µm et 2 µm avec un diamètre médian à 0,22 µm. Il est couramment utilisé pour la réalisation de membranes minérales car il présente une très bonne résistance aux acides et aux bases [116], sa température de fusion est de 2700°C. Il possède une dureté importante [117,118].

La zircone existe sous différentes formes cristallines : monoclinique, quadratique et cubique. La forme monoclinique de la zircone se transforme par chauffage en phase quadratique vers 1000°C à 1100°C. La dilatation thermique d'une pastille de poudre de zircone avant le début du frittage est faible, on observe un premier retrait linéaire de faible amplitude entre 350 et 850°C, puis un second,

attribué au frittage du matériau :le début du frittage a lieu vers 850°C, il se poursuit à 1100°C et s'accompagne d'un faible retrait linéaire.

Pour l'élaboration de la membrane en zircon nous utilisons les additifs organiques suivants:

**- Le dispersant**

Comme précédemment, le dispersant utilisé est le Dolapix CE 64 de la société Zschimmer et Schwartz.

**- Le liant**

L'hydroxyéthyl cellulose (HEC) est un dérivé de la cellulose; il a l'avantage d'être soluble dans l'alcool et l'eau [119]. L'hydroxyéthyl cellulose utilisé est commercialisé par la société Fluka-Biochemica. Sa température de décomposition se situe aux environs de 250°C. Il est utilisé à 2% en masse dans une solution aqueuse.

**- Le plastifiant**

Nous avons utilisé le polyéthylène glycol de masse molaire moyenne 300, noté PEG 300, comme plastifiant. Il est commercialisé par la société Sigma-Aldrich. Il peut être utilisé aussi comme dispersant, sa température de décomposition se situe aux environs de 200-300°C.

#### **IV-2-2-1 Réalisation de la membrane ZrO<sub>2</sub>**

Des paramètres tels que la quantité de dispersant, de matière première, de liant et de plastifiant ainsi que le programme de traitement thermique ont été pris en compte pour la réalisation de cette membrane. Les quantités des composants de la barbotine ont été ajustées de façon à ce que l'absorption capillaire du support provoque un écoulement suffisant de la phase liquide pour obtenir la formulation d'un dépôt régulier, sans que la poudre minérale s'infilte en profondeur dans le support. D'autre part, l'étape de vidange du support ne doit pas entraîner un décrochage de la couche formée.

**Le protocole de réalisation de la membrane est le suivant :**

- Mise en suspension de la poudre  $ZrO_2$  dans la solution aqueuse de dispersant
- Désagglomération de la poudre par ultrasons
- Ajout du liant et du dispersant puis homogénéisation par agitation magnétique.
- Enduction du support
- Séchage du dépôt pendant 24 heures à l'air libre, en position verticale.
- Frittage de la couche.

#### **IV-2-2-1-a Composition de la barbotine**

Sur la base de plusieurs essais et en tenant compte de l'influence des différents paramètres ( % en  $ZrO_2$  et additifs organiques) ainsi que de l'observation des couches déposées au microscope électronique à balayage, nous avons mis au point une composition de barbotine qui est donnée par le tableau 14.

La solution HEC 2% en masse est préparée à partir de 2g de HEC auxquels on a rajouté 98 g d'eau.

**Tableau 14:** Composition de la barbotine à base de  $ZrO_2$

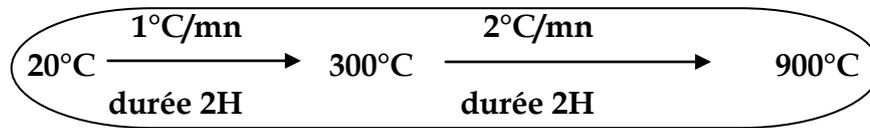
<b>Poudre minérale <math>ZrO_2</math></b>	<b>Solution HEC 2% en masse</b>	<b>PEG 300 4%</b>	<b>Solution de DolapixCE64 0,1%</b>
<b>1,5g</b>	<b>62,5g</b>	<b>4g</b>	<b>32g</b>

#### **IV-2-2-1-b Traitement thermique**

Après que les supports membranaires soient séchés à la température ambiante pendant 24 H; nous avons utilisé le programme thermique suivant :

Une montée en température de  $1^\circ C/mn$  pour permettre à l'eau et aux additifs organiques de s'évacuer sans risque de microfissures au sein de la membrane.

Un palier à 300°C pendant 2 heures a été utilisé et sa température finale est de 900°C. Le programme de traitement thermique est :



Un palier de déliantage de deux heures est nécessaire, il permet d'éliminer le P.E.G et le H.E.C.

#### **IV-2-2-2 Etude de la morphologie de la membrane**

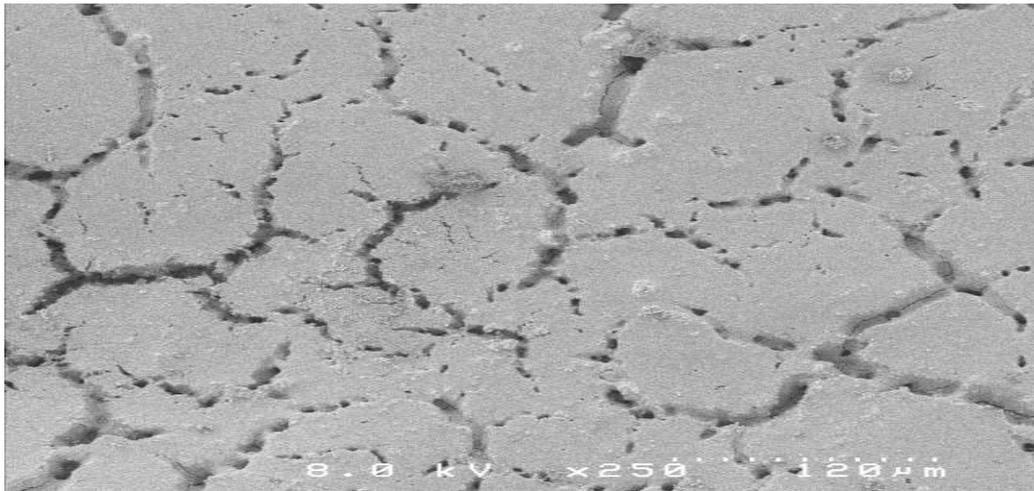
##### **IV-2-2-2-a Etat de surface de la membrane ZrO<sub>2</sub>**

L'observation de l'état de surface de la membrane par microscopie électronique à balayage, nous a permis de voir l'aspect de la couche déposée. La figure 41 représente les défauts engendrés pendant la formation de la couche:

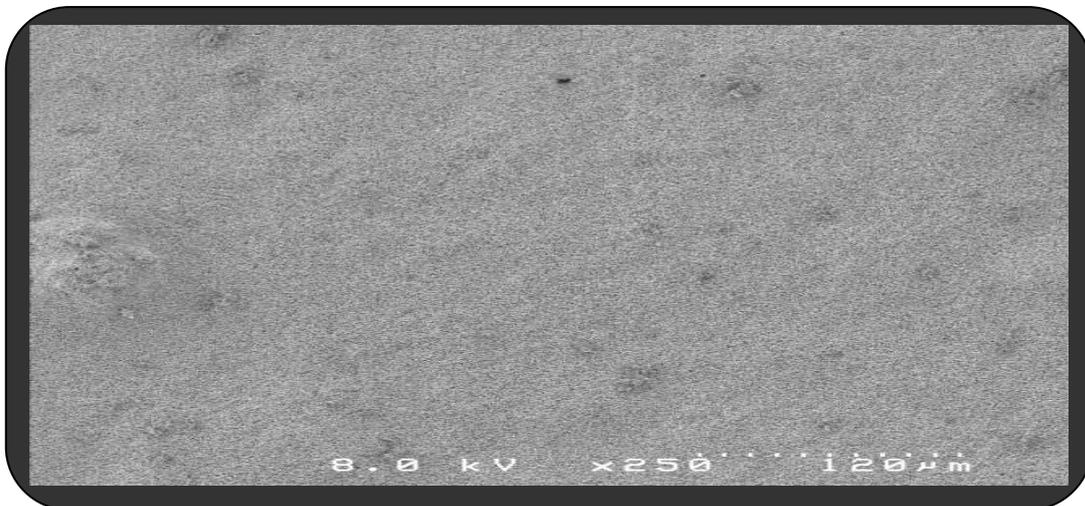
- a) présence de fissures
- b) présence d'agglomérats, liés à une grande quantité de ZrO<sub>2</sub> (>1,5%)
- c) surface irrégulière due à une infiltration de la zircone dans le support

##### **IV-2-2-2-b Vue en coupe de la membrane**

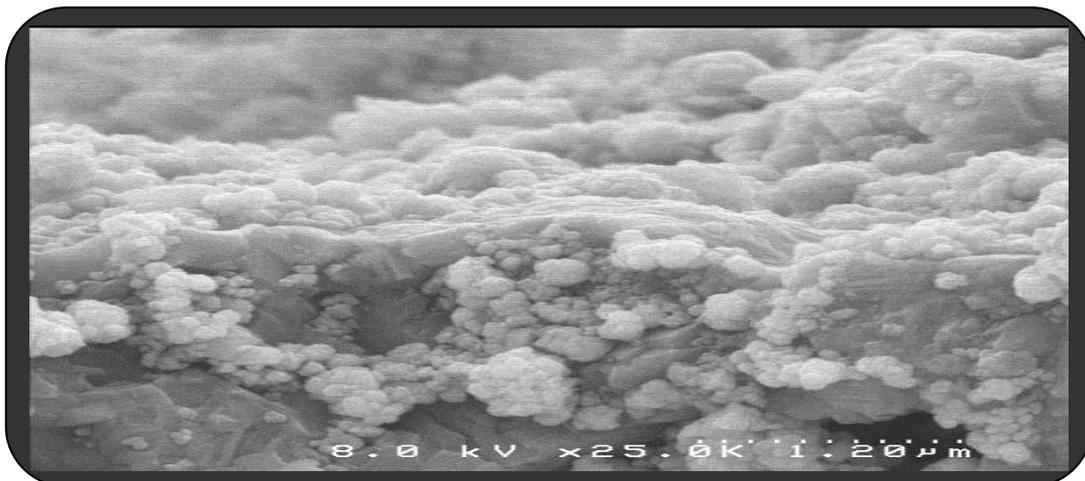
Les vues en coupe de la membrane de zircone permettent de contrôler son épaisseur, la bonne adhésion de la couche et de détecter la présence de fissures dues à des défauts de surface. La figure 42 représente les micrographies de dépôts de couche de zircone sur le support argileux. Nous remarquons sur la première micrographie que le dépôt est très peu infiltré dans le support, la couche présente une bonne adhésion. Par contre sur la seconde micrographie, on détecte la présence de fissures en surface du matériau provoquant ainsi une fissure sur l'épaisseur de la membrane.



(a) : présence de fissures dues à un faible taux de dispersant



(b): présence d'agglomérats, liés à une grande quantité de  $ZrO_2 (> 1,5\%)$

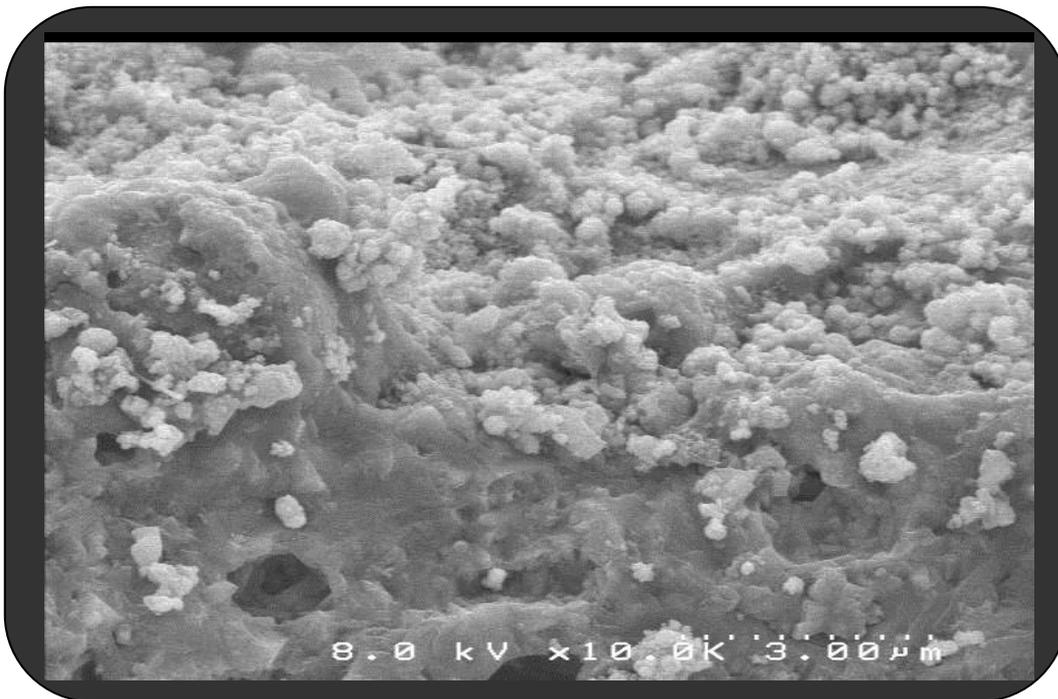


c) : cette micrographie représente une infiltration de la membrane dans le support due à un temps d'engobe trop long

**Figure 41:** Exemples de morphologie et de défauts de la membrane de Zircane



1: On note une bonne adhésion de la membrane  $ZrO_2$  sur le support Attapulgite lorsque le temps d'engobe est de 20 minutes



2: lorsque la quantité en substance minérale est importante, une infiltration au sein du support est observée.

**Figure 42:** Vues en coupe de la membrane de zircone

Après traitement thermique, la membrane de zircone est soumise à des observations au microscope électronique à balayage. Ceci nous a permis de voir la microstructure de la membrane et sa porosité.

La figure 43 représente l'évolution de la morphologie granulométrique de la membrane de zircone en fonction de la température. Nous constatons que les couches traitées à 800°C présentent un aspect régulier du point de vue épaisseur et une bonne adhésion avec le support céramique. En deçà de cette température, les grains sont fins et ce n'est qu'à la température de 800°C que la taille des grains commence à augmenter.

#### **IV-2-2-3 Caractéristiques poreuses de la membrane ZrO<sub>2</sub>**

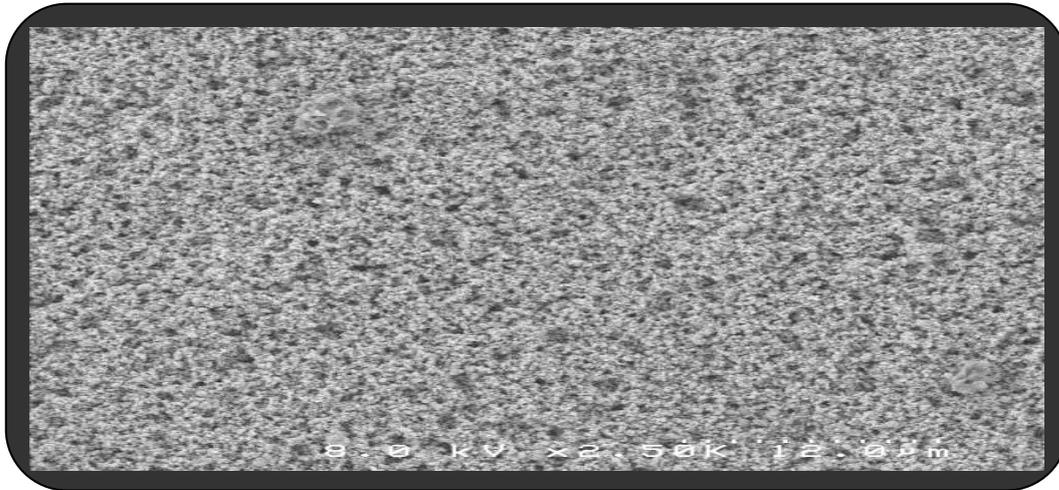
La répartition des diamètres de pore des membranes frittées à différentes températures pour une durée de deux heures a été déterminée par porosimétrie à mercure. Les résultats de mesure de diamètre moyen des pores sont représentés sur le tableau 15. Le diamètre médian des pores de la membrane augmente avec l'élévation de la température.

**Tableau 15 :Diamètre moyen des pores en fonction de la température**

Température (°C)	500	800	900
Diamètre moyen des pores (µm)	0,0043	0,0050	0,0086

Ces résultats nous laissent à penser que la température de 800°C est la plus appropriée pour ce type de membrane, comparativement aux membranes élaborées par BROUSSOUS [120]. Le diamètre médian de pore de la membrane cordiérite /ZrO<sub>2</sub> frittée à 900°C est de 0,2 µm .

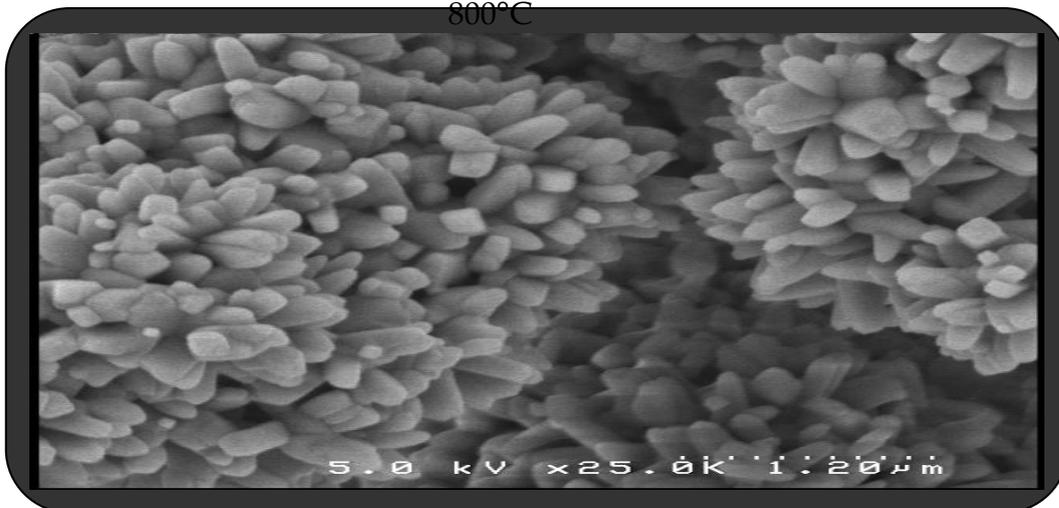
Les supports sont légèrement infiltrés et présentent une très bonne adhésion sur les membranes et les surfaces sont régulières (figure 42 (1) ).



500°C



800°C



900°C

**Figure 43: Evolution de la morphologie granulaire de la zircone**

**IV-3 Seuils de coupure des membranes élaborées**

En travaillant avec des solutions macromoléculaires, le phénomène de transfert devient plus complexe à cause des dimensions de la taille des macromolécules et de celles des pores. La variation du comportement de l'écoulement sera dû uniquement aux molécules de soluté. Pour étudier la permselectivité des membranes que nous avons élaborées, Attapulгите/TiO<sub>2</sub> et Attapulгите/ZrO<sub>2</sub>, nous avons déterminé le taux de rétention de ces membranes.

En ultrafiltration, nous avons utilisé des solutions macromoléculaires de PEG (polyéthylèneglycol) de masses connues à différentes concentrations à la pression de 1 bar. Cette rétention est définie par un taux de rejet qui est donné par l'équation (3).

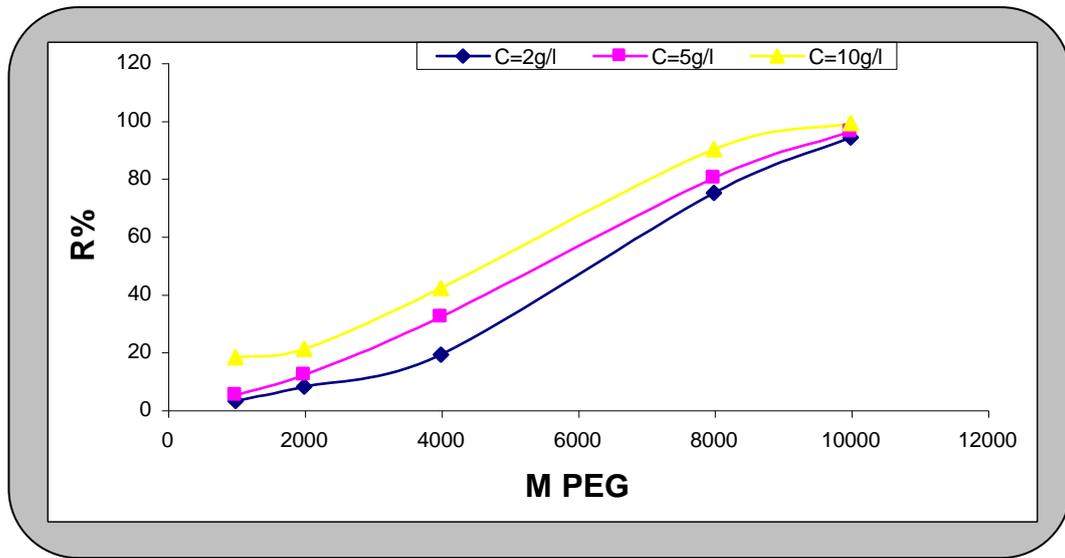
**IV-3-1 Seuil de coupure**

La permselectivité d'une membrane est définie comme la capacité de celle-ci à retenir ou à laisser passer des solutions macromoléculaires en fonction de leur taille. Elle s'exprime par un taux de rejet qui est obtenu en ultrafiltrant ces solutions. A partir du taux de rejet, nous pouvons déterminer le seuil de coupure de la membrane.

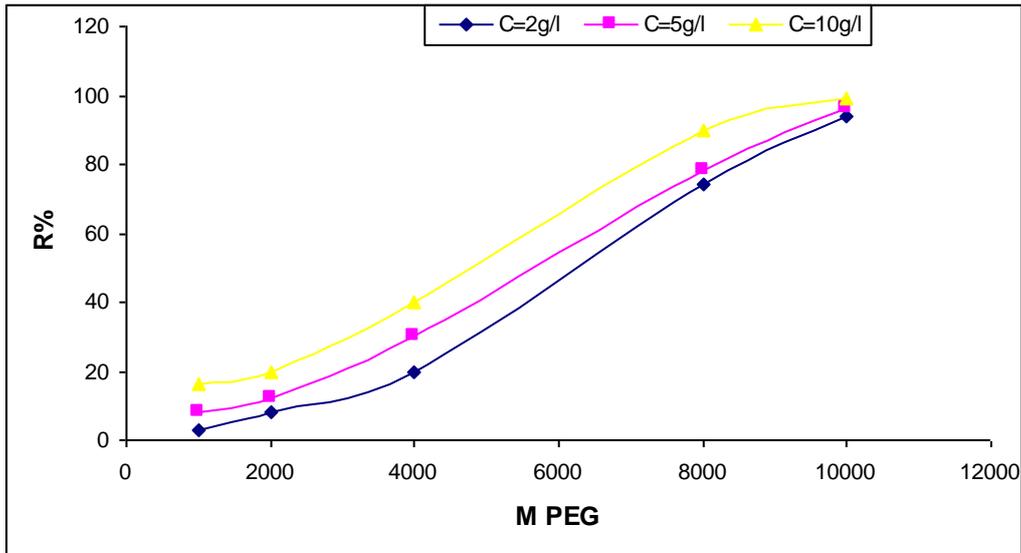
Le seuil de coupure correspond à la masse moléculaire limite au-delà de laquelle le soluté macromoléculaire est totalement retenu. Dans notre cas nous avons déterminé le seuil de coupure des deux membranes élaborées, en ultrafiltrant des solutions aqueuses de PEG de masse molaires allant de 1000 à 10000 à différentes concentrations initiales égales à de 2 g/l, 5g/l et 10 g/l. La pression de travail est de 1 bar et la vitesse d'agitation de 500 trs/min. Nous avons suivi l'évolution du taux de rejet en fonction de la masse moléculaire des PEG à différentes concentrations par viscosimétrie. Pour chaque masse, nous

avons déterminé le taux de rejet ( $R\%$ ) par viscosimétrie. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 44 pour la membrane :Attapulгите/ $TiO_2$  et sur la figure 45 pour la membrane Attapulгите/ $ZrO_2$ .

Nous remarquons, que le seuil de coupure pour les deux membranes élaborées est de 10000, ceci permet d'envisager leur application dans le domaine de l'ultrafiltration.



**Figure 44:** Evolution du taux de rejet ( $R\%$ ) en fonction de la masse molaire des PEG à différentes concentrations ( $C_0 = 2\text{g/l}$ ,  $5\text{g/l}$  et  $10\text{g/l}$ ) sur la membrane Attapulгите/ $TiO_2$



**Figure 45:** Evolution du taux de rejet en fonction de la masse molaire des PEG à différentes concentrations sur la membrane Attapulгите/ZrO<sub>2</sub>

### Conclusion

Dans cette partie de travail, nous avons mis au point des formulations pour la mise en forme de deux membranes TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> déposées sur des supports à base d'argile "Attapulгите". Les membranes TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> réalisées présentent les caractéristiques représentées par le tableau 16. Les photos des supports membranaires : Attapulгите /TiO<sub>2</sub> et Attapulгите /ZrO<sub>2</sub> sont représentées sur la figure 46. La section du support membranaire à base d'argile est représentée sur la figure 47.

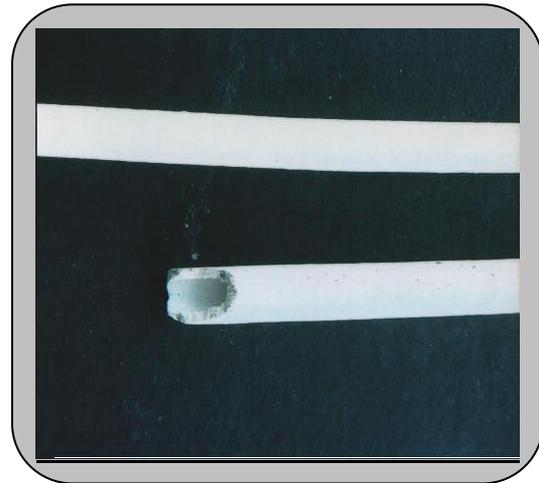
**Tableau 16:** Caractéristiques des membranes élaborées

Membrane élaborée	Diamètre moyen des pores ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur de la membrane ( $\mu\text{m}$ )
ZrO <sub>2</sub>	0,0050	3,1

TiO <sub>2</sub>	0,0044	2,5
------------------	--------	-----



**Figure 46:** Supports Attapulgite/ZrO<sub>2</sub> et Attapulgite/TiO<sub>2</sub>



**Figure 47:** Support membranaire sectionné

Ces supports membranaires présentent des caractéristiques très intéressantes; avec un diamètre de pore de l'ordre de 5 nm. Ces membranes seront utilisées dans l'ultrafiltration; elles seront comparées aux membranes commerciales à travers l'étude de la filtration du lactosérum issu d'un rejet d'une unité de fromagerie de Boudouaou (GIPLAIT) et dans la détermination de constantes de complexes de métaux avec des ligands polymères hydrosolubles.

Dans cette partie du travail, une étude comparative des membranes synthétisées avec des membranes commerciales a été réalisée.

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'ultrafiltration d'un lactosérum doux issu des rejets d'une unité fromagère de Boudouaou (GIPLAIT). Le but de ce travail étant de valoriser les produits obtenus après ultrafiltration : le rétentat contenant un concentré de protéines et le perméat renfermant du lactose. Nous avons par la suite comparé les résultats obtenus par ultrafiltration sur les différentes membranes dont celles que nous avons synthétisées.

Dans une deuxième étude, nous avons examiné le comportement de solutions synthétiques en ultrafiltration. Les constantes de formation des complexes cuivre (II) et zinc (II) avec un macroligand qui est le polyéthylèneimine (PEI) ont été obtenues en utilisant l'ultrafiltration, et enfin, après avoir étudié les facteurs physico-chimiques qui influencent le taux de rejet, la mise au point de la séparation des deux cations a été effectuée .

## **I- 1 Introduction**

L'étude comparative sur membranes d'ultrafiltration a été menée dans un premier temps sur le lactosérum doux issu de l'unité fromagère de Boudouaou (GIPLAIT).

Le lactosérum constitue actuellement un sous-produit valorisable de l'industrie laitière vu sa richesse en protéines et en lactose. Il peut servir de substrat à des micro-organismes et en particulier à des levures lactiques. Depuis quelques années, dans la plupart des pays producteurs de lait, des recherches ont été effectuées et ont mis en évidence la valeur nutritionnelle du lactosérum et diverses possibilités d'utilisation [121,122]. Il est inadmissible que l'on continue à rejeter dans les eaux usées des quantités considérables de protéines et de glucides qui pourraient aider à pallier dans une certaine mesure la malnutrition dans certaines régions du monde [123].

La séparation et la recombinaison des composants du lactosérum permettent d'obtenir des produits « naturels » remplaçant bien souvent le lait entier et permettant ainsi des économies de matières premières [124,125]. L'ancienne méthode de séparation industrielle des protéines sériques du lactosérum, basée sur la précipitation des protéines du lactosérum sous l'effet d'une combinaison de traitement thermique et acidification, est aujourd'hui le plus souvent remplacée par les procédés à membranes [126].

Dans ce travail, nous avons testé cette dernière technique en examinant les performances des membranes Attapulгите/ZrO<sub>2</sub> et Attapulгите/TiO<sub>2</sub> que nous avons synthétisées. L'objectif à atteindre est de récupérer les protéines et le lactose du lactosérum doux issu des rejets de l'unité fromagère de Bououaou. Ceci induit la réduction du caractère polluant du rejet ainsi que sa valorisation

L'unité fromagère de Boudouaou (localité située à 39 km à l'Est d'Alger) rejette d'importantes quantités de lactosérum dans un oued de la localité après les avoir prétraités dans une station d'épuration.

L'usine traite 8000 litres de lait à raison de deux fois par semaine pour lesquels il faut savoir que 10 litres de lait donnent naissance à environ 12 litres de lactosérum.

Il a été observé que le déversement de ce dernier dans l'oued (même s'il est épuré) peut être à l'origine d'une importante pollution due à la formation de ses matières organiques (lactose et matières azotées) et à la diminution de la teneur en oxygène dissous dans l'eau au-dessous d'un seuil acceptable. La DBO (demande biologique en oxygène) du sérum est de 40000, c'est à dire qu'un litre de sérum nécessite 40 g d'oxygène pour que ses matières organiques soient détruites par oxydation microbienne. De plus, malgré le fait que l'unité produit du lactosérum doux, ce dernier peut devenir acide s'il est stocké à une température de l'ordre de 30°C (ce qui est souvent le cas). Dans ces conditions, il est devenu indispensable de le traiter de sorte qu'il ne constitue plus une matière gravement polluante, la dégradation pouvant augmenter en fonction du temps. En outre, le lactosérum s'avère être une source importante de sous produits valorisables dont l'intérêt est apparu avec le développement des techniques de fractionnement.

L'objectif de ce travail est double :

- Tenter de résoudre un problème environnement par la prise en charge des rejets en fin de chaîne où le lactosérum est concentré.
- Valoriser ces rejets en récupérant les matières nobles qu'ils contiennent à l'aide de techniques membranaires qui utiliseraient des matériaux locaux.

## **I-2 Définition**

On appelle lactosérum, la phase aqueuse qui est séparée du caillé lors de la fabrication du fromage ou de la caséine. Le lactosérum comprend la plus grande partie de l'eau du lait ainsi que toutes les substances solubles telles que :

- Le lactose

- Les protéines solubles ou sériques
- Les sels minéraux
- Les composés azotés non protéiniques (NPN)
- Des traces de matières grasses

### I-3 Composition du lactosérum

Le tableau 17 [127] illustre la composition d'un lactosérum doux issu des pâtes molles et de l'Emmental (fromages).

**Tableau 17 [127]: Composition de 1 litre de lactosérum doux (pâtes molles et Emmental)**

Composition du lactosérum	Pâtes molles		Emmental	
Extrait sec (g/kg)	60	- 65	62	- 65
PH	5,80	- 6,00	6,4	- 6,6
Acidité(exprimée en acide lactique) pour 100 g	1,80	- 2,5	0,5	- 1
Lactose d'extrait	70	- 75	75	- 78
Protéines sec	12	- 14	12	- 14
Sels minéraux	8	- 9,5	8	- 9

Le procédé d'obtention des sérums est représenté sur la figure 48 [128].

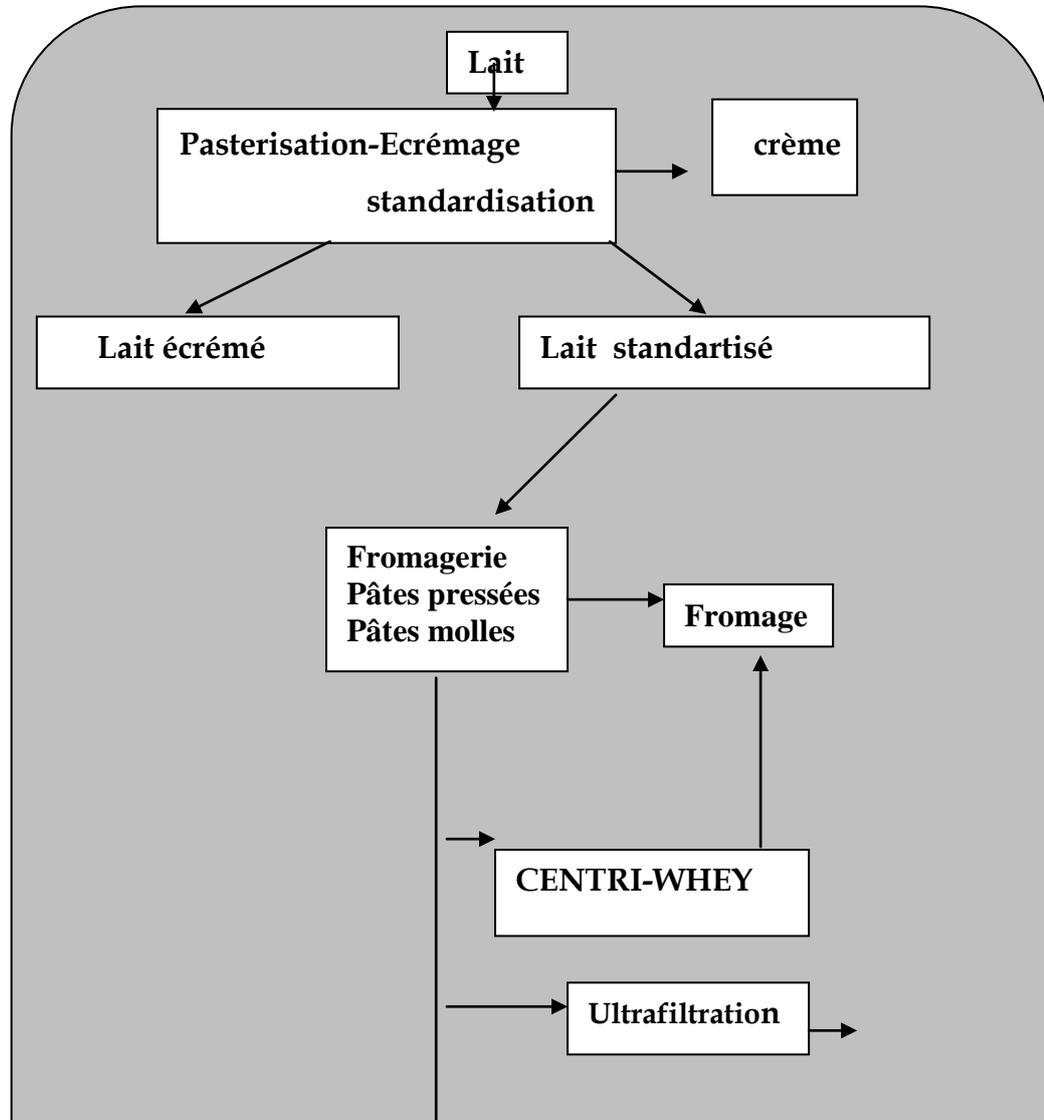
Selon le type de fromage ou de caséine produit et donc de la coagulation employée, acide ou présure, on distingue deux classes de lactosérum.

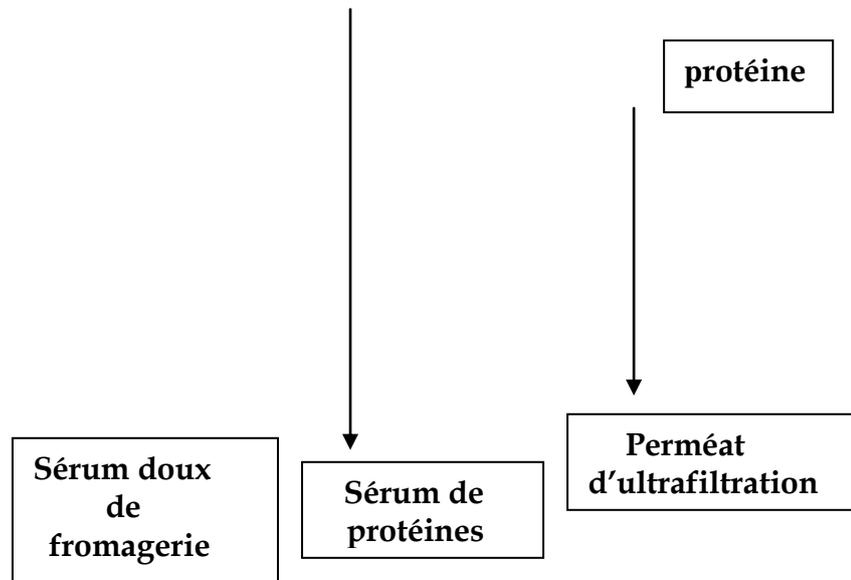
**- Les lactosérums doux :**

Ce sont les sérums obtenus au cours des fabrications des pâtes pressées et des pâtes molles. Ces sérums, de faible acidité et relativement peu minéralisés, peuvent être orientés pratiquement vers toutes les utilisations réalisées actuellement (poudre de lactosérum doux, déprotéination, déminéralisation, extraction de lactose ).

**- Les lactosérums acides :**

Ce sont les sérums issus de la fabrication des pâtes fraîches et de caséines.





**Figure 48:** Technologie d'obtention des sérums issus du fromage

En raison de ses propriétés le lactose a de nombreuses utilisations [129]; en diététique; en industrie pharmaceutique comme diluant; excipient ou milieu de fermentation; en industrie alimentaire; en confiserie et biscuiterie. L'hydrolyse du lactose (dédoublé en glucose et galactose) ouvre de nouveaux et intéressants débouchés. Comme tous les sucres, le lactose apporte 4 kcal/g. Parallèlement, les protéines du lactosérum présentent un intérêt nutritionnel important. Leur composition en acides aminés essentiels est très riche (notamment en lysine et en tryptophane) [130]. Le problème va être de les isoler, étant donné qu'elles sont en très faibles quantités dans le lactosérum. Les caractéristiques des protéines du sérum sont représentées sur le tableau 18 [131]. Certaines protéines ont des propriétés spécifiques par exemple : lactotransferrine, transporteuse de fer, immunoglobuline vectrice d'anticorps de nature diverses. Les calories fournies par les protéines représentent de 13 à 15% des calories totales contenues dans le lactosérum.

La mise en valeur du lactosérum passe par la séparation de ses différents constituants. L'ultrafiltration permet de retenir les molécules d'un poids moléculaire de l'ordre de 5000, sous une pression relativement faible (1 à 7 bars).

Dans le cas du lactosérum, en plus de la phase aqueuse, le rétentat va contenir :

- la totalité de la matière grasse
- les protéines à haut poids moléculaire
- une partie des sels minéraux

et le perméat va contenir :

- le lactose
- de l'eau
- des sels minéraux
- les matières azotées non protéiques

Ce qui va caractériser le rétentat, sera sa teneur en protéines dans la matière sèche.

$$X = \frac{\text{Volume du sérum}}{\text{Volume du rétentat}} \text{ soit } x = \frac{\text{volume du perméat}}{\text{volume du rétentat}} \quad (10)$$

**Tableau 18 [131]: Composition des protéines du sérum et des protéines mineures en acides aminés indispensables (calculée sur la base de 16g d'azote)**

Protéines	pourcentage d'acides aminés dans la protéine						
	Sérum Entier	lacto-globulines	lactal-bumines	sérum albumines	immuno-globulines	lactolline	lactotransferrine
Arginine	3,70	2,75	1,65	5,90	6,80	7,40	7,40
Histidine	2,60	2,60	1,70	4,00	2,10	5,15	2,50
Isoleucine	6,55	7,80	5,90	2,60	3,00	6,65	1,80
Leucine	14,00	15,60	11,10	12,30	9,60	9,00	7,75

Lysine	10,90	11,60	9,75	12,80	6,80	11,20	9,80
Méthionine	2,35	3,15	1,40	0,80	0,90	traces	0,52
Cystine	3,15	2,30	3,90	6,50	3,20	2,25	4,30
Phénylalanine	4,05	3,55	3,80	6,60	3,90	5,65	4,00
Tyrosine	4,80	3,80	4,40	5,10	6,70	9,05	4,40
Thoréonine	6,70	5,60	4,40	5,80	10,50	2,00	4,00
Tryptophane	3,30	1,95	7,00	0,60	2,70	3,75	3,25
Valine	6,85	5,90	5,20	5,90	9,60	4,95	4,80

Nous nous sommes intéressés à la récupération du lactose et des protéines totales. La demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) ont également été examinées afin de voir l'impact du traitement sur l'environnement.

Des essais d'ultrafiltration ont été effectués à différentes pressions, pour les deux membranes étudiées. Le tableau 19 donne les principales caractéristiques des membranes utilisées pour l'ultrafiltration du lactosérum doux.

**Tableau 19: Caractéristiques des membranes utilisées dans l'ultrafiltration**

Nature de la membrane	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	Attapulgate/ $\text{TiO}_2$
Diamètre médian (nm)	5	4,4

#### **I-4 Ultrafiltration du lactosérum doux**

L'analyse d'un certain nombre d'échantillons de lactosérum doux rejeté par l'unité fromagère de Boudouaou (GIPLAIT) donne les principales caractéristiques du produit sur le tableau 20.

**Tableau 20: Caractéristiques du lactosérum doux de l'unité GIPLAIT de Boudouaou**

Paramètre	Valeur
Acidité	0,5 - 2 %
Lactose	75 - 78 %
Protéines	12 - 14 %
pH	6,4 - 6,6 %
Sels minéraux	7,5 - 8,5 %
Matière grasse	3,5 g/l
Extrait sec	81 - 83 g/l

Le lactosérum doux issu de l'unité fromagère de Boudouaou a subi une microfiltration. Cette étape a permis d'éliminer la matière grasse et éviter qu'un colmatage rapide se fasse au sein de la membrane. La solution récupérée est ultrafiltrée à l'aide d'une cellule de laboratoire utilisant un système de filtration tangentiel à travers une membrane tubulaire comme le montre la figure 33.

Des essais d'ultrafiltration ont été effectués à différentes pressions, sur les deux membranes citées (sur le tableau 21). Le volume utilisé est de 500 ml.

### **I-5 Caractérisation des solutions: rétentat (protéines) et perméat (lactose)**

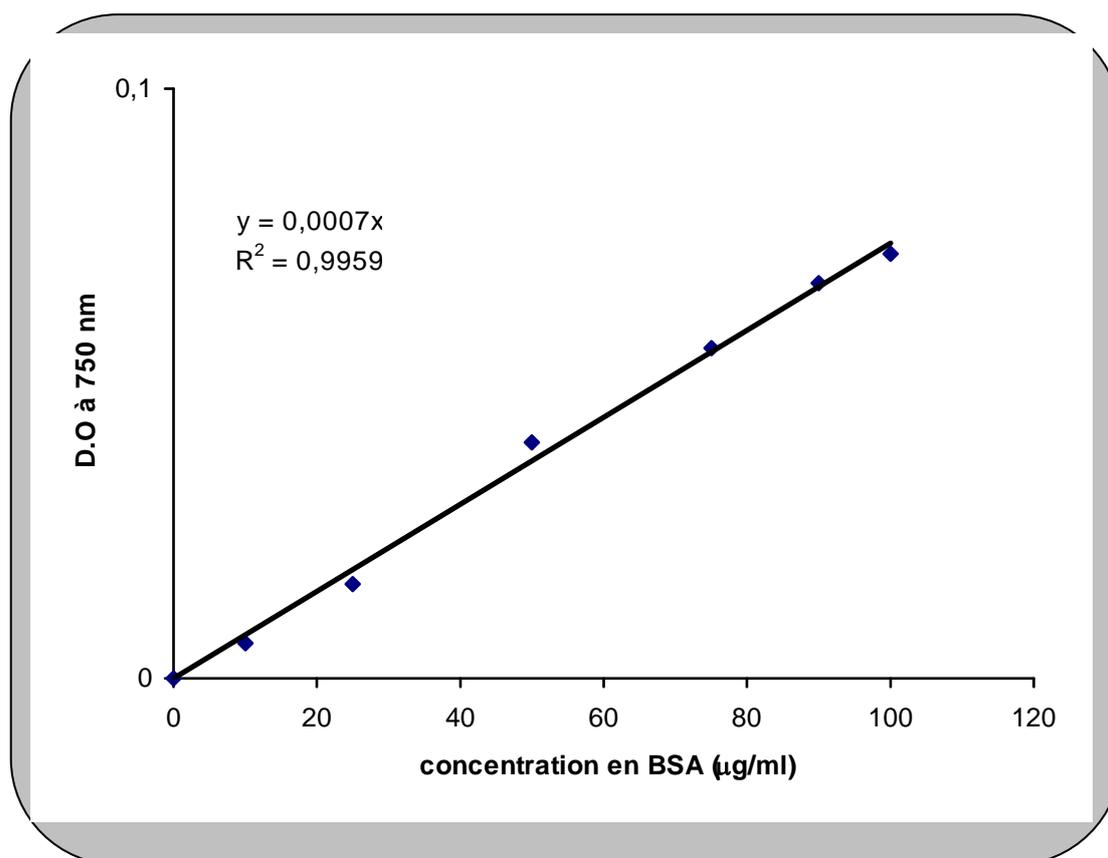
La détermination de la teneur en protéines des échantillons de lactosérum après ultrafiltration dans les rétentats et perméats est réalisée selon la méthode de LOWRY et al, (1951) [ 132]. Les protéines totales ont été aussi dosées par HPLC Waters en utilisant une colonne en silice C<sub>4</sub> . Le lactose a été dosé par spectrophotomètre UV-Visible à l'aide d'un appareil JASCO V530. Pour les deux solutions (rétentat et perméat), afin d'identifier les corps élués, nous avons utilisé la technique d'enrichissement sur une fibre adsorbante (SPME : Solid phase Microextraction) ( le principe est donné en annexe I). L'identification de ces corps a été réalisée moyennant la comparaison de spectres des masses de la cible (Target) avec ceux existants dans deux bibliothèques de spectres de masses, à savoir NiST 12 et NiST 62.

#### **I-5-1 Détermination de la teneur en protéines**

Cette méthode spectrophotométrie repose sur le principe suivant :

- L'addition successive à une solution protéique diluée d'un sel de cuivre en milieu alcalin puis du réactif de Folin-Ciocalteu donne une coloration bleue foncée. Cette coloration résulte de la réaction du cuivre sur les liaisons peptidiques et la réduction de l'acide phospho-tungsto-molybdique par la tyrosine, le tryptophane et la cystéine (DELOBETTE et al, 1991).

- Les espèces réduites absorbent à 750 nm. A cette longueur d'onde, le spectrophotomètre donne une valeur de densité optique (DO) qui permet de déterminer la concentration en protéines de l'échantillon analysé en se référant par projection à une courbe d'étalonnage  $DO = f(C)$  où l'albumine sérique bovine (BSA) commerciale est utilisée comme protéine étalon (le mode opératoire est donné en annexe I), la courbe étalon est représentée sur la figure 49 .



**Figure 49:** Courbe étalon pour le dosage des protéines

### **I-5-1-a Identification par électrophorèse des protéines contenues dans le sérum**

#### **I-5-1-a-1 Définition et principe général**

L'électrophorèse est une méthode d'analyse qui est basée sur la migration différentielle de particules chargées sous l'effet d'un champ électrique.

Certaines substances notamment les protéines, du fait de leur caractère amphotère, peuvent se comporter comme des anions ou des cations, selon les conditions du milieu qui déterminent leurs charges et leurs signes et de ce fait, se déplacer à la cathode ou à l'anode. Selon des différences dans la charge globale nette et le poids moléculaire, les différentes entités protéiques analysées se matérialiseront sur l'électrophorégramme par des bandes de migration plus ou moins distinctes.

#### **I-5-1-a-2 Electrophorèse sur gel de polyacrylamide**

Le gel de polyacrylamide est le produit de polymérisation du monomère d'acrylamide ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH}_2$ ) et d'un agent de pontage, habituellement le comonomère N,N'-méthylène-bis-acrylamide ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) et ce en présence de réactifs initiateurs de la réaction (fournisseurs des radicaux libres) dont les plus utilisés sont : le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$  et le N,N,N',N'-tétraméthyl-éthylène-diamine (TEMED).

Le réseau tridimensionnel du gel est formé par un mécanisme de polymérisation de type vinylique qui conduit à la formation de nombreuses chaînes enroulées au hasard. Cette structure détermine un ensemble de micro-canaux dans lesquels les molécules protéiques vont pouvoir se déplacer sous l'effet plus ou moins marqué d'un tamisage moléculaire. C'est le support le plus utilisé actuellement dans le monde en raison des avantages qu'il permet : transparence (d'où analyse quantitative par densimétrie), possibilité d'utiliser un gradient de porosité, sert lui-même de tamis moléculaire. La variabilité de la porosité et de la structure du gel sont définies par les indices T et C :

$$T = (a+b/v).100 (\%) \quad \text{et} \quad C = [(b/(a+b)].100 (\%)$$

où a: acrylamide (g); b: méthylène-bis-acrylamide (g); v: volume de la solution (ml)

### **I-5-1-b Conditions générales et conduite de l'électrophorèse**

#### **I-5-1-b-1 Préparation du gel**

Dans une fiole à vide, les solutions d'acrylamide et de bis-acrylamide sont mélangées avec une solution tampon. L'ensemble est dégazé puis additionné de persulfate d'ammonium et de TEMED. Le mélange résultant est immédiatement coulé entre deux plaques (en verre et en alumine) qui, séparées par des espaceurs, forment un moule. Un peigne y est tout de suite glissé pour permettre la formation de puits après la polymérisation qui a lieu dans les quelques minutes qui suivent.

#### **I-5-1-b-2 Dépôt de l'échantillon et mise sous tension**

L'échantillon est déposé à raison de 10 à 20 µl dans chaque puits, à l'aide d'une micro seringue, après avoir monté sur l'unité d'électrophorèse les deux plaques renfermant le gel et rempli les cuves inférieures et supérieures de tampon d'électrode. L'unité est alors mise sous tension appropriée (courant et voltage constants : 20 mA, 250 V).

#### **I-5-1-b-3 Révélation des bandes de migration électrophorétique**

A la fin de l'électrophorèse, les gels sont démoulés pour subir les étapes successives de fixation, coloration et décoloration.

Les protéines sont fixées au gel après immersion dans une solution de TCA (acide tétra-acétique) 12% (p/v), pendant 45 minutes, puis colorées pendant 2 heures par le bleu de coomassie R250 dissout à raison de 0,2% (p/v) dans une solution constituée d'eau distillée (1 volume), de méthanol (1 volume) et de TCA 2% (p/v). La décoloration est réalisée ensuite dans le mélange (eau/méthanol/acide acétique) dans les proportions : 3,12 / 1,50 / 0,37 (v/v/v).

### **I-5-1-c Electrophorèse en conditions dissociantes et dénaturantes en présence de SDS et de 2-ME (PAGE-SDS)**

Nous avons utilisé un gel de concentration (T=4,8% et C=2,8%) en tampon (TRIS, 0,49M ; pH 6,8) et un gel de séparation (T= 17% et C= 2,7%) en tampon (TRIS, 1,5M ; pH 8,8). Le tampon d'électrode est composé de (TRIS, 49 Mm ; glycine, 384 mM ; SDS 1%,p/v ; pH 8,3).

Les échantillons protéiques sont préparés et mis en solution en présence de gel de concentration (4/10 v/v), de SDS (1,6%,p/v), de 2-mercaptoéthanol (%v/v) et d'eau distillée (2/10,v/v). Ils sont chauffés à 100°C pendant 4 à 5 minutes puis additionnés de glycérol 10% v/v. Dans ces conditions, le dodécyl sulfate de sodium (SDS) qui est un détergent anionique et un agent dénaturant, va solubiliser d'avantage les protéines et se fixer à ces dernières en leur conférant une charge négative.

Lorsqu'il est en excès, il confère la même densité de charge et de ce fait, la séparation des différents composés de l'échantillon n'a lieu que selon leurs différences de poids moléculaires.

La PAGE-SDS utilise un système discontinu comprenant deux gels dont un gel de concentration qui est faiblement réticulé, n'exerçant aucun effet de tamisage sur les protéines mais permet plutôt leur concentration en les mettant sous forme de fines bandes qui arrivent au gel de séparation en même temps. Ce dernier sépare les composés grâce à sa réticulation qui détermine la mobilité de chaque protéine. Pour la détermination des poids moléculaires (PM), nous avons fait migrer (en même temps que l'échantillon à analyser) des protéines de PM connus, à savoir : la sérum albumine (67000 Da), l'ovalbumine (45000 Da), la  $\beta$ -lactoglobuline (18000Da) et l' $\alpha$ -lactalbumine (14000Da). Le poids moléculaire des protéines est déterminé graphiquement par la courbe :  $\text{Log (PM)} = f(\text{distance})$ .

#### **I-5-1-d Interprétation des résultats**

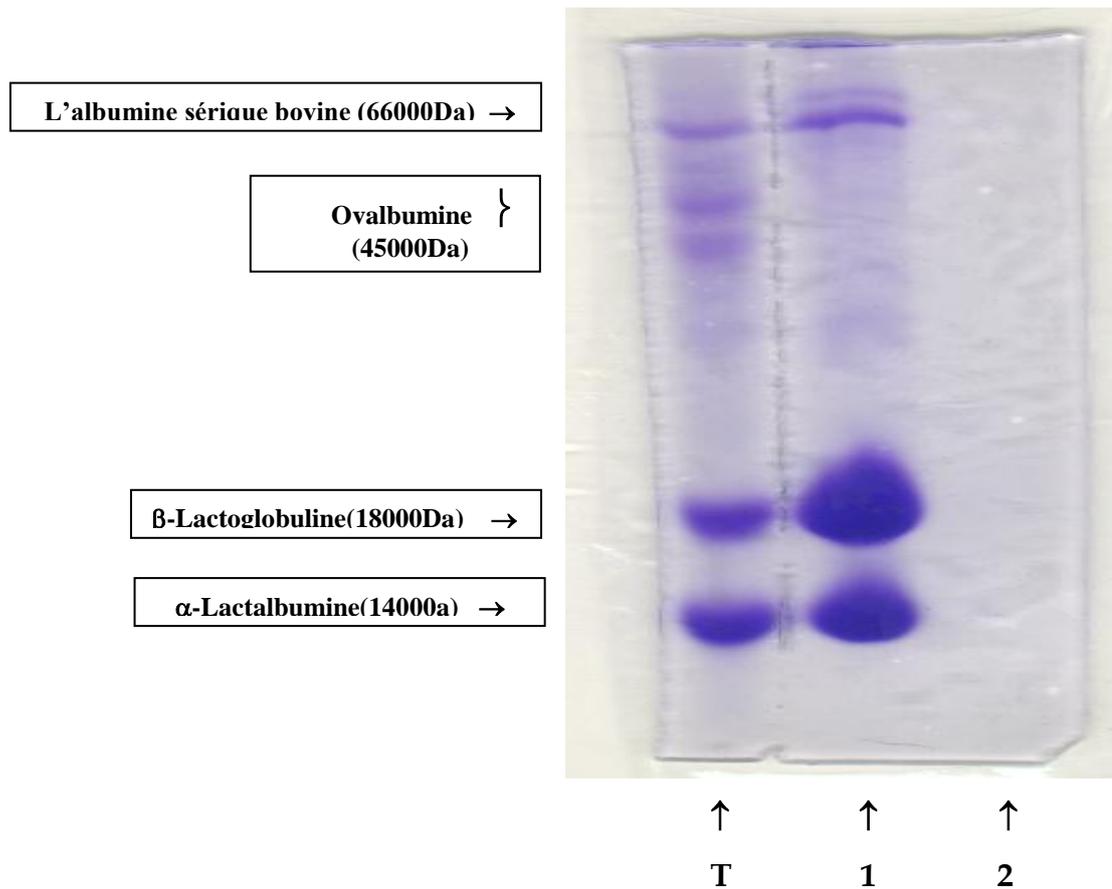
La détermination du taux de protéines contenu dans les échantillons de lactosérum après ultrafiltration :rétentat et perméat sur les deux types de membranes attapulгите/TiO<sub>2</sub> (A) et  $\gamma$ - alumina/ZrO<sub>2</sub> (B) a donné les résultats suivants ( moyenne de 3 essais), représentés sur le tableau 21.

**Tableau 21 : Concentration des protéines dans le perméat et le rétentat, après ultrafiltration sur les deux membranes A et B**

Echantillons	Rétentat	Perméat
Concentration (mg/l)- A -	6,60	0,02
Concentration (mg/l)- B -	6,50	0,03

Nous constatons que la teneur est très faible dans le perméat, obtenu sur les deux types de membranes. La densité optique (DO) enregistrée dans ce dernier cas peut être due aux acides aminés libres et aux peptides issus de l'hydrolyse partielle des caséines au cours de la coagulation. Autrement dit, l'ensemble des protéines du lactosérum ont été retenues et n'ont pu passer à travers les pores des deux types de membranes d'ultrafiltration utilisées.

Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'évaluation qualitative réalisée en suivant le comportement électrophorétique des protéines contenues dans les deux types d'échantillons (perméat et rétentat). Le comportement électrophorétique des rétentat et perméat est représenté sur la figure 50.



**Figure 50 :** Comportement électrophorétique des protéines issues des échantillons du lactosérum dans le rétentat (1) et perméat (2) . Electrophorèse en PAGE-SDS(sel à 17%) ( T :protéines étalons, 1 : rétentat, 2 : perméat )

L'électrophorèse PAGE-SDS réalisée montre clairement que la piste 1 contient les protéines sériques majoritaires :l'albumine sérique bovine (BSA) ayant un poids moléculaire de 66000 Daltons ; la β- Lactoglobuline, poids moléculaire de 18000Da et l'α-lactalbumine de 14000Da. Alors que sur la piste 2, aucune

protéine n'apparaît, ce qui confirme bien qu'elles ont été retenues par les membranes d'ultrafiltration utilisées. On n'a représenté qu'une seule figure vu que les résultats obtenus sur la membrane A sont identiques à ceux obtenus sur la membrane B. La membrane que nous avons élaborée a fonctionné de la même manière que la membrane commerciale avec même un taux de rejet légèrement supérieur.

### **I-5-2 Taux de rejet en fonction de la pression**

L'ultrafiltration du lactosérum doux est réalisée sous une pression allant jusqu'à 3 bars. Le taux de rejet du lactose et des protéines ainsi que celui des sels minéraux a été suivi en fonction de la pression sur les deux membranes :  $\gamma$ -Alumina commerciale et Attapulgate/TiO<sub>2</sub> synthétisée au laboratoire [133]. Les valeurs sont représentées sur les figures 51 et 52.

Le lactose a été dosé par spectrophotométrie UV-Visible à l'aide d'un appareil ASCO V530 alors que les protéines totales contenues dans le rétentat ont été dosées par HPLC Waters en utilisant une colonne en Silice C4 d'une part et par électrophorèse d'autre part. Le dosage des métaux a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique à l'aide d'un appareil Perkin Elmer 2380 et par spectrophotométrie de flamme (Jenway).

Sur la figure 51 [133], nous observons que le maximum de rendement obtenu est de 80% et que les protéines nécessitent une pression supérieure à celle qui permet d'obtenir le rendement optimal de récupération du lactose.

L'analyse des éléments minéraux a montré, par contre, que dès que l'on utilise une pression supérieure à 0,5 bars, tous les sels minéraux sont récupérés dans le perméat. Les résultats obtenus peuvent être considérés comme satisfaisants que ce soit du point de vue de la valorisation du lactosérum ou celui de la potabilisation des effluents liquides qui seraient rejetés dans le cours d'eau voisin.

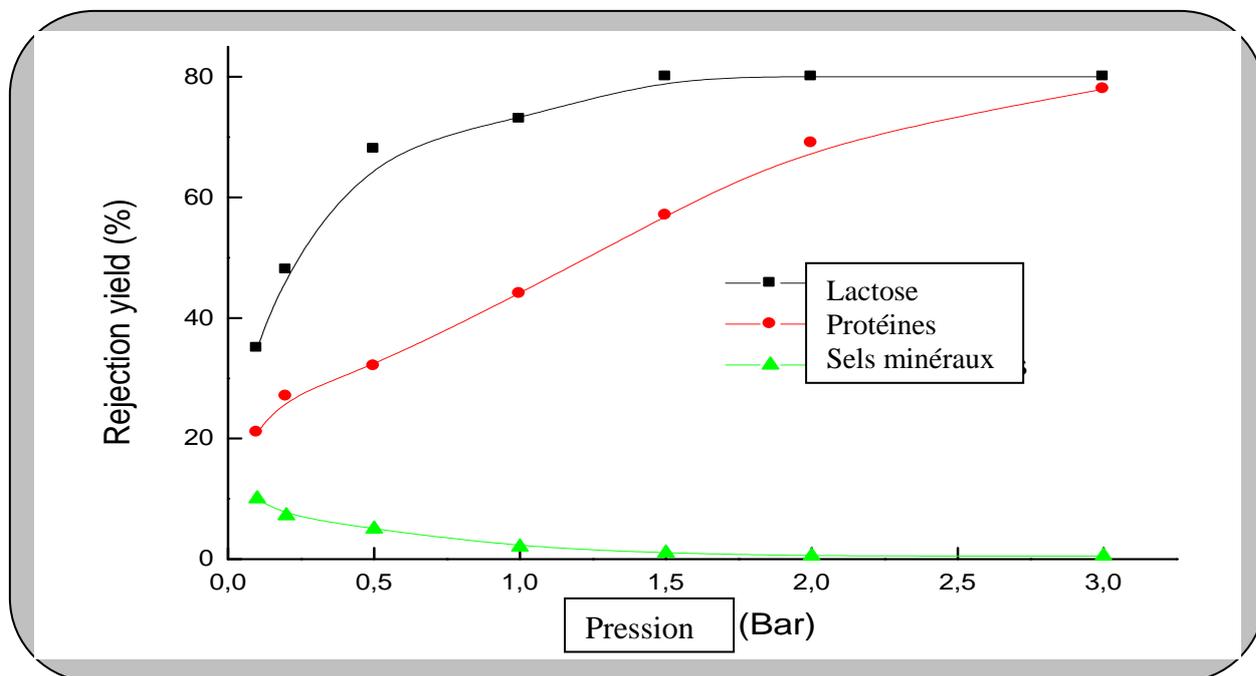


Figure 51: Influence de la pression sur la rétention du lactose et des protéines par ultrafiltration. Membrane  $\gamma$ -alumina/ $ZrO_2$

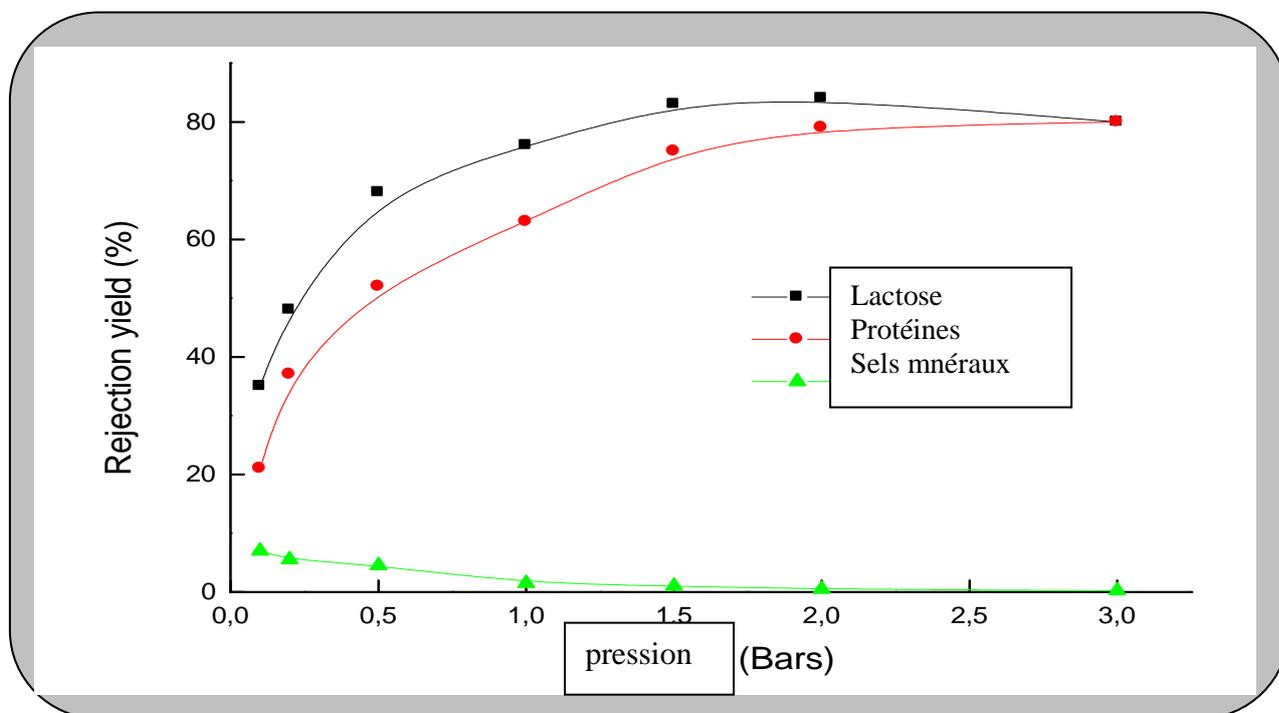
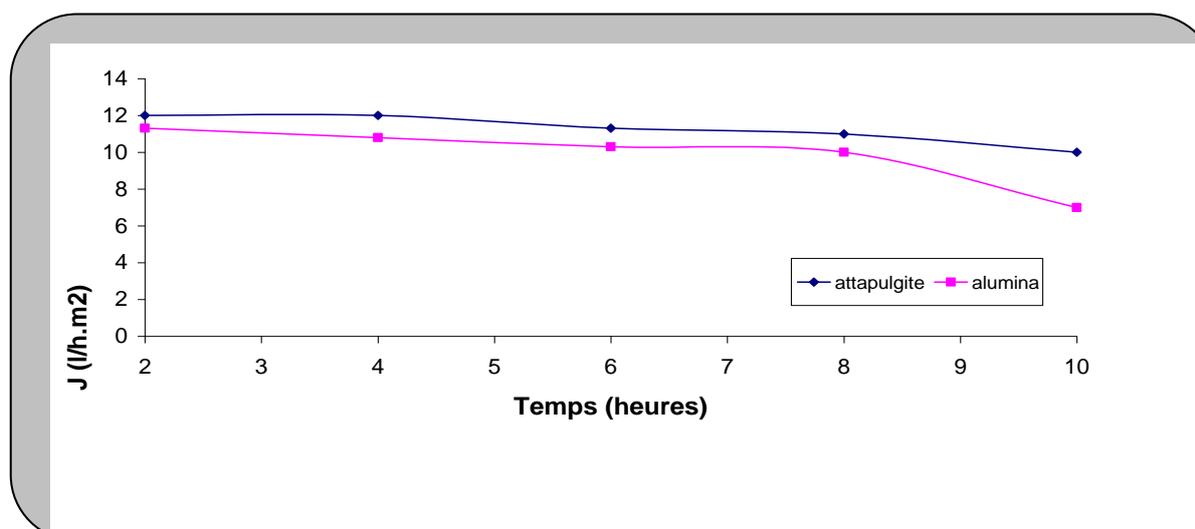


Figure 52: Influence de la pression sur la rétention du lactose et les protéines

### **par ultrafiltration. Membrane attapulgite/TiO<sub>2</sub>**

Comparativement à la figure 51, sur la figure 52 on note une légère augmentation du taux de rejet du lactose. Ceci est probablement dû à la taille plus faible des pores de la membrane et à la probable interaction du support argileux par l'intermédiaire des charges négatives. En effet, toutes les bases conjuguées des acides organiques présents dans les rejets de lactosérum seront repoussées par les sites fixes de l'attapulgite qui sont négatifs à pH d'environ 6.

Par ailleurs, des tests de plus longue durée ont permis aussi de montrer que la membrane TiO<sub>2</sub> sur un support en attapulgite est plus résistante au colmatage que la membrane en alumine comme le montre la figure 53. Cependant ceci est plus lié à la nature de la membrane qu'au support.



**Figure 53:** Variation du flux du lactosérum en fonction du temps et de la nature de la membrane à une pression de 3 bars

### **I-5-3 Etude par spectrométrie de masse des rétentat et perméat**

#### **I-5-3-1 Principe**

Le peptide modifié est introduit dans l'appareil à l'aide d'une sonde mobile. Le produit est volatilisé grâce au vide poussé d'une part et d'autre part à l'aide d'un gradient de chauffage (160°--300°C). Il est soumis au bombardement d'un jet d'électrons à haute énergie. La rupture des liaisons peptides donne des ions

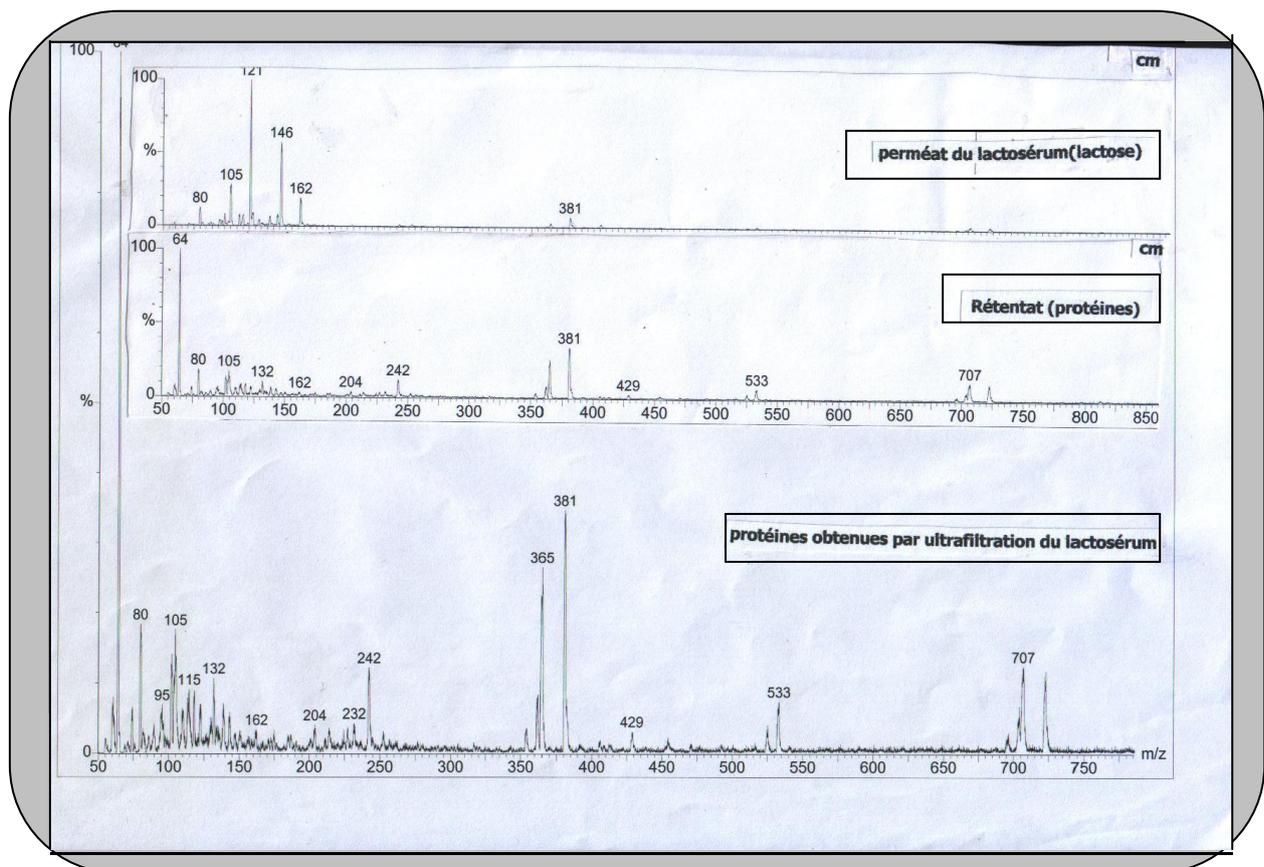
positifs et des molécules non chargées qui sont éliminées par le circuit de vide. Les ions positifs sont accélérés et focalisés par un champ électrique E et déviés sélectivement par un champ magnétique H. Un oscilloscope cathodique permet de visualiser en permanence le spectre de masse, qui est finalement enregistré sur papier photo.

Les conditions opératoires sont données en annexe II. La grandeur m/e en u.m caractérise les pics de masse. Elle est exprimée par la formule :

$$m/e = (R^2 H^2) / 2E \quad (11)$$

où R est le rayon de courbure de la trajectoire

Les spectrogrammes du perméat et du rétentat sont représentés sur la figure 54.



**Figure 54:** Spectrogrammes de masse des rétentats et perméats du lactosérum

Nous constatons que sur les spectrogrammes des perméats , aucun pic caractéristique aux protéines n'a été décelé, ce qui signifie que la totalité des protéines se retrouvent dans le rétentat, c'est à dire retenues par la membrane .

Ces résultats sont très satisfaisants; ils viennent conforter ceux trouvés au cours de l'étude électrophorétique des perméats et rétentats .

La méthode de quantification de la pollution d'un effluent est déterminée par les mesures de la demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO)( la méthode est donnée en annexe III).

Concernant la demande chimique en oxygène, c'est au-delà d'une pression de 1 bar qu'elle atteint son minimum en passant de 1800mg.l<sup>-1</sup> à 62 mg.l<sup>-1</sup>. La même conclusion est à faire pour la demande biologique en oxygène où, à partir d'une pression de 1 bar, elle passe de 4000 mg.l<sup>-1</sup> à 40 mg.l<sup>-1</sup>.

### **Conclusion**

Dans cette partie du travail, nous avons montré tout d'abord que l'ultrafiltration demeure un procédé efficace dans la revalorisation du lactosérum issu de l'industrie laitière. Cette intégration des membranes dans un procédé agroalimentaire permet aussi de remédier à un problème environnemental crée par certains effluents rejetés dans des cours d'eau comme c'est le cas pour l'unité de Boudouaou située à l'Est d'Alger. Cependant, sachant que l'inconvénient majeur de ce procédé est le coût de la membrane, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau support membranaire à base d'argile locale naturelle dont le prix de revient est beaucoup plus bas. Les tests d'ultrafiltration effectués à l'aide de ce nouveau matériau ont donné des résultats encourageants et ont permis même d'améliorer les performances de l'ultrafiltration du lactosérum étudié.

En effet, cette substitution a permis d'obtenir un procédé où sont intégrées des matières premières locales peu onéreuses pouvant favoriser l'implantation d'une unité d'ultrafiltration en aval de la chaîne de production de l'Unité de Boudouaou.

## II-1 Introduction

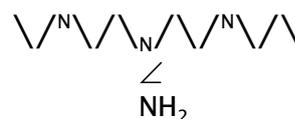
L'ultrafiltration-complexation est un procédé hybride de séparation-concentration d'ions métalliques à l'aide de macroligands. Ces derniers peuvent former des macrocomplexes stables avec certains ions qui sont retenus par des membranes microporeuses de manière sélective. Cette propriété des membranes d'ultrafiltration permet de les utiliser aussi pour la détermination des constantes de stabilité des complexes formés. Dans cette partie du travail, nous avons testé les capacités des membranes synthétisées pour l'estimation des constantes du cuivre et du zinc en présence du polyéthylèneimine (noté PEI). Les constantes de stabilités conditionnelles en fonction du pH ont été déterminées et les valeurs obtenues ont été comparées à celles où des membranes commerciales ont été utilisées.

## II-2 Définition

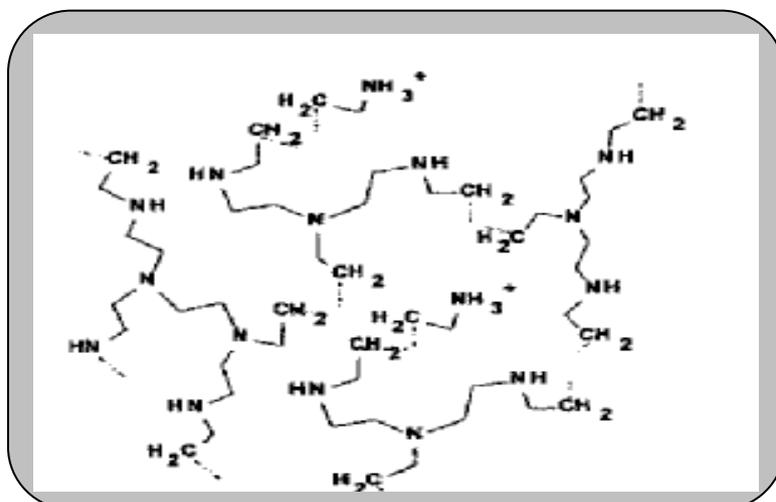
Le polyéthylèneimine (PEI) est un polymère constitué d'une chaîne de motifs azidines -  $(C_2H_5N)_x$  -. On l'obtient par polymérisation cationique [ 134 ] et conduit à deux formes : un polymère linéaire (LPEI) formé d'amines secondaires et un polymère ramifié (BPEI) contenant des amines primaires, secondaires et tertiaires dans les proportions 25%, 50%, 25% respectivement.



LPEI (polyéthylèneimine linéaire)



BPEI (polyéthylèneimine ramifié)



## Structure du PEI

Cependant, la polymérisation privilégie essentiellement la formation du LPEI dans 70% des cas [135]. Le PEI est un agent de complexation de métaux de transition. Il se protone à un pH inférieur à 10.

### II-3 Caractérisation du polyéthylèneimine (PEI)

En solution, le comportement ainsi que la structure du PEI sont très complexes du fait qu'elles dépendent des facteurs tels que : la nature du contre-ion, de la viscosité, de la température...[136 -137].

#### II-3-1 Etude des propriétés acido-basiques du PEI

Lewis et Coll [138] ont déterminé les paramètres thermodynamiques de l'équilibre de protonation du PEI à 25°C par titrage calorimétrique, par de l'acide chlorhydrique.



A différents degrés de neutralisation  $\alpha$  par l'utilisation de la relation suivante

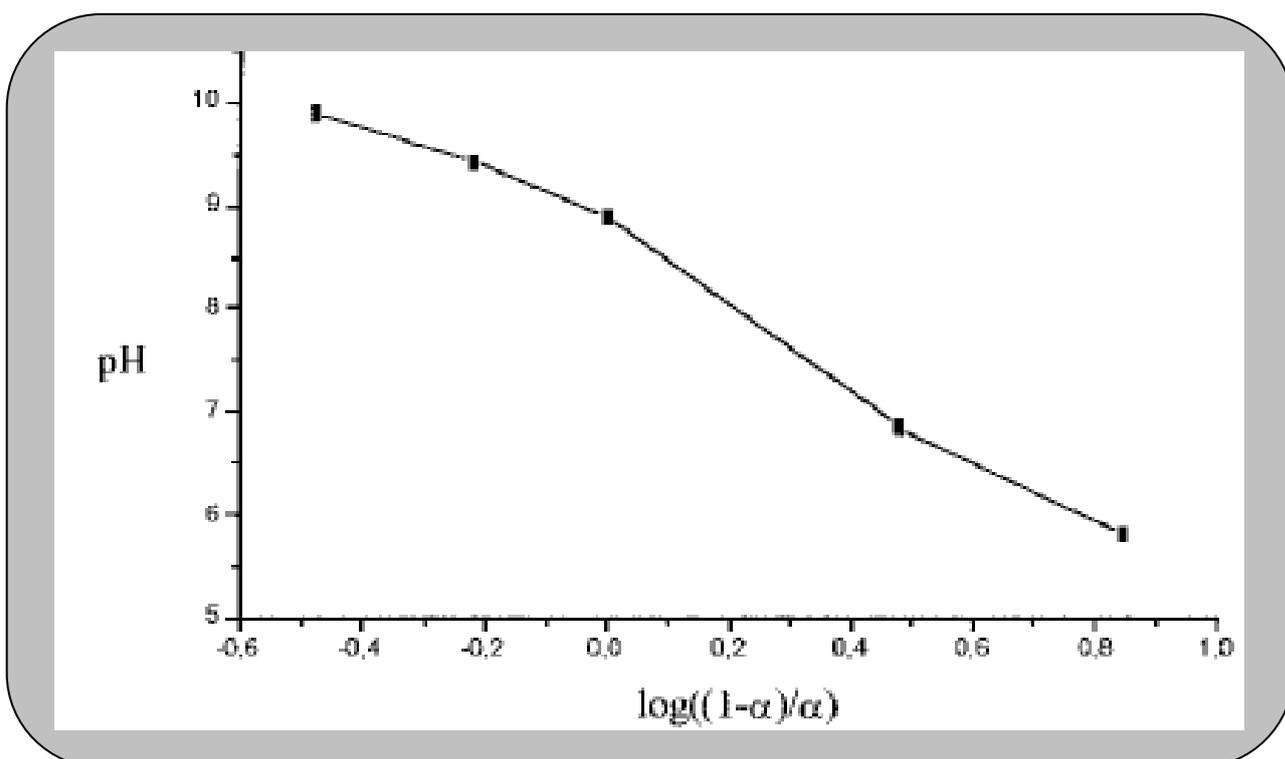
$$\Delta G = 2,3 RT [ \text{pH} + \text{Log} ( \alpha / 1-\alpha ) ] \quad (13)$$

Chang et Coll [139] ont montré que le taux de protonation diffère selon la structure du PEI. Le taux pour le LPEI est supérieur à celui du BPEI. Les propriétés acido-basiques des polyélectrolytes ne peuvent pas être caractérisées par une constante d'acidité aussi simplement que celles des complexes acide-base de faible poids moléculaire. En effet, la charge portée par la macromolécule et la conformation de cette dernière varient en fonction de l'avancement du titrage [140]. On détermine alors un pKa apparent qui varie en fonction du degré de neutralisation  $\alpha$ . Karchalsky et Spitnik [141] ont proposé une équation de titrage de polyélectrolyte appelée équation de Hendersson-Hasselbach modifiée :

$$\text{pH} = \text{pKa} + m \log [ (\alpha / (1-\alpha)) ] \quad (14)$$

où pKa représente une constante d'acidité moyenne, m constante caractéristique du polyélectrolyte qui est fonction de l'expression de la chaîne, et  $\alpha$  est le degré de neutralisation. La variation de la constante d'acidité Ka avec  $\alpha$  peut être suivie à

l'aide d'une courbe (figure 55) représentant le pH en fonction de  $-\log [(\alpha / 1-\alpha)]$  [142].



**Figure 55 [142]:** Tracé de l'équation d'HENDERSSON- HASSELBACH modifiée.

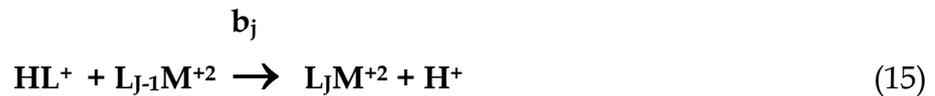
L'allure de la courbe est caractéristique du PEI linéaire [143], et la validité de l'équation d'Hendersson-Hasselbach est respectée dans le domaine de  $\alpha$  compris entre 0,2 et 0,5. On obtient alors les deux valeurs,  $m$  et  $pK_a$ , pour respectivement  $\alpha = 0,25$  et  $\alpha = 0,5$  :

**$m = 4,3$  et  $pK_a = 8,8$**

Ces valeurs sont en accord avec celles déterminées par Kabayaski [144] et Fagimori [145] pour le LPEI.

### II-3-2 Propriétés complexantes du PEI

Le polyéthylèneimine en solution aqueuse et en présence d'éléments de transition se comporte comme un ligand fort donnant des complexes dont la stabilité et la structure dépendent du métal et de la forme du PEI utilisé [146]. Plusieurs études ont été effectuées sur la stabilité relative et le mécanisme de formation des complexes entre les ions métalliques et des ligands macromoléculaires [147-152]. L'équation d'Henderson-Hasselbach modifiée appliquée au titrage du PEI pour un domaine déterminé du coefficient de neutralisation  $\alpha$  a permis de constater qu'en présence d'ions métalliques, le pH chute brusquement. Ce phénomène a été attribué au déplacement des protons lors de la complexation selon la relation :



où L représente l'unité éthylèneimine ;  $\text{HL}^+$  son acide conjugué, et  $b_j$  la constante de formation du complexe  $\text{L}_j \text{M}^{+2}$ , la constante globale s'écrit :

$$\beta_i = \prod_{j=1}^i b_j \quad (16)$$

Gregor et Coll [153] proposent une équation donnant le nombre moyen de ligands  $\bar{n}$  en fonction de la constante  $\beta_i$

$$\bar{n} = \left\{ \sum_{i=1}^N i \beta_i \left( \frac{[\text{HL}^+]}{[\text{H}^+]} \right)^i \right\} / \left\{ 1 + \sum_{i=1}^N \beta_i \left( \frac{[\text{HL}^+]}{[\text{H}^+]} \right)^i \right\} \quad (17)$$

N étant le nombre de coordination maximum,  $\bar{n}$  est appelé fonction de formation.

Il peut être déterminé à chaque étape de la complexation. En effet,

$$\bar{n} = \frac{[\text{L}]_t - [\text{HL}^+] - [\text{L}]}{[\text{M}^{+2}]_t} \quad (18)$$

où  $[\text{L}]_t$  représente la concentration totale du ligand,  $[\text{L}]$  la concentration du ligand libre. Par ailleurs,  $[\text{HL}^+]$  peut s'exprimer par la relation

$$[\text{HL}^+] = [\text{L}]_t (1 - \alpha) - [\text{H}^+] \quad (19)$$

dont la constante d'acidité est tirée de l'expression :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{L}]}{[\text{HL}^+]} \left( \frac{[\text{L}]}{[\text{L}]_t - [\text{L}]} \right)^{m-1} \quad (20)$$

En représentant la variation de  $n$  en fonction de  $-\log[L]$ , il est possible de déterminer les valeurs des  $b_j$  à partir des demi valeurs de  $n$ , et accéder aux constantes de stabilité des complexes.

Fujimori [154], révèle l'existence de complexes du cuivre et du nickel avec un PEI ramifié (BPEI) dans les proportions 1 :2 :1 avec des nombres de coordinations respectifs de 3,2 et 3,7. Il attribue la différence entre ces nombres à la géométrie des complexes (carré plan pour le cuivre et octaédrique pour le nickel).

Canizares [155] a procédé à la séparation de certains métaux de transition issus des déchets industriels par ultrafiltration sur des membranes céramiques, en utilisant la complexation par: PEI, PAA (acide polyacrilique). Par ailleurs Molinari [156] a utilisé les mêmes polyélectrolytes pour la récupération du cuivre issu des déchets industriels. Ermakov et Braikov [157] ont étudié l'influence du pH sur l'électroréduction des complexes Cu-PEI. Deux complexes de constantes successives  $pK_2 = 4,9$  et  $pK_3 = 7,6$  ont été signalées dans l'intervalle de pH : 5,5 à 8,5. Kobayaashi et Coll [158] ont étudié la complexation des six ions métalliques ( $Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}$  et  $UO_2^{+2}$ ) par le LPEI et BPEI. Ils ont constaté que les complexes formés par le BPEI sont plus stables que ceux formés avec le LPEI.

Ils concluent en soulignant que le poids moléculaire du polyélectrolyte a un effet négligeable sur la stabilité des complexes. L'étude potentiométrique d'une solution de PEI seul et PEI-cation métallique [159], a permis d'établir d'une part un ordre de stabilité qui obéit à la séquence :  $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$ , les valeurs des constantes de formation du complexe Cu-PEI obtenues par potentiométrie sont :  $\log k_1 = 8,35$  ;  $\log k_2 = 7,92$  ;  $\log k_3 = 6,35$  et  $\log k_4 = 5,6$  et d'autre part les maxima d'absorption des solutions de Cu-PEI à différents rapports

$[PEI] / [Cu^{+2}]$  ( 1, 2 et 5) qui sont respectivement :  $\lambda = 652 \text{ nm}$  ; 644 et 634 nm. Les constantes de formation successives du complexe « Cu-PEI » sont déterminées en appliquant la méthode de Bjerrum modifiée qui s'écrit :

$$\hat{n} = \frac{[L]}{C_M} = \frac{(a - a_0)}{C_{HL}} \quad (21)$$

où  $[L]$  représente la concentration du motif éthylèneimine et  $HL$ , son acide conjugué.  $C_M$  est la concentration totale en ions métalliques,  $a_0$  est le degré de neutralisation de  $HL$ , seul ;  $a$  est le degré de neutralisation de  $HL$  en présence d'ions métalliques. La concentration en motif libre est donnée par la relation de Malchior [160] :

$$[L] = [C_{HL} - (a - a_0) C_{HL}] / \alpha_{L(H)} \quad (22)$$

avec  $\alpha_{L(H)} = 1 + [H^+].K_1 \quad (23)$

en considérant le PEI protoné comme un mono acide et  $K_1$  étant l'inverse de la constante d'acidité.

#### II-4 Rôle du PEI dans la séparation des ions métalliques

Le polyéthylèneimine est utilisé pour son effet complexant et ses propriétés basiques. Geckeller et al [161] ont étudié la possibilité de récupération des métaux par filtration sur membrane, basée sur la complexation par le PEI. La récupération de phase homogène des ions métalliques à partir de solution et en un temps relativement réduit. Sa sélectivité obéit à la séquence :

$Au^{+3} > Cu^{+2} > Pt^{+4} > Ni^{+2} > Ca^{+2}$  . Yamashoji et al [162] ont procédé à la concentration des ions uranyles en présence des ions de transition tels que :

$Mg^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  et  $Hg^{+2}$  par ultrafiltration. L'addition du PEI permet de séparer l'uranium (VI) des autres métaux.

Bayer et al [163] ont montré que l'augmentation du pH favorise l'augmentation de la quantité du métal dans le rétentat, ils ont mis à profit les propriétés chélatantes du PEI pour améliorer la sélectivité lors de la séparation des ions divalents par

ultrafiltration. Les complexes Cu-PEI ont été utilisés comme catalyseur pour l'oxydation de l'hydroquinone [164] et pour l'élimination des phénols et des polyphénols [165].

### **Conclusion**

L'étude préliminaire et la mise au point bibliographique du PEI nous ont permis d'une part de comprendre son aptitude à former des complexes stables avec les métaux de transition (Cu, Zn, Ni ...), et d'autre part de connaître ses propriétés acido-basiques, sa constante d'acidité moyenne ainsi que le taux de protonation.

### **II-5 Expression des constantes conditionnelles en fonction du taux de rejet en ultrafiltration**

Pour un complexe métallique susceptible de former des complexes  $ML$ ,  $ML_2$ , ... $ML_n$ , avec un ligand  $L_n$  et pour des conditions de milieu données on définit chacun des équilibres correspondants par une constante conditionnelle [166]

$$\beta'_n = [ML'_n] / [M'][L']^n \quad (24)$$

En se plaçant dans des conditions où seul le complexe se forme, on a

$$[M_T] = [M'] + [ML'_n] \quad (25)$$

$$[L_T] = [L'] + n[ML'_n] \quad (26)$$

L'ultrafiltration sépare la fraction complexée  $ML'_n$  du métal et celle du cation libre  $M'$  qui passe dans le perméat ; on a donc

$$[M'] = [M_p]$$

où  $[M_p]$  est la concentration du métal dans le perméat,  $[L_T]$  est la concentration totale du ligand. Si on considère  $Y$  la proportion du métal dans le perméat, on aura :

$$Y = [M_p] / [M_T]$$

(27)

Et si on considère le titrage du ligand  $L$  par le métal  $M$ , l'avancement de la réaction est caractérisé par la variable  $X$ , avec

$$X = [M_T] / [L_T] \quad (28)$$

On obtient alors

$$\beta'_n = (1 - Y) / Y [L_T]^n [1 - n X (1 - Y)]^n \quad (29)$$

et sachant que le taux de rejet est donné par la relation

$$R = (1 - Y) \cdot 100$$

Nous pouvons déduire que,

$$\beta'_n = R / (1 - R) [L_T]^n [1 - n X R]^n \quad (30)$$

et d'après l'équation de Hendersson-Hasselbach

$$pH = pK_a + n \log (\alpha / 1 - \alpha)$$

(31)

et que,  $\text{Log } \beta'_n = \text{Log } \beta_n - n \text{Log} [1 + [H^+] / K_a]$

(32)

La constante thermodynamique  $\beta_n$  peut être alors déduite de l'équation (32).

## II-6 Détermination des constantes de formation de complexes

### II-6-1 Introduction

L'ultrafiltration qui est une méthode de séparation, permet également d'accéder aux constantes d'équilibre de certains types de complexes en solution. Sachant que les deux principaux paramètres qui régissent la séparation sont le seuil de coupure de la membrane et le taux de rejet. Les complexes formés entre le cuivre ou le zinc et le polyéthylèneimine (PEI) peuvent permettre une séparation sélective des deux métaux. Pour cela, nous avons choisi deux membranes, l'une synthétisée au laboratoire Attapulгите / ZrO<sub>2</sub> et l'autre commerciale «  $\gamma$ -Alumina / ZrO<sub>2</sub> » avec un diamètre moyen de pores identique, égal à 5 nm. Ceci nous permettra de faire la comparaison entre les deux types de membranes. Elles ont été choisies de manière à ce qu'elles empêchent les cations complexés de les traverser et, des conditions de milieu telles qu'un seul des cations soit complexé, donc retenu tandis que l'autre de petite taille passe dans le perméat.

#### **II-6-2 Ultrafiltration des ions métalliques Cu<sup>+2</sup> et Zn<sup>+2</sup>**

Nous avons utilisé des solutions de nitrates de cuivre et de zinc, de même concentrations égales à 10<sup>-2</sup> M chacune, le degré de pureté est de 99% pour chacune d'elles. La concentration massique du PEI varie selon les rapports de 0,5 g à 2g par litre. Sachant que 0,5 g de PEI correspond à 1,15. 10<sup>-2</sup> M d'azote.

Tous les produits que nous avons utilisés sont commercialisés par la société FLUKA. Les solutions ont été filtrées à la température de 21°C sous une pression de 1 bar, le volume utilisé est de 500 ml. Les flux du perméat est de 119,5 l/h.m<sup>2</sup> pour la filtration sur membrane attapulгите/ZrO<sub>2</sub>, est de 120,58 l/h.m<sup>2</sup> pour la filtration sur membrane commerciale. Le point isoélectrique ( pie ) de ZrO<sub>2</sub> est de 6,7.

Nous avons étudié les rapports suivants:

$[PEI] / [Cu^{+2}] = 1$  ;  $[PEI] / [Cu^{+2}] = 2$  ;  $[PEI] / [Cu^{+2}] = 4$ ,  $[PEI] / [Cu^{+2}] = 10$  et

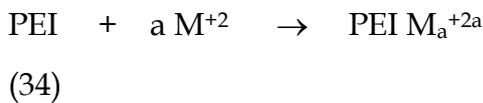
$[PEI] / [Zn^{+2}] = 1$  ;  $[PEI] / [Zn^{+2}] = 2$  ;  $[PEI] / [Zn^{+2}] = 4$ ,  $[PEI] / [Zn^{+2}] = 10$  ainsi que

les mélanges :  $[PEI] / [Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 1$ ;  $[PEI] / [Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 2$ ;  $[PEI] / [Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 4$ ;

$[PEI] / [Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 10$ , dans une gamme de pH égale à 2, 4, 6, 8, et 9 et la filtration du PEI seul.

L'étude de l'ultrafiltration de solutions contenant du PEI seul à différents pH a montré que pour une pression de 1 bar les flux du perméat restaient constants au bout d'une journée de manipulation. Ce fait montre que le PEI ne colmate pas la membrane par adsorption et n'a aucun effet sur la rétention des différents complexes que nous allons étudier.

Les équilibres en solutions sont représentés par les réactions chimiques :



où M est le métal (Cu ou Zn)

Les réactions 34 et 35 sont compétitives et dépendent du pH.

### II-6-3 Caractérisation des solutions de perméats

La détermination des concentrations de perméat a été effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique. L'appareil est du type SOLAAR-Thermo Elemental. Concernant la prédominance des espèces selon les rapports PEI/Métal nous nous sommes basés sur les résultats obtenus par Thiele [167]. La prédominance de l'espèce complexée selon le rapport [PEI]/[Metal], est représentée sur le tableau 22.

**Tableau 22 [167]: Espèces prédominantes selon le rapport [Lt]/[Mt]**

[L <sub>T</sub> ]/[M <sub>T</sub> ]	1	2	4	10
L'espèce prédominante	Cu(PEI) <sup>+2</sup> Zn(PEI) <sup>+2</sup>	Cu(PEI) <sub>2</sub> <sup>+2</sup> Zn(PEI) <sub>2</sub> <sup>+2</sup> + Zn(PEI) <sup>+2</sup>	Cu(PEI) <sub>3</sub> <sup>+2</sup> + Cu(PEI) <sub>4</sub> <sup>+2</sup> Zn(PEI) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	Cu(PEI) <sub>4</sub> <sup>+2</sup> Zn(PEI) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>

Les valeurs des taux de rejets du cuivre et du zinc en fonction des rapports  $[PEI]/[Cu^{+2}]$  et  $[PEI]/[Zn^{+2}]$  sont représentées sur les tableaux allant de 23 à 38 .  
 Pour les calculs, nous supposons que les complexes hydroxydes sont négligeables ( $pH < 8$ ) et nous tiendrons compte des espèces prédominantes selon la valeur du rapport  $[PEI]/[M_T]$  ( le  $pK_a$  du PEI utilisé est de 8,80).

**Tableau 23 : Rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}] = 1$  - membrane Attapulгите/ $ZrO_2$ -**

pH	$[Cu^{+2}]_T$	$[Cu^{+2}]_P(M)$ $\times 10^2$	R %	$X = [Cu^{+2}]_T / [PEI]_T$	Log $\beta'_1$
2	$10^{-2} M$	0,2445	75,55	0,8695	2,89
4	$10^{-2} M$	0,1369	86,31	0,8695	3,34
6	$10^{-2} M$	0,0103	98,97	0,8695	4,84
8	$10^{-2} M$	0,0017	99,83	0,8695	5,57
9	$10^{-2} M$	0,0002	99,98	0,8695	6,52

**Tableau 24: Rapport  $[PEI]/[Zn^{+2}] = 1$  - membrane Attapulгите/ $ZrO_2$ -**

pH	$[Zn^{+2}]_T$	$[Zn^{+2}]_P'(M)$ $\times 10^2$	R %	$X = [Zn^{+2}]_T / [PEI]_T$	Log $\beta'_1$
2	$10^{-2} M$	0,2459	75,41	0,8695	2,88
4	$10^{-2} M$	0,1389	86,11	0,8695	3,33
6	$10^{-2} M$	0,1112	88,88	0,8695	3,48
8	$10^{-2} M$	0,0632	93,68	0,8695	3,84
9	$10^{-2} M$	0,0521	94,79	0,8695	3,95

Nous constatons que la rétention de la forme complexée (cuivre ou zinc) ainsi que la constante de stabilité du complexe  $(Cu(PEI)^{+2}$  ou  $Zn(PEI)^{+2}$  augmentent avec

l'élévation du pH. La rétention du cuivre par la membrane synthétisée est plus élevée que celle du zinc.

**Tableau 25: Rapport [PEI]/[Cu<sup>2+</sup>]= 1 -membrane  $\gamma$ -Alumina/ZrO<sub>2</sub>.**

pH	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>P</sub> (M) x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>	Log $\beta'_1$
2	10 <sup>-2</sup> M	0,2199	78,01	0,8695	2,98
4	10 <sup>-2</sup> M	0,0306	96,94	0,8695	4,24
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0112	98,88	0,8695	4,73
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0102	98,98	0,8695	4,78
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0002	99,98	0,8695	6,52

**Tableau 26: Rapport [PEI]/[Zn<sup>2+</sup>]= 1 -membrane  $\gamma$ -Alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>P</sub> (M) x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>	Log $\beta'_1$
2	10 <sup>-2</sup> M	0,2218	77,82	0,8695	2,97
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1188	88,12	0,8695	3,44
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0881	91,19	0,8695	3,64
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0495	95,05	0,8695	3,98
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0375	96,25	0,8695	4,13

Avec  $\lambda_{Zn} = 219,9\text{nm}$

Avec  $\lambda_{Cu} = 324,8 \text{ nm}$

Nous constatons que sur les deux types de membranes (synthétisée et commerciale), pour un rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}] = 1$ , l'espèce  $Cu(PEI)^{+2}$  est mieux retenue à pH 9 avec des constantes de stabilités conditionnelles égales à 6,52. Pour la même valeur de pH, les constantes de stabilités des complexes  $Zn(PEI)^{+2}$  sont égales à 3,95 (filtré sur membrane attapulгите) et 4,13 (filtré sur membrane commerciale), ceci traduit une rétention plus forte de l'espèce  $Zn(PEI)^{+2}$  par la membrane commerciale.

**Tableau 27: Rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}] = 2$  -membrane Attapulгите/ZrO<sub>2</sub>**

pH	$[Cu^{+2}]_T$	$[Cu^{+2}]_P(M)$ $\times 10^2$	R %	$X=[Cu^{+2}]_T/[PEI]_T$	Log $\beta'_2$
2	$10^{-2} \text{ M}$	0,2462	75,38	0,4347	5,29
4	$10^{-2} \text{ M}$	0,1120	88,80	0,4347	6,06
6	$10^{-2} \text{ M}$	0,0181	98,19	0,4347	7,28
8	$10^{-2} \text{ M}$	0,0145	98,55	0,4347	7,40
9	$10^{-2} \text{ M}$	0,0015	99,85	0,4347	8,46

**Tableau 28: Rapport  $[PEI]/[Zn^{+2}] = 2$  -membrane Attapulгите/ZrO<sub>2</sub>**

pH	$[Zn^{+2}]_T$	$[Zn^{+2}]_P(M)$ $\times 10^2$	R %	$X=[Zn^{+2}]_T/[PEI]_T$	Log $\beta'_m$
2	$10^{-2} \text{ M}$	0,1561	84,39	0,4347	5,76
4	$10^{-2} \text{ M}$	0,1437	85,63	0,4347	5,84
6	$10^{-2} \text{ M}$	0,1124	88,76	0,4347	6,06
8	$10^{-2} \text{ M}$	0,1118	88,82	0,4347	6,07

9	10 <sup>-2</sup> M	0,0999	90,01	0,4347	6,16
---	--------------------	--------	-------	--------	------

où  $\beta_m$  exprime la constante de stabilité moyenne des deux espèces  $Zn(PEI)^{+2}_2$  et  $Zn(PEI)^{+2}$ .

Nous constatons qu'à pH 9 et avec un rapport  $[PEI]/[M]= 2$ , l'espèce  $Cu(PEI)_2^{+2}$  est la mieux retenue par la membrane attapulgite/ $ZrO_2$  que les espèces  $Zn(PEI)^{+2}$  et  $Zn(PEI)_2^{+2}$  pour toute la gamme de pH étudiée.

**Tableau 29:Rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}]= 2$  -membrane  $\gamma$ -Alumina/ $ZrO_2$**

PH	$[Cu^{+2}]_T$	$[Cu^{+2}]_P(M)$ $\times 10^2$	R %	$X=[Cu^{+2}]_T/[PEI]_T$	Log $\beta'_2$
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1950	80,50	0,4347	5,54
4	10 <sup>-2</sup> M	0,0840	91,60	0,4347	6,29
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0173	98,27	0,4347	7,31
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0150	98,50	0,4347	7,39
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0015	99,85	0,4347	8,46

**Tableau 30: Rapport  $[PEI]/[Zn^{+2}]=2$  -membrane  $\gamma$ -Alumina/ $ZrO_2$**

pH	$[Zn^{+2}]_T$	$[Zn^{+2}]_P(M)$ $\times 10^2$	R %	$X=[Zn^{+2}]_T/[PEI]_T$	Log $\beta'_m$
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1850	81,50	0,4347	5,59

4	10 <sup>-2</sup> M	0,1584	84,16	0,4347	5,74
6	10 <sup>-2</sup> M	0,1403	85,97	0,4347	5,86
8	10 <sup>-2</sup> M	0,1394	86,06	0,4347	5,88
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0904	90,96	0,4347	6,24

Pour un rapport de  $[PEI]/[M]=2$ , on obtient 99,85 % de rétention de PEI-Cu pour la membrane commerciale. La forme  $Cu(PEI)_2^{+2}$  est toujours plus stable à pH 9. Nous pensons que cette rétention est due aussi à une partie de complexes hydroxydes, il serait plus prudent de pas trop tenir compte des valeurs obtenues à pH 9, mais plutôt considérer celles obtenues à pH 6 afin d'estimer l'exactitude des valeurs des constantes de stabilités.

**Tableau 31: Rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}]=4$  -membrane Attapulгите/ $ZrO_2$**

pH	$[Cu^{+2}]_T$	$[Cu^{+2}]_P(M)$ $\times 10^2$	R %	$X=[Cu^{+2}]_T/[PEI]_T$	Log $\beta'_m$
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1850	81,50	0,2174	10,54
4	10 <sup>-2</sup> M	0,0825	91,75	0,2174	11,58
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0186	98,20	0,2174	12,82
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0169	98,30	0,2174	12,87
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0024	99,76	0,2174	13,88

où  $\beta'_m$  est la constante de stabilité moyenne des deux espèces  $Cu(PEI)^{+2}_3$  et  $Cu(PEI)^{+2}_4$ .

**Tableau 32: Rapport [PEI]/[Zn<sup>2+</sup>]= 4 -membrane AttapulgiteZrO<sub>2</sub>**

pH	[zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>P</sub> (M) x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>	Log β <sub>2</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1904	80,96	0,2174	4,90
4	10 <sup>-2</sup> M	0,0738	90,62	0,2174	5,40
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0729	92,71	0,2174	5,43
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0640	93,60	0,2174	5,50
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0209	97,91	0,2174	6,00

Nous constatons que plus la valeur du rapport [PEI]/[M<sub>T</sub>] augmente et plus la constante de stabilité du complexe s'élève. Pour un rapport de 4, le complexe le plus stable étant celui du Cu-PEI à pH 6.

**Tableau 33: Rapport [PEI] /[Cu<sup>2+</sup>] = 4 -membrane γ-Alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>P</sub> (M) x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>	Log β' <sub>m</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,0947	90,53	0,2174	11,43
4	10 <sup>-2</sup> M	0,0839	91,61	0,2174	11,56
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0182	98,18	0,2174	12,83
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0171	98,29	0,2174	12,87
9	10 <sup>-2</sup> M	0,004	99,60	0,2174	13,65

**Tableau 34 : Rapport [PEI]/[Zn<sup>+2</sup>]= 4 -membrane  $\gamma$ -Alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>P(M)</sub> x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>	Log $\beta'_2$
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1904	80,96	0,2174	4,88
4	10 <sup>-2</sup> M	0,0738	90,62	0,2174	5,34
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0729	92,71	0,2174	5,43
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0640	93,60	0,2174	5,50
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0209	97,91	0,2174	6,03

Comme pour les autres rapports, le complexe PEI -Cu est plus retenu à pH 6 pour un rapport de 4, par les deux membranes (attapulgite et  $\gamma$ -alumina) avec des taux de rétention respectifs de 98,20% et 98,18%. Pour un rapport de [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>] égal à 4, ils se forment deux types d'espèces Cu(PEI)<sub>3</sub><sup>+2</sup> et Cu(PEI)<sub>4</sub><sup>+2</sup>.

**Tableau 35: Rapport [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>]=10 -membrane attapulgite/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>P(M)</sub> x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>	Log $\beta'_4$
2	10 <sup>-2</sup> M	0,0987	90,13	0,0869	9,37
4	10 <sup>-2</sup> M	0,0940	90,60	0,0869	9,39
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0172	98,28	0,0869	10,24

8	10 <sup>-2</sup> M	0,0109	98,91	0,0869	10,44
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0004	99,96	0,0869	11,92

**Tableau 36 : Rapport [PEI]/[Zn<sup>+2</sup>]=10 -membrane attapulgite/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>P(M)</sub> x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>	Log β' <sub>2</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1814	81,86	0,0869	4,66
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1020	89,80	0,0869	4,97
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0802	91,98	0,0869	5,09
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0684	93,16	0,0869	5,17
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0289	97,11	0,0869	6,56

L'espèce la plus stable étant celle du Cu(PEI)<sub>4</sub><sup>+2</sup> comparativement à celle du Zn(PEI)<sub>2</sub><sup>+2</sup>.

**Tableau 37: Rapport [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>]=10 -membrane γ-alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>P(M)</sub> x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>	Log β' <sub>4</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1370	89,63	0,0869	9,22

4	10 <sup>-2</sup> M	0,0819	91,81	0,0869	9,47
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0682	93,18	0,0869	9,57
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0171	98,29	0,0869	10,24
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0002	99,98	0,0869	12,20

**Tableau 38 : Rapport [PEI]/[Zn<sup>+2</sup>]=10 -membrane  $\gamma$ -alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>P</sub> (M) x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> / [PEI] <sub>T</sub>	Log $\beta'_2$
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1948	80,52	0,0869	4,62
4	10 <sup>-2</sup> M	0,0888	91,12	0,0869	5,06
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0644	93,56	0,0869	5,19
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0537	94,63	0,0869	5,28
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0248	97,52	0,0869	5,63

Pour un rapport de 10, les espèces prédominantes sont Cu(PEI)<sub>4</sub><sup>+2</sup> et Zn(PEI)<sub>2</sub><sup>+2</sup>. Nous constatons pour les mêmes conditions expérimentales, le complexe du cuivre est toujours le plus stable.

### Interprétation des résultats

Pour tous les rapports étudiés : [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>] = 1, 2, 4, 10, le maximum de rétention est observé à pH égal à 9, ce qui implique une stabilité maximale du complexe.

Les constantes de stabilité conditionnelles des complexes étudiés évoluent de la même manière pour les deux types de membranes. Nous constatons aussi que la stabilité des complexes augmente avec la concentration du macroligand.

Pour les rapports  $[PEI]/[Zn^{+2}] = 1, 2, 4, 10$ , le complexe PEI-Zn est mieux retenu par la membrane commerciale que celle synthétisée.

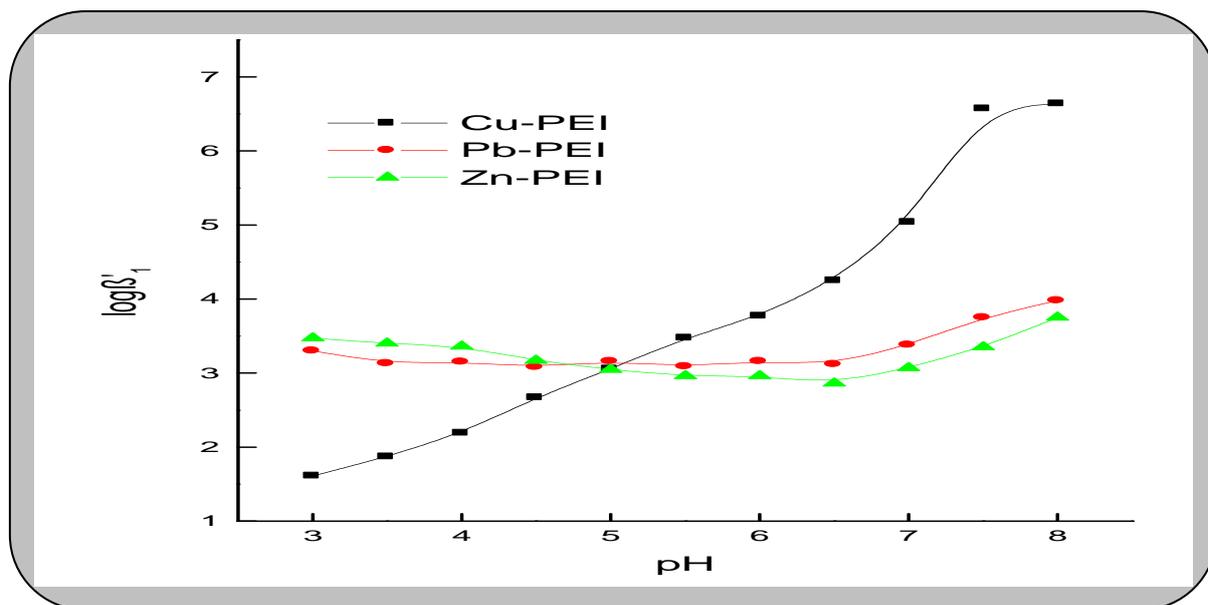
En milieu acide, la membrane est chargée positivement, elle tend alors à repousser les ions tels que  $Cu^{+2}$  libre ou même le complexe. De plus, le PEI est protoné, il ne s'adsorbe pas donc sur la membrane. Les valeurs des constantes de complexation peuvent être entachées d'erreurs peu importantes dues à la rétention d'une quantité d'ions  $Cu^{+2}$ . Par contre, le complexe est retenu à l'aide d'un double effet (stérique et électrostatique). La constante peut être surestimée dans certains cas comme pour le rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}] = 1$  (tableaux 23 et 25).

En milieu neutre, on observe une élévation des constantes conditionnelles de stabilité, cependant, cette variation est plutôt due à la prédominance de l'effet stérique.

En milieu basique, la membrane étant chargée négativement, le cuivre libre passe entièrement dans le perméat, ce qui permet d'obtenir des valeurs exactes des constantes conditionnelles. De même, l'adsorption du PEI est probablement évitée. Les valeurs importantes montrent que la stabilité des complexes Cu-PEI augmente avec le pH.

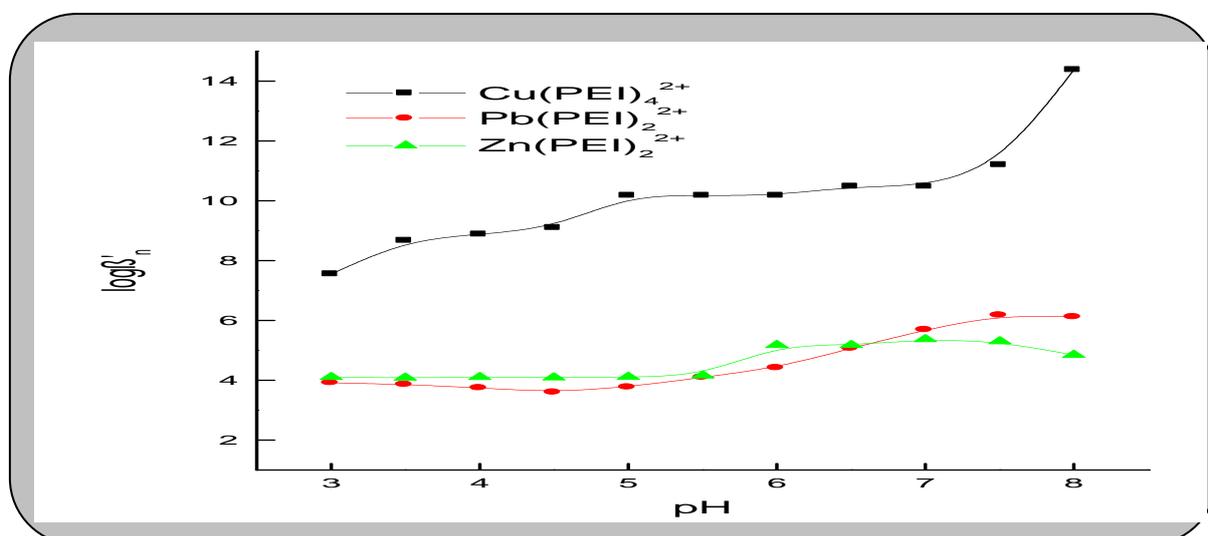
Pour les rapports  $[PEI]/[Zn^{+2}] = 1, 2, 4, 10$ , la détermination des constantes conditionnelles des complexes zinc-PEI par ultrafiltration a montré que la variation est moins importante en fonction du pH bien que le maximum de stabilité soit observé à  $pH = 9$  pour tous les cas. Les complexes du zinc sont moins stables que ceux du cuivre en milieu acide. L'élévation de la constante lorsqu'on passe du rapport PEI/Métal 2 à 4, montre que l'espèce  $Zn(PEI)^{+2}_2$  est beaucoup plus stable que l'espèce  $Zn(PEI)^+$ . En effet, la constante obtenue pour le rapport 2 n'est pas significative puisqu'il y a mélange de deux types d'espèces (tableau 22).

Les résultats obtenus pour les deux types de membranes sont comparables, ce qui renforce la conformité de celle que nous avons synthétisée, ils sont en accord avec ceux de A.Chihani [146] comme le montrent les figures 56 et 57.



**Figure 56 [146]:** Evolution de la constante de stabilité des complexes de cuivre et Zinc pour un rapport de 1 en fonction du pH.

Pour un rapport de 10 [146], la figure 57 montre l'évolution de la constante de stabilité des complexes en fonction du pH.



**Figure 57 [146]:** Evolution de la constante de stabilité des complexes en fonction du pH pour un rapport de 10

Nous constatons que quelque soit la concentration du macroligand le complexe le plus stable est toujours celui du cuivre.

**- Calculs des constantes thermodynamique des complexes**

Les valeurs expérimentales des constantes conditionnelles de stabilité des complexes Cu-PEI et Zn-PEI que nous avons déterminées nous ont permis de déduire les constantes thermodynamique à partir de la relation (32). Nous avons calculé une valeur moyenne pour chaque espèce tout en estimant nos erreurs. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la littérature. L'ordre de grandeur des constantes déduites par nos expériences est généralement le même que ceux des autres auteurs. Les constantes de stabilités thermodynamiques sont données par le tableau 39.

**Tableau 39 : Valeurs de constantes de stabilités thermodynamiques des complexes**

Elément	Constante de stabilité thermodynamique			
	$\log \beta_1$	$\text{Log } \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Cuivre	$7,63^a \pm 0,02$	$12,83^a \pm 0,01$	/	$22,23^a \pm 0,02$
	$7,65^b \pm 0,02$	$12,99^b \pm 0,01$	/	$22,14^b \pm 0,02$
	6.57*	12.63*	/	21.38*
	4.6-5.0**	10.05**	13.02**	18.33**
	7.38***	13.82***	16.38***	23.85***
Zinc	$6,48^a \pm 0,03$	$11,60^a \pm 0,02$	/	/
	$6,63^b \pm 0,03$	$11,47^b \pm 0,02$		
	5.76*	10.77*		
	7.01**	12.07**		

a- déterminé par spectroscopie (membrane attapulгите)

b- déterminé par spectroscopie (membrane commerciale)

\* déterminé par spectroscopie par A.Chihani [146]

\*\* déterminé par potentiométrie par Thiele et Gronan [167]

\*\*\* déterminé par spectroscopie par M.Amara [168]

Après avoir déterminé les constantes de stabilité de toutes les espèces générés par le cuivre et le zinc en présence du PEI, nous avons examiné les possibilités de séparation des deux métaux dans un tel milieu par ultrafiltration. Pour ce faire, nous avons utilisé des mélanges de solution  $\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Zn}^{+2}$  de même concentration en présence du PEI, sous une pression de 1 bar et à la température de 294K. L'évolution du taux de rejet de chaque élément en fonction du pH a été étudié. Les valeurs obtenues pour le cuivre et le zinc dans les différents mélanges sont données en fonction des rapports  $[\text{PEI}]/[\text{Cu}^{+2} + \text{Zn}^{+2}]$  sur les tableaux allant de 40 à 55.

**Tableau 40: Rapport  $[\text{PEI}]/[\text{Cu}^{+2} + \text{Zn}^{+2}] = 1$  -membrane Attapulгите/ $\text{ZrO}_2$  -**

PH	$[\text{Cu}^{+2}]_T$	$[\text{Cu}^{+2}]_P(\text{M})$ $\times 10^2$	R %	$X = [\text{Cu}^{+2}]_T / [\text{PEI}]_T$
2	$10^{-2}$ M	0,1951	80,49	0,8695
4	$10^{-2}$ M	0,1480	85,20	0,8695
6	$10^{-2}$ M	0,0102	98,98	0,8695
8	$10^{-2}$ M	0,0100	99,00	0,8695
9	$10^{-2}$ M	0,0092	99,08	0,8695

**Tableau 41: Rapport  $[\text{PEI}]/[\text{Cu}^{+2} + \text{Zn}^{+2}] = 1$  -membrane Attapulгите/ $\text{ZrO}_2$  -**

PH	$[\text{Zn}^{+2}]_T$	$[\text{Zn}^{+2}]_P(\text{M})$ $\times 10^2$	R %	$X = [\text{Zn}^{+2}]_T / [\text{PEI}]_T$
2	$10^{-2}$ M	0,1768	82,37	0,8695
4	$10^{-2}$ M	0,1615	83,85	0,8695
6	$10^{-2}$ M	0,1589	84,11	0,8695
8	$10^{-2}$ M	Traces	$\cong 100$	0,8695

9	10 <sup>-2</sup> M	Traces	≅100	0,8695
---	--------------------	--------	------	--------

La filtration sur membrane synthétisée a montré qu'aux pH de 8 et 9 la forme complexée du zinc est totalement retenue, ce qui n'est pas le cas du cuivre. Ceci est en contradiction avec les variations des constantes de stabilité obtenues. Cependant, Il est probable qu'aux pH 8 et 9, des complexes hydroxydes se soient formés en parallèle avec les complexes PEI-Cu et PEI-Zn, ce qui impliquerait une complexation partielle du cuivre par le PEI. Afin d'établir une corrélation entre les constantes que nous avons déterminées initialement, il est plus judicieux de se placer à pH=6 afin d'éviter toute compétition avec les hydroxydes. En effet, pour cette valeur de pH, le complexe Cu(PEI) est mieux retenu que le complexe Zn(PEI).

**Tableau 42: Rapport [PEI]/[Cu<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>]=1 -membrane  $\gamma$ -Alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>P(M)</sub> x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1788	82,12	0,8695
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1689	83,11	0,8695
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0101	98,99	0,8695
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0094	99,06	0,8695
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0082	99,17	0,8695

**Tableau 43: Rapport [PEI]/[Cu<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>]=1 -membrane  $\gamma$  Alumina/ZrO<sub>2</sub>**

PH	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>P(M)</sub> x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1708	82,92	0,8695
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1674	83,26	0,8695
6	10 <sup>-2</sup> M	0,1554	84,46	0,8695
8	10 <sup>-2</sup> M	Traces	≅ 100	0,8695
9	10 <sup>-2</sup> M	Traces	≅100	0,8695

Les mêmes observations peuvent être faites pour la membrane commerciale.

**Tableau 44: Rapport [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>+Zn<sup>+2</sup>]=2 -membrane Attapulгите/ZrO<sub>2</sub>-**

pH	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>P</sub> (M) x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1649	83,51	0,4347
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1764	82,36	0,4347
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0168	98,32	0,4347
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0093	99,07	0,4347
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0082	99,18	0,4347

**Tableau 45 : Rapport [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>+ Zn<sup>+2</sup>]= 2 -membrane Attapulгите/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>P</sub> (M) x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1726	82,74	0,4347
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1611	83,89	0,4347
6	10 <sup>-2</sup> M	0,1598	84,02	0,4347

8	10 <sup>-2</sup> M	0,1450	85,5	0,4347
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0189	98,11	0,4347

Pour un rapport [PEI]/[M]= 2 du mélange, le complexe du cuivre est toujours mieux retenu à pH= 6, cependant aux valeurs de pH égales à 8 et 9, la rétention du cuivre devient semblable ou meilleure que celle du zinc. Ceci s'explique par le début de prédominance du PEI par rapport aux OH<sup>-</sup> en tant que ligand.

**Tableau 46: Rapport [PEI]/[Cu<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>]= 2 -membrane  $\gamma$  Alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>P(M)</sub> x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> [PEI] <sub>T</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1778	82,22	0,4247
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1651	83,49	0,4347
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0172	98,28	0,4347
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0088	99,12	0,4347
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0080	99,20	0,4347

Pour un rapport [PEI]/[Cu<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>]= 2, le cuivre est le mieux retenu par la membrane attapulгите/ZrO<sub>2</sub> à pH = 6 qu'avec la membrane commerciale.

**Tableau 47: Rapport [PEI]/[Cu<sup>2+</sup>+ Zn<sup>2+</sup>]= 2 -membrane  $\gamma$  Alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>P(M)</sub>	R %	X=[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>

		$\times 10^2$		
2	$10^{-2}$ M	0,1505	84,95	0,4347
4	$10^{-2}$ M	0,1472	85,25	0,4347
6	$10^{-2}$ M	0,1192	88,05	0,4347
8	$10^{-2}$ M	0,0198	95,02	0,4347
9	$10^{-2}$ M	0,0183	98,17	0,4347

Comme pour le rapport précédent, à pH 6 la rétention du cuivre est plus importante que celle du zinc.

**Tableau 48: Rapport [PEI]/[Cu<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>]= 4 -membrane Attapulгите/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>P(M)</sub> $\times 10^2$	R %	X=[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>
2	$10^{-2}$ M	0,1564	84,36	0,2174
4	$10^{-2}$ M	0,1261	87,39	0,2174
6	$10^{-2}$ M	0,0123	98,77	0,2174
8	$10^{-2}$ M	0,0077	99,23	0,2174
9	$10^{-2}$ M	0,0049	99,51	0,2174

**Tableau 49: Rapport [PEI]/[Cu<sup>2+</sup>+ Zn<sup>2+</sup>]= 4 -membrane Attapulгите/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>P(M)</sub> $\times 10^2$	R %	X=[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>

2	10 <sup>-2</sup> M	0,1596	84,04	0,2174
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1445	85,55	0,2174
6	10 <sup>-2</sup> M	0,1246	87,54	0,2174
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0913	90,87	0,2174
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0398	96,02	0,2174

Nous retiendrons les valeurs obtenues à pH 6, pour ce rapport égal 4, nous ne pouvons pas parler de vraie séparation du cuivre du zinc vu que leurs taux de rétention sont proches.

**Tableau 50: Rapport [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>+Zn<sup>+2</sup>]= 4 -membrane  $\gamma$ -Alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>p</sub> M) x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1885	81,15	0,2174
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1437	85,63	0,2174
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0145	98,55	0,2174
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0126	98,74	0,2174
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0047	99,53	0,2174

Pour un rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]$  égal à 4, le cuivre est plus retenu par la membrane synthétisée à pH = 6

**Tableau 51: Rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 4$  -membrane  $\gamma$ -Alumina/ $ZrO_2$ .**

PH	$[Zn^{+2}]_T$	$[Zn^{+2}]_P(M)$ $\times 10^2$	R %	$X=[Zn^{+2}]_T/[PEI]_T$
2	$10^{-2}$ M	0,1623	83,77	0,2174
4	$10^{-2}$ M	0,1405	85,95	0,2174
6	$10^{-2}$ M	0,1301	86,99	0,2174
8	$10^{-2}$ M	0,0709	92,91	0,2174
9	$10^{-2}$ M	0,0453	95,47	0,2174

Pour le rapport PEI/Mélange = 4, l'effet du PEI devient plus important et la corrélation avec des constantes de stabilité est meilleure. Ces résultats confirment les changements obtenus pour le rapport 2 où on observe une importante diminution de rétention du zinc à pH 9 par rapport au cuivre. Dans ce cas, les complexes hydroxydes deviennent négligeables et le cuivre est totalement complexée par le PEI ce qui est conforme aux valeurs des constantes déterminées. Les résultats obtenus pour un rapport de 10 confirment ces hypothèses

**Tableau 52: Rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 10$  -membrane Attapulgate/ $ZrO_2$**

PH	$[Cu^{+2}]_T$	$[Cu^{+2}]_P(M)$ $\times 10^2$	R %	$X=[Cu^{+2}]_T/[PEI]_T$
2	$10^{-2}$ M	0,1564	84,36	0,0869
4	$10^{-2}$ M	0,1261	87,39	0,0869

6	10 <sup>-2</sup> M	0,0923	98,87	0,0869
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0047	99,53	0,0869
9	10 <sup>-2</sup> M	Traces	≅100	0,0869

**Tableau 53: Rapport [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>+ Zn<sup>+2</sup>]=10 -membrane Attapulгите/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>P(M)</sub> x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1596	84,04	0,0869
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1445	85,55	0,0869
6	10 <sup>-2</sup> M	0,1306	86,94	0,0869
8	10 <sup>-2</sup> M	0,1013	89,87	0,0869
9	10 <sup>-2</sup> M	0,1002	89,98	0,0869

**Tableau 54: Rapport [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>+Zn<sup>+2</sup>]=10 -membrane γ-Alumina/ZrO<sub>2</sub>**

pH	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>P M)</sub> x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1885	81,15	0,0869

4	10 <sup>-2</sup> M	0,1137	88,63	0,0869
6	10 <sup>-2</sup> M	0,0105	98,95	0,0869
8	10 <sup>-2</sup> M	0,0016	99,84	0,0869
9	10 <sup>-2</sup> M	Traces	≅100	0,0869

**Tableau 55: Rapport [PEI]/[Cu<sup>+2</sup>+ Zn<sup>+2</sup>]=10 - membrane  $\gamma$ -Alumina/ZrO<sub>2</sub>.**

pH	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub>	[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>P</sub> (M) x 10 <sup>2</sup>	R %	X=[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>T</sub> /[PEI] <sub>T</sub>
2	10 <sup>-2</sup> M	0,1623	83,77	0,0869
4	10 <sup>-2</sup> M	0,1505	84,95	0,0869
6	10 <sup>-2</sup> M	0,1301	86,99	0,0869
8	10 <sup>-2</sup> M	0,1209	87,91	0,0869
9	10 <sup>-2</sup> M	0,0185	89,15	0,0869

## Conclusion

Concernant la séparation, les influences du pH et de concentration en ligand ont été mises en évidence. Cependant, pour tous les cas, nous n'avons obtenu que des séparations partielles alors que l'on aurait pu s'attendre à des taux plus importants vu les différences entre les constantes de stabilité. Ce phénomène peut être dû aux différentes interactions électrostatiques entre la membrane qui est chargée et les complexes, de même que les complexes entre eux. L'effet stérique est moins important dans notre cas par rapport à celui où une membrane organique est utilisée.

Ce travail de thèse peut s'inscrire dans la valorisation des matières premières locales et leur intégration dans des technologies avancées. En effet, dans le domaine des membranes céramiques les recherches actuelles sont orientées vers l'élaboration de supports moins coûteux qui possèdent une porosité importante et une tenue mécanique intéressante.

Dans notre travail, nous avons tout d'abord élaboré des supports à base d'argile locale attapulgite type palygorskite sur lesquels nous avons déposé des membranes à base d'oxyde de titane et de zirconium. L'épaisseur de ces dépôts est d'environ 2,8  $\mu\text{m}$ , avec un seuil de coupure de 4,4 nm pour la membrane attapulgite/ $\text{TiO}_2$  et de 5nm pour la membrane attapulgite/ $\text{ZrO}_2$ .

Toutes les caractérisations physico-chimiques et les tests mécaniques, hydrauliques et chimiques ont mis en évidence une conformité de nos échantillons en tant que membranes céramiques d'ultrafiltration. Ceci nous a amené à examiner deux types d'applications en ultrafiltration tout en comparant nos performances avec une membrane commerciale  $\gamma$ -alumina.

La première application a concerné la valorisation du lactosérum issu de déchets laitiers d'une unité fromagère de Boudouaou. De ces rejets, nous avons récupéré les protéines dans le rétentat et le lactose dans le perméat après ultrafiltration du lactosérum. Une étude en électrophorèse sur les perméats a montré que la membrane synthétisée a retenu la totalité des protéines issues du lactosérum de la même manière que la membrane commerciale. Elle a donc montré un pouvoir séparateur très efficace concernant les protéines et le lactose du lactosérum

La seconde application est de nature analytique où des solutions de cuivre et de zinc en présence du polyéthylèneimine ont été utilisées en ultrafiltration sur nos membranes et une membrane commerciale ( $\gamma$ -alumina), nous

avons déterminé les constantes conditionnelles et thermodynamique de toutes les espèces engendrées par un tel milieu. La conformité des membranes synthétisées a été prouvée une nouvelle fois par des valeurs du

même ordre que celles obtenues avec la membrane commerciale. L'effet du pH et de la concentration en ligand a été étudié et une séparation des deux métaux a été envisagée.

La synthèse de nos membranes et la comparaison de leurs performances avec une membrane commerciale a permis d'ouvrir pour la première fois un champ d'application assez important où il est possible d'agir sur la nature du support.

Il serait intéressant de poursuivre ce travail en étudiant le comportement physico-chimique de plusieurs argiles locales afin de voir celle qui répond le mieux pour la fabrication d'éléments filtrants et son élaboration à l'échelle industrielle.

Avec les membranes élaborées, plusieurs applications pourront être mises en œuvre et étudiées dans des domaines comme le dessalement, agroalimentaire, pharmaceutique et le traitement des effluents.

J : flux du solvant	R : rayon de courbure de la trajectoire
$P_m$ : pression transmembranaire	E : champ électrique
$\mu$ : viscosité dynamique du solvant	H : champ magnétique
$R_m$ : résistance hydraulique de la membrane	DO : densité optique
$D_c$ : diamètre des capillaires	a : acrylamide
R : taux de rétention des solutés	b : méthylène-bis-acrylamide
$C_p$ : concentration en soluté dans le perméat	v : volume
$C_0$ : concentration en soluté dans la solution initiale	$\alpha$ : degré de neutralisation
S : degré de saturation du mélange	L : unité éthylèneimine
$\sigma$ : contrainte maximale à la rupture	$B_j$ : constante de formation du complexe
P : pression exercée	$\beta_i$ : constante de stabilité de complexe
K : facteur de proportionnalité	$n'$ : nombre moyen de ligand
E : module de YOUNG	N : nombre de coordination
F : flèche réelle	$L_T$ : concentration totale du ligand
L : longueur de l'éprouvette entre les appuis	L : concentration du ligand libre
d : diamètre de l'éprouvette (relation 6)	$K_a$ : constante d'acidité
m : masse d'eau absorbée	$K_1$ : l'inverse de la constante d'acidité
t : temps de contact entre le milieu poreux et l'eau	$C_M$ : concentration totale en ion métallique
$\lambda$ : longueur d'onde	$\beta'_n$ : constante conditionnelle de stabilité de complexe
d : espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin	$M_T$ : concentration du métal dans le perméat
$\theta$ : angle entre le faisceau incident et le réseau de plans	$M'$ : concentration du cation libre
n : l'ordre de la diffraction	ML' : fraction complexée
F : force appliquée	X : état d'avancement de la réaction
D : coefficient proportionnel à la longueur de l'éprouvette	TEMED: N,N,N',N' tétraméthyl-éthylène-diamine
b : longueur de l'éprouvette	TCA: acide tétra acétique
h : épaisseur de l'éprouvette	SDS : dodécyl sulfate de sodium
	2 Me : 2-mercaptoéthanol
	PM : poids moléculaire
	BSA: l'albumine sérique bovine,
	u.m: unité de masse
	DBO : demande biologique en oxygène
	DCO : demande chimique en oxygène

## LISTE DES FIGURES

### **Première partie**

#### **Chapitre I**

figure 1 : Membranes, seuils de coupe.....	13
figure 2 : Membranes en fonction de leur diamètre de pore.....	14
figure 3 : Schéma du principe de fonctionnement de la micro et ultrafiltration tangentielle.....	17
figure 4 : Vitesses de perméation de l'eau en fonction du temps.....	19
figure 5:Evolution du flux de perméation d'un fluide en fonction de la pression transmembranaire..	20

#### **Chapitre II**

figure 6 : Schéma de l'extrudeuse.....	28
figure 7 : Procédé de coulage d'une barbotine.....	32

#### **Chapitre III**

figure 8 : Structure des minéraux argileux.....	35
figure 9 : Courbes de dilatation-retrait d'argile kaolin-illite.....	37
figure 10 : Analyse thermiques de palygorskites ..	38
figure 11 : Courbes thermogravimétriques de palygorskites.....	39
figure 12 : Spectrogramme IR de kaolin à différentes températures.....	40

## **Deuxième partie**

### **Chapitre I**

<i>figure 13 : Répartition granulométrique de la poudre d'argile attapulgite (Biskra).....</i>	<i>43</i>
<i>figure 14 : Spectrogramme de poudre d'argile crue.....</i>	<i>44</i>
<i>figure 15 a : Diffractogramme de la poudre calcinée à 700°C.....</i>	<i>45</i>
<i>figure 15 b :Diffractogramme de la poudre calcinée à 950°C.....</i>	<i>45</i>
<i>figure 15 c : Diffractogramme de la poudre calcinée à 1000°C.....</i>	<i>46</i>
<i>figure 15 d :Diffractogramme de la poudre calcinée à 1100°C.....</i>	<i>46</i>
<i>figure 16: Courbes thermiques ATD/ATG de l'argile attapulgite (Biskra).....</i>	<i>49</i>
<i>figure 17 : Retrait linéaire d' une pastille d'argile en fonction du temps jusqu'à la température de 1150°C .....</i>	<i>50</i>
<i>figure 18: Spectres IR des poudres d'argile crue et calcinée à 1150°C.....</i>	<i>51</i>

### **Chapitre II**

<i>figure 19 : Programme thermique des pastilles (<math>T_f=</math> 950,1100,1150°C).....</i>	<i>54</i>
<i>figure 20 : Micrographies des pastilles A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> frittées à 1100°C.....</i>	<i>57</i>
<i>figure 21 : Micrographies des pastilles A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub> frittées à 1100°C.....</i>	<i>58</i>
<i>figure 22 : : Micrographies des pastilles A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> frittées à 1150°C.....</i>	<i>59</i>
<i>figure 23 : Micrographies des pastilles A<sub>3</sub> et A<sub>4</sub> frittées à 1150°C.....</i>	<i>60</i>

## Table des illustrations

figure 24 : Micrographies de la pastille A <sub>5</sub> frittée à 1150°C.....	61
figure 25 : Micrographies de la pastille A <sub>6</sub> frittée à 1150°C.....	62
figure 26 : Schéma de l'appareillage Texturomètre TEC.....	64

## **Chapitre III**

figure 27 : Diffractogrammes des supports frittés à différentes températures.....	68
figure 28 : Micrographies du support fritté à 1100°C.....	70
figure 29 : Micrographies du support fritté à 1150°C.....	71
figure 30: Répartition des diamètres des pores u support tubulaire élaboré à base d'argile locale, fritté à 1150°C-3 H.....	72
figure 31 : Evolution de la porosité et $D_{\text{moy}}$ du support élaboré à base d'argile locale, en fonction de la température.....	72
figure 32 : Micrographies du support céramique.....	74
figure 33 :Pilote de laboratoire : filtration tangentielle.....	75
figure 34 : Cellule de la filtration tangentielle.....	76
figure 35 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps à différentes températures.....	77

## **Chapitre IV**

figure 36 : Micrographies des dépôts de membrane TiO <sub>2</sub> .....	82
figure 37 : Etat de surface de la membrane TiO <sub>2</sub> .....	83

## Table des illustrations

figure 38 : Etat de surface de la membrane.....	84
figure 39 : Dépôt régulier de membrane en $TiO_2$ avec une épaisseur d'environ $2 \mu m$ .....	86
figure 40 : Evolution des dimensions des grains en fonction de la température.....	87
figure 41 : Exemples de morphologies et de défauts de la membrane de zirconium.....	91
figure 42 : Vues en coupe de la membrane de zirconium.....	92
figure 43 : Evolution de la morphologie granulaire de la zirconium.....	94
figure 44 : Evolution du taux de rejet en fonction des masses molaires du PEG – sur membrane d'attapulgite/ $TiO_2$ .....	96
figure 45 : Evolution du taux de rejet en fonction des masses molaires du PEG – sur membrane $\gamma$ -alumina/ $ZrO_2$ .....	96
figure 46 : Supports attapulgite/ $ZrO_2$ et attapulgite/ $TiO_2$ .....	97
figure 47 : Support membranaire sectionné.....	97

## **Troisième partie**

### **Chapitre I**

figure 48 : Technologie d'obtention des sérums issus du fromage.....	103
figure 49: Courbe étalon pour le dosage des protéines par la méthode LOWRY et al.....	107
figure 50: Comportement électrophorétique des protéines issues des échantillons du lactosérum dans les réténats et perméats.....	111
figure 51: Influence de la pression sur la rétention du lactose et des protéines par ultrafiltration-membrane $\gamma$ -alumina/ $ZrO_2$ .....	113
figure 52: Influence de la pression sur la rétention du lactose et des protéines par	

## Table des illustrations

<i>ultrafiltration-membrane</i>	
<i>attapulгите/TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>113</i>
<i>figure 53: Variation du lactosérum en fonction du temps et de la nature de la membrane à une pression de 3 bars.....</i>	<i>114</i>
<i>figure 54: Spectrogrammes de masses des rétentats et perméats du lactosérum.....</i>	<i>115</i>

## **Chapitre II**

<i>figure 55 : Tracé de l'équation d'HENDERSSON-HASSELBACH modifiée.....</i>	<i>119</i>
<i>figure 56 :Evolution de la constante de stabilité des complexes de cuivre et zinc pour un rapport de 1 en fonction de pH.....</i>	<i>135</i>
<i>figure 57: Evolution de la constante de stabilité des complexes du cuivre et zinc pour un rapport de 10.....</i>	<i>135</i>

## LISTE DES TABLEAUX

### **Première partie**

#### **Chapitre I**

<i>tableau 1 :Procédés de filtration membranaire.....</i>	<i>12</i>
<i>tableau 2 : Le marché des membranes poreuses inorganiques.....</i>	<i>16</i>
<i>tableau 3 :Tableau récapitulatif entre les différents modules.....</i>	<i>23</i>
<i>organigramme 1 : Etapes de la réalisation d'une pâte céramique par extrusion.....</i>	<i>24</i>

Table des illustrations

**Chapitre II**

tableau :Additifs utilisés en milieu aqueux ou organiques.....27

**Chapitre III**

tableau 5 :Diagramme de rayons X suivant W.F.BALEY.....36

**Deuxième partie**

**Chapitre I**

tableau 6 :Composition chimique de l'argile Algèrienne étudiée.....47

**Chapitre II**

tableau 7 : Composition chimique des pâtes.....53

tableau 8 : Porosité des pastilles à différents taux d'ajouts de produits organiques, frittés à la température de :950, 1000, 1100, 1150°C-3H.....63

tableau 9 : Dureté des pastilles à différents taux d'additifs organiques traités à différentes températures.....64

**Chapitre III**

tableau 10 : Module d'élasticité et contrainte maximale du support céramique en fonction de la température-3H.....73

**Chapitre IV**

Tableau 11 :Composition de la barbotine.....80

Tableau 12 : Essais d'optimisation du dépôt de membrane TiO<sub>2</sub>.....81

Tableau 13 : Evolution du diamètre moyen de pore de la membrane en fonction de la température.....85

tableau 14 :Composition de la barbotine à base de ZrO<sub>2</sub>.....89

## Table des illustrations

tableau 15 :Diamètre moyen des pores en fonction de la température.....	93
tableau 16 :Caractéristiques des membranes élaborées.....	100

### **Troisième partie**

#### **Chapitre I**

tableau 17 :Composition de 1L de lactosérum doux.....	102
tableau 18 :Composition des protéines du sérum et des protéines mineures en acides aminés Indispensables.....	105
tableau 19 :Caractéristiques des membranes utilisées dans l'ultrafiltration pour l'étude Comparative.....	105
tableau 20 : Caractéristiques du lactosérum doux de l'unité GIPLAIT de Boudouaou.....	106
tableau 21 : Concentration des protéines dans le perméat et rétentat, après ultrafiltration sur les deux Membranes.....	110

#### **Chapitre II**

tableau 22 : Espèces prédominantes selon le rapport $[PE]_{T}/[Metal]_{T}$ .....	125
tableau 23 : Taux de rejet du cuivre ,rapport $[PEI]/[Cu^{+2}]=1$ , -sur membrane attapulgite/ $ZrO_2$ .....	126
tableau 24 : Taux de rejet du zinc , rapport $[PEI]/[Zn^{+2}]=1$ ,- sur membrane attapulgite/ $ZrO_2$ .....	126
tableau 25 : Taux de rejet du cuivre ,rapport $[PEI]/[Cu^{+2}]=1$ , - sur membrane $\gamma$ - alumina/ $ZrO_2$ .....	127
tableau 26 : Taux de rejet du zinc ,rapport $[PEI]/[Zn^{+2}]=1$ ,- sur membrane $\gamma$ -	

Table des illustrations

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....127  
tableau 27 : Taux de rejet du cuivre , rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}]=2$  , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....128  
tableau 28 : Taux de rejet du zinc , rapport  $[PEI]/[Zn^{+2}]=2$  , - sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....128  
tableau 29 : Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}]=2$  , - sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....129  
tableau 30 : Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Zn^{+2}]=2$  , - sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....129  
tableau 31 : Taux de rejet du cuivre,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}]=4$  , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....130  
tableau 32 : Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Zn^{+2}]=4$  , - sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....130  
tableau 33 : Taux de rejet du cuivre,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}]=4$  , -sur membrane  
membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....131  
tableau 34 : Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Zn^{+2}]=4$  , -sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....131  
tableau 35 : Taux de rejet du cuivre , rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}]=10$  , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....132  
tableau 36 : Taux de rejet du zinc , rapport  $[PEI]/[Zn^{+2}]=10$  , - sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....132  
tableau 37 : Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2}]=10$  , - sur membrane  $\gamma$ -

Table des illustrations

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....133  
tableau 38 : Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Zn^{+2}]=10$  , - sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....133  
tableau 39 : Valeurs de constantes de stabilités thermodynamiques des complexes.....136  
tableau 40 : Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=1$  , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....137  
tableau 41 : Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=1$  , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....137  
tableau 42 : Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=1$  , -sur membrane  $\gamma$ -  
alumina/ZrO<sub>2</sub>  
.....138  
tableau 43 : Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=1$  , -sur membrane  $\gamma$ -  
alumina/ZrO<sub>2</sub> .....  
.....138  
tableau 44 :Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=2$  , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....139  
tableau 45 :Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=4$  , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....139  
tableau 46 : Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=2$  , -sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....140  
tableau 47 : Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=2$  , -sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....140  
tableau 48 :Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=4$  , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....141  
tableau 49 :Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}]=4$  , -sur membrane

Table des illustrations

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....141  
tableau 50 : Taux de rejet du cuivre, rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 4$ , -sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....142  
tableau 51 :Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 4$ , -sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....142  
tableau 52 :Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 10$ , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....143  
tableau 53 :Taux de rejet du zinc ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 10$ , -sur membrane

attapulgite/ZrO<sub>2</sub>.....143  
tableau 54 : Taux de rejet du cuivre, rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 10$ , -sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....144  
tableau 55 :Taux de rejet du cuivre ,rapport  $[PEI]/[Cu^{+2} + Zn^{+2}] = 10$ , -sur membrane  $\gamma$ -

alumina/ZrO<sub>2</sub>.....144

- [1] A.LARBOT, L. Garagnes, S. Krajewski., Water desalnation using ceramic membrane distillation: *Desalination* 168(2004) 367-372.
- [2] Nouredine EL MOUDDEN ., Nouveaux supports membranaires à base de chamotte d'agile . *Ann.Chim.Sci.Mat*, 2001, 26(2), pp.5-11.
- [3] S. RAKIB., Elaboration et caractérisation d'une céramique macroporeuse à base d'arène granitique. *Ann.Chim.Sci.Mat*,2000,25,pp,567-576.
- [4] S.SARRADE, G.M.RIOS et M.CARLES., Dynamic charavterization and transport mechanisms of two inorganic membranes for nanofiltration. *J.Membr.Sci*, 97(1994) 155-166.
- [5] P.APTEL, colloque Transfert de matière et hydrodynamique dans les procédés de séparation par membrane ; Novembre(1985) 20-21
- [6] P.AIMAR, S.BAKLOUTI, and V.SANCHEZ ; *J.Membr.Sci.* 29 (1986) 207-24
- [7] J.P.BRUN., procédés de séparation par membrane, Masson, 1988.
- [8] R.AUDINOS, les membranes artificielles, collection que sais-je ?,Ed PUF 2096, France, (1983)
- [9] A.WALCH., *Desalination*,46 (1983),303-312.
- [10] H.MENDJEL., thèse U.S.TL, Montpellier,(1984).
- [11] C.GUIZARD,A.LARBOT et L.COT., A new generation of membranes based on organic-inorganic polymers, dans :*Proc.5<sup>th</sup> Ann.Meeting North American Membranes Society*, Lexington,17-25 Mai 1992.
- [12] C.GUIZARD,F.GARCIA,A.LARBOT,L.COT., Symp First International Conference on inorganic Membranes, Montpellier, 3-6(1989),405-409.
- [13] A.LARBOT, J.FABRE,C.GUIZAD,L.COT, *J.Membr.Sci.*, 39 (1988)203
- [14] S.KHEMAKHEM, R.BEN AMAR, R. BEN HASSEN, A.LARBOT, M.MEDHIOUB, A. BEN SALAH,L.COT, New ceramic membranes for tangential waste-water filtration. *Desalination* 167(2004) 58-63
- [15] A.MAUREL., Techniques séparatrices à membranes, osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, Microfiltration tangentielle, Considérations théoriques, dans : *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés*, 1993,-1-24.
- [16] J.P.BRUN.,*Procédés de séparation par membranes*, Masson, 1988.
- [17] *Techntendances .C.P.E.,Innovation* 128 Décembre (1984), oc.Int.
- [18] S.LOEB,SOURIRAJAN.,*Saline water conversion. II Advances in Chemistry*,28, *Am.Chem.Soc.*(1963).
- [19] S.EGLI, A.RUF, F.WIDMER ; *Swiss Chem*, 11 (1989) 53-63
- [20] H.P. HSIEH, *Alche Symposium Series , Membranes Materials and processes*, Ed. U.S.A. (1988), 1-18
- [21] ALCAO/S.C.T. Technical brochure. Membralox Ceramic Multichannel Membranes Modules ;(1981)
- [22] NORTON co. Technical brochure(5092). Ceraflo Asymmetric Microfilters, (1985)
- [23] S.F.E.C. Technical brochure . Micro et Ultrafiltration, (1987)
- [24] F.BERNARD, Mise au point d'un support céramique d'une membrane minérale d'ultrafiltration , thèse U.S.T.L, Montpellier (1985)
- [25] G.BOUDIER, J.A.ALARY, Symp. First International Conference on Inorganic Membrane, Montpellier; 3-6 juillet (1989), Ed. E.N.S.C. France, 373
- [26] M.ABRARI, A.LARBOT, M.RAFIK, L.COT. *Journal of Membranes Science* 126(1997) 35-40 .preparation and performances of  $\text{KTiOPO}_4$  membrane.
- [27] P.BLANC, A.LARBOT, M.PERSIN, L.COT. *Journal of membrane Science*: 134 (1997) 109-115. preparation of Hafnia Ceramic Membrane for ultrafiltration.
- [28] A.LARBOT, J.P.FABRE, C.GUIZAR and L.COT., Inorganic Membranes obtained by sol-gel techniques. *Journal of Membranes Sciences*, 39 (1988) 203-212.
- [29] D.R.KIEFER,D.W.HOTOP. *Métallurgie des poudres*.Dunod,Paris (1967) 1-9

- [30] M.C.PORTER, Proceedings of the NATO. Advanced. Study Institute on Synthetic Membranes: Sci,Engineering and Application, Alcabieche (portugal) 26 juin-8 juil.(1983), 249-305
- [31] Q.T. NGUYEN, P.APTEL, J.NEEL, J.Membr.Sci, 5(1979), 235-251
- [32] A. MAUREL, A. Osmose inverse et ultrafiltration Ed. par Techniques de l'ingenieur, Paris,(1974).
- [33] F. DUCLERT, thèse U.S.T.L, Montpellier, (1989).
- [34] Journée francophone sur les techniques à membranes, Mars (1987) université Paul Sabatier, Toulouse (Société française de filtration).
- [35] Mohamed Wakib Naceur ; thèse U.S.T.L Montpellier,(1989).
- [36] P.AIMAR et al, Extrait de « fouling and cleaning in membranes processing ». MADISON. USA, (1985).
- [37] J.LIVAGE, J.LEMERLE ; Ann.Rev.Mater.Sci., 12 (1982) 103-122
- [38] A.S.MICHAELS, Chem.Eng.Prog, 64 (1968), 12, 31-43
- [39] R.L GOLOSMITH ; Ind.Eng. Chem. Fund, 10 (1971),1, 113-120
- [40] W.F.BLATT, A. DRAVID and al. Membrane Science and Technology, Plenum Press, (1970), 47-97
- [41] G.BELFORT, P.MIKULASEK, J.M.Pimbley, et al, J. Of Membr.Sci 77(1993)23-29
- [42] G.I.TAYLOR., philosophical Transaction of the Royal Society of London, A., 223 (1923) 289-343
- [43] S.POYEN, F.QUEMENEUR, B. BARIOU ; Amélioration du flux de perméat en ultrafiltration par promoteurs de turbulences. Entropie 120 (1984) 50-55
- [44] W.R.DEAN,.Proc.R ;Soc. London, Ser.A, 121 (1928) 402-420
- [45] C.J.BRINKER, R.SEHGAL, S.L.HIETALA, R.DEHHPANDE, D.M.SMITH, D.LOY, C.CASHLEY; J.Membr.Sci. 94 (1994) 85-150
- [46] J.GRANATH, J.Colloi.Sci., 13 (1958) ,308
- [47] C.GUIZARD, A.LARBOT, L.COT, Symp.First International Conference on Inorganic Membrane, Montpellier, 3-6 juillet (1989), Ed. .S.C.M, France, 405-409
- [48] H. STATHMANN.,Symp Future industrial prospects of membrane process. European Communities,Bussels,6-7(1988),41-55.
- [49] A. REWARN, G.CUEILLE, S. MIRABEL ; Symp Future industrial prospects of membranes processes. Comission of the European Communities, Brussels, 6-7 decembre (1988), 31-41
- [50] R.C.P.CURBBON, J.R.TILL ; Handbook of ceramics, Verlag Schmid GmbH Freiburg i.Brg, (1980)
- [51] C.A.JOUENNE : traité de céramique et matériaux minéraux ,411-462 :Rhéologie des pâtes céramiques.
- [52] E.W.WASHBURN, Proceedings of nation. Ac.Sc. 7(1921), 115—116.
- [53] G.YONAO, J.Am.Ceram.Soc, 59 (1976), 5-6, 236-239
- [54] Q.Y.L, R.GHOH, Z.F.CU, et al ; Enhancement of ultrafiltration with Flat Sheet Membrane Module by Gas Sparging. In Euromembrane 97( 1997).Twente, Hollande
- [55] C.KUCZYNSKI., la theorie du frittage C.E.N Saclay.(1960)
- [56] ] W.D.KINGERY., implications of sintering theories with to process controls. Actes du VII<sup>e</sup> congres International Céramiques- London 1960.
- [57] G.C.KUCZYNSKI-Trans, AIME,185(1949),169.
- [58] W.D.KINGERY et M. BERG. J.of Appli, Phys. 26(1956), 1205.
- [59] J.TUTEFF, Ind.Ceram , 609/610 (1968), 636-648
- [60] W.D.KINGERY, Ceramc Processing Before Firing, Ed. G..Y.ONODA and L.LHENCH. Wiley & Sons, New-York (1978) 2291-305
- [61] C.A.BRUCH, Ceram.Age. 92 (1967)) 44-53
- [62] M.D.SACKS, C.S.KHADILKAR, Advances in ceramics: Ceramic powder Science, Ed. The American Ceramic Society,21(1987),495-515.

- [63] P.C.HIEMENEZ, Principles of colloid and surface Chemistry, Ed.M.DEKER, Neww-York, (1977), chap.1
- [64] V.BELTRAN, A.ESCARDINO, C.FELIU, M.D.RODRIGO. Br.Ceram.Trans. J.,87(1988) 64-69
- [65] D.S.ADCOC, I.C.MCDOWALL, J.Am.Ceram.Soc ;40 (1957) 10, 355
- [66] J.RANON, Influence de la peptisation sur la préparation des membranes minérales, D.E.A. U.S.T.L. Montpellier (988)
- [67] G.BELFORT, R.HDAVIS, A.L.Zydney ; J.of Membr.Sci. ; 96 (1994)1-58
- [68] HOLZZAPFFFEFT, les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination, Soc. Géologique du Nor,1985,12.
- [69] BRINLEY G.W., BBROWN G., Crystal Structures of clay Minerals and their X-ray Identification, Réological Society, 1980,5,411-436.
- [70] J. DE LAPPARENT. C.R. Acad. Sci., 1935, 481- 483.
- [71] J.F.DELON, J.YVON, M.VAUQUELIN. L'industrie Céramique (1983) 769
- [72] O.CASTELEIN, thèse de Doctorat de l'Université de Limoges (2000)
- [73] D.NJOPWOOU, G.ROQUES, R.WANDJI , Ind . Minérale-Mines et carrières- Les Techniques (1987)
- [74] J.YVON, P.GARIN, J.F.DELON, J.MCASES, Bull.Minéral, (19982) 105
- [75] MM RIVIERE,L.VISSEI, FRIDMANN et S.VERNHET , Nouvelles recherches sur les argiles. Bull. groupe français des argiles, 6, (1955),13-22.
- [76] W. F. BRADLEY. Amer. Min., 25, 1940, 405- 413.
- [77] H. LONGCHAMBON. C. R. Acad. Sci., 204, 1937, 55- 58.
- [78] H. LONGCHAMBON. C. R. Acad. Sci, 203, 1936, 652.
- [79] A.BOUDRAN , Dilatométrie à haute température, Bull, S.F.C, 27(1955),13-24.
- [80] GERARD-HIRNE et LAMY, Identification des argiles par ATD . Bull. S.F.C. 10(1951).
- [81] H. HEYDSTEK et E. R. SCHMIDT. Trans. Geol.So. S. Africa, 56, 1954, 99.
- [82] W.L. de KEYSER, Bull. S.F.C. , 62(1964).
- [83] A.BOUDRAN, Dilatométrie à haute température, Bull, S.F.C 27 (1955)13-24
- [84] C.A.JOUENNE, traité de céramiques et matériaux, Ed .Septima (1990), 263—264.
- [85] H. HEYDSTEK et E. R. SCHMIDT. Trans. Geol.So. S. Africa, 56, 1954, 99.
- [86] S. CAILLERE. C.R. Aca. Sci., 198, 1934, 1795.
- [87] C.A. JOUENNE, Traité de céramiques et matériaux, Ed.Septima(1980),420-426.
- [88] R.MORENO, Am. Ceram.Soc. Bull, 71(11), (1982) 1647-1657.
- [89] T.A.SMITH, Trans, Bull. Ceram. Soc, 61 (1962), 523-549.
- [90] P..APTEL,M.CLIFTON, V.SANCHEZ , FILTRA.82, (1982),345-356.
- [91] M.C. FORTER, Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop. 11(1972)3.
- [92] Bonecamp, B.C., preparation of asyemtric ceramic membrane supports by dip-coating; in Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, L.C.A.J. BURGRAAF; E. 1996, Elsevier,Amsterdam.P.141.
- [93] G.CIZERON, le frittage sous son aspect physico-chimique. Industrie céramique, 610 (1968)
- [94] J.PEYSSOSN, Ind.Ceram.,661 (1973), 255-261, 377-383
- [95] G.CIEZERON, Mécanismes fondamentaux du frittage en phase solide ; Sil.Industr, (1963).
- [96] J..TULEFF , le comportement des argiles au séchage Bull. Soc. Fr. Céram, N°40-juillet-septembre(1958)
- [97] G.C KUCZZYNSY, la théorie du frittage . C.E.N SACLAY 1960.
- [98] G.C.KUCZYNSY , la théorie du frittage, INSTN, SACLAY(1961)1.
- [99] P.BLANC, L.LARBOT, M.PERSIN, L.COT, preparation of hafnium ceramic membranes for ultrafiltration. J. of Membr.Sci., 134 (1997) 109-115
- [100] ] N.SAFFADJ, S.ALAMI-YOUNSI, A.LARBOT, A.ALBIZANE, A.MESSAOUADI, M.BOUHRIA, M.PERSIN, M.CRETIN, Desalination 168 (2004) 259-263

- [101] C.O.PELSLENNPSEN ; Ber.Deut, Keram.Ges., 47 (1970) 506
- [102] H.MOSTETZY, Handbook of ceram.Soc., 58 (1987), 3, 158-187
- [103] S.ALAMI-YOUNSSI,A.Larbot,M.Persin., Preparation of gamma alumina nanofiltration. J.Membrane.Sci.97(1994)167-173.
- [104] D.SZANIAWSH, H.G.SPENCER, Desalination, 101 (1995) 31-38
- [105]M.ABRARI, A.LARBOT, M.PERSIN, J.SARRASIN, J. Membr. Sci., 139 (1998) 275
- [106] S.CHEMLAL ;thèse .Université Sidi-Mohame Ben Abdellah, Fes(Maroc), (2000)
- [107] J.F. FABRE, Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes minérales d'ultrafiltration en TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> réalisées par les techniques sol-gel ; thèse U.S.T.L Montpellier (1987)
- [108] P.PASCAL ; Nouveau traité de chimie minérale .Tome IX.Ed. Masson et C<sup>ie</sup>, Paris (1962)
- [109] ALEXANDER, U.S. patent. 2427, 338 (1954).
- [110] A.FOISSY, Analyses de l'adsorption d'ions et d'acides polyacryliques dans les dispersions aqueuses de dioxyde de titane, thèse, Faculté des Sciences et Techniques de l'université de Franche Comté,(1985)
- [111] M.ZHOU, G.Meng an D. PENG and G. ZHO , Studies on the sol gel process for TiO<sub>2</sub> Membrane Formation, Eng.Materials. 61 (1991) 387-390
- [112] WARTEMBERG et al, Z. Anorg.Chem.,230 (1937) ,27.
- [113] MORE, Trans, A.I.M.E., 184 (1949) ,194.
- [114] H.C.VISEER, D.N.KEINHOUDT ; Chem.Soc. Rev, 23 (1994) 75-81
- [115] S.SARRADE, G.M.RIOS et M.CARLES., J.Memb.Sci, 97 (1994) 155-166.
- [116] J.F. FABRE, Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes minérales d'ultrafiltration en TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> réalisées par les techniques sol-gel ; thèse U.S.T.L Montpellier (1987)
- [117] H.MOISSON, C.R. 116 (1983), 1224.
- [118] D.IRBY, Metallurgia, 30 (1994) ; 176-65.
- [119] E.NEGRE, U.S.C.FELIU. ABARBA; in Euroceram. CTTC, Limoges (1998)
- [120] L. BROUSSOUS, thèse U.M.T.L , Montpellier , fevrier (1999)
- [121] GUERIVIERE, J.F de Lait , Tech. Lait, 952 (1981), 89
- [122] DELANEY, R.A.M. Cult.Dairy Prod. J.16(2), (1981) 11
- [123] UPADHAYAYA. U. Et al. Allahabad Fmr 50 (4), (1979) 429
- [124] MARHOUNAVA, E. Et al.Prumysi Patravn 31( 10), (1980) 578
- [125] KOSIOWSKI, F.V. Tech.Lait , 952 ,(1981) 93
- [126] EIJI IRITANI, Y. MUKAI and TO SHIRO Marase, Separation of binary proten Mixtures by ultrafiltration. Filtration & Separation (1997) 967-972
- [127] GRANDADAM. Y, Tech.Lait , 952 ( 1981) 99
- [128] B.S.HORTON, R.L.GOLDSMITH, Traitement surmembrane du sérum de fromage au stade industriel. Revue laitière française 298 (1972) 367-379
- [129] EVANS, E.W. J.Soc.Dairy Tech.33 (3), (1980) 95
- [130] CHEFTEL, C. CUQ. J.L, lorient, D. : in proteines alimentaires, LAVOISIER.Ed.(1986)Paris
- [131] F.M. LIQUET, les produits laitiers.Ed. Sci. Techniques Agro-Alimentaires (2), (1990) 357-391
- [132] LOWRY O.H., ROSEBROUGH N.J., FARR. A.L. and RANDALL R.J. protein meaurment with the Folin phenol reagent. J. of Biochemmistry., 193 (1951), 265-275
- [133] Khelidja.KHIDER, D.E.AKRETICHE, A.LARBOT. Purification of Water effluent from a milk factory by ultrafiltration using Agerian clay support. Desalination 167 (2004) 147-151.
- [134] C.R.DICK and G.E.HAM; Characterisation of polyethyleneimine; J.Macromol.Sc.Chem; (1970) A4(6),1301-1314
- [135] K.GEKELER, G. LANGE, H.EBERHARDT, an E.BAYER, preparation an application of water-soluble polymer-Metal complexes. Pure & Appl,Chem; (1980), 52, 1883-1905

- [136] S.LAPANJE, P.F.JONES and S.A.RICE ; A chain of model for polyelectrolytes . VII-Further studies of conerion activity in solution of polyethyleniine hydrochloride; J.AI.Chem.Soc. (1963);85883-886
- [137] CHAMPETIER ;Chimie moléculaire II, Ed.HERMANN, Paris (1972)
- [138] E.A.LEWIS, J.BARLEY and T.St. PIERRE; Colorimetric titration of poly(vinylaùine) and poly(iminoethylene);Macromolecules (1981),14546-551
- [139] D.R.CHANE, Y.UCHIMOTO, M. TSUJIKAWA and Z. TAKEHARA; protonation of polyethylenemne; J. Electrochhem, Soc.(1989), 136, 1247-1248
- [140] S.KOBAYASHI, .HIROISHI ; M.TOUNOH and T.SAEGUSA, chelating properties of linear and branched poly(ethyleneimines); Macromolecules (1987), 20, 1496-1500
- [141] A.ATCHALSY et P.SPITNIK ; potentiometric titrations of polymethacryl acid , J.Polym.Sci., (1947), 2,(4),432-446
- [142] H.THIELE and .H.GRONAU ; Kupfer-und nickel omplexe von polyäthylenimin; Macromol.Chem. (19963) 59, 207
- [143] RONALD.R NAVARRO, KATSUHIRO SUMI, NAOYUKI FUJII and M. ATSSUMURA, Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine
- [144] K.ENNASSEF, M.. PERSIN et G.URAND, Etude par ultrafiltration de la complexation des cations argent(I) et cuivre(II) par des macroligands oligmères d'acide polyacrylique et mise au point de leur séparation, Analisis ; (1989) vol.17.N°10
- [145] K.FUGIMORI ; Complexation of polyethyleneimne with copper(II) and nicel(II) ions in 0,5 M KNO<sub>3</sub> solution; J. Poly.Sc.Chem.Ed, (1985), 23, 169-174
- [146] A. CHIHANI, D.E.ARETCHÉ, H. KERDJOUJ, M.PERSIN, J.SARRAZIN, Behaviour of copper an silver in complexing medium in the course of nanofiltration on both mineral an organic membrane. Separation and Purification Technology 22-23(2001) 543-550
- [147] ALBERTO N.ARAUJO, RUI C.C.COSTA, J. ALONSO-CHAMARRO, colorimetric determination of copper in aqueous samples using a flow injection system with a pre-concentration poly(ethylenimine) column. Talantha 50(1999)337-343
- [148] K. GECKELER and E.BAYER, liquid-phase polymer-based retention, a new method for separation and preconcentration of elements, Anal.Chim. Acta, 189 (1986) 285-292
- [149] S.ALAMI-YOUNSSI, A.LARBOT, M.PERSIN, J.SARRAZIN, L.COT, Gamma alumina nanofiltration Application to the rejection of metallic cations, J. Of Membr.Sci. 91 (1994))87-95
- [150] M.RUMEAU, F.PERSIN, V.SCIERS, M.PERSIN and J.SARRAZIN, Separation by coupling ultrafiltration and complexation of metallic species with industrial water soluble polymers. Application for removal or concentration of metallic cations, J.Membrane.Sci., 73 (1992) 313
- [151] R.MOLINARO,P.ARGURO T.POERIO, Comparison of polyethylene,polyacrylc acid and poly( dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine) in Cu<sup>+2</sup> removal from wastewaters by polymer-assisted ultrafiltration. Desalination 162(2004) 217--228
- [152] S.S.ERMAKOV an B.S.KRASIKOV; Influence of solution pH on electroreduction rate of polyethyleneimine- copper(II) complexes at thr ropping mercury electroe; Eletrohimiya, (1988) 24,916-919
- [153] H.P.GREGOR, L.B.LUTTINGER and E.M.LOEBL, Titration of polyacrylic acid with quaternary ammonium base.Metal polyelectrolyte complexes (I) polyacrylic acid Cu-complexe; (II) complexes Cu-with cross linked polyacrylic and polymethacrylic acid; J. PHYS. Chem.59, 34-,(1955), 59, 366
- [154] K.FUGIMORI ; Complexation of polyethyleneimne with copper(II) and nickel(II) ions in 0,5M KNO<sub>3</sub> solution; J. Poly.Sc.Chem.Ed, (1985), 23, 169-174
- [155] PABLO Ca'nzares, Angel PEREZ, R. CAMARILLO, Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water-soluble polymers : calculation of design parameters. Desalnation 144 (2002)) 279--285
- [156] R.MOLINARO, P.ARGURO and L.ROMEO , Desalnation, 138 (2001) 271-281

- [157] R.MOLINARI, S.GLLO, P.ARGURO, Metal ions removal from wastewater or washing water from contaminated soil by ultrafiltration –complexation; *Water Research* 38 (2004) 593-600
- [158] ALBERTO N.ARAUJO, RUI C.C.COSTA, J. ALONSO-CHAMARRO, colorimetric determination of copper in aqueous samples using a flow injection system with a pre-concentration poly(ethylenimine) column. *Talanta* 50(1999)337-343
- [159] F. BAYER, B. YA. SPIVAKOV and GECKELLER, polyethyleneimine as complexing agent for separation of metal ions using membrane filtration; *Polymer Bulletin* (1985), 13, 307-311
- [160] J.BJERRUM ; Metal ammine formation in aqueous solution ; Haase, Copenhagen 1957
- [161] GECKELLER K.E, VOLCHEK K. , Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers . *Environ.Sci. Technol* ,30(3), (1996),725-734
- [162] Y.YA. MOSHOJI, T.MATSUSHITA and T. SHONA, Enrichment of uranium and transition metal ions on polyethyleneimine and its methyl phosphonic acid derivative using a membrane ultrafiltration system; *Tech. Rep of the Os. Univ.*(1985), 35, 331-337
- [163] E. BAYER H. EBERHARDT and K. GECKELLER; polychelation for enrichment and separation of metal ions in homogeneous phase with help of membrane filtration; *Die Angewandte. Makromolekulare chemie* (1981), 97, 217-230
- [164] M. SATO, Y.INAKI and K. TAKEMOTO; Functional monomers and polymers. XXXV.Oxidation of hydroquinone catalysed by Cu (II)-polyelectrolytes complexes; *J.Polym.Sci.Polym.Chem.E.*, (1977), 15, 2059-2065
- [165] D.I.STOM, N .P.BUTINA ; Use of catalytic Metal- Polyethyleneimine complexes and recovered polymeric sorbents for the chemisorptive removal of polyphenols and phenols; *Acta hydrochim.HYDROBIOL.*(1989), 17 (5), 571-581
- [166] NIISHIKAWA, H.; Tsuchida, E.*Ibid.* 79,(1975) 2072
- [168] A.AMARA, thèse, Amélioration de la sélectivité des membranes échangeuses de cations par modification de leur surface, (1998) .

**Détermination de la teneur en protéines  
(Méthode de LOWRY,1951)**

**Réactifs pour le dosage des protéines :**

- Solution alcaline A :
  - soude 0,1N (2g/500 ml).....500 ml
  - carbonate de sodium .....10 g
- Solution cuivrique B:
  - sulfate de cuivre (0,32 g/100 ml).....2 ml
  - tartrate de Na et K (1g/100 ml).....2 ml
- Solution C :
  - Solution A .....50 ml
  - Solution B.....1 ml

**Mode opératoire :**

1 ml 'échantillon contenant au maximum 100µg de protéines et au minimum 25µg.

- ajouter 5 ml de solution C, mélanger ;
- laisser au repos 10 minutes à température ambiante ;
- ajouter 0,5 ml de réactif de folin Ciacaltea ;
- laisser 30 minutes à l'obscurité et lire la D.O à 750 nm au spectrophotomètre U.V-Vsible contre un blanc.

**Gamme étalon :**

On utilise la BSA pour la courbe étalonnage  $DO = f ( C )$

µg/ml	0	10	25	50	75	90	100
Solution mère(µl) BSA	0	100	250	500	750	900	1000
H <sub>2</sub> O distillée	1000	900	750	500	250	100	0

## ***Spectrométrie de masse***

### **I-Principe de la fragmentation des liaisons peptides**

L'énergie conférée à la molécule par le flux d'électrons varie de 20 à 50 eV (1 eV=23 Kcal). La molécule possède une énergie très supérieure à celle des réactions chimiques ordinaires. On voit alors apparaître les phénomènes particuliers de la chimie des radicaux. Cependant, même à ce niveau énergétique, la fragmentation des molécules ne se fait pas au hasard, ce sont les hétéroatomes qui sont préférentiellement atteints. Notons que le vide très poussé qui régnait dans l'appareil interdit toute réaction intermoléculaire.

### **II - L'application de la méthode nécessite une augmentation de la volatilité du peptide. Ceci est obtenu par :**

#### **II-1 Acétylation**

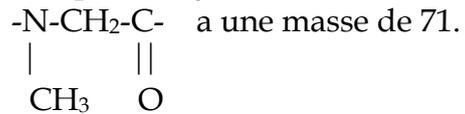
L'extrémité N-terminale du peptide doit être acétylée. Nous utilisons une solution d'anhydride acétique dans le méthanol, ou, dans le cas de peptides insolubles, une solution d'anhydride acétique dans la pyridine. De plus on utilise soit de l'anhydride acétique normal, soit un mélange équimolaire d'anhydride normal et d'anhydride hexadeutérioré, soit de l'anhydride hexadeutérioré uniquement.

#### **II-2 Perméthylation**

La faible volatilité des peptides est due essentiellement à l'existence de liaisons hydrogènes entre les liaisons peptides. La perméthylation vise à méthyler les liaisons  $=N-H$  et  $-O-H$ , ceci par l'emploi successif de NaH/DMSO,  $ICH_3$ . Le peptide ainsi modifié est suffisamment volatil. D'autre part, la perméthylation favorise la rupture au niveau de la liaison peptide.

#### **II-3 Masse des acides aminés perméthylés**

Les acides aminés perméthylés ont une masse caractéristique. Par exemple, la glycine :



On a ainsi calculé la masse de tous les acides aminés perméthylés . Toutes ces masses diffèrent entre elles, sauf pour la leucine et pour l'isoleucine qui ne peuvent actuellement être distinguées l'une de l'autre.

L'acide aminé N-terminal est N-acétylé, son pic de masse est augmenté de 43 u.m. L'acide aminé C-terminal est O- méthylé, son pic de masse est augmenté de 31 u.m.

#### **II-4 Pics secondaires**

Des pics secondaires apparaissent après modification. Ainsi, par exemple, la glycine peut être partiellement C-méthylé ; l'asparagine ou l'acide aspartique peuvent être fragmentés avec production d'un ion de 126 et 113 u.m respectivement ; la séquence peut être alors être observée à partir de ces ions.

## **Éléments de quantification de la pollution d'un effluent : matières organiques**

### **I - Demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO<sub>5</sub>)**

D'après la norme AFNOR NF T90-103, la DBO<sub>5</sub> est « la quantité d'oxygène, exprimée en mg, qui est consommée dans les conditions de l'essai, par certaines matières présentes dans un litre d'eau, notamment pour assurer leur dégradation par voie biologique. »

La méthode consiste à préparer une solution en diluant un échantillon dans une eauensemencée et contenant des sels minéraux, et à mesurer la quantité d'oxygène dissous consommée après une incubation de 5 jours (20°C, à l'obscurité). Pour que la mesure soit valable, l'échantillon doit avoir consommé entre 40 et 60% de son oxygène dissous initial. Le calcul est le suivant :

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg O}_2\text{/l)} = V_1/V_e (T_0 - T_5) - (V_1 - V_e)/V_e \cdot (D_0 - D_5)$$

Avec  $V_e$  le volume d'échantillon (ml),  $V_1$  le volume de la fiole de dilution (ml),  $T_0$ ,  $T_5$  et  $D_0$ ,  $D_5$  respectivement les teneurs initiales et à 5 jours en oxygènes dissous de l'échantillon et du blanc (mg/l). Le résultat permet de juger le degré de pollution d'un effluent.

### **II - Demande chimique en oxygène (DCO)**

D'après la norme AFNOR NF T90-101, la DCO est « la concentration d'oxygène, exprimée en mg/l, équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspensions définies. »

Le principe consiste à ajouter à un échantillon de l'acide sulfurique, une quantité connue de dichromate de potassium, du sulfate d'argent (catalyseur d'oxydation) et du sulfate de mercure (complexant des ions chlorures, gênant la mesure). La matière organique est oxydée (eau et dioxyde de carbone) par le dichromate de potassium.

La quantité de dichromate restant est dosée par une solution de fer II et d'ammonium (sel de Mohr) en présence de ferroïne. La DCO est alors calculée (pour une quantité de 5ml de dichromate de concentration 0,004 mol/l, sachant qu'une mole de dichromate équivaut à 1,5 mol d'oxygènes) :

$$\text{DCO (mg O}_2\text{/l)} = 8000 \cdot C \cdot (V_1 - V_2) / V_0$$

Avec C la concentration du sel de Mohr (mol/l),  $V_0$  le volume de l'échantillon(ml),  $V_1$  et  $V_2$  respectivement le volume du sel de Mohr versé pour titrer le blanc et l'échantillon (ml). La DCO est une analyse plus fiable que la  $\text{DBO}_5$ . La DCO est toujours supérieure à la  $\text{DBO}_5$ . Pour des effluents de laiteries [134] le rapport moyen entre la DCO et la  $\text{DBO}_5$  est :

$$1,4 \leq \text{DCO}/\text{DBO}_5 \leq 2$$