

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION EN CHIMIE ET
APPLICATIONS



REPUBLIC OF CAMEROON

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL
OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCES

RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND
APPLICATIONS

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
LABORATORY OF APPLIED INORGANIC CHEMISTRY

**Membranes céramiques à base d'argiles kaolinitiques,
de coques de noix de coco et de coquilles d'œufs :
Elaboration, caractérisation et mise en œuvre pour la
désinfection des eaux destinées à la consommation**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 07 Juin 2022 par :

KAMGANG SYAPNJEU Pelagie

Matricule : 06T153

En vue de l'obtention du diplôme de :
DOCTORAT/PhD en Chimie Inorganique
Option : Chimie des Matériaux Minéraux



Devant le jury composé de :

Président : NENWA Justin, *Professeur*, Université de Yaoundé I

Rapporteurs : NJOYA Dayirou, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I

KAMSEU Elie, *Directeur de Recherche*, MIPROMALO

Membres : TONLE KENFACK Ignas, *Professeur*, Université de Dschang

Laurence SOUSSAN, *Maître de Conférences/HDR*, IEM de Montpellier, France

NJIOMOU DJANGANG Chantale, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I

Année : 2022

UNIVERSITE DE YAOUNDE 1

FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION EN CHIMIE ET
APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE 1

FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL
OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCES

RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND
APPLICATIONS

ATTESTATION DE CORRECTION

Nous soussignés, attestons que cette thèse a été corrigée conformément aux critiques et suggestions faites par le jury.

En foi de quoi la présente attestation est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le

06/7/2022

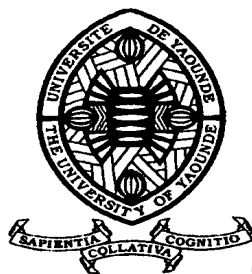
Un examinateur

NJIOMOU DJANGANG Chantale
Maître de Conférences
Université de Yaoundé I

Le Président du jury

NENWA Justin
Professeur
Université de Yaoundé I

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTÉ DES SCIENCES
CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES
UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION EN CHIMIE ET
APPLICATIONS



REPUBLIC OF CAMEROON
UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE
POSTGRADUATE SCHOOL
OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCES
RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND
APPLICATIONS

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
LABORATORY OF APPLIED INORGANIC CHEMISTRY

**Membranes céramiques à base d'argiles kaolinitiques,
de coques de noix de coco et de coquilles d'œufs :
Elaboration, caractérisation et mise en œuvre pour la
désinfection des eaux destinées à la consommation**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 07 Juin 2022 par :

KAMGANG SYAPNJEU Pelagie

Matricule : 06T153

En vue de l'obtention du diplôme de :
DOCTORAT/PhD en Chimie Inorganique
Option : Chimie des Matériaux Minéraux

Devant le jury composé de :

Président : NENWA Justin, *Professeur*, Université de Yaoundé I

Rapporteurs : NJOYA Dayirou, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I

KAMSEU Elie, *Directeur de Recherche*, MIPROMALO

Membres : TONLE KENFACK Ignas, *Professeur*, Université de Dschang

Laurence SOUSSAN, *Maître de Conférences/HDR*, IEM de Montpellier, France

NJIOMOU DJANGANG Chantale, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I

Année : 2022

Je dédie cette thèse

A mon défunt papa SYAPNJEU David

A ma maman SYAPNJEU née DOHOU Odette

A mes enfants JOGOU Samira et SYAPJE Ezéchiel

Cette thèse s'est effectuée conjointement au laboratoire de chimie des matériaux minéraux de l'Université de Yaoundé I-Cameroun et aux laboratoires de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier-France. Elle a été financée par l'Ambassade de France au Cameroun, que je tiens à remercier, à travers son programme de bourse de jeunes chercheurs scientifiques.

Mes remerciements vont également à l'endroit de mes Directeurs de thèse NJOYA Dayirou, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I et KAMSEU Elie, *Directeur de Recherche*, MIPROMALO pour la disponibilité, le suivi et l'orientation durant les différentes étapes de la réalisation de ce travail.

Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à mes deux encadrants de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEMM) notamment Laurence SOUSSAN, *Maître de Conférences/HDR*, IEMM/ENSCM et Mikhael BECHELANY, *Directeur de recherche*, IEMM/ENSCM pour le temps consacré, l'attention et l'intérêt constant qu'ils ont portés au travail de laboratoire de cette thèse.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté évaluer ce travail afin d'améliorer son contenu. Il s'agit du Président du Jury NENWA Justin, *Professeur*, Université de Yaoundé I et des examinateurs TONLE KENFACK Ignas, *Professeur*, Université de Dschang et NJIOMOU DJANGANG Chantale, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I.

Je remercie toute l'équipe du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé 1 pour les remarques faites lors des doctoriales et qui ont contribué à améliorer le contenu de cette thèse.

Que les personnels techniques et administratifs de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance, pour leur disponibilité à fournir rapidement les documents administratifs nécessaires pour le bon déroulement du stage et pour leur confiance à mon égard durant les formations liées à la manipulation des appareils de laboratoire.

Je remercie mes co-stagiaires de l'Institut Européen de Membranes de Montpellier notamment Kwanele ESIE, Zineb BOUABDALLAH, Thérèse FAVRE, Alonso GONZALEZ

et Djara HASSAN pour les échanges et l'ambiance au quotidien qui ont contribué à rendre mon séjour en France plus attrayant.

Je remercie particulièrement Louis CORNETTE DE SAINT CYR, doctorant à l'Institut Européen des Membranes pour sa disponibilité et sa promptitude à réagir pendant les manipulations de microbiologie.

Je remercie Dr Amadou POUTOUENCHI et Saliou NJUHOU, doctorant à l'Université de Yaoundé 1 pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour la récolte des argiles à Mayouom et Koutaba.

Je remercie tous mes camarades doctorants du laboratoire de chimie des matériaux minéraux de l'Université de Yaoundé 1 pour les échanges et l'ambiance au laboratoire.

J'exprime ma profonde gratitude à l'endroit de mon petit frère NGUEMBEU SYAPNJEU Eric qui m'a aidé dans la récolte des agents porogènes (coques de noix de coco et coquilles d'œufs) utilisés dans cette thèse. Il a toujours été disponible à m'apporter un coup de main.

Je remercie mes frères et sœurs : TCHOTCHEU Marcial, SYAPNJEU Cyrille et SYAPNJEU Nadine pour le soutien inconditionnel qu'ils n'ont cessé de m'accorder durant la réalisation de cette thèse.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour l'aboutissement de cette thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mes profonds remerciements.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

LISTES DES ABBREVIATIONS ET DES SYMBOLES	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES	xii
RESUME	xiv
ABSTRACT	xv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE	
I.1 LES ARGILES	4
I.1.1 Définition	4
I.1.2 Structure et classification des minéraux argileux	4
I.1.2.1 Minéraux phylliteux	5
I.1.2.2 Minéraux fibreux	7
I.1.2.3 Minéraux interstratifiés.....	9
I.1.3 Comportement thermique des minéraux argileux.....	11
I.1.4 Décomposition thermique de la kaolinite.....	12
I.1.5 Quelques utilisations des argiles.....	13
I.2 LES COQUES DE NOIX DE COCO	13
I.2.1 Description des noix de coco	13
I.2.2 Composition et comportement thermique des coques de noix de coco	14
I.2.3 Utilisations des coques de noix de coco.	15
I.3 LES COQUILLES D'ŒUFS	15
I.3.1 Origine et structure de la coquilles d'œuf.....	15
I.3.2 Composition chimique et propriétés des coquilles d'œufs	17
I.3.3 Comportement thermique des coquilles d'œufs	18
I.3.4 Utilisations des coquilles d'œufs	18

I.4 LES ZEOLITES	18
I.4.1 Description des zéolites	18
I.4.2. Stabilité thermique des zéolites.....	20
I.4.3 Clinoptilolite (CLI).....	20
I.5 LES MEMBRANES CERAMIQUES.....	21
I.5.1 Définition	21
I.5.2 Elaboration des supports membranaires céramiques	21
I.5.2.1 Additifs organiques	22
I.5.2.2 Mise en forme des supports membranaires.....	24
I.5.2.3 Séchage et frittage.....	25
I.5.3. Dépôt de la couche membranaire	25
I.5.3.1 Techniques de dépôt des couches minces	25
I.5.3.2 Procédé sol-gel.....	26
I.5.4 Classification des membranes	28
I.5.4.1 Classification selon la porosité et le diamètre des pores	28
I.5.4.2 Classification selon la structure	29
I.5.4.3 Classification selon la géométrie	29
I.5.5 Caractéristique des membranes	31
I.5.5.1 Seuil de coupure.....	31
I.5.5.2 Sélectivité	31
I.5.5.3 Perméabilité.....	32
I.5.5.4 Résistivité	32
I.5.5.5 Tortuosité.....	32
I.5.6 Filtration membranaire	32
I.5.6.1 Procédés baromembranaires.....	33
I.5.6.2 Modes de filtration.....	36

1.5.7 Phénomène de colmatage et de décolmatage	37
1.5.7.1 Colmatage	37
1.5.7.2 Agents colmatants	39
1.5.7.3 Processus de décolmatage.....	39
I.6 LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE.....	41
I.6.1 Enjeux	41
I.6.2 Caractéristiques d'une eau de surface	41
I.6.3 Voies classiques de traitement d'une eau de surface	42
I.6.4 Critères de potabilité de l'eau.....	42
I.7 LES INDICATEURS MICROBIOLOGIQUES DE L'EAU.....	43
I.7.1 Origine et types de microorganismes présents dans une eau	43
I.7.2 Critères d'analyse des microorganismes de l'eau	44
I.7.2.1 Coliformes totaux.....	44
I.7.2.2 Coliformes fécaux	44
I.7.2.3 Entérocoques ou streptocoques fécaux.....	45
I.7.3 Bactéries <i>E. coli</i>	46
I.7.3.1 Description des <i>E. coli</i>	46
I.7.3.2 Sources et survie de <i>E. Coli</i>	46
CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	
II.1 MATERIAUX UTILISES.....	48
II.1.1 Argiles	48
II.1.2 Agents porogènes	49
II.1.3 Zéolite clinoptilolite.....	49
II.2 METHODES EXPERIMENTALES.....	49
II.2.1 Caractérisation des matières premières.....	49
II.2.1.1 Dispersion d'énergie à rayons X	49

II.2.1.2	Diffraction des Rayons X sur poudre	50
II.2.1.3	Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier	51
II.2.1.4	Analyses thermiques gravimétrique et calorimétrie à balayage	51
II.2.1.5	Manométrie d'adsorption d'azote	52
II.2.2	Elaboration des membranes céramiques	52
II.2.2.1	Préparation de la poudre plastique et mise en forme.....	52
II.2.2.2	Séchage et frittage.....	53
II.2.3	Méthodes de caractérisations des membranes élaborées	54
II.2.3.1	Porosimétrie de mercure.....	54
II.2.3.2	Absorption d'eau.....	54
II.2.3.3	Microscopie électronique à balayage.....	55
II.2.3.4	Resistance mécanique : essai de flexion à trois points.....	56
II.2.4	Tests de filtration.....	57
II.2.4.1	Flux de perméation et perméabilité à l'eau distillée et au PBS	57
II.2.4.2	Préparation et filtration de la suspension bactérienne	59
II.2.5	Caractérisation de la clinoptilolite.....	63
II.2.6	Dépôt de la couche de clinoptilolite sur le support membranaire	64
II.2.6.1	Préparation du précurseur par procédé sol-gel.....	64
II.2.6.2	Conditionnement du support membranaire	64
II.2.6.3	Revêtement du support membranaire.....	64
II.2.7	Caractérisation des membranes clinoptilolite	66
II.2.7.1	Propriétés structurales et microstructurales.....	66
II.2.7.2	Tests de filtration bactérienne par les membranes clinoptilolite	66
II.2.8	Evaluation du colmatage réversible et irréversible	66

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 CARACTERISTIQUES DES MATIERES PREMIERES	67
III.1.1 Caractéristiques des argiles	67
III.1.1.1 Composition chimique élémentaire	67
III.1.1.2 Diffractométrie des rayons X (DRX).....	68
III.1.1.3 Spectre Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)	70
III.1.1.4 Courbes ATG/DSC	72
III.1.2 Caractéristiques des agents porogènes.....	74
III.1.2.1 Analyse EDX.....	74
III.1.2.2 ATG/DSC des agents porogènes	75
III.1.2.3 Analyse BET	76
III.2 CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES CERAMIQUES ELABOREES	78
III.2.1 Aspects physiques	78
III.2.2 Porosité et diamètre moyen des pores des membranes.....	79
III.2.3 Absorption d'eau et résistance mécanique des membranes.....	82
III.2.4 Composition chimique de la membrane S1510.....	83
III.2.5 DRX de la membrane S1510	83
III.2.6 Analyses thermiques de l'éprouvette	84
III.2.7 MEB de la membrane S1510	85
III.2.8 Distribution de la taille des pores de S1510	86
III.2.9 Flux de perméation et perméabilité à l'eau et au PBS du filtre S1510	87
III.3 EVALUATION DE LA RETENTION BACTERIENNE DU FILTRE S1510.....	90
III.4 OPTIMISATION DES PROPRIETES DE LA MEMBRANE CERAMIQUE S1510...	92
III.4.1 Porosités, diamètre moyen des pores et MEB des membranes S2 et S3.....	92
III.4.2 Flux de perméation à l'eau et au PBS des filtres S2 et S3.....	93
III.4.3 Filtration de la suspension bactérienne.....	95

III.5 CARACTERISTIQUES DE LA CLINOPTILOLITE	97
III.6 CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES CLINOPTILOLITE	99
III.6.1 Porosités, diamètre moyen des pores et MEB des membranes clinoptilolite	99
III.6.2 Flux de perméation à l'eau et au PBS du support S4 et des membranes ...	102
III.7 FILTRATION DE LA SUSPENSION BACTÉRIENNE	104
III.7.1 Flux de perméation de la suspension bactérienne du support S4 et des membranes clinoptilolite.....	104
III.7.2 Evaluation de l'abattement bactérien du support S4 et des membranes clinoptilolite	105
III.8 EVALUATION DU COLMATAGE DES MATERIAUX ELABORES	107
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	110
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	113
ANNEXE 1 : Calculs des écarts types sur les résultats obtenus.....	127
ANNEXE 2 : Article publié dans le cadre de cette thèse.....	128

LISTES DES ABBREVIATIONS ET DES SYMBOLES

ASTM: American Society for Testing Material
AFSSA : Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
ATG : Analyse Thermo Gravimétrique
BET : Brunauer Emmett et Teller
CARMA : Centre d'Animation Régional des matériaux Avancées
CEAEQ : Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec
CLI : Clinoptilolite
DRX : Diffractométrie des Rayons X
DSC: Differential scanning Calorimetry
EDX: Energy Dispersive X ray
EPA : Environmental Protection Agency
ICDD : International Center Diffraction Data
IRTF : Infrarouge à transformé de Fourier
IZA : Internationale Zéolite Association
LB : Lysogeny Broth
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MF : Microfiltration
NF : Nanofiltration
OI : Osmose inverse
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
PBS : Phosphate Buffered Saline
PEG : Polyéthylène glycol
PSM : Poste de Sécurité Microbiologique
RSWW: Recommended Standards for Water Works
UF : Ultrafiltration
UFC : Unité Formant Colonie
UIPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
UN-Water: United Nations for water
UV: Ultraviolet
WHO: World Health Organization

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Classification des phyllosilicates	10
Tableau II: Températures de transformation de quelques phyllosilicates	12
Tableau III: Quelques Additifs utilisés en milieu aqueux ou organique	23
Tableau IV: Différentes géométries membranaires et leurs caractéristiques	30
Tableau V: Différentes formulations des membranes céramiques.....	53
Tableau VI: Composition chimique élémentaire des argiles AM et AK	67
Tableau VII: Composition chimique élémentaire de CO et CC	74
Tableau VIII: Surface spécifique des agents porogènes non calcinés et calcinés	77
Tableau IX: Absorption d'eau et contrainte mécanique des membranes S1510 et S2010	82
Tableau X: Analyse chimique élémentaire de la membrane S1510.....	83
Tableau XI: Dénombrement des bactéries.....	90
Tableau XII: Porosités et diamètres moyens des pores de S2 et S3	92
Tableau XIII: Flux de perméation moyens des filtres céramiques S2 et S3	94
Tableau XIV: Performance de rétention des bactéries E. coli des filtres S2 et S3.....	95
Tableau XV: Surface spécifique et diamètre moyen des pores de la clinoptilolite	98
Tableau XVI: Porosités et diamètre moyen des pores des membranes clinoptilolite....	99
Tableau XVII: Performance de rétention des bactéries E. coli.....	105
Tableau XVIII: Comparaison des performances de rétention des membranes avec la littérature.....	107
Tableau XIX: Pertes relatives du flux à l'eau et au PBS durant la filtration	108

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure de la kaolinite	5
Figure 2: Structure d'une montmorillonite	6
Figure 3: Structure d'une chlorite	7
Figure 4: Structure de la sépiolite et la palygorskite	8
Figure 5: Schéma d'une noix de coco.....	14
Figure 6: Schéma anatomique d'un œuf de poule	16
Figure 7: Anatomie d'une coquille d'œuf de poule.....	17
Figure 8: Mécanisme d'échange cationique de la clinoptilolite	21
Figure 9: Etapes d'élaboration du support membranaire	22
Figure 10: Principe des techniques d'enduction centrifuge (a) et d'enduction par trempage-retrait (b).....	28
Figure 11: Les modules membranaires.....	31
Figure 12: Visualisation de la tortuosité d'un réseau poreux.....	32
Figure 13: Principe de la filtration membranaire	33
Figure 14: Procédés membranaires classés selon la taille des pores	33
Figure 15: Principe de filtration en mode frontal	36
Figure 16: Principe de filtration en mode tangentiel.....	37
Figure 17: Phénomène de colmatage	37
Figure 18: Localisation des argiles de Mayouom et de Koutaba sur la carte géologique de Foumban	48
Figure 19: Flexion à trois points.....	56
Figure 20: Système de filtration membranaire	58
Figure 21: Schéma représentatif de la filtration avec la membrane	58
Figure 22: Système de filtration sous vide dans un PSM.....	61
Figure 23: Croissance bactérienne sur gélose.....	62
Figure 24: Procédé dip- coating.....	65
Figure 25: Spectre DRX de l'argile de Mayouom.....	68
Figure 26: Spectre DRX de l'argile de Koutaba	69
Figure 27: Spectre IRTF de l'argile de Mayouom	70
Figure 28: Spectre IRTF de l'argile de Koutaba.....	71
Figure 29: Courbes ATG/DSC de l'argile de Mayouom	72

Figure 30: Courbes ATG/DSC de l'argile de Koutaba	73
Figure 31: Courbes ATG/DSC des coques de noix de coco.....	75
Figure 32: Courbes ATG/DSC des coquilles d'œufs	76
Figure 33: Aspects physiques des membranes céramiques.....	78
Figure 34: Porosités et diamètre moyen des pores des supports élaborés	79
Figure 35: Spectre DRX de la membrane S1510	83
Figure 36: Courbes ATG/DSC de la poudre plastique S1510.....	84
Figure 37: Images MEB de la surface (a, b) et de la coupe transversale (c, d) de S1510	85
Figure 38: Distribution de la taille des pores de la membrane S1510.....	86
Figure 39: Flux de perméation à l'eau à 0,1 ; 0,2 et 0,3 bar	87
Figure 40: Flux de perméation au PBS à 0,1 ; 0,2 et 0,3 bar.....	88
Figure 41: Perméabilité à l'eau (a) et au PBS (b) du filtre S1510	89
Figure 42: Flux de perméation de la suspension bactérienne à 0,2 bar	91
Figure 43: Images MEB des membranes S2 et S3.....	93
Figure 44: Spectre DRX(a), EDX (b), IRTF (c) et courbes ATG/DSC de la zéolite.....	97
Figure 45: Images MEB des membranes M1-S1 ; M3-S2 (a, b) et M2-S1 ; M4-S2 (c, d)	101
Figure 46: Flux de perméation à l'eau (a) et au PBS (b) des matériaux élaborés	102
Figure 47: Flux de perméation de la suspension bactérienne du support S4 et des membranes.....	104

RESUME

L'objectif principal de ce travail était d'élaborer les membranes céramiques biosourcées à partir des argiles kaoliniques, des coques de noix de coco et des coquilles d'œufs, de les caractériser et d'étudier leur capacité à retenir les bactéries présentes dans une eau destinée à la consommation humaine. Pour cela 25 formulations avec différents pourcentages de matières premières ont été élaborées et consolidées par traitement thermique à 800°C, 900°C et 1000°C pour obtenir les membranes céramiques (75 membranes au total). La porosimétrie de mercure a permis de sélectionner cinq membranes potentiellement éligibles à la filtration de l'eau ayant des porosités $\geq 50\%$. Les résultats de la résistance mécanique et d'absorption d'eau ont permis de choisir la membrane S1510 calciné à 900°C pour la suite des travaux. Elle contient 75% d'argiles, 15% de coques de noix de coco et 10% de coquilles d'œufs. Sa porosité est de 52% avec un diamètre moyen des pores de 0,08 μm et une perméabilité à l'eau de 14 013 L/h/m²/bar. Les tests de rétention bactérienne ont montré 90% d'élimination des bactéries.

Dans le souci d'optimiser les performances de rétention bactérienne de cette membrane S1510 (nommée S1 pour la suite), le cycle de cuisson a été modifié. En effet la formulation de la membrane S1 a été calcinée suivant ce cycle de cuisson, ce qui a permis d'obtenir deux membranes avec leur taux de rétention : S2 (80%) et S3 (100%) calcinées respectivement à 900°C et 1000°C. Parallèlement, une couche de zéolite naturelle (clinoptilolite) préparée par la méthode sol-gel a été déposée par *dip-coating* sur la membrane S1 (considérée comme support) pour donner les membranes clinoptilolite suivantes avec leur taux de rétention: M1-S1 (94%) ; M2-S1 (92%) et sur le support S2 pour donner : M3-S2 (95%) ; M4-S2 (99%) calcinées respectivement à 900°C et 1000°C.

L'étude du colmatage a montré que pour les meilleures membranes obtenues en terme de rétention (S3 :100% et M4-S2 :99%), le colmatage observé dans la membrane S3 est réversible et celui de la membrane clinoptilolite M4-S2 est irréversible. Donc le meilleur matériau dans ce travail est la membrane céramique S3 qui retient 100% de bactéries avec un abattement de 3,3 log et une perméabilité de 10 615 L/h/m²/bar. Elle est particulièrement intéressante car son protocole d'élaboration est assez simple, rapide et sans ajout d'additifs chimiques.

Mots clés : Argiles ; Coques de noix de coco ; Coquilles d'œufs ; Membranes céramiques ; Bactéries *E. coli* ; Colmatage.

ABSTRACT

The main objective of this work was to elaborate biobased ceramic membranes from kaolinitic clays, coconut husks and eggshells, to characterize them and to study their ability to retain bacteria present in a water intended for a human consumption. For this, 25 formulations with different percentages of raw materials were prepared and consolidated by heat treatment at 800°C, 900°C and 1000°C to obtain 75 ceramic membranes. Mercury porosimetry allowed to select five membranes potentially eligible for the water filtration with porosities $\geq 50\%$. The results of mechanical resistance and water absorption allowed to choose the S1510 membrane calcined at 900°C used for the rest of the work. It contains 75% clays, 15% coconut husks and 10% eggshells. Its porosity is 52% with an average pore diameter of 0.08 μm and a water permeability of 14013 L/h/ m^2 /bar. Bacterial retention tests showed 90% elimination of bacteria.

In order to optimize the bacterial retention performance of this S1510 membrane (hereinafter referred to as S1), the sintered temperature cycle has been modified. In fact, the formulation of S1 membrane was calcined following this sintered cycle, which allowed to obtain two membranes with their retention rate: S2 (80%) and S3 (100%) calcined respectively at 900°C and 1000°C.

At the same time, a layer of natural zeolite (clinoptilolite) prepared by the sol-gel method was deposited by dip-coating on the membrane S1 (called support) to give the following clinoptilolite membranes with their retention rate: M1-S1 (94%); M2-S1 (92%) and on the S2 support to give: M3-S2 (95%); M4-S2 (99%) calcined at 900°C and 1000°C respectively.

The study of the fouling has shown for the best bacteria retention membranes that the S3 membrane (100%) presented the reversible fouling and the M4-S2 membrane (99%) presented the irreversible fouling. So, the best material in this work is the S3 ceramic membrane which retains 100% bacteria with a 3.3 log removal and a permeability of 10 615 L/h / m^2 /bar. It is particularly interesting because its production protocol is quite simple, fast and without the addition of chemical additives.

Keywords: Clays; Coconut husks; Eggshells; Ceramic membranes; *E. coli* retention; Fouling.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le traitement de l'eau est aujourd'hui l'une des préoccupations humaines les plus importantes. Avec la pénurie et la mauvaise qualité des eaux distribuées, environ 3,9 milliards de personnes soit plus de 40% de la population mondiale vivront dans des conditions de stress hydrique d'ici 2050 (UN-Water, 2020). Ceci est lié à la croissance démographique, au changement climatique et à la pollution due au développement industriel (UN-Water, 2018). Parmi les polluants de l'eau, les micro-organismes pathogènes, en particulier les bactéries, font partie des plus nocifs pour la santé humaine (Ashbolt, 2015).

En effet, les principaux risques microbiens sur la santé sont généralement associés à l'ingestion d'eau contaminée par les matières fécales humaines et animales (y compris les oiseaux) qui sont une source de bactéries pathogènes, de virus, de protozoaires et helminthes (WHO, 2008). Parmi les micro-organismes pathogènes présents dans une eau, *E. coli* est l'indicateur le plus courant de contamination fécale de l'eau destinée à la consommation humaine (Ashbolt, 2015).

La désinfection chimique est efficace contre de nombreux micro-organismes pathogènes (en particulier les bactéries) mais, l'utilisation des barrières physiques telles que les membranes pour éliminer les agents pathogènes dans l'eau est particulièrement intéressante car elle est efficace et diminue l'utilisation des produits chimiques (EPA, 2012). Parmi ces membranes, figurent les membranes céramiques qui sont de plus en plus incorporées dans le traitement de l'eau (Burggraaf et Cot, 1996).

De nos jours, plusieurs études ont déjà prouvé l'efficacité des membranes céramiques pour le dessalement de l'eau (Kujawa et al., 2017), la réduction de la turbidité, la rétention des colorants (Mouiya et al., 2019) et la rétention des bactéries (Kumar et al., 2019).

Les membranes céramiques sont généralement préparées par le dépôt d'une ou plusieurs couches actives de matériaux souhaités (TiO_2 , ZrO_2 , ZnAl_2O_4 , zéolite, etc.) sur un support membranaire céramique (substrat) qui peut être élaboré à partir des argiles (Saffaj et al., 2004 ; Achiou et al., 2018).

Divers supports membranaires ont déjà été élaborés pour la microfiltration et ultrafiltration à partir des différentes argiles locales du Maroc (Saffaj et al., 2006 ; Saja et al., 2018 ; Majouli et al., 2011), Algérie (Bouzerara et al., 2006), Tunisie (Masmoudi et al., 2007 ; Khemakhem et al., 2009), Chine (Kumar et al., 2019), avec des propriétés particulières telles que la porosité, le diamètre moyen des pores, le flux et la perméabilité. Ces travaux

ont utilisé plusieurs additifs organiques tels que le methocel comme plastifiant, la gélatine et l'amijel comme gélifiants, l'amidon et le calcium carbonate comme agents porogènes.

Les agents porogènes issus de déchets naturels peuvent aussi générer la porosité dans un matériau ce qui rend la conception des membranes respectueuse de l'environnement (Burggraaf et Cot, 1996). C'est le cas des cendres obtenues à partir d'os d'animaux, de déchets de balles de riz (Hubadillah et *al.*, 2018), de bagasses de canne à sucre (Jamalludin et *al.*, 2018) ou des poudres de peaux de banane (Mouiya et *al.*, 2019) qui sont ajoutées aux argiles minérales puis calciner pour créer de la porosité dans les supports membranaires résultants utilisés à des fins de microfiltration et d'ultrafiltration.

Dans le contexte spécifique du Cameroun, parmi les déchets les plus abondants disponibles pour générer la porosité et qui peuvent être introduits dans les procédés d'élaboration des supports membranaires céramiques, figurent les coques de noix de coco et les coquilles d'œufs.

Les coquilles d'œufs contiennent environ 94% de calcium carbonate qui peut être une source de création des pores lors de la libération du CO₂ pendant la calcination (Nys et *al.*, 2010). L'ajout du calcium carbonate dans l'argile contribue également à augmenter sa résistance mécanique grâce au CaO formé pendant la calcination (Suresh et Pugazhenth, 2016). De même, les coques de noix de coco sont constituées essentiellement de la matière lignocellulosique, source de carbone (Liyanage et Pieris, 2015) qui est susceptible de générer essentiellement les pores par la libération totale du carbone sous forme de CO₂ selon la température finale pendant la calcination.

De plus, ces coques de noix de coco sont utilisées pour la production du charbon actif utilisé dans le traitement des eaux (Bamba et *al.*, 2009).

Compte tenu de ces propriétés spécifiques, les coques de noix de coco et les coquilles d'œufs pourraient être de bons candidats comme additifs pour créer les pores et assurer une bonne résistance mécanique des membranes céramiques. Ceci est d'autant plus pertinent dans la mesure où ces déchets naturels seront recyclés, participant ainsi à l'assainissement de l'environnement.

De nos jours, aucun support ou membrane céramique n'a encore été élaboré à partir d'un mélange d'argiles, de coques de noix de coco et de coquilles d'œufs.

Le but de ce travail est donc d'élaborer les membranes céramiques à partir des argiles kaolinitiques, des coques de noix de coco et des coquilles d'œufs, les caractériser et les utiliser pour la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine, en

évaluant la rétention des bactéries d'une suspension de concentration 10^4 UFC/mL. Le matériau utilisé pour le dépôt de la couche membranaire sur le support est une zéolite naturelle (la clinoptilolite). Cette zéolite a été choisie à cause de sa structure poreuse intéressante, ses propriétés de tamis moléculaire, sa grande surface spécifique, sa capacité d'échange cationique élevée, ses propriétés adsorbantes et catalytiques élevées (Dzinun et *al.*, 2019) et surtout pour son coût moins élevé.

Cette thèse est répartie en trois chapitres : le premier chapitre présente la description générale des argiles et des agents porogènes, l'élaboration et les caractéristiques des supports membranaires et des membranes céramiques de filtration, la généralité sur les eaux de surface et les microorganismes pathogènes présents dans une eau; le second chapitre décrit les matériaux étudiés, les sites de prélèvement et les méthodes expérimentales mises en œuvre ; le troisième porte sur la présentation des résultats obtenus et leur discussion et enfin une conclusion générale et des perspectives.



CHAPITRE I :
REVUE DE LA LITTERATURE

I.1 LES ARGILES

I.1.1 Définition

Les minéraux argileux ou tout simplement les argiles sont des matériaux naturels à base de silicates ou d'aluminosilicates plus ou moins hydratés de la famille des phyllosilicates et de structure lamellaire, provenant en général de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle tels que les feldspaths (Decarreau, 1990).

I.1.2 Structure et classification des minéraux argileux

La structure des minéraux argileux est un empilement de couches tétraédriques et octaédriques qui forme les feuillets entrecoupés par un espace appelé espace interfoliaire (Bailey, 1980 ; Pialy, 2009 ; Mache, 2013) :

- Les feuillets tétraédriques sont agencés en mailles hexagonales et sont constitués de tétraèdres d'Oxygène entourant un atome de Silicium. Les tétraèdres sont liés les uns aux autres par des atomes d'oxygène. Ils forment ainsi un réseau planaire (Mache, 2013).

- Les feuillets octaédriques sont composés d'octaèdres formés par deux plans d'Oxygène-hydroxyles encadrant des atomes plus larges tels que: Al, Fe, Mg, Li, etc. Les cations constituant du feuillet octaédrique induisent, selon leur valence à une modification du taux de remplissage de la couche. Ainsi, pour une couche octaédrique purement magnésienne par exemple, constituée donc d'atomes de Mg^{2+} , un taux de remplissage de 100 % est constitué, tous les octaèdres sont occupés, on parle d'argile trioctaédrique. À l'inverse, pour une couche octaédrique purement alumineuse par exemple, constituée donc d'atomes de Al^{3+} , le taux de remplissage sera au 2/3, deux octaèdres sont remplis et un est laissé vide, on parle d'argile dioctaédrique (Pialy, 2009).

Des substitutions peuvent intervenir entre les différents atomes constituant de la couche tétraédrique ou octaédrique. Ces substitutions induisent un déficit de charge permanent, faisant de beaucoup d'argiles des espèces stablement chargées négativement. Ces charges sont compensées par l'incorporation de cations au sein de l'espace interfoliaire de l'argile (Decarreau, 1990 ; Mache, 2013). Il existe trois grandes classes des argiles : les minéraux phylliteux, fibreux et interstratifiés (Pialy, 2009).

I.1.2.1 Minéraux phylliteux

Les minéraux phylliteux peuvent être répartis en trois groupes suivant le déficit de charge du feuillet et le taux d'occupation de la couche octaédrique (Pialy, 2009) :

- Les minéraux argileux dits 1/1 ou T-O (**Figure 1**) : Ces derniers sont constitués d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique. Ils présentent typiquement une taille de 7 Å (T-O + interfoliaire). En fonction de la nature du feuillet octaédrique, on distingue les argiles T-O à feuillet dioctaédrique (feuillet de type brucite, $Mg(OH)_2$) et les argiles T-O à feuillet trioctaédrique (feuillet de type gibbsite, $Al(OH)_3$) (Claret, 2001).

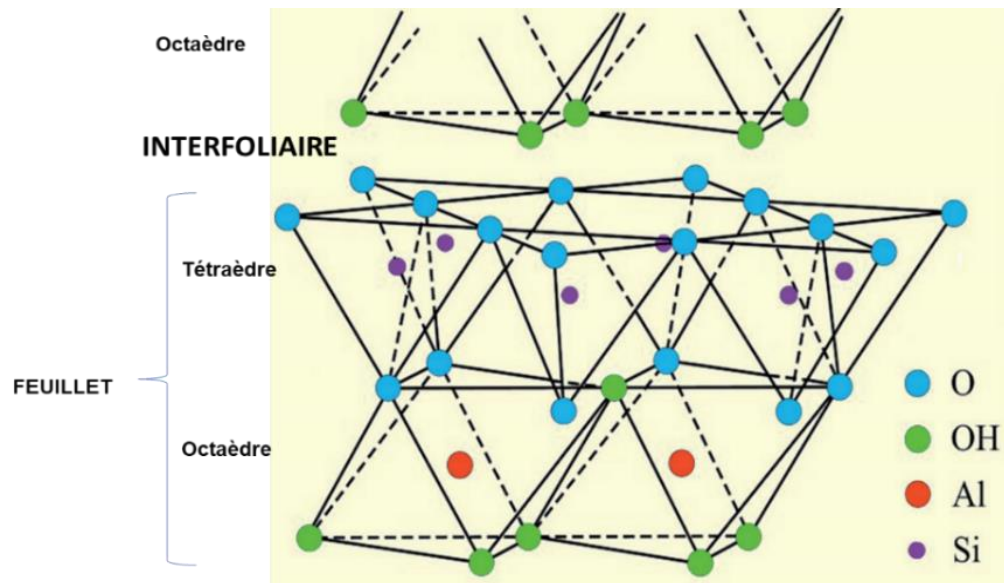


Figure 1: Structure de la kaolinite modifiée par Grim (1962)

- Les minéraux argileux dits 2/1 ou T-O-T : Ces derniers sont constitués de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique (**Figure 2**). Ils présentent en fonction de l'espèce une taille allant de 10 Å à 18 Å (T-O-T + interfoliaire). Comme pour les argiles T-O, on distingue les argiles T-O-T à feuillet dioctaédrique et les argiles T-O-T à feuillet trioctaédrique (Pialy, 2009, Mache, 2013 ; Belabbaci, 2014).

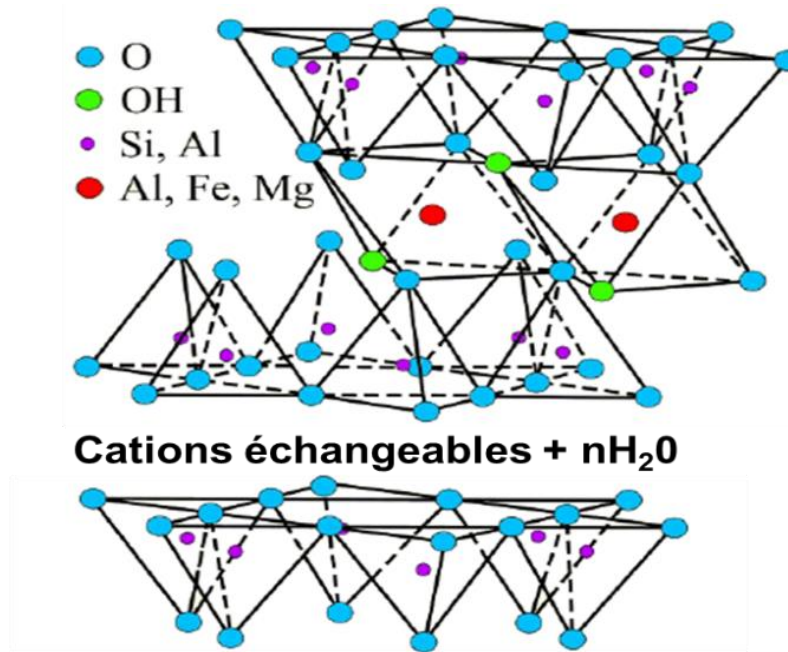


Figure 2: Structure d'une montmorillonite modifiée par Grim (1962)

- Les minéraux argileux dits 2/1/1 ou T-O-T/O : Ces derniers sont constitués de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique, l'espace interfoliaire est rempli par un feuillet octaédrique (**Figure 3**). Ce feuillet interfoliaire octaédrique possède la même structure que la brucite, on parle dans ce cas de feuillet brucitique. Les argiles 2/1/1 présentent typiquement une taille de 14 Å (T-O-T+O).

Ce groupe est constitué par le grand groupe des chlorites. On les classe également selon l'aspect dioctaédrique ou trioctaédrique du feuillet octaédrique et du feuillet brucitique (Decarreau, 1990 ; Diatta, 2016).

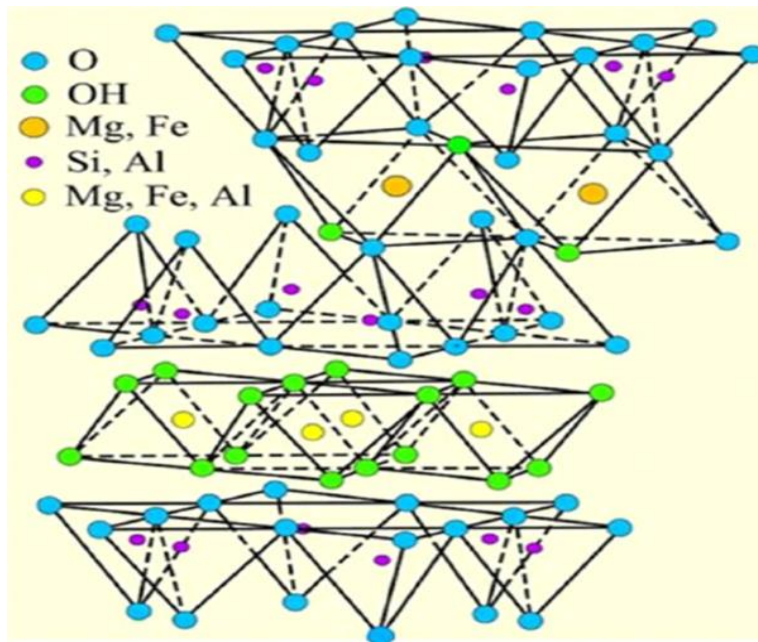


Figure 3: Structure d'une chlorite modifiée par Grim (1962)

I.1.2.2 Minéraux fibreux

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets avec leur faciès fibreux qui résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'Oxygène où les atomes d'Oxygène sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'Oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'Oxygène et d'hydroxyle (Pialy, 2009 ; Diatta, 2016). L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans dont la largeur est caractéristique de chaque famille (Mache, 2013). Les atomes d'Oxygène du plan continu forment la base du tétraèdre dont la pointe est constituée par un Oxygène du ruban et leur centre occupé par des ions Si^{4+} dont les ions Mg^{2+} ou Al^{3+} occupent les lacunes octaédriques. Les rubans se terminent par des liaisons entre ces cations et des molécules d'eau (Mache, 2013).

On distingue deux principales familles de minéraux fibreux (Pialy, 2009 ; Mache, 2013 ; Diatta, 2016) :

a) La famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides et sont particulièrement riche en Mg et Al. Leur maille cristalline

monoclinique renferme 2 motifs de composition : $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Dans cette formule, OH_2 et H_2O représentent respectivement les eaux de cristallisation et zéolithique. Sa structure est représentée par la **figure 4** (Mache, 2013) ;

b) La famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles. Elles diffèrent aussi des palygorskites par le nombre de molécules d'eau zéolithique occupant les canaux. La maille cristalline de ces minéraux est orthorhombique, sa formule est $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Diatta, 2016) et sa structure est représentée par la **figure 4**.

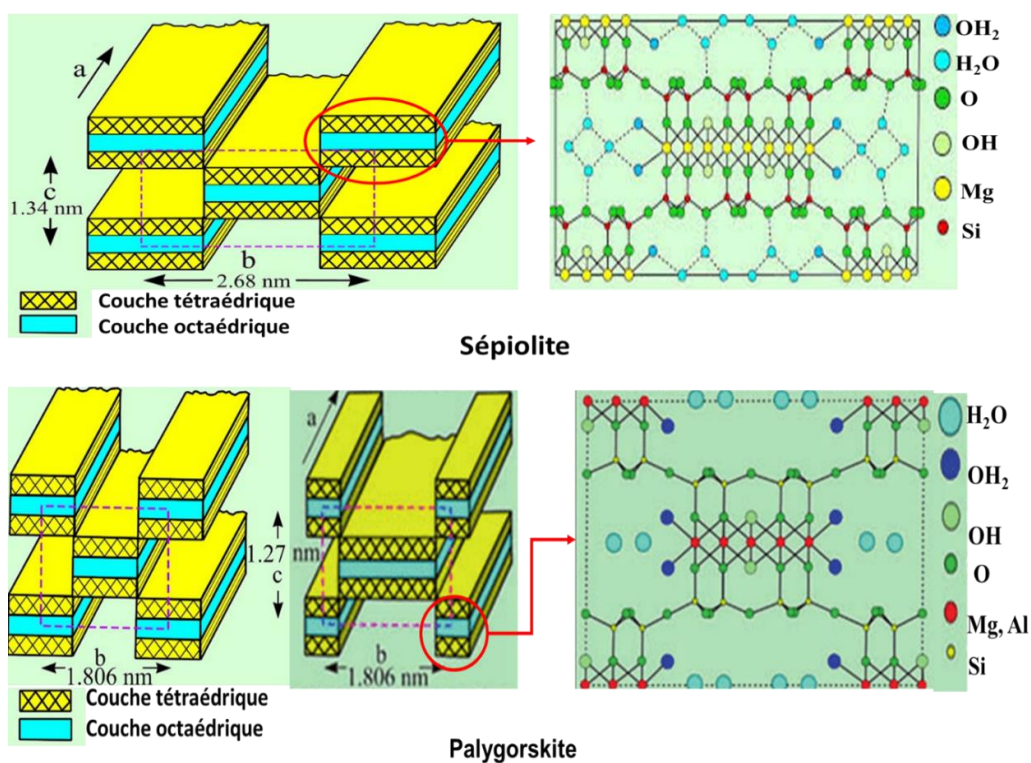


Figure 4: Structure de la sépiolite et la palygorskite modifiée par Bailey (1980)

I.1.2.3 Minéraux interstratifiés.

Le terme de minéral argileux interstratifié décrit les structures des phyllosilicates dans lesquels deux ou plusieurs couches de nature différente peuvent alterner dans une séquence verticale le long de l'axe c ou selon un axe perpendiculaire aux plans (Piantone, 1986). Ainsi, chaque couche simule une "molécule" selon un axe c et un cristal à deux dimensions dans les directions a et b. Les surfaces basales des différentes catégories de couches sont très similaires et constituées en feuillets d'atomes d'Oxygène ou de groupements d'ions hydroxyles selon une position quasi hexagonale (Mache, 2013 ; Diatta, 2016). Ces facteurs structuraux quasiment uniques aux argiles et aux phyllosilicates, en général, sont sans doute responsables de la répartition très générale des espèces interstratifiées.

Les variétés les plus communes d'ordonnement impliquent une alternance régulière de type deux couches entraînant des séquences ABABAB... exemples : la rectorite, la tosudite et la corrensite (Piantone, 1986 ; Pialy, 2009). Les interstratifiés irréguliers sont désignés en fonction des composants. Exemple : interstratifié illite-montmorillonite. Les couches impliquées dans les interstratifiés sont : la vermiculite, la smectite, l'illite, la glauconite, la biotite, la serpentine, la kaolinite, le talc et la chlorite dioctaédrique contenant une couche brucitique complète ou incomplète (Mache, 2013).

Selon leur type de combinaison d'empilement des feuillets tétraédriques et octaédriques, le cation de la couche octaédrique, la charge de l'argile et le type de matériel interfoliaire (Truche et *al.*, 2013), les trois grandes familles des minéraux argileux sont réparties dans le **Tableau I** (Pialy, 2009).

Tableau I: Classification des phyllosilicates (Decarreau, 1990)

Groupe	Nature du feuillet	Nature de la couche octaédrique	Charge du feuillet	Exemples
Kaolin Serpentine	1/1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0$	Kaolinite, dickite, nacrite Chrysotile, antigorite, lizardite, amesite
Pyrophyllite Talc	2/1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0$	Pyrophyllite Talc, willemsite
Smectites Vermiculite	2/1 2/1	dioctaédrique trioctaédrique dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0.2-0.6$ $x \sim 0,6-0,9$	Montmorillonite, beidelite, nontronite Saponite, hectorite, sauconite Vermiculite dioctaédrique Vermiculite trioctaédrique
Illite	2/1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0.9$	Illite
Mica Micas dur	2/1 2/1	dioctaédrique trioctaédrique dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 1$ $x \sim 2$	Muscovite, paragonite Phlogopite, biotite, lepidolite Margarite Clintonite, anandite
Palygorskite sepiolite	2/1 Rubans		x variable	Palygorskite Sepiolite
chorites	2/1/1	Dioctaédrique di-trioctaédrique trioctaédrique	x variable	Donbassite Cookeite, sudoite Clinochore, chamosite, nimite

I.1.3 Comportement thermique des minéraux argileux

Dans les conditions naturelles de laboratoire, les phyllosilicates contiennent deux grands types d'eau (Villieras, 1993) :

- a) L'eau d'origine atmosphérique qui est éliminée à des températures inférieures à 400°C. Elle peut se présenter sous plusieurs formes :
- L'eau liée qui correspond statistiquement à environ deux couches d'eau adsorbées sur les surfaces externes des particules. Pour des pressions partielles de vapeur d'eau élevées ($>0,8$), la surface peut être recouverte de trois couches d'eau physisorbée (Villieras, 1993).
 - L'eau de solvatation des cations compensateurs : les molécules d'eau sont liées entre elles et, avec les atomes d'Oxygène des faces basales (Villieras, 1993).

b) L'eau d'origine structurale provenant de la déshydroxylation des hydroxyles structuraux. Cette eau est en général libérée entre 400 et 1000°C (Villieras, 1993) suivant le minéral considéré. Pour chaque minéral, on peut définir des températures caractéristiques de déshydroxylation, le nombre de réactions étant défini par le nombre de types de groupements hydroxyles (Trauth et Lucas, 1967 ; Villieras, 1993).

Aux températures de départ des différents types d'eau, s'ajoutent les températures remarquables de transformations correspondant à des changements de phases et/ou à des recristallisations. Les températures de recristallisation sont fonction des espèces qui apparaissent ainsi que de leurs transformations propres (polymorphisme) (Trauth et Lucas, 1967 ; Villieras, 1993).

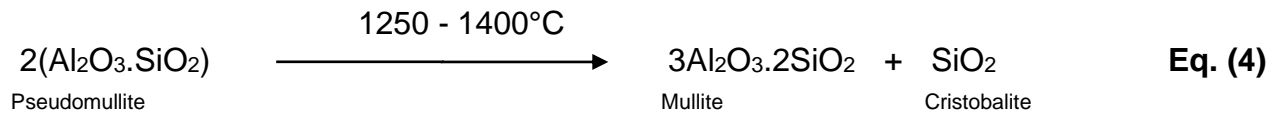
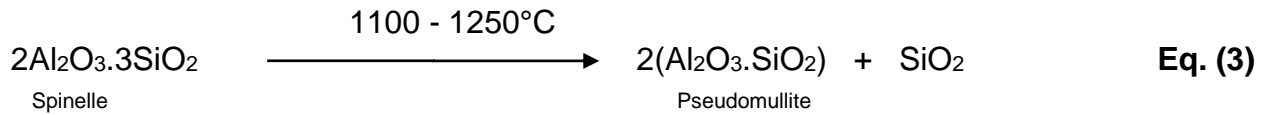
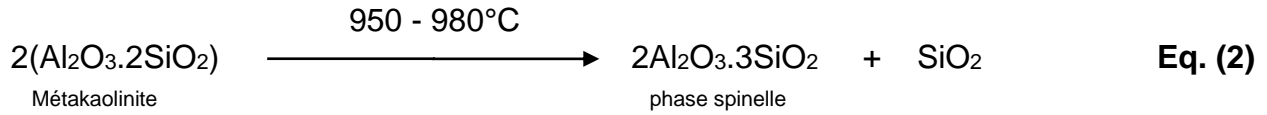
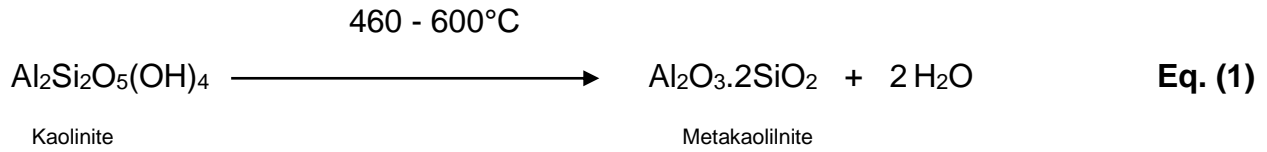
En général, les méthodes thermiques utilisées pour l'étude des argiles font appel à trois sortes de phénomènes : la déshydratation, la déshydroxylation et la recristallisation (**Tableau II**).

Tableau II: Températures de transformation de quelques phyllosilicates (Villieras, 1993)

MINÉRAUX	T°C de déshydratation	T°C de déshydroxylation	T°C de recristallisation
Kaolinite	25 à 450°C	450 à 550°C	900°C 1000 à 1100°C
Pyrophyllite	25 à 450°C	650°C	950 à 1000°C
Montmorillonite	25 à 450°C	450 à 700°C	1000°C à 1150°C
Muscovite	25 à 450°C	750°C	1050°C à 1250°C
Serpentine	25 à 450°C	550°C à 600°C	1100°C
Talc	25 à 450°C	850 à 1000°C	850 à 1000°C 1200 à 1300°C
Saponite	25 à 450°C	700 à 800°C	750°C
Vermiculite	25 à 450°C	500 à 800°C	850°C
Chlorite	25 à 450°C	450 à 600°C 750 à 800°C	800 à 850°C

I.1.4 Décomposition thermique de la kaolinite

Au cours du traitement thermique, la kaolinite subit une déshydroxylation entre 460 et 600°C (**Equation 1**), associée à un pic endothermique (Quandalle, 1993 ; Villieras, 1993 ; Mecif, 2010). Ce phénomène correspond à un départ d'eau de constitution par un mécanisme diffusionnel et à la formation de la métakaolinite (phase amorphe). Cette phase, subit une réorganisation structurale vers 950-980°C (**Equation 2**), associée à un pic exothermique qui correspond à une phase cristallisée de structure spinelle (Mecif, 2010). Vers 1100-1250°C intervient la formation de la mullite dite secondaire (**Equation 3**), généralement associée à un faible pic exothermique et vers 1350°C (**Equation 4**), la cristobalite se forme (Quandalle, 1993 ; Villieras, 1993 Bich, 2005 ; Pialy, 2009).



I.1.5 Quelques utilisations des argiles

Les argiles sont utilisées comme principales matières premières pour des applications très variées : fabrication de briques, tuiles, terre cuite, faïence, porcelaine, utilisation comme agent de texture dans les peintures, agent de blanchiment du papier, ou agent de renforcement des matériaux plastiques à base de polymères (Decarreau, 1990). On trouve également les minéraux argileux comme catalyseurs, notamment dans l'industrie pharmaceutique, ou comme membranes pour des procédés de filtration. Les smectites dites « argiles gonflantes » sont utilisées pour les boues de forages dans l'industrie pétrolière mais aussi comme adsorbant pour la décoloration des huiles (Decarreau, 1990 ; Mache, 2013 ; Mana et *al.*, 2017).

I.2 LES COQUES DE NOIX DE COCO

I.2.1 Description des noix de coco

La noix de coco est le fruit du cocotier (*Cocos nucifera*), un arbre de la famille des palmacées ou Arécacées, familier des régions tropicales humides. C'est un fruit exotique originaire de Malaisie. De nos jours, on en trouve dans toutes les zones tropicales d'Afrique et aux Antilles. Le fruit, qui peut mesurer jusqu'à 30 cm de diamètre, est lisse et de couleur vert clair ou orange lorsqu'il n'est pas mûr, tirant sur le brun et

recouvert d'une épaisse couche de fibres ligneuses brunes entourant la noix à maturité (Zranseu et *al.*, 2011). Pour toutes les variétés de cocotier, l'organisation des fruits est similaire. Une enveloppe extérieure (l'épicarpe) est une pellicule lisse et imperméable. A l'intérieur se trouve le mésocarpe, une enveloppe épaisse, coriace et fibreuse. Cette seconde couche recouvre l'endocarpe, dur et ligneux, qui devient ensuite le noyau. Ce noyau renferme la pulpe qui est la partie comestible (l'albumen blanc), charnue et grasse appelée amande (**Figure 5**) (Zranseu et *al.*, 2011 ; Bovet, 2017). L'amande est creuse et contient un liquide, l'eau de coco (Bovet, 2017).

Dans ce travail, la partie de la noix de coco utilisée comme agent porogène est l'endocarpe qui est appelé coque de noix de coco.



Figure 5: Schéma d'une noix de coco

1.2.2 Composition et comportement thermique des coques de noix de coco

La coque de noix de coco est similaire au bois dur dans la composition chimique. Bien que la teneur en lignine soit élevée et la teneur en cellulose basse, sa densité volumique est d'environ 0,6-0,7 g /cm³ et sa teneur en eau d'humidité maximale est de 10% (Sareena et *al.*, 2012). En comparaison avec le bois, le volume spécifique de la noix de coco est plus faible. Liyanage et Pieris (2015) ont montré que la coque de noix de coco est constituée de 29% de lignine, 24% de cellulose, 39% d'hémicellulose et 7% d'eau d'humidité. La pyrolyse des coques de noix de coco montre la décomposition de l'hémicellulose entre 200 - 315°C et de la cellulose entre 315 - 400°C qui se produisent rapidement (Yang et *al.*, 2007 ; Liyanage et Pieris, 2015). Cependant, la lignine est plus difficile à se décomposer, car sa perte de masse se produit dans une large plage de température (160 - 900°C) et cette perte de masse est très élevée (Yang et *al.*, 2007).

I.2.3 Utilisations des coques de noix de coco.

Les coques de noix de coco sont de nos jours utilisées pour produire le charbon actif utilisé pour la dépollution d'une eau contaminée au diuron (Bamba et *al.*, 2009), comme nouvelle charge en caoutchouc naturel (Sareena et *al.*, 2012), pour éliminer les colorants dans une solution aqueuse (Tomasz et *al.*, 2018) et aussi comme briquette (c'est un bloc de matière inflammable utilisé comme combustible pour allumer et entretenir un feu) (Kafama et Botahala, 2020). Ces coques contiennent des tanins, saponines et stéroïdes qui ont des propriétés antimicrobiennes sur les bactéries *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes* et *Salmonella enterica* présentes sur des produits alimentaires (Prakash et *al.*, 2018) et sur les bactéries *A. Aceti* (Mazaya et *al.*, 2020) et Elles peuvent également être utilisée pour la production des biocarburants (Archana et *al.*, 2020).

I.3 LES COQUILLES D'ŒUFS

I.3.1 Origine et structure de la coquilles d'œuf

La coquille d'œuf provient de l' œuf de poule qui est un nom vernaculaire donné généralement à la femelle de plusieurs espèces d'oiseaux, principalement les galliformes et en particulier la poule domestique (*Gallus gallus domesticus*). Mais, ce terme peut être utilisé pour d'autres espèces d'oiseaux (Hincke et *al.*, 2012). L'œuf produit par le *Gallus gallus domesticus* est divisé en trois compartiments principaux : le jaune (ou vitellus), le blanc (ou albumen), et la coquille qui sert d'enveloppe protectrice (Marie, 2015 ; Mittal et *al.*, 2016). La membrane vitelline entoure le jaune et contient les constituants de ce dernier (**Figure 6**).

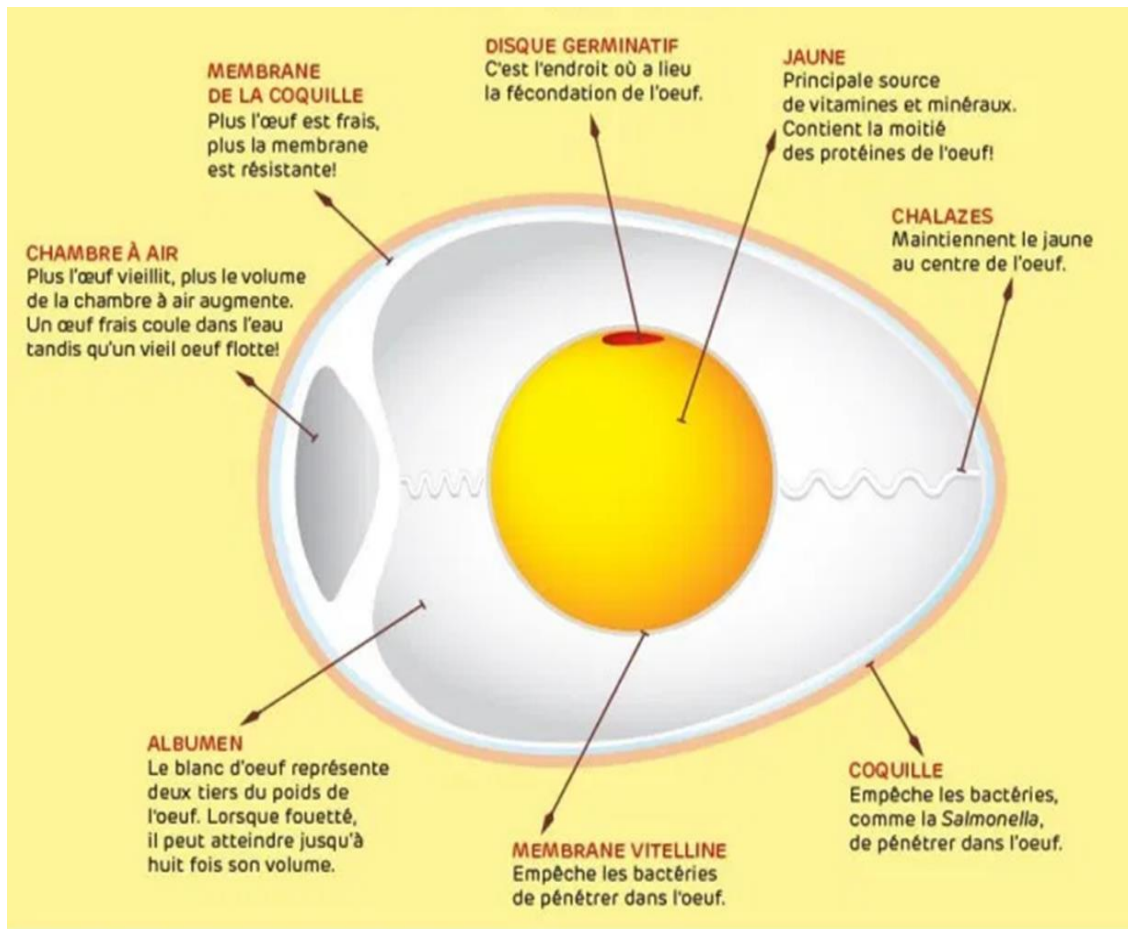


Figure 6: Schéma anatomique d'un œuf de poule (Mittal et al., 2016)

La coquille d'œuf est constituée de la cuticule, de la coquille calcaire, de la membrane coquillère externe et de la membrane coquillère interne (**Figure 7**).

Elle a une structure parfaitement définie, adaptée aux diverses fonctions indispensables pour assurer la reproduction des oiseaux dans un milieu extérieur. Son premier rôle est de protéger le contenu de l'œuf de l'environnement physique et microbien, le second de permettre les échanges d'eau et de gaz au travers de pores pour assurer le développement extra-utérin de l'embryon et le troisième de fournir le calcium pour assurer la calcification osseuse de ce même embryon (Nys et al., 2010 ; Marie, 2015 ; Mittal et al., 2016).

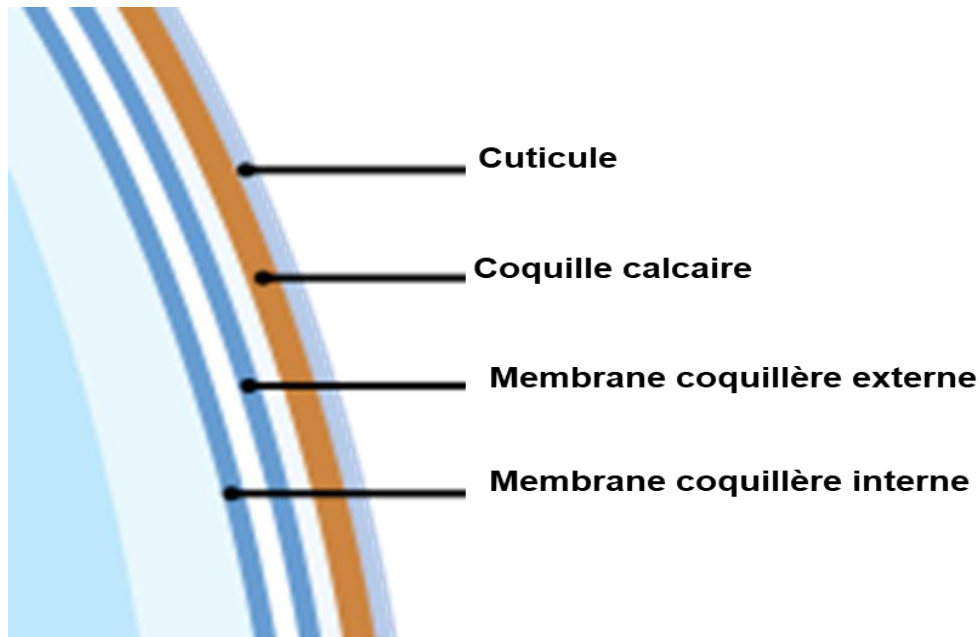


Figure 7: Anatomie d'une coquille d'œuf de poule (Mittal et al., 2016)

Les coquilles d'œufs utilisées dans ce travail contiennent à la fois la cuticule, la coquille calcaire et la membrane coquillère externe et interne.

I.3.2 Composition chimique et propriétés des coquilles d'œufs

Les coquilles d'œufs sont considérées comme des composites biocéramiques constituées de 94% de calcium carbonate (CaCO_3) sous forme de calcite ; 3,5% de matrices organiques (protéines, protéoglycanes et polysaccharides) ; de 1,5% d'eau et les traces d'ions Na^+ , Mg^{+2} et Sr^{+2} (Marie, 2015 ; Makarim et al., 2020). La coquille d'œuf est une céramique poreuse rigide. Elle est suffisamment solide pour assurer une protection contre les prédateurs au cours du développement embryonnaire, mais deviendra assez fragile pour permettre l'éclosion du poussin.

Cette coquille se forme à basse température (40°C) en moins de 24 h ; elle fait donc appel à l'un des processus de minéralisation les plus rapides du monde vivant (Nys et al., 2010). Les propriétés qui distinguent la coquille d'œuf de l'os ou de la dent sont la nature du dépôt minéral, le carbonate de calcium, et l'absence de cellule dans le milieu de minéralisation. Une autre particularité est son auto-formation sur membranes, dirigée par la présence en leur surface externe de sites organiques de nucléation (Mittal et al., 2016). L'épaisseur de la coquille, sa forme, sa taille, sa porosité, sa microstructure fluctuent selon les espèces aviaires ; cependant, sa structure globale et sa formation sont similaires chez

tous les oiseaux. Une coquille de 0,3 mm résiste à trois kilos en pression statique. Toutes les coquilles sont constituées du même matériel minéral, la calcite, qui est la forme trigonale du carbonate de calcium la plus stable à température ambiante (Nys et *al.*, 2010 ; Marie, 2015).

I.3.3 Comportement thermique des coquilles d'œufs

La poudre de coquille d'œuf crue de poule se décompose entre 700 - 850°C. En effet, Il s'agit de la décomposition du CaCO_3 (calcite) en CaO avec dégagement de CO_2 (Awogbemi et *al.*, 2020). Cette décomposition thermique se produit à des températures moins élevées comparées à celles de la calcite pur commercial qui se produit entre 900-1000°C (Klosek-Wawryn et *al.*, 2013).

I.3.4 Utilisations des coquilles d'œufs

Les coquilles d'œufs ont des propriétés antibactériennes sur les bactéries pathogènes à gram positif et négatif (Makarim et *al.*, 2020). Elles sont utilisées pour réduire la production du CO_2 lors de la fabrication du ciment (shiferaw et *al.*, 2019), en boulangerie pour enrichir en calcium le pain blanc et améliorer sa qualité (Platon et *al.*, 2020) et pour l'élimination des polluants organiques par adsorption (Mittal et *al.*, 2016).

I.4 LES ZEOLITES

I.4.1 Description des zéolites

Les zéolites ou zéolithes furent découvertes pour la première fois en 1956 par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt qui observa que la stilbite (une roche ou pierre) semblait bouillir lorsqu'elle est chauffée. Il proposa alors l'appellation « zéolithe » qui provient du grec « zéo : bouillir » et « lithos : pierre » permettant alors de définir littéralement le mot zéolite comme la « pierre qui bout ».

Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés appartenant à la famille des tectosilicates parfaitement cristallisés et présentant un système nanoporeux constitué d'un réseau de canaux interconnectés ou non et de cages de diamètre inférieur à 10 Å (Guisnet et Pinard, 2018). Leur structure tridimensionnelle est formée d'une charpente de tétraèdres TO_4 (T peut être Si ou Al) où les quatre ions Oxygène aux sommets des tétraèdres sont partagés avec le tétraèdre adjacent. Le centre des tétraèdres est occupé par un atome de Si remplacé parfois par Al, ce qui occasionne un déficit de charge, compensé par des ions

alcalins et alcalino-terreux (Lallemand-Barres, 1992 ; Dodin, 2012 ; Said, 2016). Il s'agit principalement du Sodium, Calcium, Potassium et Magnésium. Ces cations compensateurs qui attirent les molécules d'eau jouent un rôle dans de nombreuses propriétés des zéolites (Ates et Gökçen, 2016 ; Angel et *al.*, 2018 ; Magdalena, 2020). Par ailleurs, les molécules d'eau présentes dans la structure peuvent être éliminées par chauffage, généralement sous courant gazeux ; un volume poreux important (jusqu'à $0,55\text{cm}^3/\text{cm}^3$ pour les zéolites les plus ouvertes) est ainsi libéré, permettant l'utilisation des zéolites en séchage, séparation ou catalyse (Magdalena, 2020). Les types structuraux des zéolites sont définis selon l'Association Internationale des Zéolites (IZA) par un code à trois lettres. Ainsi on a : MOR pour mordenite, FAU pour faujasite, CLI pour clinoptilolite (Bikai, 2015 ; Said, 2016 ; Guisnet et Pinard 2018).

Il existe deux grandes familles des zéolites : les zéolites naturelles ou minérales et les zéolites synthétiques (Lallemand-Barres, 1992).

- Les zéolites synthétiques : elles sont élaborées par synthèse hydrothermale dans un autoclave à partir d'une source d'Aluminium, de Silicium, un agent structurant et minéralisant (Wang et Yuelian, 2010 ; Guisnet et Pinard, 2018).

- Les zéolites naturelles : ce sont des roches de différentes natures qui contiennent d'importantes teneurs en zéolites supérieures à 60% ou 70% (Rocher, 1995).

Il existe selon l'association internationale des zeolites (IZA), plusieurs types de zéolites naturelles : chabazite, erionite, heulandite, analcime, mordenite, phyllipsite, et clinoptilolite. La ferrièreite et la laumontite sont très peu courantes et ont été découvertes dans des sites peu significatifs dans le monde (Rocher, 1995 ; Wang et Yuelian, 2010).

Les principales propriétés remarquables des zéolites naturelles sont (Rocher, 1995 ; Lallemand-Barres, 1992 ; Magdalena, 2020) :

- Faible densité et porosité élevée à l'état hydraté ;
- Capacité d'échange cationique élevée ;
- Adsorption et phénomène associé de tamis moléculaire ;
- Déshydratation et réhydratation ;
- Stabilité de la structure cristalline à l'état déshydraté ;
- Composition siliceuse importante ;
- Propriétés de catalyse

I.4.2. Stabilité thermique des zéolites

Les zéolites possèdent la capacité d'adsorber de grandes quantités d'eau et de les relâcher par chauffage. La plupart des zéolites relâchent leur eau sans altération de leur structure cristalline. Elles mettent par ailleurs en évidence l'influence de la nature du cation échangé sur la stabilité thermique car pour un cation monovalent par exemple, la température à laquelle l'eau part, diminue lorsque la taille du cation augmente (Lallemand-Barres, 1992). De même, une zéolite contenant des cations polyvalents retient mieux l'eau que cette même zéolite contenant un cation monovalent (de même taille que le cation polyvalent). Certaines zéolites présentent cependant un phénomène de déshydratation totale, irréversible pour lesquelles on observe lors de la déshydratation des modifications irréversibles de la structure cristalline. Parmi toutes les zéolites naturelles, seule la clinoptilolite est stable thermiquement jusqu'à 1000°C (Lallemand-Barres, 1992 ; Mansouri et *al.*, 2013). Dans ce travail, la clinoptilolite a été utilisée donc seules ses propriétés seront présentées.

I.4.3 Clinoptilolite (CLI)

La clinoptilolite possède des propriétés communes aux zéolites naturelles présentées à la **section 1.4.1**. La clinoptilolite est composée d'un arrangement microporeux de silice et de tétraèdres d'alumine de formule $2\text{H}_2\text{O}(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{3-6}(\text{Si},\text{Al})_{36}\text{Si}_{13}\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (Casadell et *al.*, 2015). La série des clinoptilolites comprend trois espèces : K-clinoptilolite, Na-clinoptilolite et Ca-clinoptilolite (Lallemand-Barres, 1992 ; Mansouri et *al.*, 2013). Elles sont toutes nommées d'après leurs éléments dominants. Ces éléments sont échangés lors de l'échange cationique en faveur des métaux lourds, des toxines, de l'ammoniac etc., qui ont tous une plus grande attraction pour le minéral (**Figure 8**).

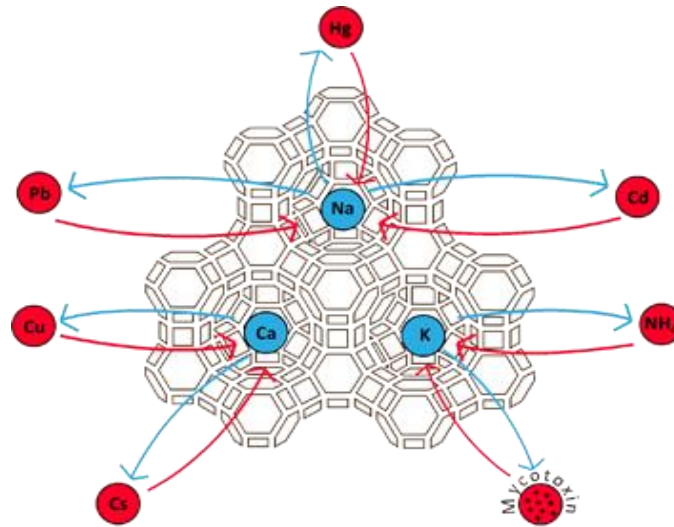


Figure 8: Mécanisme d'échange cationique de la clinoptilolite

I.5 LES MEMBRANES CERAMIQUES

I.5.1 Définition

Une membrane peut être définie comme une couche mince qui permet la séparation sélective des substances sous l'effet d'une force motrice (Bosc, 2004). La force motrice peut être un gradient de potentiel électrique (électrodialyse), un gradient de concentration (pervaporation, dialyse) ou encore de pression (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration). Les critères de séparation des particules, des molécules ou encore des ions peuvent être d'ordre stérique (dimension et forme), chimique (nature) ou encore dépendre de la charge électrique (Bosc, 2004 ; Charfi, 2014). Les membranes céramiques sont généralement élaborées à partir des supports céramiques (substrat) fait à base d'argiles sur lesquels sont déposés un ou plusieurs films minces de matériaux (Saffaj et *al.*, 2006).

I.5.2 Elaboration des supports membranaires céramiques

L'élaboration des supports céramiques est réalisée en appliquant les technologies utilisées dans l'industrie céramique.

La technologie de base peut être résumée par les étapes suivantes (Fantozzi et *al.*, 2013) :

- Conditionnement des matières premières ;
- Préparation de la barbotine ;
- Façonnage ;

- Traitement thermique ou frittage.

Pour le cas de l'élaboration du support membranaire céramique, la préparation de la pâte ou poudre céramique plastique nécessite un vieillissement spécifique et aussi l'utilisation d'additifs organiques pour permettre la dispersion de la poudre et du comportement rhéologique de la pâte (Khider, 2005). Les principales étapes de préparation d'un support céramique présentant une structure plane sont résumées à la **Figure 9**.

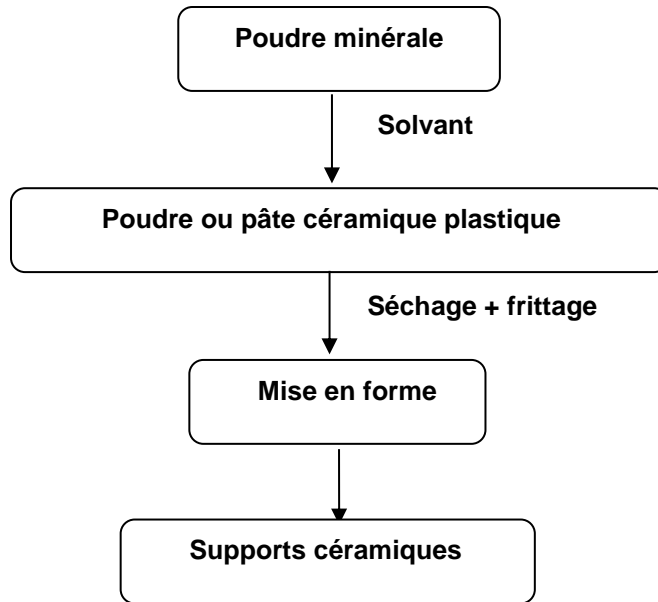


Figure 9: Etapes d'élaboration du support membranaire

1.5.2.1 Additifs organiques

La quantité d'ajout des additifs organiques au sein de la pâte céramique est très importante. Si la quantité est trop faible, la plasticité et la solidité de la pâte seront insuffisantes, mais si elle est en excès la pâte sera trop fluide et la mise en forme du support ne peut s'effectuer (Papet, 2000). Les pourcentages élevés des additifs occupent des volumes allant de 25 à 50% de la phase céramique. Les différents types d'additifs utilisés pour l'élaboration des supports membranaires sont (Khider, 2005) :

- Les liants qui assurent la tenue mécanique de la pièce à cru en liant les grains entre eux ;
- Les plastifiants qui donnent la plasticité et la capacité de déformation à la pâte ;
- Les dispersants qui permettent d'éviter l'agglomération des particules. Ce sont des défloculants;

- Les lubrifiants qui permettent à la pâte de glisser sur les parois de l'appareil de mise en forme.

Les familles des additifs sont souvent choisies selon leur compatibilité avec un milieu aqueux ou non aqueux. La plupart de ces additifs organiques (**Tableau III**) ont plusieurs fonctions à la fois, par exemple certains dispersants sont aussi des lubrifiants et les liants sont souvent des plastifiants.

Tableau III: Quelques Additifs utilisés en milieu aqueux ou organique (Khider, 2005)

Fonction	Composé milieu aqueux	Composé milieux organiques	Avantages
Solvant	Eau	Toluène+éthanol Trichloro éthane	Sécurité Economique, séchage rapide
Dispersant/Liant	Amidon ou dérivés d'amidon Hydroxyethyl Cellulose	Polyvinyl butyrol Emulsions d'acrylate	Très économique Gélification à chaud Tenue mécanique Calcination aisée
Plastifiant/Gélifiant	Ethylène glycol Glycérine Polyéthylène glycol Methocel, Gelatine	Polyéthylène glycol Octyl phthalate	Economique Tenue mécanique Economique Agent de démontage
Lubrifiant	Emulsions de cire Stéarate d'ammonium Acides gras	/	Economique Homogénéité Tenue mécanique
Agents porogènes	Amidon	/	Création des pores

L'eau, non toxique, est le solvant le plus couramment utilisé pour des raisons de sécurité, mais sa vitesse d'évaporation comparée à celle des solvants organiques est plus faible et le séchage des pièces sera plus long et nécessite plus d'énergie. Dans l'optique de valoriser certains déchets domestiques qui présentent généralement des propriétés intéressantes lorsqu'ils sont calcinés, la fabrication des supports membranaires a été améliorée par l'introduction des poudres de ces déchets pour remplacer les additifs chimiques (Burggraaf et Cot 1996). C'est le cas des cendres obtenues à partir d'os de bovins (Mouafon et *al.*, 2020), des déchets de balle de riz (Hubadillah et *al.*, 2018), des bagasses de canne à sucre (Jamalludin et *al.*, 2018) ou des poudres de peaux de banane (Mouiya et *al.*, 2019) qui créent la porosité mais parfois renforcent aussi la résistance mécanique des supports membranaires.

I.5.2.2 Mise en forme des supports membranaires

Les principales techniques de façonnage utilisées dans l'industrie céramique sont aussi utilisées pour la mise en forme des membranes céramiques. En fait, c'est le choix de la mise en forme qui impose le conditionnement des matières premières. Cependant, ce choix dépend lui aussi des caractéristiques morphologiques de la pièce à élaborer (Fantozzi *al.*, 2013). Ces techniques de mise en forme sont :

- Le coulage en barbotine ou slip casting : c'est un mode de production de céramiques et de poteries utilisé notamment pour obtenir des formes difficilement réalisables sur un tour (Lefort, 2018).

- L'extrusion : C'est un procédé de fabrication mécanique consistant à compresser un matériau dans un format donné sous l'action d'une pression (CARMA, 1999). Il peut s'effectuer à chaud ou à froid et se combiner à une réaction chimique ou enzymatique. Dans ce cas, il s'agit d'extrusion réactive. Elle produit des formes longues, de section plate ou creuse (Lefort, 2018).

- Le calandrage : C'est une opération qui consiste à laminer la pâte entre deux cylindres permettant d'obtenir des matériaux de très faible épaisseur (Fantozzi et al., 2013).

- Le moulage par injection : C'est une opération qui consiste à introduire le mélange fluidifié dans un moule ayant la forme de la pièce à fabriquer. Le mélange thermofusible est chauffé dans une enceinte puis forcé à travers une buse dans le moule dont la température est inférieure au point de fusion du mélange. Après solidification, par abaissement de la température, la pièce est éjectée du moule (CARMA, 1999).

- Le pressage : C'est une méthode qui consiste à comprimer une pâte ou une poudre dans un moule ayant la forme de l'objet à fabriquer. Il existe le pressage uniaxial et le pressage isostatique (CARMA, 1999).

a) Dans le pressage uniaxial, la poudre est compactée dans une matrice rigide à l'aide d'un poinçon. Le moule de pressage est métallique et les parties en contact avec la poudre peuvent être traitées pour résister à l'abrasion et à la corrosion. Cette technique conduit à la réalisation de pièces de forme simple (CARMA, 1999).

b) Dans le pressage isostatique, la poudre est compactée dans un contenant flexible maintenu par un moule support rigide. L'application de la pression se fait par l'intermédiaire d'un fluide à base d'huile et d'eau (Fantozzi *al.*, 2013). Cette technique conduit à la réalisation de pièces de forme complexe. Le pressage isostatique à chaud

consiste à appliquer au matériau contenu dans un creuset à la fois une température élevée (pouvant atteindre 2 000°C) et une pression isostatique de gaz (pouvant atteindre 300 MPa), généralement de l'argon, gaz inerte employé pour éviter toute interaction chimique avec le matériau traité (Dejou, 2010).

I.5.2.3 Séchage et frittage

Le séchage des matériaux céramiques est généralement caractérisé par la mesure de la perte de masse en fonction du temps, il peut être également présentée en fonction du taux d'humidité plutôt qu'en fonction du temps (Lefort, 2018). En générale le séchage correspond à l'élimination du solvant (Dejou, 2010 ; Fantozzi *al.*, 2013 ; Lefort, 2018). Le frittage est la dernière étape effectuée pour l'élaboration d'une pièce céramique, il peut être considéré comme le phénomène qui permet de passer d'une masse de poudre liée par un solvant (eau), à une pièce dense et cohérente sous l'effet d'un traitement thermique tout en restant en dessous de la température de fusion du constituant principale (Julian, 2008 ; Lefort, 2018). Le frittage est d'autant plus rapide que la granulométrie des poudres est petite. Lorsque la température atteint un niveau suffisamment élevé, les points de contact entre les particules individuelles fusionnent et les interfaces solides-vapeurs se transforment en solides-solides (Julian, 2008). La densification et la croissance/ coalescence granulaires sont les deux principaux mécanismes au cours du frittage (Fantozzi *al.*, 2013).

I.5.3. Dépôt de la couche membranaire

Les membranes céramiques sont obtenues par le dépôt d'une ou plusieurs couches minces à la surface des supports membranaires. Ces couches minces peuvent être composées d'alumine (Al_2O_3), de Titane (IV) oxyde (TiO_2), Zirconium (IV) oxyde (ZrO_2), carbure de silicium (SiC) et même des zéolites (Saffaj et *al.*, 2004 ; Achiou et *al.*, 2018). Les techniques de dépôt de ces couches sont nombreuses (**section I.5.3.1**) et le choix dépend des objectifs de l'opérateur et du matériel de laboratoire disponible.

I.5.3.1 Techniques de dépôt des couches minces

Le dépôt de la couche mince désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer une ou plusieurs fines couches de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement. Il existe deux grandes techniques de dépôt de couches minces : le dépôt physique et le dépôt chimique (Papet, 2000 ; Perrin, 2007).

a) Le dépôt physique : Il implique des procédés mécaniques, électromécaniques ou thermodynamiques pour produire une couche mince de solide. Les techniques physiques de dépôt de couches minces sont : l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique (ou *sputtering*), le dépôt laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition* ou *PLD*), Le coulage en bande ou tape casting (Julian, 2008 ; Deniel, 2010 ; Brunet, 2017).

b) Le dépôt chimique : Les principaux procédés chimiques de dépôt utilisés sont le dépôt par hydrolyse à la flamme, le dépôt par spray pyrolyse, le procédé sol-gel, le dépôt par couche atomique (ALD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la CVD assistée par plasma (PECVD) et la PECVD à pression atmosphérique (AP-PECVD) (Papet, 2000 ; Perrin, 2007; Julian, 2008 ; Chareyre, 2012 ; Brunet, 2017). Le procédé sol-gel est la technique de dépôt utilisée dans ce travail à cause de la simplicité de sa mise en œuvre. Seules ses propriétés seront présentées.

I.5.3.2 Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel s'effectue dans des conditions dites chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites (Perrin, 2007 ; Erdem, 2017).

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification » (Perrin, 2007). Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation et de différents monomères partiellement hydrolysés (Perrin, 2007 ; Erdem, 2017). Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol » (Deniel, 2010). Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Il correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel) (Perrin, 2007).

I.5.3.2.1 Principe de la méthode sol-gel

Cette méthode repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse - condensation à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement (Brunet, 2017).

Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane etc. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications (Erdem, 2017). Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques (Perrin, 2007 ; Erdem, 2017) ;
- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par l'hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH, puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M (Brunet, 2017).

❖ Réaction d'hydrolyse : Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives

M-OH, il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol (Perrin, 2007).



❖ Réaction de condensation : Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-) sol (Perrin, 2007).



I.5.3.2.2 Techniques de dépôt

Il existe deux techniques (**Figure 10**) de dépôt des couches minces par sol gel sont :

- L'enduction centrifuge ou enduction par centrifugation ou dépôt à la tournette (ou *spin-coating*) : C'est une technique de formation d'une couche mince et uniforme, par dépôt d'une solution de la substance du film, sur la surface plane d'un substrat qui tourne à vitesse élevée (Erdem, 2017) ;
- L'enduction par trempage-retrait (*dip-coating*) : il permet la réalisation de couches minces avec un contrôle adéquat de l'épaisseur.

Ces techniques sont utilisées à température et pression ordinaires et le contrôle des épaisseurs est obtenu en faisant varier la vitesse de dépôt (Deniel, 2010 ; Brunet, 2017).

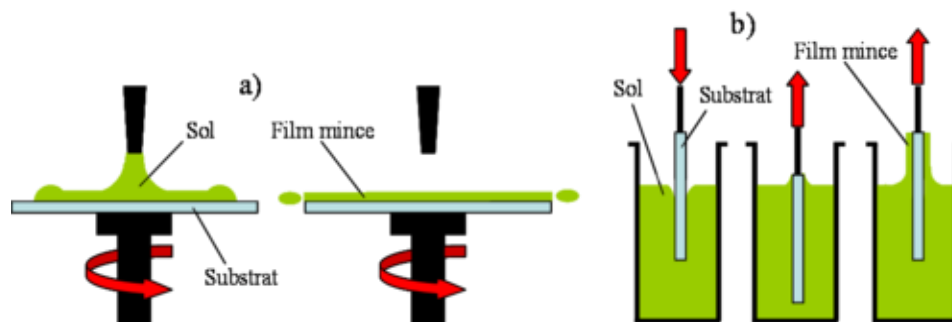


Figure 10: Principe des techniques d'enduction centrifuge (a) et d'enduction par trempage-retrait (b).

I.5.4 Classification des membranes

Les membranes peuvent être classifiées selon la porosité, le diamètre des pores, la structure et la géométrie (Azarte, 2008).

I.5.4.1 Classification selon la porosité et le diamètre des pores

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. La porosité peut avoir diverses origines, propre au matériau et à son évolution dans le temps, ce qui conduit à des pores de taille et de géométrie différentes, plus ou moins interconnectés. Un pore est un espace dont les dimensions dans les trois directions de l'espace sont similaires, il s'agit d'espaces internes dans un matériau (Azarte, 2008). Ainsi, il existe des membranes poreuses dont la porosité est $>20\%$ et les membranes denses dont la porosité est $\leq 20\%$ (Khider, 2005 ; Azarte, 2008).

Les membranes poreuses : Ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores (Azarte, 2008). Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC distingue trois catégories de pores (Khider, 2005 ; Azarte, 2008) : les micropores de diamètres ≤ 2 nm, les mésopores de diamètres compris entre 2 et 50 nm et les macropores de diamètres ≥ 50 nm. Le mécanisme de transfert de la matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant, celui-ci n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis) (Azarte, 2008).

- Les membranes denses : Ces membranes ont un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère (Chareyre, 2012 ; Meulenberg et al., 2019). Dans une membrane dense, lorsque les pores se réduisent aux espaces libres, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés. L'effet tamis devient donc négligeable (Azarte, 2008).

I.5.4.2 Classification selon la structure

Les membranes peuvent être classifiées en fonction de leur structure en deux grands groupes (Bikai, 2015 ; Azarte, 2008) :

- Les membranes asymétriques ou anisotropes : ce sont des membranes denses ou poreuses ayant une structure différente sur toute l'épaisseur ;
- Les membranes symétriques ou isotropes : ce sont des membranes denses ou poreuses ayant la même structure sur toute leur épaisseur.

I.5.4.3 Classification selon la géométrie

Les membranes peuvent être classées en fonction de la manière dont elles sont assemblées pour la fabrication des modules (**Figure 11**). Elles se présentent sous quatre formes prépondérantes ou modules : tubulaires ou multi-canales, spirales, planes et fibres creuses (Berland et Juery, 2002 ; Bikai, 2015 ; Khider, 2005). Le **Tableau IV** présente les différentes géométries membranaires et leurs caractéristiques.

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

Modules	Description	Caractéristiques	Matériaux
Tubulaire	Membranes sous forme de tube (jusqu'à 13 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> -Technologie simple - Faible compacité - Le fluide à traiter peut circuler à l'intérieur ou à l'extérieur des tubes - Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars - Coûts d'installation relativement importants 	<ul style="list-style-type: none"> -Organique (rare) -Minéral
Spirale	Membranes planes roulées en spirale	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité de filtration élevée - Coût moindre - Bonne compacité - Sensibilité au colmatage (pré-traitement nécessaire) - Difficultés possibles au nettoyage - Réservé aux produits peu concentrés et au traitement d'eau 	<ul style="list-style-type: none"> -Organique
Plan	Membranes planes	<ul style="list-style-type: none"> - Système plus souple et plus modulable - Visualisation du perméat produit par chaque élément - Système peu compact - Très bien adapté à certaines applications ne nécessitant pas de pression de fonctionnement trop élevées 	<ul style="list-style-type: none"> -Organique -Minéral (rare)
Fibre creuse	Membranes sous forme de capillaire (tube de 1 à 2 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Compacité élevée - Canaux très fins - Sensibilité au colmatage - Inapplicable hors traitement de l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> -Organique

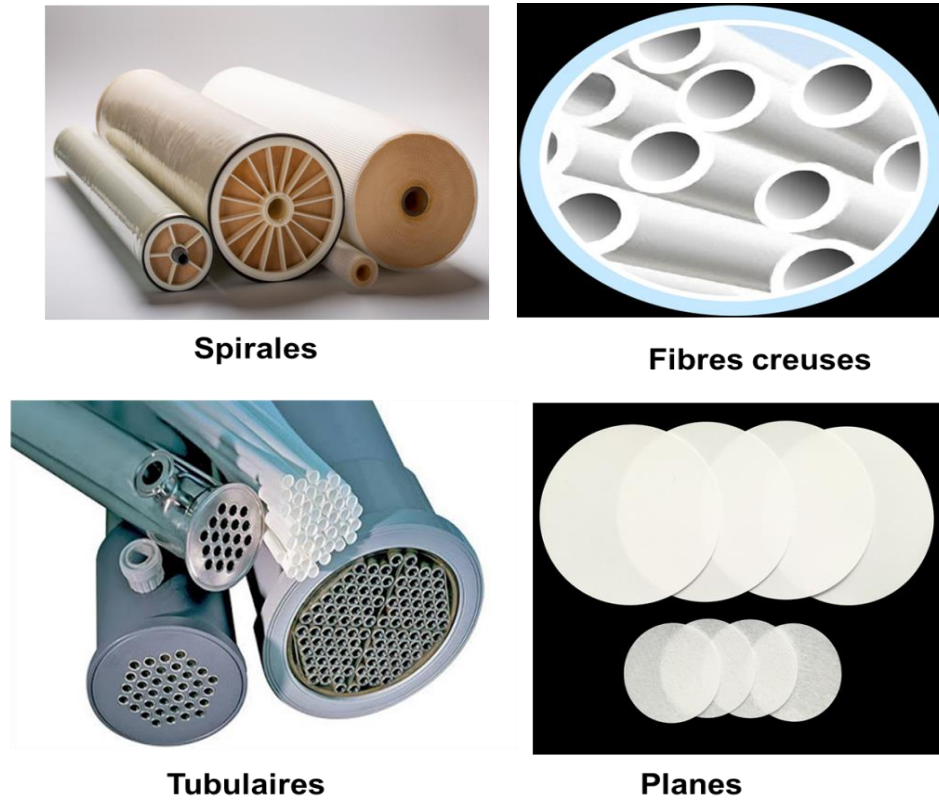


Figure 11: Les modules membranaires

I.5.5 Caractéristique des membranes

Les membranes sont caractérisées par leur seuil de coupure, leur sélectivité, leur perméabilité, leur résistivité et leur tortuosité.

I.5.5.1 Seuil de coupure

En pratique, les membranes sont souvent exprimées par leurs seuils de coupure C'est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90% par la membrane. Il s'exprime en Daltons ($1\text{Da} = 1 \text{ g/mol}$). Plus le seuil de coupure est faible, plus la membrane peut retenir des petites molécules ou substances colloïdales (Azarte, 2008).

I.5.5.2 Sélectivité

La sélectivité d'une membrane est en général définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce que la membrane est censée retenir. Elle s'exprime par le taux de rétention ou facteur de sélectivité (Azarte, 2008 ; Said, 2016). Lorsque le taux de rétention est nul, le soluté n'est pas retenu et lorsqu'il est égal à 100, le soluté est entièrement retenu.

I.5.5.3 Perméabilité

La perméabilité d'un milieu poreux caractérise son attitude à laisser circuler un fluide (liquide ou gaz) au sein de son espace poreux. Elle dépend de la structure interne de l'espace poreux et particulièrement de la connectivité de ses différents éléments (Said, 2016). C'est une propriété de transport macroscopique exprimant le rapport entre un gradient de pression imposé à un fluide pour traverser le milieu et le flux résultant (Berland et Juery, 2002 ; Bacchin, 2005 ; Said, 2016).

I.5.5.4 Résistivité

La résistance hydraulique d'une membrane peut être définie comme sa résistance à l'écoulement du fluide à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité (Bosc, 2004).

I.5.5.5 Tortuosité

La notion de tortuosité permet de définir un paramètre géométrique pour quantifier l'accroissement du trajet parcouru par le fluide dans la membrane, en raison de la complexité du milieu poreux (Bosc, 2004). Il s'agit du rapport entre la longueur du trajet moyen parcouru dans la membrane (longueur AB, sur la **Figure 12**) et le trajet direct le plus court entre les extrémités (longueur L).

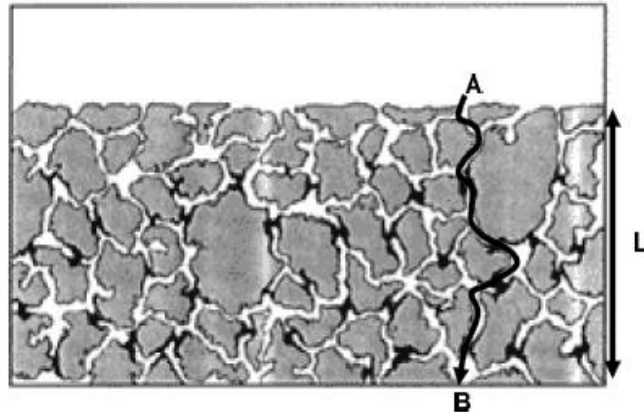


Figure 12: Visualisation de la tortuosité d'un réseau poreux

I.5.6 Filtration membranaire

La **figure 13** illustre le principe de base de la filtration membranaire. Les constituants contenus dans un fluide sont séparés de façon sélective lorsque le fluide arrive au contact avec la membrane, une partie de ce fluide traverse la membrane (perméat de débit) et celle qui reste et appelée rétentat.

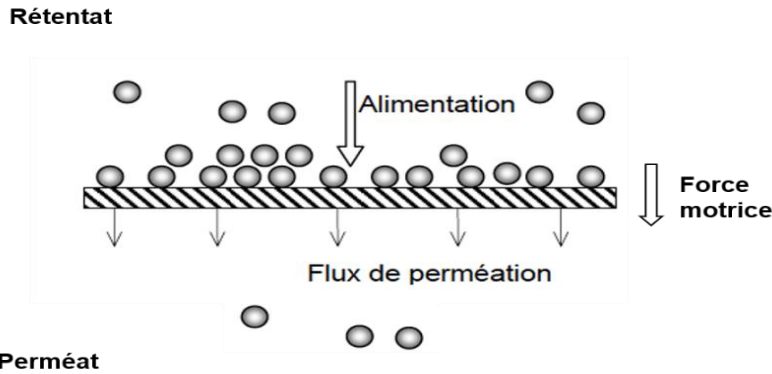


Figure 13: Principe de la filtration membranaire

Il existe plusieurs types de membranes de filtration : les membranes organiques ou polymères, les membranes inorganiques ou minérales ou céramiques, les membranes composites et les membranes échangeuses d'ions (Bacchin, 2005).

I.5.6.1 Procédés baromembranaires

Les procédés baromembranaires sont des procédés de filtration membranaire qui utilisent un gradient de pression comme force motrice (Charfi, 2014). Chaque procédé baromembranaire est caractérisé par une plage de pression transmembranaire précise et se distingue également par la taille des espèces pouvant être retenues par la membrane comme le présente la **Figure 14**. Il existe 4 procédés de filtration baromembranaire : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse (Bacchin, 2005).

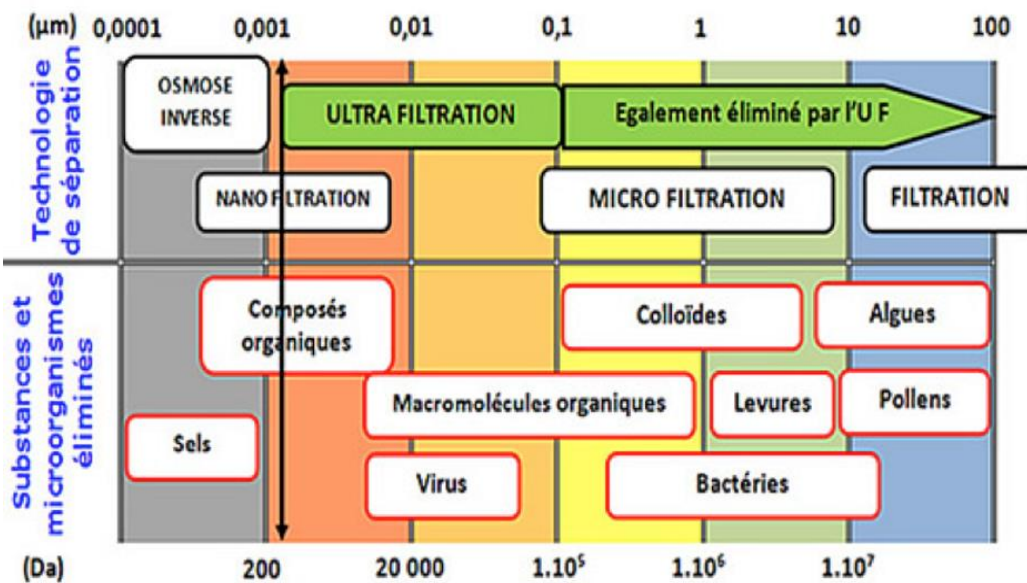


Figure 14: Procédés membranaires classés selon la taille des pores

I.5.6.1.1 Microfiltration (MF)

La microfiltration est un procédé de séparation baromembranaire solide-liquide, qui met en œuvre des membranes macroporeuses dont les tailles de pores sont comprises entre 0,1 et 10 μm (Azarte, 2008). En MF, la sélectivité des membranes est généralement caractérisée par la taille des espèces en solution. Les espèces retenues par les membranes de MF sont des particules en suspension, des bactéries ainsi que des colloïdes. La microfiltration s'opère à des pressions transmembranaires relativement faibles. Ce procédé de séparation est l'un des plus utilisés en industrie notamment dans des domaines variés comme (Berland et Juery, 2002 ; De Meis, 2017) :

- clarification des eaux;
- débactérisation des solutions;
- séparation des émulsions eau/huile.

I.5.6.1.2 Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration est un procédé baromembranaire qui utilise des membranes méso/macroporeuses dont les tailles de pores sont comprises entre 2 et 100 nm. Ces membranes laissent passer de petites molécules, ainsi que certains sels monovalents, mais retiennent des sels et des molécules de masse molaire élevée telles que des polymères, des protéines et des colloïdes organiques (Berland et Juery, 2002 ; Bacchin, 2005). Les applications industrielles en ultrafiltration sont nombreuses (Hart et Squires, 1985 ; Khider, 2005 ; De Meis, 2017) :

- Concentration des solutions macromoléculaires (polymères, protéines, polysaccharides) ;
- Traitement des bains de peinture par électrophorèse ;
- Traitement des bains de dégraissage (élimination des matières en suspension et des émulsions d'huile) ;
- Clarification et stabilisation de moûts, jus ;
- Traitement des eaux blanches et des effluents ;

Les membranes d'ultrafiltration sont généralement caractérisées par leur seuil de coupure. Le seuil de coupure d'une membrane représente la masse molaire d'une molécule dont la rétention est assez élevée (90%) par la membrane (Bacchin, 2005).

1.5.6.1.3 Nanofiltration (NF)

La nanofiltration désigne la technique de séparation baromembranaire permettant la rétention de composés ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre. Les solutés retenus sont des sels ionisés multivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-}), des composés organiques de masse molaire faible (glucose, fructose etc.) ainsi que, partiellement, des sels monovalents (Bacchin, 2005). Cependant, les pressions transmémbranaires sont plus élevées qu'en ultrafiltration. Par ailleurs, la sélectivité en nanofiltration, comme en ultrafiltration à bas seuil de coupure n'est pas seulement gouvernée par les effets stériques (liés à la taille) mais aussi par des effets électriques et diélectriques : c'est ce qui expliquerait par exemple, que des ions monovalents, bien que de tailles relativement faibles par rapport aux pores de la membrane, puissent être partiellement retenus (Azarte 2008). Le procédé de nanofiltration est utilisé dans de nombreux domaines (Hart et Squires ,1985 ; Khider, 2005 ; De Meis, 2017) :

- La déminéralisation sélective de l'eau ;
- La concentration de composés organiques de faible masse molaire tels que les antibiotiques ;
- Le traitement des eaux usées notamment l'élimination ciblée de molécules polluantes telles que les pesticides ;
- La séparation et la concentration d'antibiotiques ;
- L'adoucissement d'eau potable.

1.5.6.1.4 Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse est le seul procédé baromembranaire qui utilise des membranes denses. Son principe est de faire passer le solvant à travers la membrane à haute pression (Bacchin, 2005). Le perméat obtenu est alors uniquement constitué du solvant qui se sépare ainsi de son ou de ses solutés. Le mécanisme de transfert du solvant est totalement contraire au phénomène naturel d'osmose (pour lequel le solvant migre vers le milieu le plus concentré) d'où le nom de « osmose inverse ». L'osmose inverse est utilisée pour (Hart et Squires ; 1985, Khider, 2005) :

- Le dessalement de l'eau de mer ;
- La concentration des solutions organiques telles que les jus de fruits.

I.5.6.2 Modes de filtration

Les installations de filtrations membranaires peuvent fonctionner selon deux modes de filtration en fonction de la direction de circulation du fluide par rapport à la membrane. Il s'agit du mode frontal et du mode tangentiel (Pontalier, 1996).

I.5.6.2.1 Mode frontal

La filtration en mode frontal s'opère par une circulation de la solution perpendiculairement à la membrane (Pontalier, 1996 ; Charfi, 2014). Avec cette technologie, tous les solutés retenus s'accumulent à la surface de la membrane (**Figure 15**), ce qui entraîne une chute du flux de perméation occasionnée par le colmatage de la membrane. Le dépôt formé (ou gâteau) par les solutés retenus constitue une barrière au transfert. L'épaisseur du gâteau croît continuellement rendant impossible la continuité de la filtration (Pontalier, 1996 ; Bessiere, 2005). La filtration en mode frontal est la technologie la plus simple à mettre en œuvre et la moins coûteuse, mais elle est par contre la moins adaptée à certains procédés industriels qui utilisent des solutions contenant des solutés colmatant (Bikai, 2015).

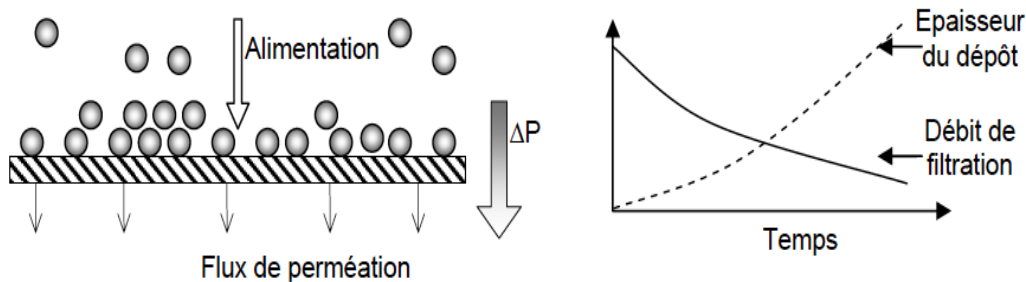


Figure 15: Principe de filtration en mode frontal

I.5.6.2.2 Mode tangentiel

La filtration tangentielle est un mode selon lequel le fluide à traiter circule parallèlement à la membrane. L'avantage de ce mode de filtration est que les phénomènes de colmatage sont réduits (Galaj et Garcera, 1984). Ceci est dû au fait que les solutés retenus par la membrane n'ont pas le temps de s'accumuler à la surface de la membrane à cause de l'écoulement tangentiel. Seule, une faible partie du débit d'alimentation est exploitée pour la production du perméat (Pontalier, 1996 ; Bessiere, 2005). Ce mode de fonctionnement a pour inconvénient de générer des coûts énergétiques plus importants par rapport au mode frontal.

En raison de la réduction du colmatage et de la possibilité de fonctionnement en continu, ce mode de filtration est le plus utilisé dans les installations industrielles de filtration membranaire (Pontalier, 1996). La **Figure 16** illustre le principe de la filtration en mode tangentiel et présente l'allure de l'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt (Bikai, 2015).

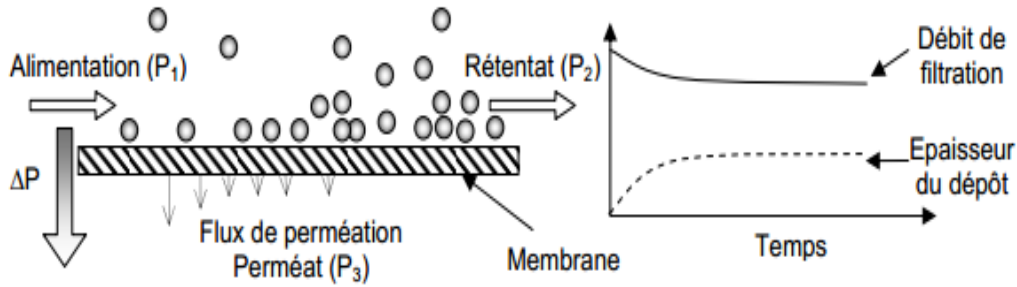


Figure 16: Principe de filtration en mode tangentiel

I.5.7 Phénomène de colmatage et de décolmatage

I.5.7.1 Colmatage

Le fonctionnement d'un procédé de filtration membranaire est conditionné par le colmatage. C'est le phénomène qui s'oppose à la filtration et se traduit par une diminution importante des flux de perméation donc la productivité du procédé (Bacchin, 2005). Le colmatage d'une membrane (**Figure 17**) met en jeu des paramètres biotiques liés aux métabolismes des microorganismes et abiotiques liés aux conditions de fonctionnement physicochimiques du procédé (Charfi, 2014).

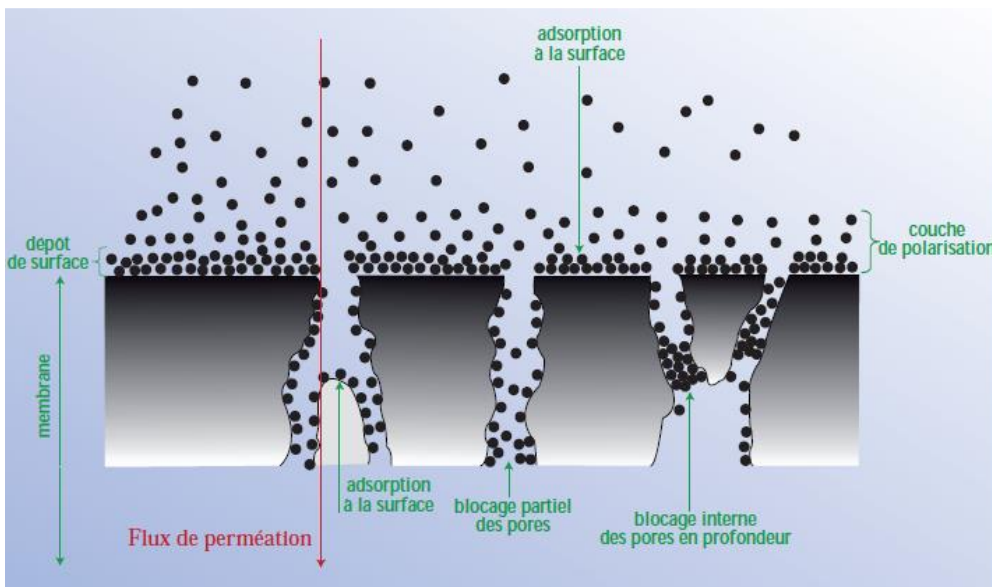


Figure 17: Phénomène de colmatage

Le colmatage fait appel aux mécanismes complexes, où interviennent :

- Un blocage interne des pores : cette obstruction mécanique des pores intervient avec des particules dont les dimensions sont inférieures à celles des pores.

Plus les dimensions des particules seront proches de celles des pores, plus les risques de blocages seront élevés. Ceci explique que l'augmentation du diamètre moyen des pores d'une membrane ne se traduit pas toujours par une augmentation des débits de filtration (Harrlekas, 2008 ; Charfi, 2014 ; Said, 2016).

- Une polarisation de concentration : La différence de pression de part et d'autre de la membrane va engendrer une augmentation de la concentration en solutés et en macromolécules à la surface de la membrane. Cette couche de polarisation sur-concentrée va s'opposer au transfert (Bessiere, 2005 ; Bikai, 2015). Ce dépôt peut être relativement épais et il est sensible à la compression sous l'effet de l'écoulement du perméat. Il se comporte comme une deuxième membrane ayant sa propre résistance à l'écoulement et sa propre sélectivité (Harrlekas, 2008).

- L'adsorption sur le matériau membranaire : elle est liée à l'existence d'interactions physicochimiques entre certains constituants présents dans la solution. Elle peut intervenir tant à la surface de la membrane qu'à l'intérieur des pores, la conséquence étant la formation de couches conduisant à une diminution de la section de passage dans les pores et, par conséquent, à une augmentation de la résistance hydraulique (Charfi, 2014). Ce phénomène est facilité par la polarisation de concentration dans la mesure où celle-ci participe au déplacement des équilibres d'adsorption vers des conditions plus propices à une accumulation importante à la surface des membranes. C'est généralement à l'adsorption chimique (interaction forte par liaisons covalentes) qu'est attribué la part irréversible du colmatage nécessitant la mise en œuvre de nettoyages chimiques (Bessiere, 2005).

De façon générale, il existe deux types de colmatage (Said, 2016) :

- Le colmatage réversible qui peut être supprimé par simple lavage ou par changement des conditions opératoires ;

- Le colmatage irréversible : qui correspond à la perte définitive d'une partie de la perméabilité. L'obturation des pores sont provoquée soit par des phénomènes physicochimiques (adsorption), ou des phénomènes mécaniques.

I.5.7.2 Agents colmatants

Les principaux agents colmatants peuvent se répartir en trois principales catégories (Bessiere, 2005) :

- Les composés minéraux parmi lesquels les argiles et limons sous forme colloïdale, mais aussi des métaux (aluminium, fer, manganèse) et des sels dont les sulfates et les carbonates de calcium ;
- Les composés biologiques : Ce sont les microorganismes qu'ils soient morts, vivants ou sous forme de débris qui peuvent donner lieu au colmatage par effet stérique et à la formation de biofilms;
- Les composés organiques d'origine naturelle (acides humiques et fulviques, protéines, polysaccharides) ou les polymères utilisés en coagulation-floculation lorsqu'il y a lieu ;

I.5.7.3 Processus de décolmatage

Le colmatage peut être également limité par la mise en œuvre de techniques séquencées de décolmatage. Les performances des membranes peuvent être récupérées en fin de cycle de filtration par des opérations de rinçage et de nettoyage chimique (régénération). L'objectif est d'éliminer la couche de particules à la surface de la membrane et de déboucher les pores (Said, 2016). Cela peut se faire par les techniques suivantes :

- Le nettoyage mécanique encore appelée inversion périodique du flux, rétrofiltration, rétrolavage ou backwash : ce procédé est basé sur l'inversion du sens de l'écoulement. En effet, une partie du filtrat est renvoyée à contrecourant à travers la membrane ; Ce qui annule le gradient de concentration au voisinage de la membrane et, par action mécanique, décolle et remet partiellement en suspension les dépôts (Harrlekas, 2008). Ces rétrofiltrations sont réalisées très fréquemment, à intervalles réguliers (généralement toutes les 2 à 10 minutes), sur des durées très courtes (de 1 à 10 secondes), afin de ne pas pénaliser la productivité du filtre. Ce procédé améliore de manière très significative les flux de filtration. L'efficacité du décolmatage par rétrolavage est variable en fonction du type de colmatage de la membrane. Si le colmatage est dû à la formation d'un dépôt, le rétrolavage est efficace partiellement sinon totalement (Azarte, 2008). Par contre si un biofilm s'est formé à la surface de la membrane, ce biofilm aura tendance à recouvrir complètement les pores membranaires et le décolmatage par

inversion du flux de filtrat (surtout s'il est de courte durée), peut-être insuffisant pour le détacher complètement (Said, 2016). Un contre lavage à l'air serait plus efficace. Il s'agit de l'injection continue ou occasionnelle d'air (ou de gaz) à travers la membrane, la matière déposée en surface peut éventuellement se décoller (Azarte, 2008).

- Le nettoyage chimique : Il se compose d'une séquence de lavage acide et basique, ainsi que de phases de rinçage. La durée d'une séquence de nettoyage peut aller de 30 à 60 min. Les nettoyages sont généralement effectués à la température la plus élevée que la membrane peut supporter sans dégradation, pour une meilleure efficacité, soit de 60 à 80°C (Azarte, 2008). Les principales étapes de nettoyage chimique sont (Berland et Juery, 2002 ; Bessiere, 2005 ; Azarte, 2008 ; Harrlekas, 2008) :

- Le premier rinçage à l'eau : il a pour but d'éliminer les composants solubles accrochés à la membrane ;
- Le premier nettoyage à base d'acide : il a pour objectif de solubiliser les couches d'entartrage contenant le calcium, le tartre et les minéraux, et ainsi d'éviter la formation d'hydroxydes insolubles donc très difficiles à éliminer ;
 - Le deuxième rinçage : il permet d'éviter la neutralisation de la deuxième solution de nettoyage;
 - Le deuxième nettoyage alcalin : il a principalement pour effet d'hydrolyser la matière organique et biologique. L'agent de nettoyage chimique doit à la fois être efficace pour éliminer l'agent colmatant et inoffensif vis-à-vis des membranes et du procédé. L'agent de nettoyage doit à la fois être efficace pour éliminer l'agent colmatant et inoffensif (Azarte, 2008). Les réactifs généralement utilisés sont les suivants (Bessiere, 2005 ; Harrlekas, 2008) :

- La soude (NaOH), qui permet d'éliminer les matières organiques, elle est utilisée le plus souvent à chaud ($T > 60^{\circ}\text{C}$) et à des doses n'excédant pas 100 g/l ;

- Les acides (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl) qui éliminent les dépôts minéraux. L'acide nitrique est souvent employé à chaud à des concentrations très faibles.

L'hypochlorite de sodium (NaClO ou l'eau de Javel), son pouvoir oxydant lui permet également d'agir sur les matières organiques.

Les produits tensioactifs : leur rôle est d'augmenter la mouillabilité de la surface filtrante et de favoriser le contact entre l'agent de nettoyage et le dépôt. Les tensioactifs anioniques et non ioniques sont en général les plus efficaces ;

- Les solutions d'enzymes : ces solutions sont surtout utilisées pour les membranes en acétate de cellulose. Elles s'avèrent efficaces, mais elles sont chères et leur action est assez lente.

La formulation de ce type de produit exige l'utilisation de différentes enzymes (protéases, lipases, amylases et cellulases).

I.6 LES PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE

I.6.1 Enjeux

L'accès à l'eau potable est considéré de nos jours comme l'un des besoins les plus fondamentaux de l'homme. UN-Water (2018) estime à plus de 800 millions le nombre de personnes dans le monde n'ayant pas encore accès, dans des conditions acceptables, à une eau saine leur permettant de satisfaire leurs besoins (consommation, cuisine, hygiène, etc.). Avec la pénurie et la mauvaise qualité des eaux distribuées, environ 3,9 milliards de personnes soient plus de 40% de la population mondiale vivront dans des conditions de stress hydrique d'ici à 2050 (UN-Water, 2020). Ceci est étroitement lié à la croissance démographique, aux changements climatiques et à la pollution (due au développement industriel). Cette pollution pose un grave problème de santé publique, et pourrait, à l'avenir, rendre les réserves disponibles progressivement inexploitable (Bressiere, 2005) ; d'où la nécessité pour les populations et les pouvoirs publiques de traiter ces eaux de surface avant de les distribuer, utiliser ou de les consommer.

I.6.2 Caractéristiques d'une eau de surface

Les eaux de surface, encore appelées eaux superficielles, sont constituées, par opposition aux eaux souterraines, de l'ensemble des masses d'eau courantes ou stagnantes, douces, saumâtres ou salées qui sont en contact direct avec l'atmosphère (Ferland, 2010). Il s'agit des cours d'eau, des océans, des mers, des lacs, des eaux de ruissellement et les puits d'eau qui sont parfois contaminés par les débris issus de l'altération des roches, du lessivage des sols, de la décomposition des espèces végétales ou animales ou encore des matières fécales animales et humaines (Celerier et al., 2002 ; EPA, 2012).

I.6.3 Voies classiques de traitement d'une eau de surface

Le choix d'un procédé de traitement de l'eau dépend, entre autres, des caractéristiques physicochimiques et microbiologiques de la ressource utilisée qui varient en fonction de la nature de la ressource, du sol et des activités locales : agricoles, industrielles et domestiques (UN-Water, 2018). La potabilisation des eaux de surface s'effectue communément à travers trois grandes étapes : le prétraitement, la clarification et la désinfection (Frederic et *al.*, 2020). Chaque étape comprend un ou plusieurs procédés de traitement.

I.6.4 Critères de potabilité de l'eau

Selon l'OMS, L'eau potable est une eau qui peut être consommée sans porter atteinte à la santé de celui qui la consomme, à court ou à long terme. Autrement dit, c'est une eau ayant les caractéristiques microbiennes, chimiques, physiques et organoleptiques qui répondent aux directives de l'OMS ou aux normes nationales relatives à la qualité de l'eau de boisson. Ces normes varient en fonction de la législation en vigueur et selon qu'il s'agit d'une eau destinée à la consommation humaine ou d'une eau industrielle. Il existe 63 critères de potabilité de l'eau, que l'on peut regrouper en 4 grands paramètres (OMS, 2017) : les paramètres physico-chimiques, organoleptiques, microbiologiques et les paramètres chimiques (Sayato, 1989 ; WHO, 2008) :

- Les paramètres microbiologiques : Ils permettent de contrôler si l'eau ne contient aucun germe pathogène, comme les virus, les bactéries ou les parasites, pouvant provoquer des maladies, voire de épidémies. Selon WHO (2008), les normes microbiologiques sont les suivantes : microbiologiques sont les suivantes : Flore totale : < 10 germes/mL ; Coliformes : 0/100 mL ; E. coli : 0/100 mL ; Streptocoques fécaux : 0/100 mL.
- Les paramètres physico-chimiques : Ils correspondent aux caractéristiques de l'eau tels que le pH, la température et la conductivité (OMS, 2000) ; Les paramètres chimiques : Ils concernent les concentrations en métaux lourds, hydrocarbures, Arsenic, Fluor, nitrates, phosphates, pesticides ou apparentés, les teneurs minimales en sulfate, Calcium, Magnésium, carbonate et bicarbonate etc. (OMS, 2000 ; Frederic et *al.*, 2020).
- Les paramètres organoleptiques : Ils concernent la couleur, le goût et l'odeur de l'eau. L'eau doit être agréable à boire, claire et sans odeur. Ces paramètres étant liés au confort de consommation, ils n'ont pas de valeur sanitaire directe (Celerier et *al.*, 2002).

I.7 LES INDICATEURS MICROBIOLOGIQUES DE L'EAU

I.7.1 Origine et types de microorganismes présents dans une eau

Les microorganismes pathogènes dans une eau sont dus aux rejets de matières fécales humaines et animales, aux pluies de ruissellement, aux fosses septiques, au dysfonctionnement des stations d'épuration etc. (Landreau et Sauter, 1983). Plusieurs facteurs peuvent favoriser la croissance de certains germes, il s'agit des matières en suspension qui réduisent l'autoépuration et l'action des UV, l'apport de nutriments, la température etc. Les microorganismes pathogènes présents dans une eau sont les bactéries, les virus et les parasites (OMS, 2000) :

- Les bactéries pathogènes : Elles jouent le rôle de signal d'alarme. En fait, seuls les *Salmonella* et les *Shigella* sont des bactéries fréquemment recherchées en dehors des cas d'épidémies. Cependant, une certaine importance a été attribuée aux *Yersinia*, *Campylobacter*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Legionella pneumophila*, *Aeromonas hydrophila*, *Vibrio cholerae* (EPA, 2012).

- Les virus : Parmi les virus présents dans l'eau, on compte le virus de l'hépatite A, le virus de l'hépatite E plutôt confiné dans les milieux tropicaux, le virus commun des gastroentérites, les Adénovirus et les Réovirus (OMS, 2000).

Le plus souvent les virus sont adsorbés aux matières en suspension et décantent avec elles, aussi bien la désinfectant aux rayons UV est efficace pour les détruire (Le Duc et Vaurette, 2016).

Les parasites ou protozoaires : Ils constituent un groupe diversifié de microorganismes. Ce sont, pour la plupart des organismes libres, qui peuvent vivre dans l'eau de surface et l'eau usée. Ils ne présentent aucun risque pour la santé humaine. Cependant, certains protozoaires entériques, comme *Entamoeba histolytica*, *Giardia lamblia*, *Cryptosporidium parvum* sont pathogènes et ont été associés à des éclosions de maladies liées à l'eau potable contaminée (Santé Canada, 2012). Ils peuvent se retrouver dans l'eau à la suite d'une contamination par la matière fécale d'humains ou d'animaux. Une fois ingérés, ils entrent en phase de germination, se reproduisent et entraînent les maladies comme : la giardiase, l'amibiase et les gastroentérites... (Landreau et Sauter, 1983).

I.7.2 Critères d'analyse des microorganismes de l'eau

Pour analyser la qualité microbiologique de l'eau on utilise des «microorganismes indicateurs» de la contamination fécale, généralement non pathogènes, mais indiquant la présence de pathogènes issus des matières fécales (Santé Canada, 2012). Comme il est techniquement impossible de faire l'analyse de tous les pathogènes, trois indicateurs microbiologiques sont utilisés : les coliformes totaux, les coliformes fécaux, et les streptocoques fécaux (OMS, 2000).

I.7.2.1 Coliformes totaux

Les coliformes totaux sont utilisés depuis très longtemps comme indicateurs de la qualité microbienne de l'eau parce qu'ils peuvent être indirectement associés à une pollution d'origine fécale. Les coliformes totaux sont définis comme étant des bactéries en forme de bâtonnet, aérobies ou anaérobies facultatives, possédant l'enzyme β -galactosidase permettant l'hydrolyse du lactose à 35°C afin de produire des colonies rouges avec reflet métallique sur un milieu gélosé approprié (Santé Canada, 2019). Les principaux genres inclus dans le groupe sont : *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Escherichia coli*, *Klebsiella* et *Serratia* (CEAEQ, 2014). La presque totalité des espèces sont non pathogènes et ne représentent pas de risque direct pour la santé (Edberg *et al.*, 2000 ; OMS, 2000), à l'exception de certaines souches de *Escherichia coli* (*E. coli*) ainsi que de rares bactéries pathogènes opportunistes.

I.7.2.2 Coliformes fécaux

Les coliformes fécaux, ou coliformes thermotolérants, sont un sous-groupe des coliformes totaux capables de fermenter le lactose à une température de 44,5°C. L'espèce la plus fréquemment associée à ce groupe bactérien est *Escherichia coli* et, dans une moindre mesure, certaines espèces du genre *Citrobacter*, *Enterobacter* et *Klebsiella* (Canada Santé, 2019). Les bactéries *E. coli* représentent toutefois 80 à 90% des coliformes thermotolérants détectés. Bien que la présence de coliformes fécaux témoigne habituellement d'une contamination d'origine fécale, plusieurs coliformes fécaux ne sont pas d'origine fécale et proviennent plutôt d'eaux enrichies en matière organique, tels les effluents industriels du secteur des pâtes et papiers ou de la transformation alimentaire (OMS, 2000). C'est pourquoi il serait plus approprié d'utiliser le terme générique « coliformes thermotolérants » plutôt que celui de « coliformes fécaux »

(Landreau et sauter, 1983 ; Robertson, 1995). L'intérêt de la détection de ces coliformes, à titre d'organismes indicateurs, réside dans le fait que leur survie dans l'environnement est généralement équivalente à celle des bactéries pathogènes et que leur densité est généralement proportionnelle au degré de pollution produite par les matières fécales (Le Duc et Vaurette, 2016).

Par ailleurs, puisque les coliformes fécaux ne prolifèrent habituellement pas dans un réseau de distribution, ils sont utiles pour vérifier son étanchéité, permettant de détecter une contamination fécale découlant par exemple d'infiltrations d'eau polluée dans les canalisations (Frederic et *al.*, 2020). Ils sont aussi de bons indicateurs de l'efficacité du traitement de l'eau, mais comme leur nombre est moins élevé que celui des coliformes totaux, ces derniers leur sont préférables pour cette fonction (Robertson, 1995).

1.7.2.3 Entérocoques ou streptocoques fécaux

Les entérocoques du groupe D anciennement appelés les streptocoques fécaux font aussi partie de la flore commensale des animaux, et sont à ce titre aussi utilisés comme des bioindicateurs de contamination fécale. Mais comme ils vivent aussi à l'extérieur (sur la peau, dans les sols, dans les produits laitiers...), Ils sont utilisés comme bioindicateurs fécaux que s'ils sont présents avec *E. coli* (CEAEQ, 2014). Ces bactéries sont aisément éliminées par filtration puis désinfection (eau de Javel, peroxyde d'hydrogène, permanganate de potassium, UV). Les streptocoques fécaux ou entérocoques sont essentiellement des bactéries intestinales, mais, ils sont moins nombreux dans les matières fécales que les colibacilles, bien que pratiquement tous les membres du groupe *Entérococcus* s'y rencontrent (EPA, 2012).

Dans l'eau, les entérocoques ne se multiplient pas, ils disparaissent plus ou moins rapidement comme *E. coli*, en tous cas plus vite que les autres coliformes. Par conséquent, la caractérisation de l'entérocoque dans un échantillon d'eau est un signe certain d'une pollution fécale récente. Quand l'entérocoque est rencontré, il est très rare que *E. coli* ne soit pas présent en même temps ; généralement, le rapport des entérocoques présents par rapport aux coliformes présents est compris entre 1 à 2 et 1 à 10. L'entérocoque est un témoin peu sensible et sa recherche ne peut en aucun cas remplacer celle de *E. Coli* (OMS, 2000 ; Santé Canada, 2012).

Dans ce travail, les bactéries mise en œuvre dans les procédés de filtration membranaire sont les bactéries *E. coli* car elles sont considérées selon l’OMS comme le meilleur indicateur de contamination fécale et leur présence dans l’eau signifie que cette dernière est contaminée par une pollution d’origine fécale et qu’elle peut donc contenir des microorganismes pathogènes (OMS, 2000 ; EPA, 2012).

I.7.3 Bactéries *E. coli*

I.7.3.1 Description des *E. coli*

Les bactéries *Escherichia coli*, également appelée colibacille et abrégée *E. coli* ont été découverte en 1885 par Theodor Escherich, dans des selles de chèvres. C'est un coliforme fécal généralement commensal, à gram négatif radiorésistant de la famille des *Enterobacteriaceae*, en forme de bâtonnet, très commune chez l'être humain (Edberg et al., 2000). Sa taille varie en fonction des conditions de croissance (entre 0,5 à 3 µm), pesant de 0,5 à 5 picogrammes. C'est une bactérie anaérobie que l'on trouve dans l'intestin des vertébrés. En effet, elle constitue environ 80% de la flore intestinale aérobie et environ 80 à 90% des coliformes thermotolérants détectés (AFSSA, 2008 ; Nielsen, 2018). Les bactéries *E. coli* sont très abondantes dans la flore intestinale humaine et animale, et c'est aussi la seule espèce qui soit strictement d'origine fécale. Elles sont de nos jours considérées comme le meilleur indicateur de contamination fécale (OMS, 2000 ; EPA, 2012).

I.7.3.2 Sources et survie de *E. Coli*

E. coli se trouve naturellement dans les intestins des êtres humains et des animaux à sang chaud et représente environ 1% de la biomasse totale du gros intestin.

Dans les matières fécales humaines, *E. coli* est présente à une concentration se situant entre 10⁷ et 10⁹ cellules par gramme. Leur nombre dans les matières fécales d'animaux domestiques peut varier considérablement, mais il se situe généralement entre 10⁴ et 10⁹ cellules par gramme (Santé Canada, 2019). Les concentrations de bactéries *E. coli* non pathogènes dans les matières fécales humaines et animales dépassent celles des souches pathogènes (OMS, 2000). Les sources de contamination fécale qui peuvent avoir des répercussions sur des approvisionnements de sources d'eau de surface ou d'eau souterraine comprennent les sources ponctuelles (eaux usées et effluents industriels, fosses septiques et égouts sanitaires qui fuient) et les sources diffuses ou non

ponctuelles (ruissellement provenant des zones agricoles, urbaines et naturelles) (RSWW, 2012 ; Ashbolt et *al.*, 2015).

Le temps de survie de *E. coli* dans l'environnement dépend de nombreux facteurs dont la température, l'exposition au soleil, la présence et les autres types de microflores, la disponibilité d'éléments nutritifs ainsi que le type d'eau en cause notamment l'eau souterraine, eau de surface ou eau traitée de réseaux de distribution.

Par conséquent, il n'est pas facile de prédire le devenir des populations de *E. coli* dans des milieux naturels complexes (Frederic et *al.*, 2020). En général, *E. coli* survit pendant moins de 1 à 10 semaines dans une eau de surface naturelle à une température de 14 à 20°C et dans une eau souterraine pendant 3 à 14 semaines à 10°C (Santé Canada, 2019). Sous le stress du milieu hydrique, *E. coli* peut entrer dans un état viable, mais non cultivable où elle ne se développe pas dans des milieux de culture en laboratoire, mais elle est par ailleurs vivante et dotée d'une capacité de résurrection lorsque les conditions deviennent favorables (Nielson, 2018). Les bactéries *E. coli* peuvent être :

- *E. coli* commensal du tube digestif qui se retrouve principalement dans le tube digestif de l'Homme, des vertébrés à sang chaud et des reptiles. (OMS, 2000 ; EPA, 2012).
- *E. coli* présent dans l'environnement où sa présence est associée à un facteur de contamination fécale (Edberg et *al.*, 2000 ; AFSSA, 2008 ; EPA, 2012).
- *E. coli* espèce de laboratoire qui est le procaryote le mieux étudié en recherche.



**CHAPITRE II :
MATERIAUX ET METHODES
EXPERIMENTALES**

II.1 MATERIAUX UTILISES

II.1.1 Argiles

Deux argiles kaolinitiques ont été utilisées dans ce travail. Ces argiles sont échantillonnées à une profondeur de 1,8 m à l'aide des tarières. La première argile a été collectée à Mayouom (MY3) et la seconde à Koutaba (KG). Mayouom et Koutaba sont des localités du Cameroun situées dans la Région de l' Ouest, Département du Noun et respectivement dans l' Arrondissement de Njimom et Koutaba (**Figure 18**).

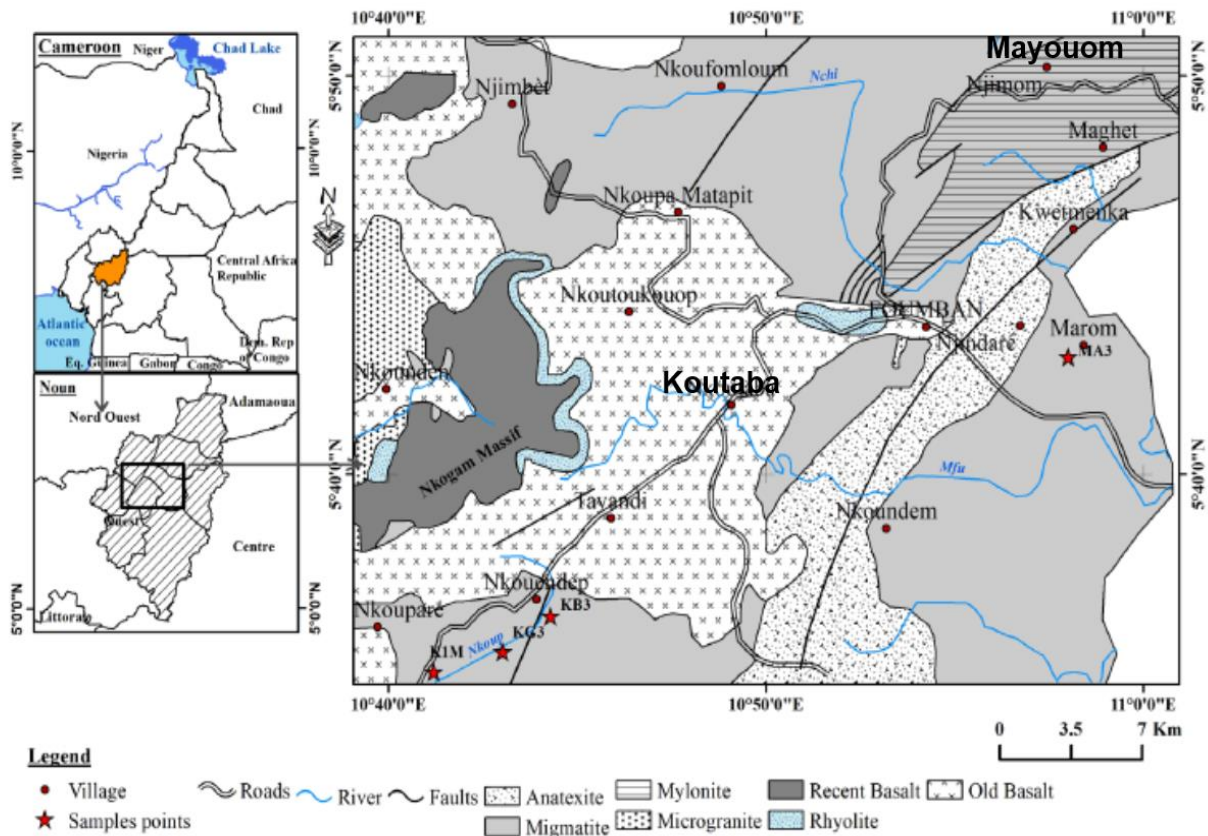


Figure 18: Localisation des argiles de Mayouom et de Koutaba sur la carte géologique de Fouban (Nkalih et al.,2018).

Après la collecte, ces argiles ont été séchées à 105°C dans une étuve de type Heraeus VT5042 EK pendant 48 heures pour éliminer toutes les molécules d'eau d'humidité. Ensuite elles ont été broyées dans un broyeur à boulettes puis, pulvérisées dans un mortier en porcelaine jusqu'à passage intégral à travers les mailles d'un tamis d'ouverture 100µm. La poudre ainsi obtenue a été conservée dans les emballages plastiques Hermétiquement fermés pour analyses chimiques et minéralogiques.

II.1.2 Agents porogènes

Les deux agents porogènes utilisés sont les coques de noix de coco et les coquilles d'œufs. Les coques de noix de coco ont été collectées à proximité d'un marché de noix de coco de la ville d'Edéa (Littoral-Cameroun) et les coquilles d'œufs ont été collectées dans plusieurs cafétérias de la ville de Yaoundé (Centre-Cameroun).

Ces déchets ont été d'abord lavés plusieurs fois à l'eau distillée, séchés à l'étuve de type Heraeus VT5042 EK pendant 48 heures, broyés dans un broyeur à boulettes puis, pulvérisés dans un mortier en porcelaine jusqu'à passage intégral à travers les mailles d'un tamis d'ouverture 100 μ m. La poudre fine ainsi obtenue a été introduite dans des emballages plastiques pour analyses chimiques et minéralogiques.

II.1.3 Zéolite clinoptilolite

La clinoptilolite utilisée a été fournie par la société NaturaForte, France. Cette zéolite est 100% naturelle et extrafine avec une taille de graines $\leq 25\mu$ m. L'agent dispersant et gélifiant utilisé est le Methocel A4M, viscosité 3000-5500 mPa.s, 2 % dans H₂O (20°C). La solution NaOH 1,5M a été utilisée comme base et le polyéthylène glycol (PEG400) comme plastifiant. Pour la culture bactérienne, le Lysogeny Broth (LB) et l'Agar ont été utilisés. Tous ces produits chimiques ont été fournis par la société Sigma, France.

II.2 METHODES EXPERIMENTALES

II.2.1 Caractérisation des matières premières

En dehors du test d'absorption d'eau et le test de résistance mécanique qui ont été faits au laboratoire de Chimie des Matériaux Minéraux de l'Université de Yaoundé 1, toutes les autres caractérisations présentées dans ce travail ont été faites dans les laboratoires de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier-France.

II.2.1.1 Dispersion d'énergie à rayons X

La spectroscopie de dispersion d'énergie à rayons X (EDX ou XEDS) est une technique analytique qui permet la caractérisation chimique c'est-à-dire l'analyse élémentaire des matériaux. Le principe consiste à exciter un échantillon par une source d'énergie (comme le faisceau d'électrons d'un microscope électronique) qui dissipe une partie de l'énergie absorbée en éjectant un électron noyau-coquille. Un électron d'enveloppe externe d'énergie supérieure remplit alors sa place, libérant la différence

d'énergie sous la forme d'un rayon X qui a un spectre caractéristique basé sur son atome d'origine. Cela permet l'analyse de la composition d'un volume d'échantillon donné qui a été excité par la source d'énergie. La position des pics dans le spectre identifie l'élément, tandis que l'intensité du signal correspond à la concentration de l'élément. L'appareil utilisé pour cette étude est de marque Zeiss EVO HD15.

II.2.1.2 Diffraction des Rayons X sur poudre

Cette analyse est utilisée pour déterminer les différentes phases minérales et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines. D'autres informations telles que la taille des cristallites, les paramètres de maille, ou la présence de microdistorsions peuvent être obtenus à partir du diffractogramme d'un échantillon.

Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker D5000, utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540598\text{\AA}$). Le balayage angulaire (2θ) étant compris entre 5 et 80° à $0.5/\text{min}$, température ambiante, 40 kV , 30 mA dans l'ordre de 0.02° . L'analyse consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon à analyser, les rayons diffractés par une famille de plans réticulaires sont en phase et donnent lieu à une diffraction maximale et le faisceau résultant est capté par un détecteur. Un spectre constitué de rayonnements diffractés en fonction de l'angle de réflexion ou angle de Bragg noté θ est obtenu. Ce dernier est lié à la distance interréticulaire des plans hkl par la loi de Bragg :

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

n est l'ordre de diffraction (nombre entier) ;

$d_{(hkl)}$ est la distance inter-réticulaire des plans ;

λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Le diffractogramme obtenu présente des pics successifs correspondant aux distances interréticulaires $d_{(hkl)}$ et aux angles 2θ des phases cristallines contenues dans l'échantillon analysé. L'indexation de ces pics aux minéraux correspondants se fait par comparaison de ceux-ci avec les données fournies par les fichiers ASTM (American Society for Testing and Materials).

II.2.1.3 Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption des rayonnements infrarouges qui traversent le matériau à étudier. Le rayonnement est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possèdent des niveaux de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Pour l'acquisition des données, quelques milligrammes de la poudre du matériau à analyser sont déposés à la surface d'un cristal ATR (Attenuated Total Reflexion) diamant d'un spectrophotomètre IRTF en mode absorbance après avoir rabattu la manivelle pour recouvrir l'échantillon. Un dispositif d'enregistrement direct mesure les nombres d'ondes en cm^{-1} et produit un spectre. Cette étude est réalisée pour un balayage dont le nombre d'onde varie entre 4000 et 400 cm^{-1} et le spectrophotomètre utilisé est de marque Nexus.

II.2.1.4 Analyses thermiques gravimétrique et calorimétrie à balayage

L'ATG et la DSC ont été effectuées simultanément entre 25 et 1000°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous balayage d'air à l'aide d'un dispositif de marque SDT Q600 Simultane (TA Instruments). La référence étant l'alumine, l'échantillon et la référence sont placés dans deux creusets identiques en alumine.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, lié à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par la DSC pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. Les deux caractérisations sont effectuées simultanément dans le même appareil.

La DSC consiste à déterminer la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur. Les pics obtenus correspondent à la cristallisation ou à la fusion du matériau.

II.2.1.5 Manométrie d'adsorption d'azote

L'analyse des propriétés texturales des matériaux a été faite par adsorption - désorption d'azote. Cette analyse permet de déterminer la surface spécifique (BET), le volume poreux et l'estimation du rayon de pores des matériaux. L'appareil utilisé pour réaliser ces analyses manométriques est de type Micromeritics ASAP 2010.

Dans un premier temps, une étape d'activation, communément appelée dégazage, est réalisée dans les conditions suivantes : l'échantillon est chauffé à 90°C sous vide poussé (10^{-6} Bar) pendant une heure puis porté à 350°C pendant 15 heures. L'analyse peut alors débuter. Une masse précise de l'échantillon dégazé est soumise à une pression initiale d'azote gazeux P_i qui diminue progressivement avec le phénomène d'adsorption. Une pression d'équilibre P est alors atteinte et la mesure de la différence de pression $P_i - P$ permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé dans la porosité du solide à la pression d'équilibre.

II.2.2 Elaboration des membranes céramiques

II.2.2.1 Préparation de la poudre plastique et mise en forme

25 formulations plastiques (**Tableau V**) avec des pourcentages variables d'argile de Mayouom (35 à 75%), de coques de noix de coco (0 à 25%) et de coquilles d'œufs (0 à 25%) ont été testées ; chaque formulation contient 25% d'argile Koutaba et 15% d'eau désionisée. Les membranes céramiques ont été élaborées suivant la séquence : préparation d'une poudre plastique avec différents pourcentages de matières premières et mise en forme de la poudre plastique (mélange physique) par une presse hydraulique de marque FED S. CARVER INC Menomonee Falls Wisconsin 53051 à 3,5 tonnes pour obtenir des disques céramiques de 4cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur.

Tableau V: Différentes formulations des membranes céramiques

Membranes	Argiles (%)	Coques de noix de coco (%)	Coquilles d'œufs (%)
S0000 (1)	100	0	0
S0005 (2)	95	0	5
S0010 (3)	90	0	10
S0015 (4)	85	0	15
S0020 (5)	80	0	20
S0500 (6)	95	5	0
S0505 (7)	75	5	5
S0510 (8)	85	5	10
S0515 (9)	80	5	15
S0520 (10)	75	5	20
S1000 (11)	90	10	0
S1005 (12)	85	10	5
S1010 (13)	80	10	10
S1015 (14)	65	10	15
S1020 (15)	70	10	20
S1500 (16)	85	15	0
S1505 (17)	80	15	5
S1510 (18)	65	15	10
S1515 (19)	70	15	15
S1520 (20)	65	15	20
S2000 (21)	80	20	0
S2005 (22)	75	20	5
S2010 (23)	70	20	10
S2015 (24)	65	20	15
S2020 (25)	60	20	20

II.2.2.2 Séchage et frittage

Après la mise en forme des membranes, elles sont séchées à température ambiante pendant 48h, ensuite consolidées par traitement thermique (frittage) à différentes températures : 800°C, 900°C ou 1000°C. Le cycle de cuisson a été mis en œuvre en tenant compte non seulement des phénomènes thermiques observés à l'analyse ATG/DSC des argiles, des coques de noix de coco et des coquilles d'œufs mais aussi de l'évolution de la surface spécifique mesurée par la méthode BET pour les agents porogènes naturels et calcinés à 350°C, 550°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

Ainsi, le cycle de cuisson des membranes céramiques est le suivant : $1^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ de 25°C jusqu'à 500°C avec un palier de 2h, ensuite $2^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température finale (800°C , 900°C et 1000°C) avec un palier de 4h, enfin refroidissement jusqu'à la température ambiante.

II.2.3 Méthodes de caractérisations des membranes élaborées

En plus des techniques de caractérisation présentées ci-dessous, celles décrites à la **section II.2.1** pour la caractérisation des matières premières sont aussi utilisées pour caractériser les membranes céramiques.

II.2.3.1 Porosimétrie de mercure

Cette technique analytique permet la détermination des paramètres texturaux des matériaux poreux tel que le volume poreux, la distribution de la taille de pores et la porosité. C'est une méthode d'analyse qui consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores d'un matériau sous pression croissante. Le mercure est, vis à vis de la quasi-totalité des solides, un fluide non mouillant, c'est à dire qu'il ne pénètre pas spontanément dans la porosité comme le ferait l'eau par exemple. Ceci permet de contrôler l'injection au moyen de la pression. Au fur et à mesure que la pression augmente, le mercure occupe des régions de plus en plus confinées de la porosité, remplissant des pores de plus en plus fins. Le résultat brut d'un essai de porosimétrie au mercure est ainsi la caractéristique d'injection, qui donne le volume pénétré dans l'échantillon en fonction de la pression du mercure. Les logiciels associés aux porosimètres à mercure donnent généralement le volume de mercure par unité de masse du matériau (mL/g) et calculent par ailleurs la porosité, rapport du volume total des pores explorés au volume extérieur de l'échantillon. La caractéristique d'injection peut dès lors être convertie en mL/mL par règle de trois. Pour cette étude, le porosimètre utilisé est de type Auto Pore IV 9500 Micromeritics.

II.2.3.2 Absorption d'eau

La mesure de l'absorption d'eau permet d'évaluer les éventuelles variations de masse de certains matériaux utilisés en contact avec de l'eau ou exposés à l'humidité. L'absorption est déterminée :

- Soit par immersion dans l'eau distillée froide ou dans de l'eau distillée bouillante ;
- Soit par exposition dans une enceinte à humidité et température définies.

L'essai consiste à saturer en eau la porosité ouverte des grains constituant le matériau granulaire. L'immersion du matériau dans une solution aqueuse, permet sa saturation. A froid, l'essai nécessite beaucoup de temps selon la nature du matériau. Pour accélérer le phénomène, on augmente progressivement la température de l'eau. Le gradient thermique provoque dans le temps la dilatation de l'air présent dans les pores. Ce gaz quitte plus facilement les pores pour y être substitué par de l'eau liquide. Ainsi l'eau sature plus rapidement la totalité des vides.

Dans ce travail, les membranes céramiques élaborées ont été introduites dans de l'eau distillée, portée en ébullition pendant 4h et ensuite laissée à température ambiante pendant 24h. Le taux d'absorption d'eau (WA) a été obtenu suivant l'**Equation 7**.

$$WA = \frac{(M_f - M_i)}{M_f} \times 100 \quad \text{Eq (7)}$$

M_i est la masse initiale du matériau

M_f la masse du matériau après immersion dans de l'eau distillée.

II.2.3.3 Microscopie électronique à balayage

La technique de microscopie électronique à balayage est basée sur les interactions électrons-matière. Elle permet d'obtenir une image en haute résolution des échantillons analysés. Pour cela, Les échantillons sont placés dans la colonne du microscope électronique qui est placée sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 15 à 30 KV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon balayée par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes tels l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X. Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface. Les électrons secondaires de faible énergie, issus de chocs inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique. Les images présentent une bonne résolution avec une grande profondeur de champ et permettent de bien appréhender la topographie de l'échantillon dans une large gamme de grossissements (x200 à x50000). Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille et la morphologie des cristaux, ainsi que sur l'homogénéité et l'épaisseur des films préparés. Cette technique a été faite à l'aide d'un microscope de marque Hitachi S4800.

II.2.3.4 Resistance mécanique : essai de flexion à trois points

La flexion est la déformation d'un objet sous l'action d'une charge. Elle se traduit par une courbure. Dans le cas d'une poutre, elle tend à rapprocher ses deux extrémités. Dans le cas d'une plaque, elle tend à rapprocher deux points diamétralement opposés sous l'action. L'essai de flexion est utilisé pour tester la résistance en flexion d'un matériau. Il existe la flexion dite « trois points » et la flexion dite « quatre points ». Pour ce travail, la flexion à trois points est utilisée. Elle consiste à soumettre une charge concentrée, appliquée au milieu d'un matériau posé sur deux appuis par contact simple (Figure 19).

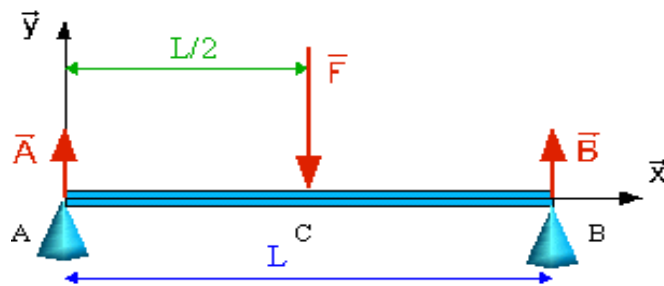


Figure 19: Flexion à trois points

L'appareil utilisé dans ce travail est de marque instrument LLOYD. Les matériaux ont la forme parallélépipédique. La distance (L) séparant les deux extrémités de la barre d'essai est de 40 mm. La contrainte (σ) a été calculée en utilisant l'Equation 8.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad \text{Eq. (8)}$$

σ est la contrainte en MPa ;

P la charge totale appliquée à la fracture de flexion en N ;

L la distance entre les deux extrémités de la barre d'essai (L = 40 mm) ;

b la largeur du matériau (b = 40 mm) ;

h l'épaisseur du matériau (h = 9 mm).

II.2.4 Tests de filtration

II.2.4.1 Flux de perméation et perméabilité à l'eau distillée et au PBS

Le flux de perméation encore appelé densité de flux est le débit de perméat rapporté à la surface de la membrane. La perméation est la pénétration d'un perméat à travers une interface. Ce processus est directement lié à la diffusion massique (transfert irréversible de la matière des zones de fortes concentrations aux zones de faibles concentrations) et à la perméabilité intrinsèque du matériau qui peut être définie comme la capacité d'un matériau à se laisser traverser par un liquide sous pression (Berland et juery, 2002 ; Bacchin, 2005 ; Said, 2016). La filtration met en jeu deux termes : le filtrat ou perméat qui est le liquide ayant subi la filtration et le rétentat qui est la fraction retenue par le filtre.

Un système de filtration pour membranes planes (**Figure 20**) a été utilisé dans ce travail pour les mesures de débit effectuées à pression transmembranaire constante (ΔP) : c'est la pression nécessaire pour presser de l'eau à travers la membrane.

Trois ΔP ont été mis en œuvre : 0,1 ; 0,2 et 0,3 bar. Une cellule de filtration (Millipore, France, Modèle 8050) sans agitation et avec une surface de membrane S d'environ 12,5 cm² a été utilisée (**figure 20**). Cette cellule de filtration est reliée à un réservoir d'alimentation (1L) contenant soit de l'eau désionisée, soit une solution saline tamponnée au phosphate (PBS) à 12,9 mM, pH = 7,0 \pm 0,1 pour permettre des temps de filtration plus longs. Le PBS (Phosphate buffered saline) est une solution basique composée de sels KH₂PO₄ 1,06 g/L et Na₂HPO₄.12H₂O 4,34 g/L.

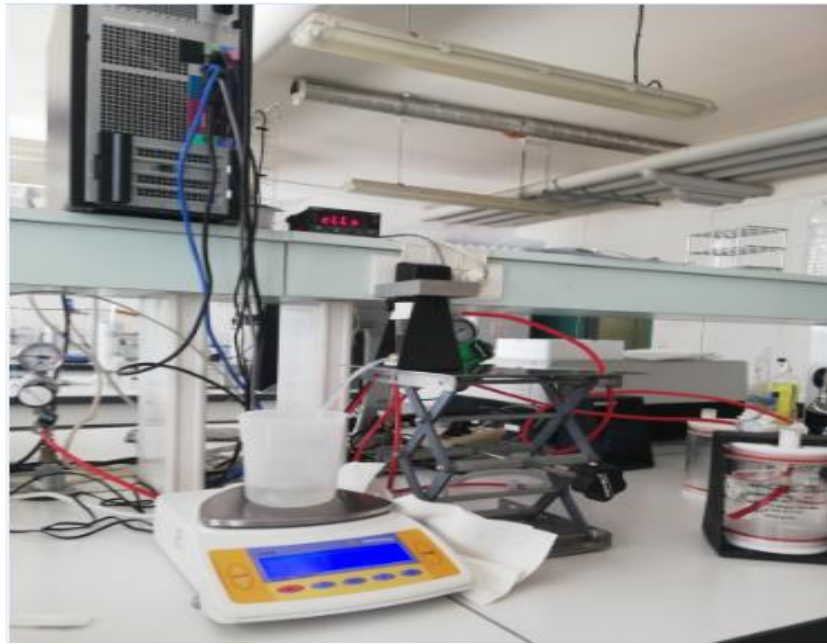


Figure 20: Système de filtration membranaire

Ce système de filtration peut être représenté par la **Figure 21**.

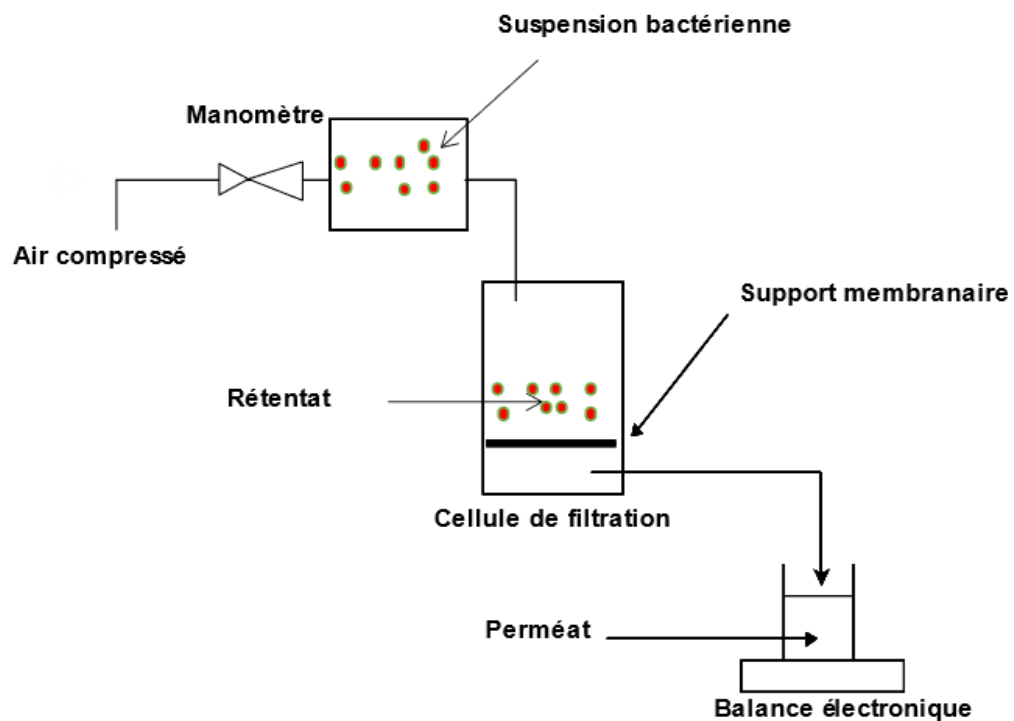


Figure 21: Schéma représentatif de la filtration avec la membrane

Pour chaque ΔP , le flux de perméation est surveillé dans le temps (toutes les 5 s) avec une balance électronique jusqu'à l'atteinte d'une valeur constante. Pour la membrane ayant les caractéristiques optimales, le flux de perméation a été mesuré deux fois indépendamment ; les données ont ensuite été lissées et moyennées. Le stabilisé des écoulements de perméat a ensuite été normalisé par la surface de la membrane pour obtenir les flux de perméation réels du support (J , L / h / m²). Ces flux sont enfin rapportés à ΔP pour obtenir la perméabilité moyenne du support (L_p , L / h / m² / bar) selon la loi de Darcy (**Equation 9**).

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} \quad \text{Eq. (9)}$$

II.2.4.2 Préparation et filtration de la suspension bactérienne

II.2.4.2.1 Souche et milieu de culture

Les bactéries utilisées pour cette étude sont les *Escherichia Coli* (*E. Coli*). La souche de *E. Coli* utilisée est une souche de laboratoire non pathogène K12 DSM 423, de DSMZ, Allemagne. Cette souche présente les mêmes caractéristiques que les bactéries *E. coli* pathogènes présentes dans les matières fécales.

Pour cette étude, 2 milieux de culture ont été préparés :

- Le milieu de culture liquide : ce milieu est préparé à partir de 25g de Lysogeny Broth (LB) dilué dans 1L d'eau milli-Q (eau ultrapure) et stérilisé dans un autoclave à 125°C. Ce milieu est utilisé pour la croissance bactérienne de la solution à filtrer.
- Le milieu de culture solide gélosé : ce milieu est préparé à partir de 25g de LB et 14g d'agar, le tout dilué dans 1L d'eau milli-Q et stérilisé dans un autoclave. Ce milieu de culture a été utilisé pour le dénombrement des bactéries. L'eau milli-Q est une eau purifiée par un système de filtres/résines/membranes.

II.2.4.2.2 Préparation de la suspension bactérienne

Les cultures bactériennes sont préparées à partir d'aliquotes congelées de *E. coli* conservées à -20°C. Les aliquotes ont été inoculées dans du milieu LB frais (4% v / v) et incubées pendant 18 h à 30°C sous agitation constante (180 tr/min), jusqu'à ce que la densité optique à 600 nm (OD600nm) de la culture bactérienne atteigne près de 5 qui correspond approximativement à 10⁹ UFC/mL. Dans ces conditions, les bactéries sont dans une phase stationnaire. Cette suspension bactérienne a été ensuite centrifugée à 4000rpm pendant 20 min à 12°C à l'aide d'une centrifugeuse de marque Sigma 3-16KL

pour séparer le milieu de culture des bactéries. Une fois séparé, le PBS (12,9 mM, pH = $7,0 \pm 0,1$) est ajouté à cette suspension bactérienne très concentrée ensuite le mélange est centrifugé et séparé pour enlever le milieu de culture afin de limiter la croissance bactérienne et stabiliser leur concentration durant la filtration. Cette opération avec du PBS est répétée deux fois.

La suspension bactérienne est ainsi diluée dans du PBS par dizaine et centaine jusqu'à l'obtention d'une suspension de concentration 10^2 UFC/mL. Le PBS permet de maintenir les bactéries en vie tout en évitant leur croissance. Cette suspension bactérienne de 10^2 UFC /mL a été filtrée par la membrane dans la première phase de l'étude. Après avoir optimisé les membranes céramiques par dépôt de la couche membranaire ou modification du programme de température, une autre suspension bactérienne a été préparée selon le même protocole décrit précédemment mais avec une concentration beaucoup plus élevée de 10^4 UFC/mL.

II.2.4.2.3 Conditions de prélèvement

La préparation du milieu de culture et de la suspension bactérienne se sont effectuées dans un poste de sécurité microbiologique (PSM) de type II.

Le PSM assure la protection du manipulateur par une aspiration créée au bord avant du plan de travail constituant une barrière immatérielle entre le manipulateur et la manipulation. Il assure également la protection de l'atmosphère par l'évacuation du flux d'air hors de l'enceinte à travers un filtre à très haute efficacité.

En outre, il assure la protection du produit manipulé contre la contamination à l'aide d'un flux d'air unidirectionnel vertical descendant à très haute efficacité, la contamination pouvant provenir aussi bien de l'atmosphère du laboratoire que d'autres produits manipulés simultanément. Pour maintenir la stérilité du milieu afin d'éviter une quelconque contamination, tout le matériel de laboratoire utilisé : erlenmeyer, bécher, flacon en verre avec couvercle sont d'abord stérilisés dans un autoclave ou avec de l'éthanol dilué à 70% (paroi des pipette, anses, boîtes de pétri, tubes etc.) avant leur introduction dans un PSM (Poste de Sécurité Microbiologique) préalablement nettoyé à l'éthanol 70% et stérilisé aux rayons Ultraviolets. Ce PSM est présenté à la **Figure 22**. Un autoclave est un dispositif (pouvant être fermé hermétiquement) qui permet de stériliser les liquides et matériels de laboratoire à une pression supérieure à la pression atmosphérique et à une température supérieure à 100°C .

II.2.4.2.4 Filtration de la suspension bactérienne

La suspension bactérienne préparée dans la **section II.2.4.2.2** a été filtrée à 0,2 bar. La concentration bactérienne initiale utilisée pour la filtration membranaire est de 10^2 UFC/mL et le système de filtration utilisé est celui présenté à la **Figure 20**.

Compte tenu du nombre important de manipulation de filtration membranaire de la suspension bactérienne et de la nécessité de travailler dans un système stérile pour éviter les contaminations, le système de filtration mis en œuvre présenté à la **Figure 20** a été remplacé par celui de la **Figure 22**.

Deux filtrations ont été faites pour chaque membranes. Après chaque manipulation, le PSM a été stérilisé à l'aide des rayons UV installés dans son système de fonctionnement.

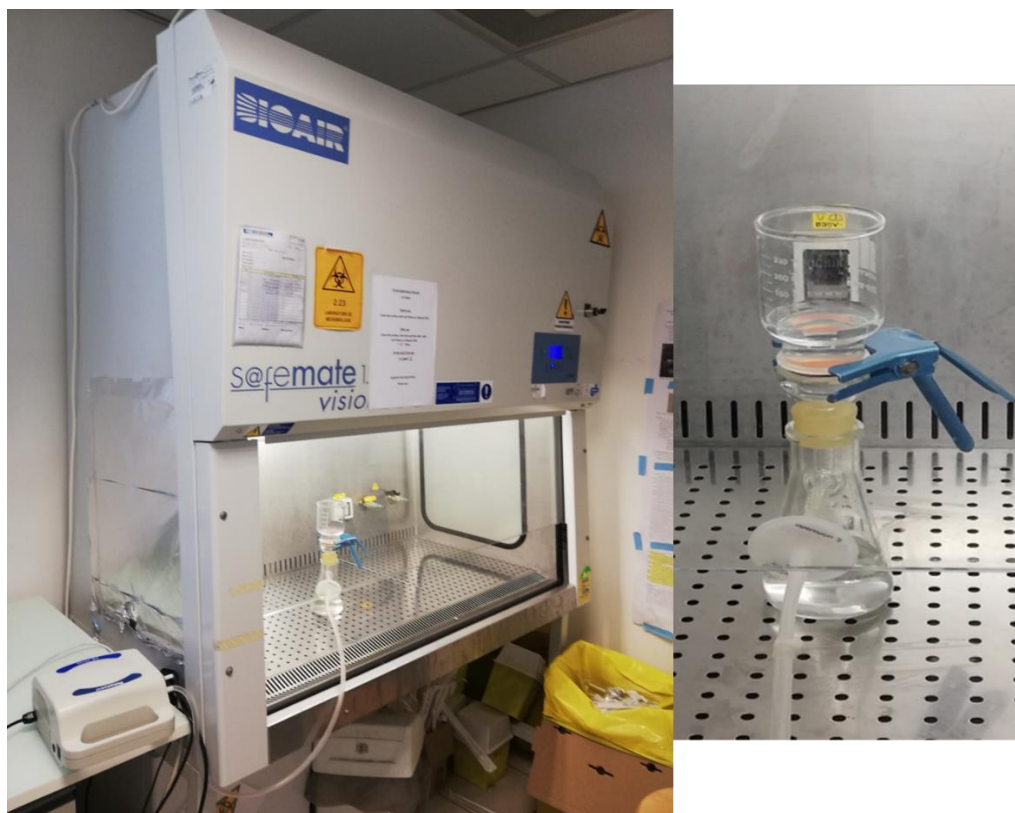


Figure 22: Système de filtration sous vide dans un PSM

Avant la filtration des bactéries, tout le système de filtration sans membrane a été désinfecté à l'éthanol (70%) puis massivement lavé avec de l'eau ultrapure stérile sous le PSM. Une suspension bactérienne de concentration d'environ 10^4 UFC/mL, préparée selon la **section II.2.4.2.2**, a été utilisée comme suspension mère. La concentration bactérienne de la suspension a été initialement dénombrée par la méthode décrite à la

section II.2.4.2.5. La filtration a été réalisée avec une pression transmembranaire ΔP initiale fixée à 0,2 bar et les volumes du retentât, perméat et suspension de retrolavage ont été mesurés au cours du temps permettant ainsi de calculer le débit du perméat ainsi que le flux de perméation. À la fin de la filtration, la concentration de bactéries (**Equation 10**) a été déterminée par la méthode d'ensemencement sur boîtes de pétri gélosées. La rétention bactérienne des membranes élaborées a été testé deux fois pour chaque matériau.

II.2.4.2.5 Dénombrement des bactéries

Parmi les différentes méthodes de dénombrement des bactéries existantes, La méthode conventionnelle de dosage sur plaque ou méthode d'ensemencement sur boîte de pétri gélosée a été utilisée pour dénombrer les bactéries dans la suspension bactérienne et dans le perméat. Ce choix est dû à la simplicité de sa mise en œuvre et à la détection rapide d'une quelconque contamination par simple regard d'une boîte de pétri après incubation. 200 à 400 μL de la suspension à analyser (suspension mère, perméat et retentât) sont déposés à l'intérieur des boîtes de pétri, étalés à l'aide d'une anse et incubés pendant 24 - 48h à 37°C (**Figure 23**).

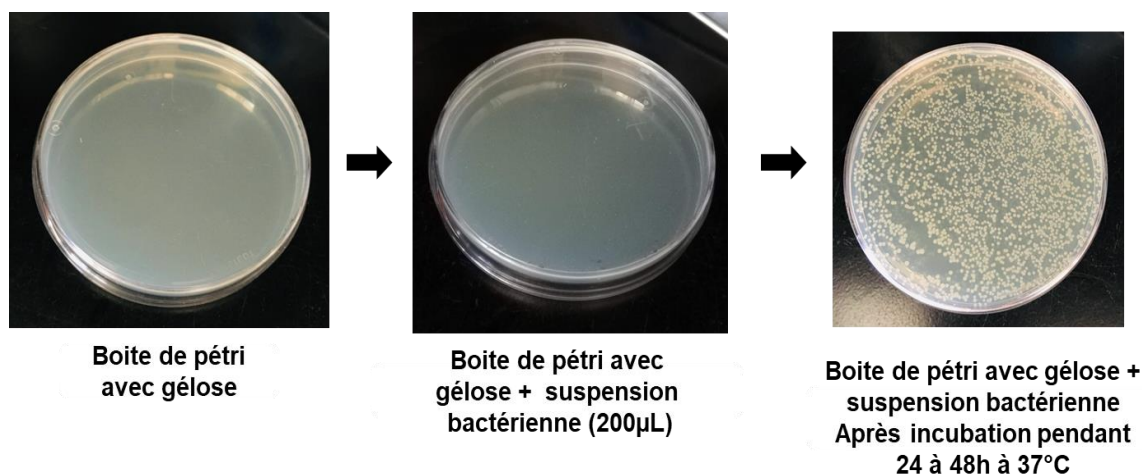


Figure 23: Croissance bactérienne sur gélose

Une fois que les bactéries ont poussé, les colonies sont comptées, sachant que chaque colonie provient d'une bactérie initiale. Les concentrations de bactéries dans les échantillons ont été calculés comme le nombre moyen de colonies divisé par le volume inoculé (c'est-à-dire 200 à 400 μL) suivant l'**équation 10**.

$$UFC/mL = \frac{\text{Nombre de colonies d'E.Coli} \times \text{Facteur de dilution}}{\text{Volume de l'inoculum}} \quad \text{Eq. (10)}$$

Chaque comptage a été dupliqué. La limite de quantification est de 3 UFC/mL. Les contrôles négatifs (c'est-à-dire sans bactéries) ont toujours été exécutés en parallèle pour vérifier la stérilité.

II.2.4.2.6 Evaluation de l'abattement bactérien

L'abattement bactérien a été exprimée soit en Log-Removal Value (LRV en log) soit en taux de réduction (P en %).

La LRV a été calculée suivant l'équation 11 :

$$LRV = \log_{10} \left(\frac{A}{B} \right) \quad \text{Eq. (11)}$$

où : A est le nombre de bactéries viables comptées dans le perméat et B est le nombre de bactéries viables comptées dans le filtrat.

Le taux de réduction peut être calculé suivant l'équation 12 :

$$P = \frac{(A-B) \times 100}{A} \quad \text{Eq. (12)}$$

La formule qui permet de convertir LRV en taux de réduction est donnée par l'Equation (13).

$$P = (1 - 10^{-LRV}) \times 100 \quad \text{Eq. (13)}$$

Après la filtration de la suspension bactérienne et l'évaluation du taux d'abattement bactérien, une couche membranaire de clinoptilolite a été déposée sur les matériaux dont le taux de rétention bactérien est $\leq 90\%$ dans l'objectif d'améliorer les performances de rétention des bactéries. Avant le dépôt de cette couche membranaire, la clinoptilolite a d'abord été caractérisée.

II.2.5 Caractérisation de la clinoptilolite

La clinoptilolite a été caractérisée par les analyses DRX, EDX, IRTF, ATG/DSC décrites à la section II.2.1.

II.2.6 Dépôt de la couche de clinoptilolite sur le support membranaire

II.2.6.1 Préparation du précurseur par procédé sol-gel

La suspension de clinoptilolite (CLI) a été préparée en suivant les étapes :

- Mélange de 50 g de CLI, 90 mL d'eau déminéralisée et homogénéisation par agitation pendant 30 min à 150 rpm à température ambiante à l'aide d'un agitateur de marque de Heidolph Inkubator1000.
- Addition de 20 mL de NaOH (1,5 M) et agitation du mélange à 150 tr/min, 60°C pendant 1 heure ;
- Addition de 2,5 g de Methocel, 20 ml de PEG 400 et agitation du mélange pendant 1 h à 150 rpm et 60°C ;
- Refroidissement de la suspension à température ambiante sous agitation à 150 rpm pendant 1 h ;
- Repos de la suspension obtenue à température ambiante pendant 24h sans agitation pour accélérer la formation du gel ;
- Ajout de 100 mL d'éthanol 96% sous agitation à 150 rpm pendant 1h à température ambiante pour éliminer les émulsions et dissoudre le gel.
- Procéder ainsi au dépôt de cette suspension de clinoptilolite sur le support.

II.2.6.2 Conditionnement du support membranaire

Avant le dépôt de la couche membranaire, le support membranaire est conditionné, c'est-à-dire immergé dans de l'eau distillée pendant 24h. Cette étape permet non seulement de saturer les pores mais aussi de détecter les supports mal pressés. Ces supports membranaires sont ensuite séchés dans une étuve à 105°C et refroidir. Ainsi donc ils sont prêts pour recevoir la couche mince de clinoptilolite.

II.2.6.3 Revêtement du support membranaire

La technique de dépôt utilisée est l'enduction par trempage-retrait ou *dip-coating* à l'aide d'un *dip-coater* de marque OSSILA. Cette technique consiste à immerger le support céramique (c'est-à-dire le substrat) dans la suspension de clinoptilolite puis à le soulever verticalement de la solution avec une vitesse fixe à température ambiante (**Figure 24**). Un film humide est entraîné du liquide vers le haut avec le substrat en mouvement. Le revêtement a été réalisé suivant les étapes :

- Immersion du support : il a été immergé lentement à la vitesse d'immersion de

10 mm/s dans 250 mL de suspension de clinoptilolite ;

- Le dépôt : une fois le support entièrement immergé, il reste dans la suspension de CLI pendant une minute. Pendant que le substrat est retiré, le revêtement en couche mince commence à se déposer ;

- Drainage : dans cette étape, l'excès de liquide a été drainé de la surface du substrat vers le bas (suspension) avec une vitesse de retrait de 20 mm/s ;

- Evaporation : le solvant a commencé à s'évaporer de la surface du substrat pour former le film mince.

Le dépôt d'une seconde couche s'est fait avec le même programme de dépôt ci-dessus sur le même support après 5 min de séchage à température ambiante.

Après le procédé d'évaporation, le substrat gélifié est séché pendant 48h à l'air : c'est le vieillissement du gel. Ensuite, l'ensemble est calciné en suivant le cycle de cuisson suivant : 5°C/min de 25°C jusqu'à 900 ou 1000°C avec un palier de 2h.

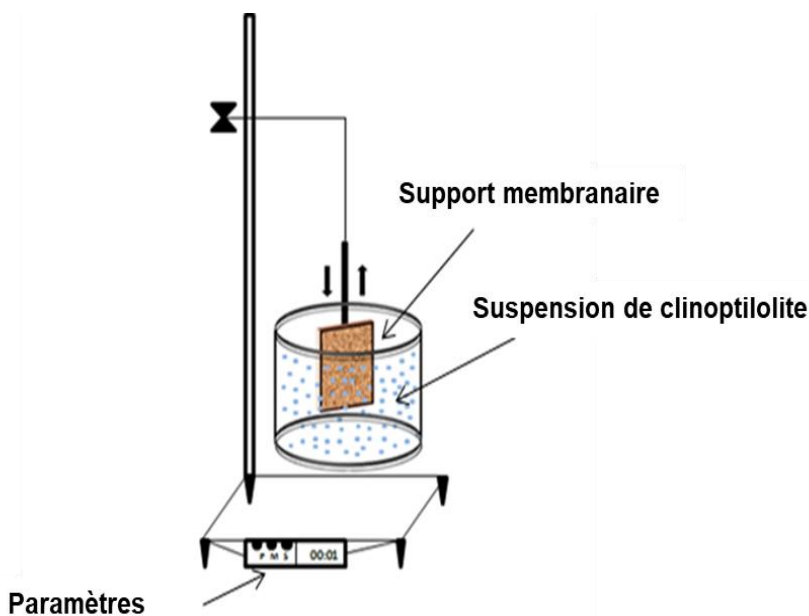


Figure 24: Procédé dip- coating

II.2.7 Caractérisation des membranes clinoptilolite

II.2.7.1 Propriétés structurales et microstructurales

La microscopie électronique à balayage (MEB, Hitachi S4800) et la porosimétrie de mercure (Auto Pore IV 9500 Micromeritics) ont été utilisées pour caractériser la microstructure et le diamètre des pores des membranes élaborées.

II.2.7.2 Tests de filtration bactérienne par les membranes clinoptilolite

La mesure du flux de perméation à l'eau et au PBS, la préparation de la suspension bactérienne et sa filtration ont été faites suivant le protocole décrit à la **section II.2.5**.

II.2.8 Evaluation du colmatage réversible et irréversible

A la fin de la filtration de la suspension bactérienne, les étapes de rétrolavage ont été réalisées en retournant le matériau filtrant et en filtrant d'abord 300 mL de PBS puis de l'eau distillée. Après chaque lavage à contre-courant, le matériau a été remis dans sa position d'origine et les flux de perméation à l'eau et au PBS ont été de nouveau mesurés et comparés aux flux initiaux. Le taux de perte relative du flux de perméation (PF) à l'eau et au PBS a été évalué suivant l'**équation 14**.

$$PF = \frac{(F_i - F_f) \times 100}{F_i} \quad \text{Eq. (14)}$$

Ou F_i est le flux initial ;

F_f : le flux final

Le colmatage est réversible lorsque (PF) est égale à zéro. Dans le cas contraire, il présente un colmatage irréversible.



CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 CARACTERISTIQUES DES MATIERES PREMIERES

III.1.1 Caractéristiques des argiles

III.1.1.1 Composition chimique élémentaire

L'analyse chimique par EDX des argiles de Mayouom (AM) et de Koutaba (AK) est présentée par le **Tableau VI**.

Tableau VI: Composition chimique élémentaire des argiles AM et AK

Matériaux	Pourcentage massique des éléments (%)								
	Si	Al	Ti	Fe	K	Ca	Mg	Na	P
Argile de Mayouom (AM)	21	11	2	/	0,6	/	/	/	0,4
Argile de Koutaba (AK)	19	12	1	4	0,2	0,3	0,2	0,07	/

Le **Tableau VI** montre que les argiles AM et AK sont constituées principalement du Silicium (Si) et de l'Aluminium (Al) qui marquent la présence des oxydes de silicium et d'aluminium, ce qui indiquerait la présence de la kaolinite et du quartz.

La présence du Titanium (Ti) dans AM et AK marquent la présence de l'oxyde de titanium dont le minéral serait l'anatase ou le rutile.

Le Fer (Fe) est observé dans AK. Ce qui marque la présence des oxydes de Fer II et/ou de Fe III qui se référeraient à la présence de la goethite, de l'hématite et/ou de la magnétite. La présence du Potassium (K) en faible quantité est observée dans AM et AK suggérant l'oxyde de potassium, ce qui présagerait la présence de l'illite. De plus seule l'argile AM contient le phosphore (P) en faible teneur (< 1), ce qui suggère la présence des oxydes de phosphore. Le Calcium (Ca), le Magnésium (Mg) et le sodium (Na) sont observés en faible quantité dans AK, ce qui marquent la présence des oxydes de calcium, de magnésium et de sodium.

III.1.1.2 Diffractométrie des rayons X (DRX)

La **Figure 25** représente le spectre DRX de l'argile de Mayouom.

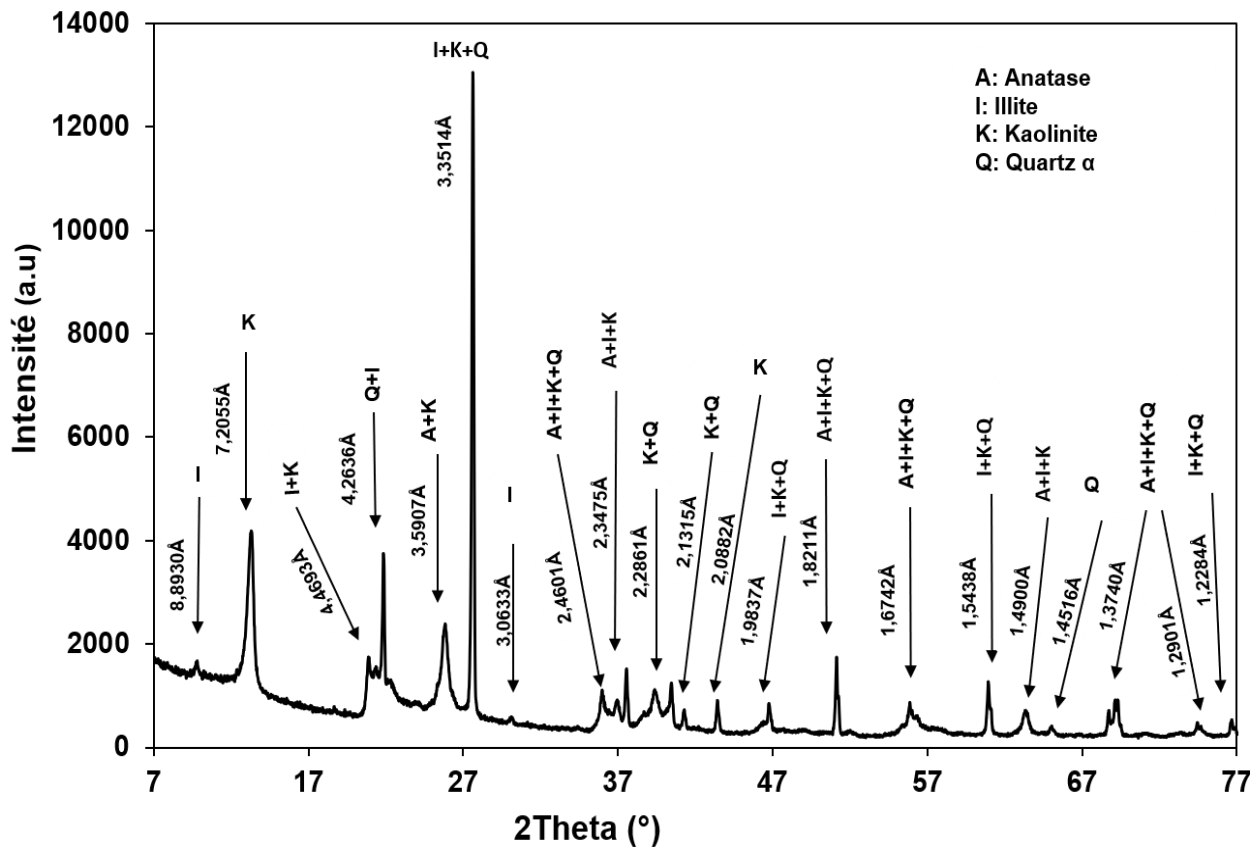


Figure 25: Spectre DRX de l'argile de Mayouom

La **Figure 25** indique les pics bien résolus, ce qui montre que l'argile de Mayouom est bien cristallisée. Le spectre de cette argile présente les pics qui apparaissent à 7,21 Å ; 3,59 Å et 1,54 Å caractéristiques de la kaolinite (ICDD 96-900-9235). Les pics principaux de l'illite (ICDD 96-901-3723) sont observés à 4,26 Å ; 3,35 Å ; 2,46 Å. Les pics observés à 3,59 Å ; 2,35 Å et 1,82 Å indiquent la présence de l'Anatase (ICDD 96-901-5930) et ceux observés à 3,35 Å ; 4,26 Å et 1,82 Å sont caractéristiques du quartz α (ICDD 96-101-1173).

La **Figure 26** représente le spectre DRX de l'argile de Koutaba

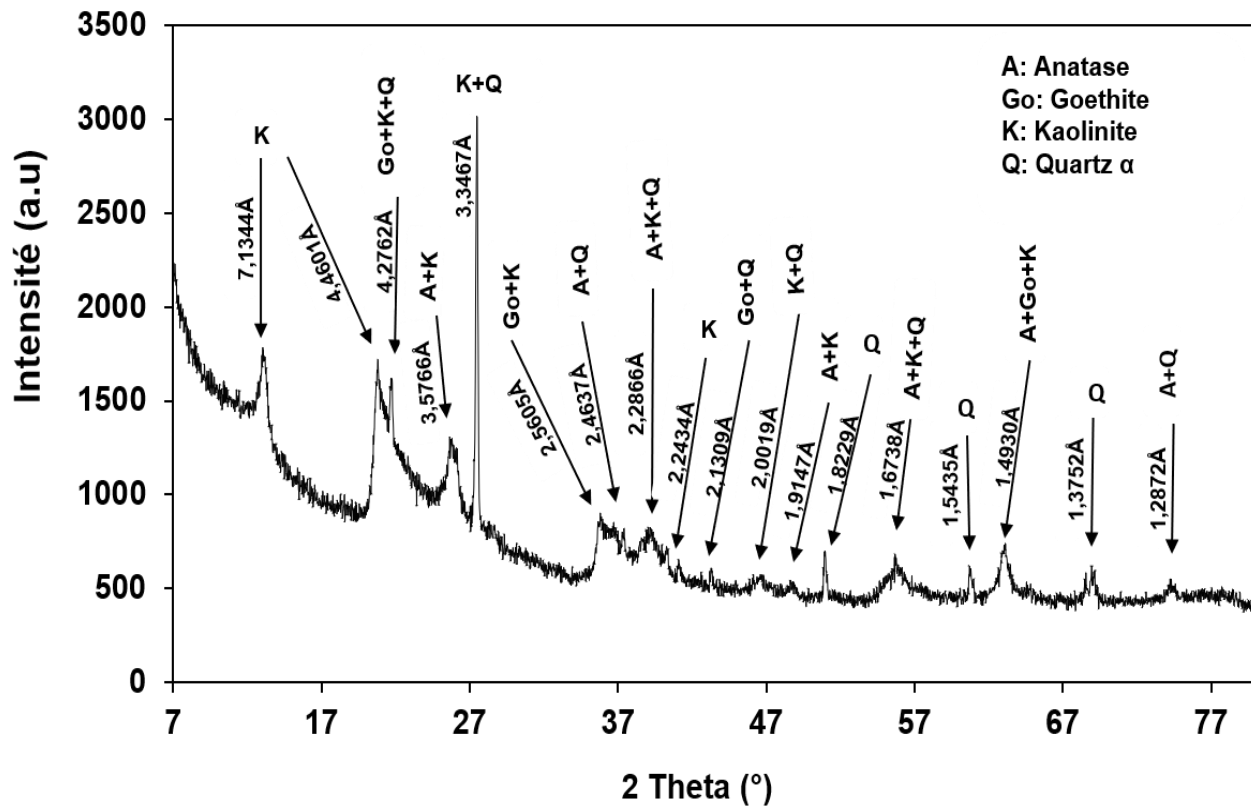


Figure 26: Spectre DRX de l'argile de Koutaba

La **Figure 26** indique la présence des dômes, ce qui montre que l'argile de Koutaba n'est pas bien cristallisée. Le spectre de cette argile présente les pics qui apparaissent à 7,13Å ; 3,58Å et 1,49Å caractéristiques de la Kaolinite (ICDD 96-900-9235). Les pics observés à 3,58Å ; 2,29Å et 1,91Å indiquent la présence de l'Anatase (ICDD 96-901-5930). Les pics qui apparaissent à 3,35Å ; 4,28Å et 1,82Å sont caractéristiques du quartz α (ICDD 96-101-1173) et ceux observés à 4,28Å ; 2,56Å et 2,13Å indiquent la présence de la Goethite (ICDD 96-900-3080).

III.1.1.3 Spectre Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

La **Figure 27** représente le spectre IRTF de l'argile de Mayouom.

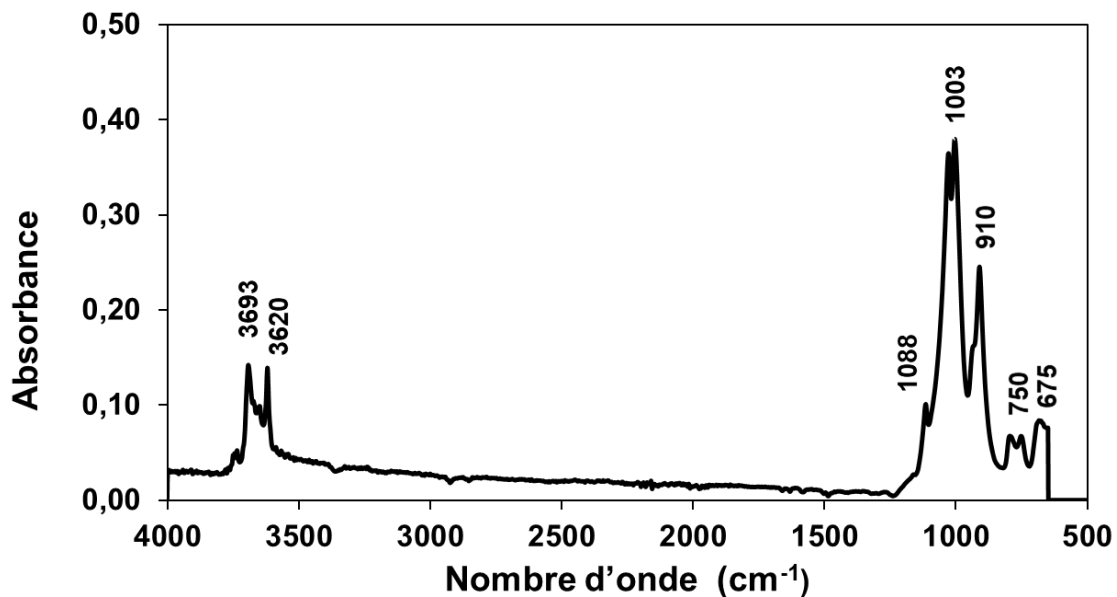


Figure 27: Spectre IRTF de l'argile de Mayouom

Le spectre IRTF de l'argile de Mayouom présente des bandes d'absorption situées à 3693 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} qui correspondent à la vibration de la liaison O-H du groupement hydroxyle de la kaolinite (El Qacimi et al., 2019). Selon Masmoudi et al. (2007) et Majouli et al. (2011), les bandes situées à 1003 cm^{-1} et 1088 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques de la liaison Si-O-Si. La bande de vibration observée à 910 cm^{-1} correspond à la déformation de la liaison Al-OH tandis que celle observée à 750 cm^{-1} correspond aux différents modes de vibration de la liaison Si-O-Al (où Al est tétracoordiné). Toutes ces bandes marquent la présence de la kaolinite et/ou de l'illite montrée par la DRX. De plus, la bande située à 675 cm^{-1} est attribuée à la vibration des liaisons Ti-O (El Qacimi et al., 2019) qui confirme la présence de l'anatase montrée par la DRX (**Figure 25**).

La **Figure 28** montre les spectres IRTF de l'argile de Koutaba.

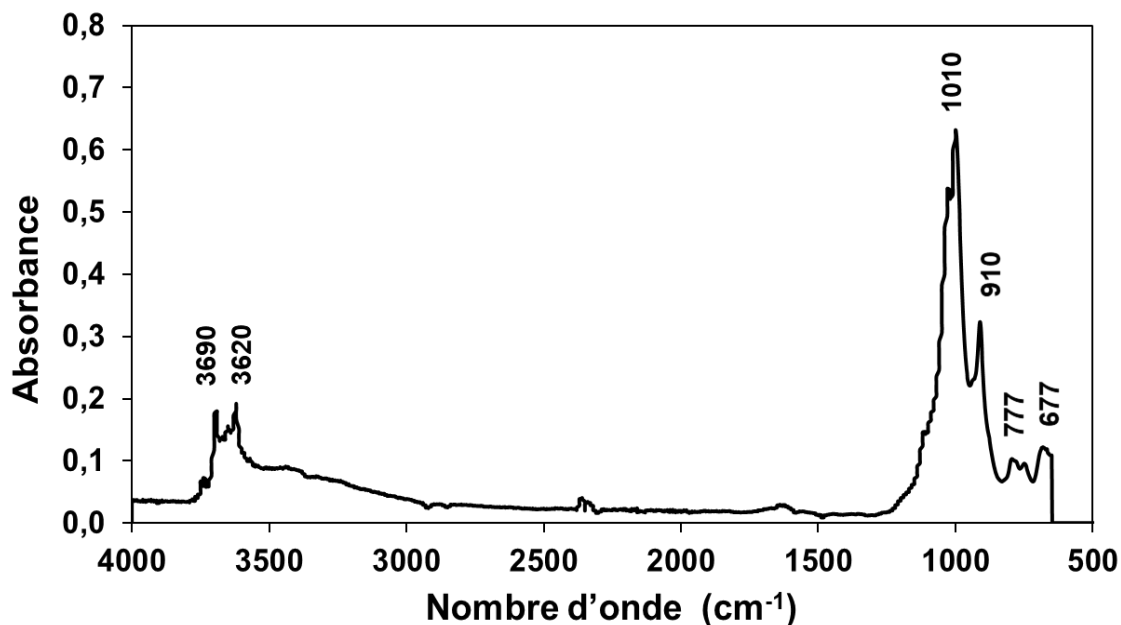


Figure 28: Spectre IRTF de l'argile de Koutaba

Le spectre IRTF de l'argile de Koutaba présente les bandes d'absorption situées à 3690 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison O-H du groupement hydroxyle (El Qacimi et *al.*, 2019). Selon Masmoudi et *al.* (2007) et Majouli et *al.* (2011), la bande d'absorption située à 1010 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques de la liaison Si-O-Si. La bande de vibration observée à 910 cm^{-1} correspond à la déformation de la liaison Al-OH tandis que celle observée à 777 cm^{-1} correspond aux différents modes de vibration de la liaison Si-O-Al (où Al est tétracoordiné). La présence des groupements O-H, Si-O-Si, Al-OH et Si-O-Al marquent la présence de la kaolinite montrée par la DRX. La bande d'absorption située à 677 cm^{-1} est attribuée à la vibration des liaisons Ti-O et/ou Fe-O (El Qacimi et *al.*, 2019), ce qui marque la présence de l'anatase et de la goéthite montrée par la DRX (**Figure 26**). Les analyses DRX et IRTF des argiles de Mayouom et de Koutaba sont en accord avec les résultats de l'analyse chimique par EDX (**Tableau VI**).

III.1.1.4 Courbes ATG/DSC

La **Figure 29** représente les courbes ATG/DSC de l'argile de Mayouom

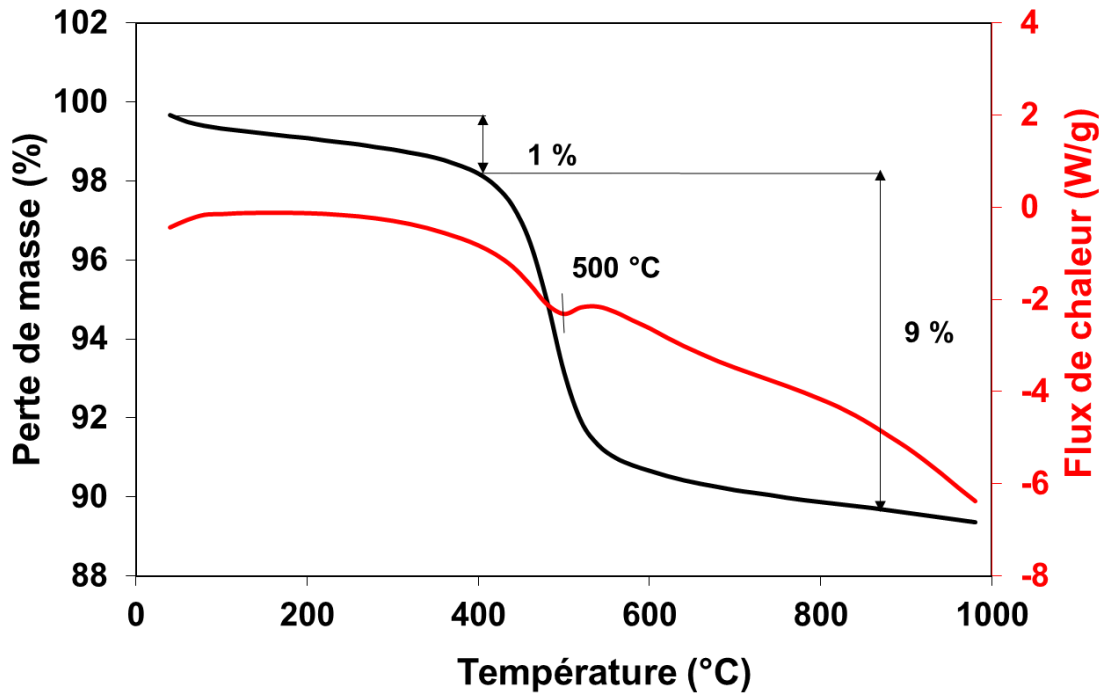
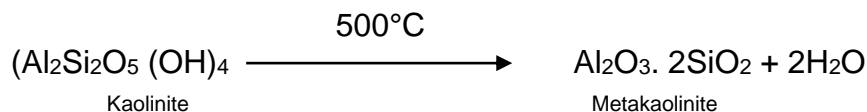


Figure 29: Courbes ATG/DSC de l'argile de Mayouom

Les courbes ATG/DSC de l'argile de Mayouom montrent une perte de masse de 1%. Cette perte de masse correspondrait au départ d'eau d'hydratation ou eau d'humidité (Masmoudi et *al.*, 2007). La quantité d'eau d'hydratation étant très faible, l'accident thermique correspondant à ce phénomène n'apparaît pas. A 500°C, un pic endothermique est observé avec une perte de masse de 9% correspondant à la deshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite (Saffaj et *al.*, 2006 ; El Qacimi et *al.*, 2019) suivant l'**Equation 1** présentée à la **section I.1.4**.



Les courbes ATG/DSC de l'argile de Koutaba sont présentées par la **Figure 30**.

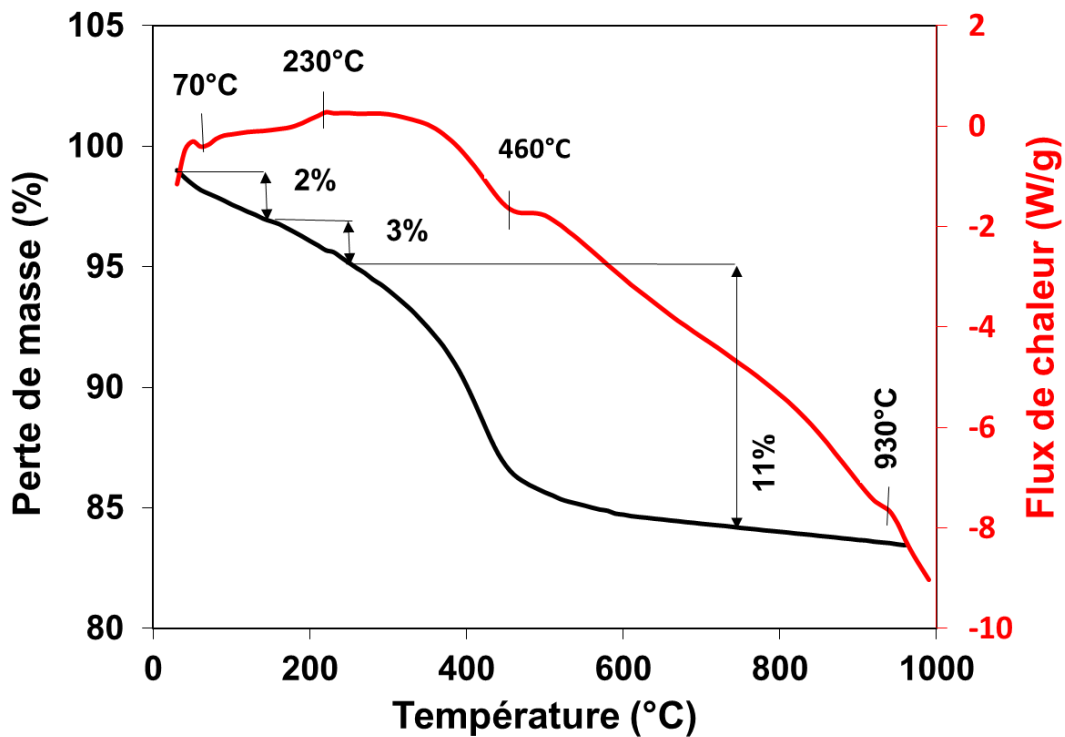
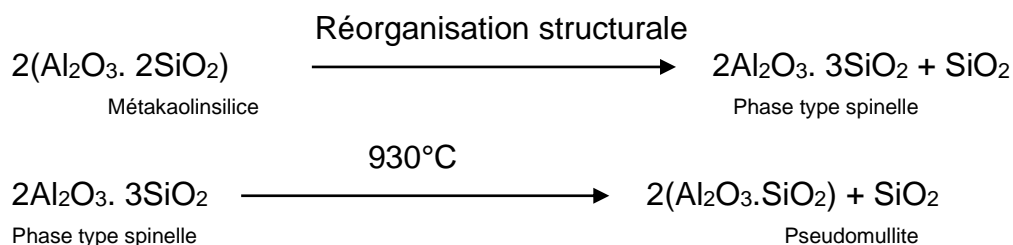


Figure 30: Courbes ATG/DSC de l'argile de Koutaba

Les courbes ATG/DSC de l'argile de Koutaba montrent un pic endothermique à 70°C avec une perte de masse de 2% qui correspond à l'élimination de l'eau d'humidité contenue à la surface du matériau (Masmoudi et *al.*, 2007 ; Majouli et *al.*, 2011 ; El Qacimi et *al.*, 2019). Un pic exothermique est observé à 230°C avec une perte de masse de 3% correspondant à la décomposition de la matière organique (Khemakhem et *al.*, 2009). À 460°C, un pic endothermique est observé avec une perte de masse de 11% correspondant à la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite suivant l'**Equation 1** présentée à la **section I.1.4**. A 930°C, un pic exothermique de très faible intensité est observé, sans aucune perte de masse, correspondant à la réorganisation structurale de la métakaolinite en phase spinelle ensuite en pseudomullite (mullite primaire) suivant l'**Equation 2** et **3** (Majouli et *al.*, 2011 ; El Qacimi et *al.*, 2019) présentées à la **section I.1.4**.



Généralement, ce pic apparaît autour de 980°C. Cette différence de température est due à la présence d'impuretés notamment la matière organique dans le matériau argileux (Mecif, 2010)

III.1.2 Caractéristiques des agents porogènes

III.1.2.1 Analyse EDX

L'analyse EDX des coques de noix de coco est représentée par le **Tableau VII**

Tableau VII: Composition chimique élémentaire de CO et CC

Agents porogènes	Pourcentage massique des éléments (%)								
	C	Ca	K	Si	P	Mg	Na	S	O
Coques de noix de coco (CC)	63,13	/	0,30	/	/	/	/	/	36,56
Coquilles d'œufs (CO)	15,99	33, 34	/	0,09	0,1	0,3	0,1	0,09	50,04

Il ressort du **Tableau VII** que les coques de noix de coco sont constituées principalement de Carbone et de l'Oxygène suggérant la présence de la matière organique lignocellulosique (lignite, hémicellulose et cellulose) (Liyanage et Pieris, 2015). Elles contiennent aussi quelques traces de potassium (K) marquant la présence de l'oxyde de potassium.

Les coquilles d'œufs (CO) contiennent majoritairement du calcium, du carbone et de l'oxygène suggérant la présence du calcium carbonate et/ou de la matière organique. Les traces de Silicium (Si), Phosphore (P), Magnésium (Mg), sodium (Na) et Soufre (S) à une teneur <0,5% sont également observés marquant ainsi la présence des oxydes de silicium, phosphore, magnésium, sodium et de soufre.

III.1.2.2 ATG/DSC des agents porogènes

La **Figure 31** présente les courbes ATG/DSC des coques de noix de coco

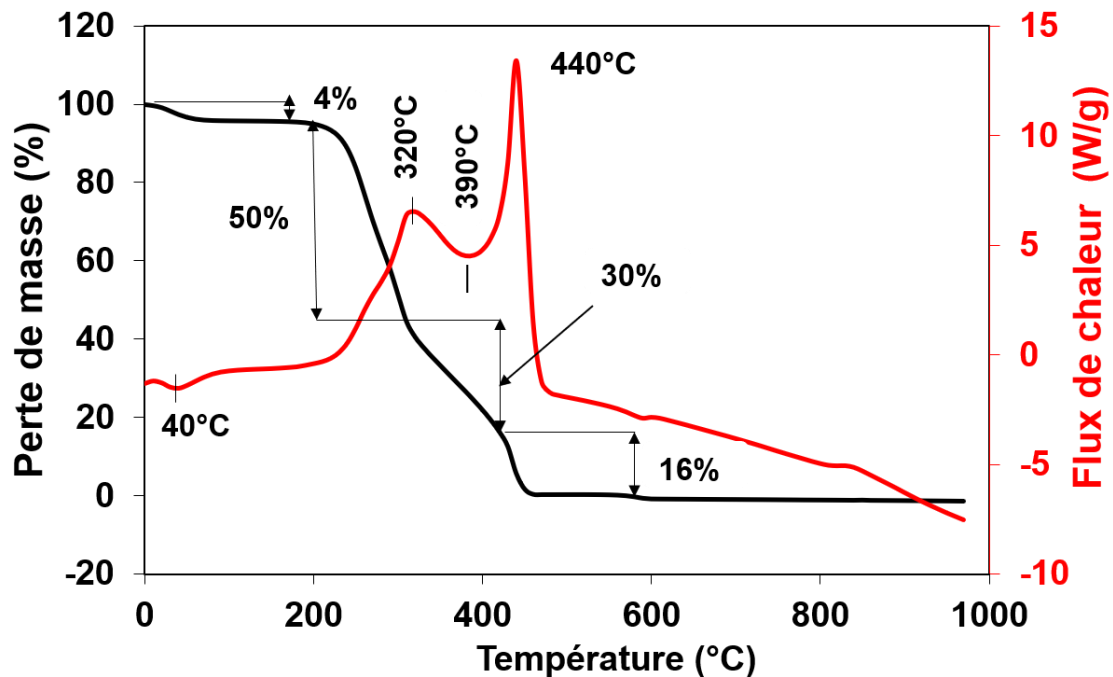


Figure 31: Courbes ATG/DSC des coques de noix de coco

Les courbes ATG/DSC des coques de noix de coco montrent un pic endothermique à 40°C avec une perte de masse de 4% correspondant à l'élimination de l'eau d'humidité. A 320°C, un pic exothermique est observé avec une perte de masse de 50% suivi d'un pic endothermique à 390°C avec une perte de 30% et un autre pic exothermique à 440°C avec une perte de masse de 16%. Ces trois pics correspondent respectivement à la décomposition de l'hémicellulose, la lignine et de la cellulose (Yang et *al.*, 2007 ; Liyanage et Pieris, 2015).

La **Figure 32** présente les courbes ATG/DSC des coquilles.

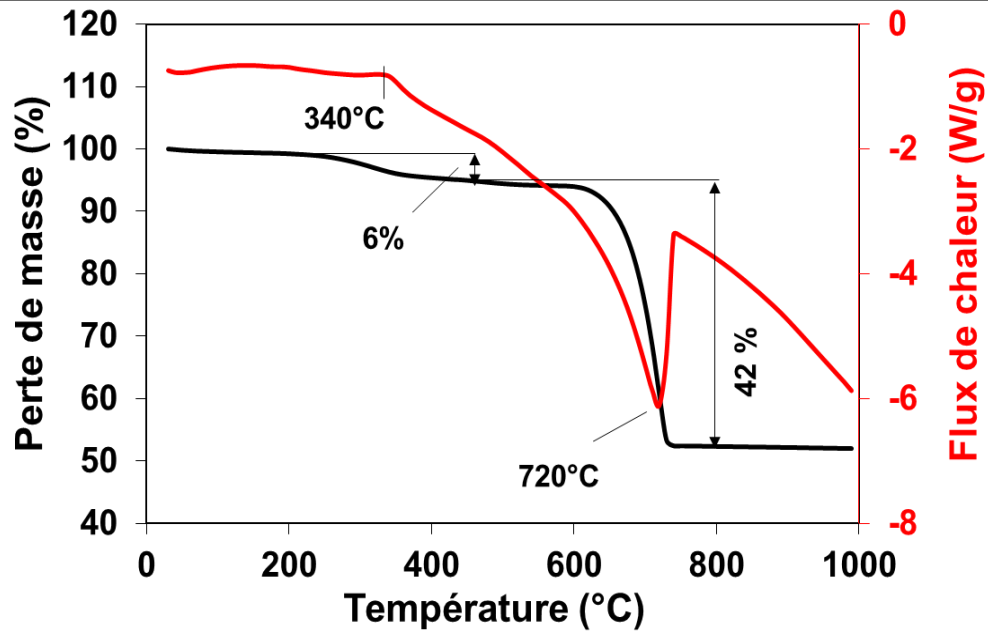
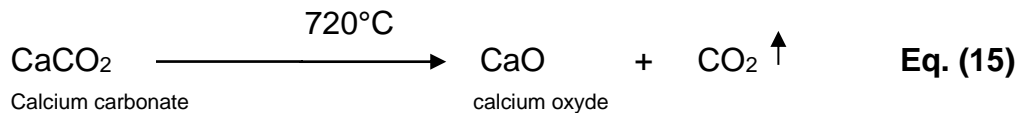


Figure 32: Courbes ATG/DSC des coquilles d'œufs

Les courbes ATG/DSC des coquilles d'œufs montrent un pic exothermique moins intense à 340°C avec une perte de masse de 6% correspondant à la décomposition de la matière organique (Awogbemi et al., 2020). A 720°C, un pic endothermique est observé avec une perte de masse de 42% correspondant à la décomposition du calcium carbonate en calcium oxyde suivant l'**Equation 15**.



Selon Klosek-Wawrzyn et al. (2013), les courbes ATG/DSC du calcium carbonate pure présente un pic endothermique entre 900°C et 1000°C. Cette différence de température de décomposition du calcium carbonate contenu dans les coquilles d'œufs est probablement due à la présence de la matière organique considérée comme une impuretés.

III.1.2.3 Analyse BET

L'objectif de la mesure de la surface spécifique des agents porogènes bruts et calcinés par la méthode BET était d'observer le comportement microstructural (plus précisément la surface spécifique) de ces agents porogènes à différentes températures afin d'évaluer s'il est nécessaire de faire des formulations avec les agents porogènes calcinés ou pas. Ainsi, les coques de noix de coco et les coquilles d'œufs ont été calcinées à 350°C,

550°C, 800°C, 900°C et 1000°C. Il est à noter que ces températures ont été choisies en tenant compte des phénomènes thermiques observés lors des analyses thermiques ATG/DSC des agents porogènes présentées à la **section III.1.2.2**.

Le **Tableau VIII** présente les surfaces spécifiques des coques de noix de coco et des coquilles d'œufs calcinés et non calcinés.

Tableau VIII: Surface spécifique des agents porogènes non calcinés et calcinés

Agents porogènes	Surface spécifique (m ² /g)					
	Non calcinés	350°C	550°C	800°C	900°C	1000°C
Coques de noix de coco	1,33	9,83	152,71	504,39	/	/
Coquilles d'œufs	1,36	2,63	1,21	0,78	4,75	3,75

Le **Tableau VIII** montre que la plus grande surface spécifique des coques de noix de coco est observée à 800°C, ce qui est quasi-similaire à celle obtenue pour le charbon actif fabriqué à partir des coques de noix de coco par Bamba et al. (2009) qui sont 521-581 m²/g. La surface spécifique des coquilles d'œufs calcinées et non calcinées n'est pas assez considérable. La plus grande valeur de la surface spécifique est obtenue lorsque les coquilles d'œufs sont calcinées à 900°C (4,75 m²/g). Cette valeur est similaire à celle obtenue par Awogbeni et al. (2020) (4,6 m²/g) à cette même température mais, est environ trois fois supérieure à la surface spécifique du CaO commercial (1,6 m²/g) calciné à 900°C (Chen et al., 2012). Ceci est probablement dû à la présence de la matière organique qui à 900°C à déjà entièrement disparu laissant ainsi les pores et donc contribuerait à l'augmentation de la surface spécifique.

Tenant compte de tous des résultats obtenus au **Tableau VIII** et soucieux d'obtenir des matériaux de très bonne porosité sans ajout d'additifs chimiques comme agents porogènes, toutes les formulations des matériaux élaborés dans ce travail ont été réalisées sans calcination au préalable des agents porogènes.

III.2 CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES CERAMIQUES ELABOREES

III.2.1 Aspects physiques

Toutes les membranes céramiques ont été élaborées par la méthode décrite à la **section II.2.2.**

Après calcination à 800°C, 900°C et 1000°C selon le cycle de cuisson suivant : 1°C/min jusqu'à 500°C palier 2h, ensuite 2°C/min jusqu'à température finale (800°C, 900°C ou 1000°C) palier 4h, toutes les membranes présentent les mêmes aspects physiques pour une même température finale de cuisson (**Figure 33**).

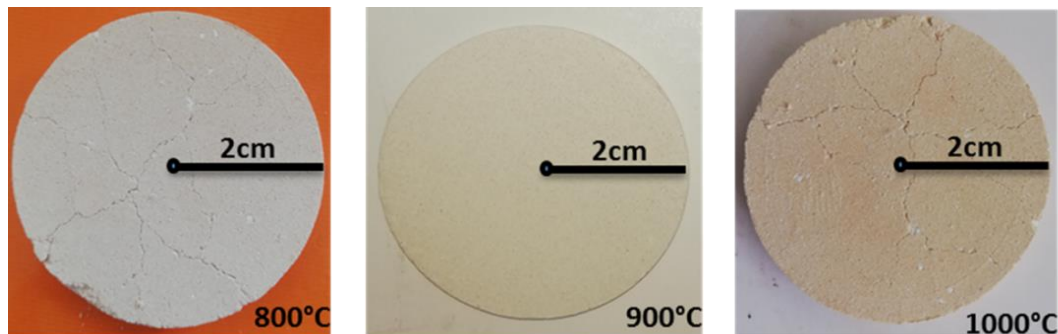


Figure 33: Aspects physiques des membranes céramiques

A 800°C, toutes les membranes présentent les fissures. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la non cohésion des grains (Bazin et *al.*, 2019), mais aussi probablement à la forte porosité des matériaux obtenus car les analyses BET des agents porogènes présentées à la **section III.1.2.3** montrent que la plus forte surface spécifique des coques de noix de coco est observée à 800°C (504,39 m²/g) d'où la porosité élevée ce qui fragiliserait les membranes céramiques à cette température.

A 900°C, toutes les membranes ne présentent aucune fissure. Ceci pourrait être dû à la présence des alcalins et alcalino-terreux (K, Ca, Mg) observés par l'EDX des argiles et des agents porogènes présents dans le mélange initial. Ces éléments chimiques jouent ainsi le rôle de fondants, ce qui contribuerait à la consolidation des matériaux élaborés à une température moins élevée (Fantozzi et *al.*, 2013). A 1000°C, toutes les membranes céramiques présentent les fissures. Ceci est probablement dû à la formation d'une nouvelle phase minérale moins cristallisée qui fragiliserait le matériau. En effet, Lee et *al.* (2008) ont montré que pendant la phase de formation de la mullite, vers 980°C, la phase spinelle obtenue contient les résidus de SiO₂ amorphes. L'ensemble possède donc une composition proche de la mullite (Pseudo mullite) qui commence à se former à ce stade et s'achève vers 1150°C pour former la mullite cristallisée.

La présence de la pseudo mullite observée à 930°C dans l'argile de Koutaba (**section III.1.1.4**) qui entre dans les formulations d'élaboration de ces membranes céramiques pourrait être à l'origine des fissures présentes dans les matériaux calcinés à 1000°C. Ainsi donc, pour la suite des travaux, les caractérisations ont été faites seulement sur les membranes céramiques ne présentant aucune fissure c'est-à-dire celles calcinées à 900°C.

III.2.2 Porosité et diamètre moyen des pores des membranes

La **Figure 34** montre les résultats de la porosité et du diamètre moyen des pores obtenus par la porosimétrie de mercure des membranes céramiques élaborées et calcinées à 900°C suivant le cycle de cuisson : 1°C/min jusqu'à 500°C palier 2h, ensuite 2°C/min jusqu'à 900°C palier 4h). Le pourcentage des coques de noix de coco et des coquilles d'œufs varie de 0 à 20% dans les 25 formulations testées et présentées dans le **Tableau V** de la **section II.2.2.1** où chaque numéro correspond à une formulation bien définie.

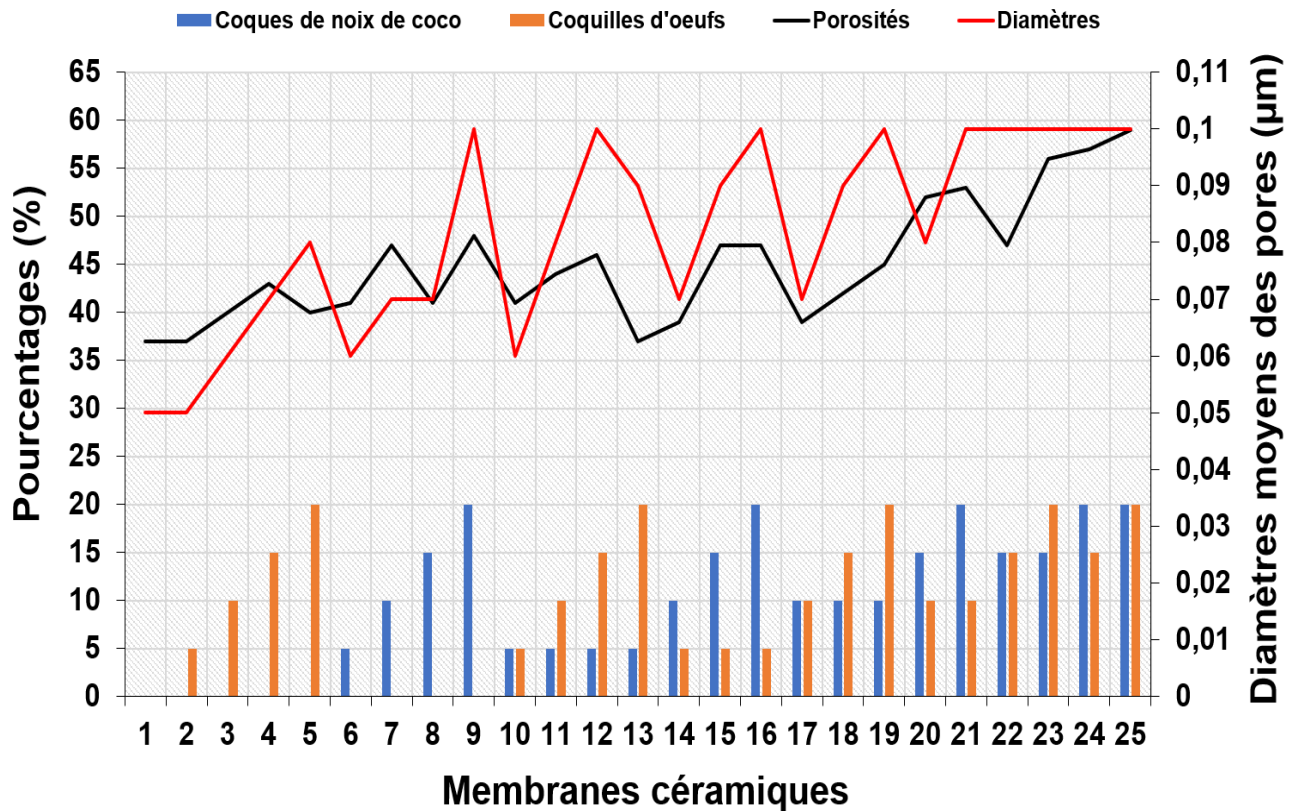


Figure 34: Porosités et diamètre moyen des pores des supports élaborés

Il ressort de la **Figure 34** que la plus faible porosité (37%) et le plus faible diamètre moyen des pores (0,05 μ m) sont obtenus pour la membrane 1 (argiles sans ajout d'agents porogènes) et membrane 2 (argiles+ 5% de coquilles d'œufs et 0% de coques de noix de coco). Ceci montre que l'ajout seul des coquilles d'œufs à 5% dans une formulation n'a aucun impact sur la porosité et le diamètre moyen des pores de la membrane céramique obtenue. Par contre, l'ajout de 5% de coques de noix de coco seules (membrane 6) augmente la porosité (de 37 à 41%) mais, ne varie presque pas le diamètre moyen des pores (de 0,05 à 0,06 μ m).

A partir de 10% d'ajout seul de coquilles d'œufs (membranes 3,4 et 5), la porosité augmente de 40 à 43% avec la plus grande valeur obtenue pour la membrane 4 qui contient 15% de coquilles d'œufs. Donc 15% est la teneur de coquilles d'œufs pour une porosité optimale. Cependant, cet ajout augmente le diamètre moyen des pores de façon croissante (0,05 à 0,08 μ m).

De même, pour 0% de coquilles d'œufs ajoutées, les membranes obtenues en variant le pourcentage des coques de noix de coco de 5 à 20% (membranes 6,7,8 et 9) présentent une porosité qui varie de 41 à 48% et les diamètres moyens des pores qui varient de façon croissante de 0,06 μ m à 0,1 μ m. En effet, cette porosité augmente pour 5 à 10% d'ajout de coques de noix de coco de 41 à 47%, ensuite diminue pour 15% d'ajout de coques de noix (41%) et augmente pour 20% d'ajout (48%). Ainsi donc, 20% est la teneur de coques de noix de coco permettant d'avoir la plus grande porosité.

C'est à partir de 15% de coques de noix de coco et 10% de coquilles d'œufs dans une même formulation, que les membranes présentent une porosité > 50% (membranes 20 : 52% ; 21 : 53% ; 23 : 56% ; 24 : 57% et 25 : 59%) (**Figure 34**) exceptée la membrane 22 qui présente une porosité < 50% (47%). Cette exception est due au fait qu'à 15% de teneur de coques de noix de coco, la porosité diminue ce qui diminue aussi la porosité finale de la membrane. La meilleure porosité (59%) est obtenue lorsque le pourcentage des deux agents porogènes est de 20% chacun (membrane 25).

La comparaison de la membrane 23 (contenant 15% de CC et 20% de CO) et la membrane 24 (contenant 20% de CC et 15% de CO) montre que ces deux membranes présentent des porosités quasi similaires (56% et 57%) et les diamètres moyens de pores identiques (0,1 μ m). De même, la comparaison de la membrane 20 (15% de CC et 10% de CO) et la membrane 21 (20% de CC et 15% de CO) montre que ces deux membranes

présentent des porosités quasi similaires (52% et 53%) mais les diamètres moyens de pores différents (plus petit pour la membrane 20 : 0,08 μ m que pour la membrane 21 : 0,1 μ m).

Toutes ces observations montrent que les deux agents porogènes contribuent efficacement à la création des pores dans le matériau élaboré. Cependant, la contribution des coques de noix de coco à la porogénéité de la membrane est plus marquée que celle des coquilles d'œufs.

A partir de 15% des coques de noix de coco et 10% des coquilles d'œufs dans une même formulation, l'effet inverse est observé c'est-à-dire que les coquilles d'œufs contribuent à la porogénéité du matériau élaboré plus que les de noix de coco.

Il en est de même pour le diamètre des pores des matériaux élaborés qui est étroitement lié à la porosité. Ces diamètres varient peu lorsque les agents porogènes sont à moins de 10% et 15% dans la même formulation. Mais au-delà de ces pourcentages, les diamètres moyens des pores augmentent jusqu'à atteindre 0,10 μ m.

Tous ces phénomènes observés seraient dus au rôle de consolidant du matériau que joue le calcium carbonate (Njoya et al., 2017) contenu principalement dans la composition chimique des coquilles d'œufs (**section III.1.2.2**). En effet, Klosek-Wawrzyn et al. (2013) ont montré que l'effet de la résistance mécanique apporté par le calcium carbonate dans un matériau céramique est plus marqué lorsque sa teneur est maximum 10%. Au-delà de ce pourcentage, le calcium carbonate augmente la porosité du matériau ainsi que la taille des pores.

Les membranes céramiques utilisées en filtration, fabriquées à partir des matières premières naturelles exploitables ont généralement une porosité <50%. C'est le cas des membranes fabriquées par Khemakhem et al. (2009) : 49% ; Saffaj et al. (2006) : 43% ; Majouli et al. (2011) : 42% ; laich et Messaoudi, 2014 : 36% ; Bazin et al. (2019) : 40% ; Kumar et al. (2019) : 42% et Mouiya et al. (2019) : 40%.

Dans le souci de produire les filtres céramiques beaucoup plus performants et compétitifs sur le marché en termes de porosité et de perméabilité élevées pouvant être exploités à l'échelle industrielle, toutes les membranes de porosités $\geq 50\%$ ont été sélectionnés pour la suite des travaux. Il s'agit des membranes 20, 21, 23, 24 et 25 correspondant respectivement aux membranes S1510, S2010, S1520, S2015 et S2020.

III.2.3 Absorption d'eau et résistance mécanique des membranes

Les tests d'absorption d'eau des 05 membranes céramiques dont les porosités sont $\geq 50\%$ ont été effectués par leur immersion dans de l'eau distillée portée à ébullition pendant 4h et refroidie pendant 24h à température ambiante. Les membranes S1520, S2015 et S2020 se sont émiettées tandis que S1510 et S2010 ont juste absorbées de l'eau. Ceci serait dû non seulement à la porosité élevée de ces trois membranes (respectivement 56, 57 et 59%), mais aussi à la quantité élevée des coquilles d'œufs dont la meilleure valeur pour une bonne résistance mécanique du matériau est 10% (**Section III.2.2**). Il est à noter que les deux membranes (S1510 et S2010) ayant résisté à l'eau présentent des porosités quasi similaires (52 et 53% respectivement). Ces deux membranes ont été de plus laissées pendant 48h dans de l'eau distillée et le taux d'absorption d'eau a été mesuré ainsi que la contrainte mécanique. Les valeurs obtenues sont présentées au **Tableau IX**. Ces valeurs sont accompagnées des écarts types dont les détails de calcul sont présentés en annexe. Trois membranes s'étant émiettées durant le test d'absorption, seuls les résultats des deux autres membranes ayant résisté au test d'absorption sont présentés.

Tableau IX: Absorption d'eau et contrainte mécanique des membranes S1510 et S2010

Supports	S1510	S2010
Absorption d'eau (%)	26,1 \pm 0,3	31,1 \pm 0,2
Contrainte mécanique (MPa)	2,04 \pm 0,06	1,30 \pm 0,03

Le **Tableau IX** montre que la membrane S1510 est résistante mécaniquement 2 fois plus que S2010 par contre, cette dernière absorbe un peu plus d'eau que S1510. Ceci est dû au fait que S2010 est un peu plus poreux que S1510 (**section III.2.2**).

Durant les tests de filtration, après installation du filtre S2010 dans la cellule de filtration présentée à la **section II.2.4.1**, il s'est cassé juste au début de la filtration. Ceci s'est ressenti très rapidement dans le débit du perméat incontrôlable ce qui a rendu ce filtre inapte à la filtration. Après plusieurs essais, le même phénomène a été observé. Cette fracture serait due à la teneur élevée des coques de noix de coco (20%) dans cette membrane. Cette teneur est la plus élevée dans ce travail permettant d'apporter une forte porosité. Ceci est d'ailleurs observé dans la valeur d'absorption d'eau de la membrane S2010 qui est la plus élevée (31,1%) comparée à celle de S1510 (26,1%).

Toutes les membranes étant élaborées dans ce travail pour le traitement de l'eau par la filtration, la membrane S2010 a été éliminée car impossible d'effectuer une filtration fiable à travers elle. Pour la suite des travaux, seuls les résultats obtenus pour la membrane S1510 ont été présentés.

III.2.4 Composition chimique de la membrane S1510

Le **Tableau X** présente les résultats de l'analyse EDX de la membrane S1510.

Tableau X: Analyse chimique élémentaire de la membrane S1510

Eléments	Al	Si	Ti	Ca	K	Mg	P	Fe	O
Pourcentage massique (%)	13,9	17,4	1,8	10,3	0,7	0,2	0,3	1,3	53,8

Le **Tableau X** montre que la membrane S1510 calcinée à 900°C contient principalement l'Oxygène, le Silicium (Si), l'Aluminium (Al) et le Calcium (Ca) qui marquent la présence des oxydes de silicium, d'aluminium et de calcium. Le Titanium (Ti) et le Fer (Fe) sont minoritaires, ce qui suggèrent la présence respective des oxydes de titanium et de Fer II et/ou de Fe III. Les éléments tels que le potassium (K), le phosphore (P) et le Magnésium (Mg) sont présents en traces marquant ainsi la présence respectivement des oxydes de potassium, phosphore et magnésium.

III.2.5 DRX de la membrane S1510

La **Figure 35** montre le spectre DRX de la membrane S1510

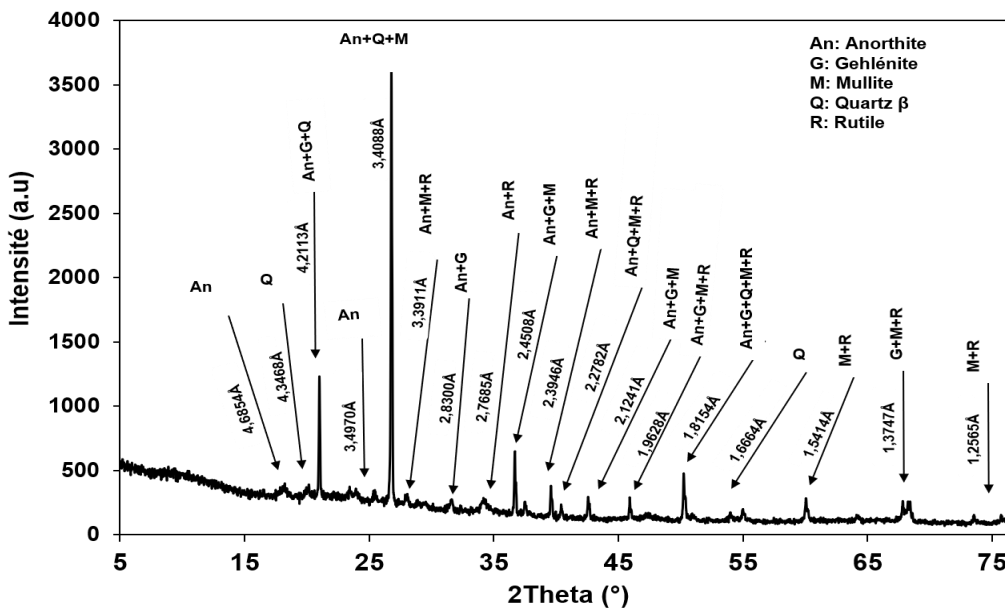


Figure 35: Spectre DRX de la membrane S1510

La **Figure 35** indique les pics bien résolus, ce qui montre que la membrane S1510 est bien cristallisée. Le spectre de cette membrane présente les pics qui apparaissent à 3,41Å ; 4,21Å et 1,82Å caractéristiques du Quartz β (ICDD 96-101-1201). Les pics principaux de la mullite (ICDD 96-810-3040) sont observés à 3,41Å ; 3,39Å et 2,12Å. Les pics observés à 3,41Å ; 3,39Å et 4,21Å indiquent la présence de l'Anorthite (ICDD 96-900-1174). Les pics observés à 1,82Å ; 2,83Å et 2,45Å sont caractéristiques de la Gehlénite (ICDD 96-900-4072) et ceux observés à 3,39Å ; 1,54Å et 2,39Å indiquent la présence du Rutile (ICDD 96-900-0461). La formation de la mullite à basse température (900°C) est due à la présence de l'anorthite. En fait, la calcination de la kaolinite, principale phase des argiles utilisées, donne la métakaolinite (**section III.1.1.4**) qui, en présence du calcium oxyde obtenu lors de la décomposition des coquilles d'œufs (**section III.1.2.2**) donne de l'anorthite (Traore et al., 2003). La calcination de la metakaolinite additionnée à l'anorthite pendant un long moment à 900°C (4h dans ce travail) favorise la formation de la mullite (Traore et al., 2003 ; Klosek-Wawrzyn et al., 2013). De plus, le calcium oxyde formé pendant le mécanisme de décomposition thermique du calcium carbonate (**section III.1.2.2**) joue le rôle d'agent de flux (fondant) facilitant la formation de la mullite à 900°C (Klosek-Wawrzyn et al., 2013).

III.2.6 Analyses thermiques de l'éprouvette

La **Figure 36** montre les courbes ATG/DSC de la poudre plastique S1510.

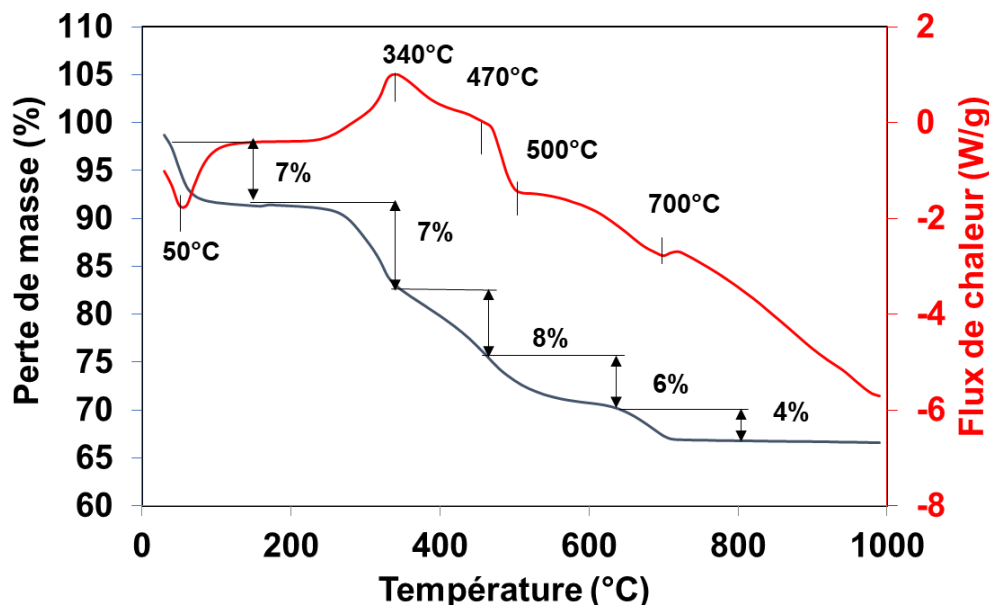
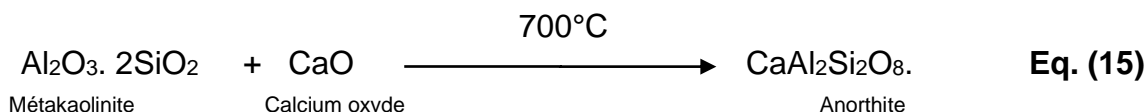


Figure 36: Courbes ATG/DSC de la poudre plastique S1510

La **Figure 36** montre un pic endothermique à 50°C avec une perte de masse de 7% qui correspond à l'élimination de l'eau d'humidité présent à la surface du matériau (Masmoudi et al., 2007 ; Majouli et al., 2011). Deux pics exothermiques sont observés à 340°C et 470°C avec des pertes de masse respectives de 7% et 8% correspondant à la décomposition de la matière organique issue des coques de noix de coco et des coquilles d'œufs (**section III.1.2.2**). A 500°C, un pic endothermique est observé avec une perte de masse de 6% correspondant à la deshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite suivant **l'équation 1** (Saffaj et al., 2006 ; El Qacimi et al., 2019). A 700°C, un pic endothermique est observé avec une perte de masse de 4% qui correspond à la transformation du mélange metakaolinite, calcium oxyde pour former l'anorthite suivant **l'équation 2** (Perinet, 1962 ; Traore et al., 2003). Les phénomènes observés confirment la présence de l'anorthite montrée par la DRX (**Figure 35**).



III.2.7 MEB de la membrane S1510

La **Figure 37** montre les images MEB de la surface et de la coupe transversale de la membrane S1510. Il ressort de cette figure que dans S1510, les grains sont interconnectés formant ainsi une structure compacte.

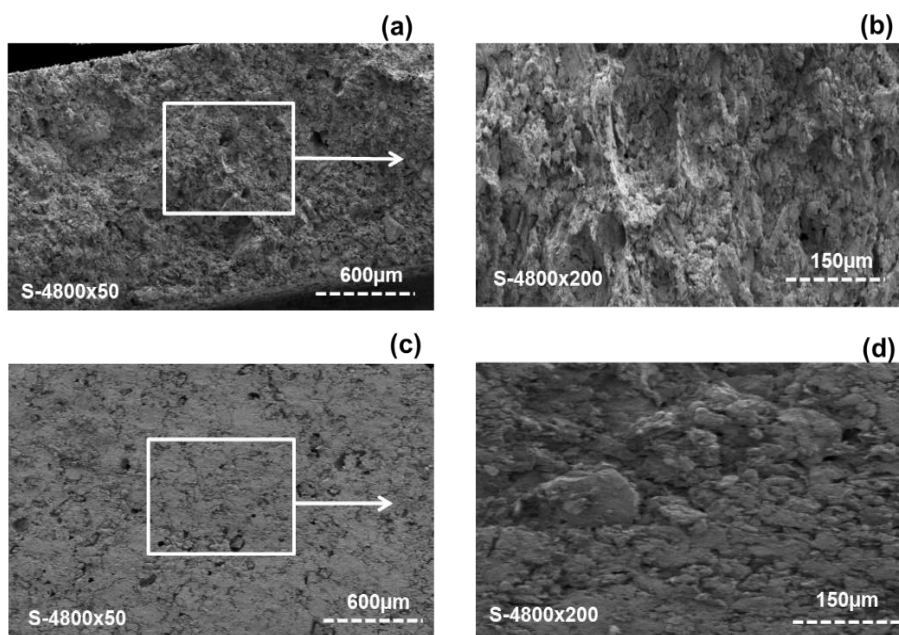


Figure 37: Images MEB de la surface (a, b) et de la coupe transversale (c, d) de S1510

III.2.8 Distribution de la taille des pores de S1510

La distribution de la taille des pores a été mesurée par la porosimétrie de mercure. En effet, le volume d'intrusion du mercure dans les pores ouverts du matériau c'est-à-dire, le volume de mercure pénétré dans les pores ouverts de l'échantillon en fonction de la pression du mercure est mesuré au fur et à mesure de l'intrusion du mercure dans le matériau. Un logiciel associé au porosimètre et conçu à cet effet donne les valeurs du volume de mercure par unité de la masse du matériau (mL/g), ainsi que sa dérivé $dV/d\log D$ (mL/g). Le tracé de la dérivé $dV/d\log D$ en fonction du diamètre de chaque pore permet d'avoir une idée sur les différents diamètres moyens qui existent dans le matériau selon qu'ils s'agissent des macropores, mesopores ou des micropores permettant de déterminer si le matériau pourrait être utilisé en microfiltration, ultrafiltration ou nanofiltration.

La **Figure 38** montre la distribution de la taille des pores de la membrane S1510.

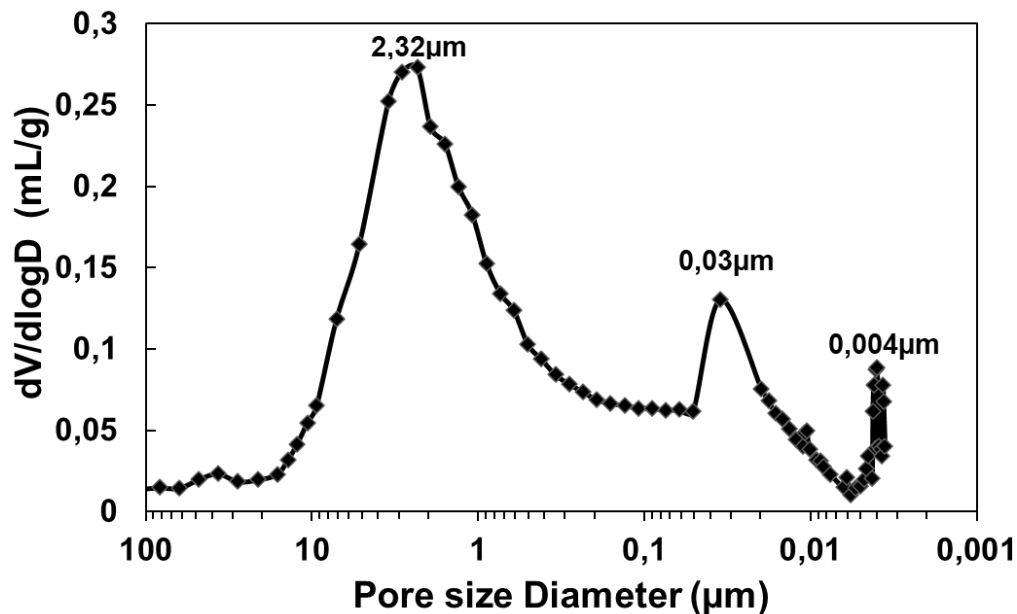


Figure 38: Distribution de la taille des pores de la membrane S1510

Il ressort de la **Figure 38** que la membrane S1510 contient un mélange de macropores et de mésopores avec des diamètres moyens de 2,32 μm ; 0,03 μm et de 0,004 μm respectivement pouvant être utilisé en microfiltration et en ultrafiltration.

III.2.9 Flux de perméation et perméabilité à l'eau et au PBS du filtre S1510

Avant de mesurer le flux de perméation et la perméabilité, le filtre a d'abord été conditionné par immersion dans de l'eau distillée pendant 4h pour saturer les pores ouverts. La **Figure 39** montre la variation du flux de perméation à l'eau du filtre céramique S1510 au cours du temps.

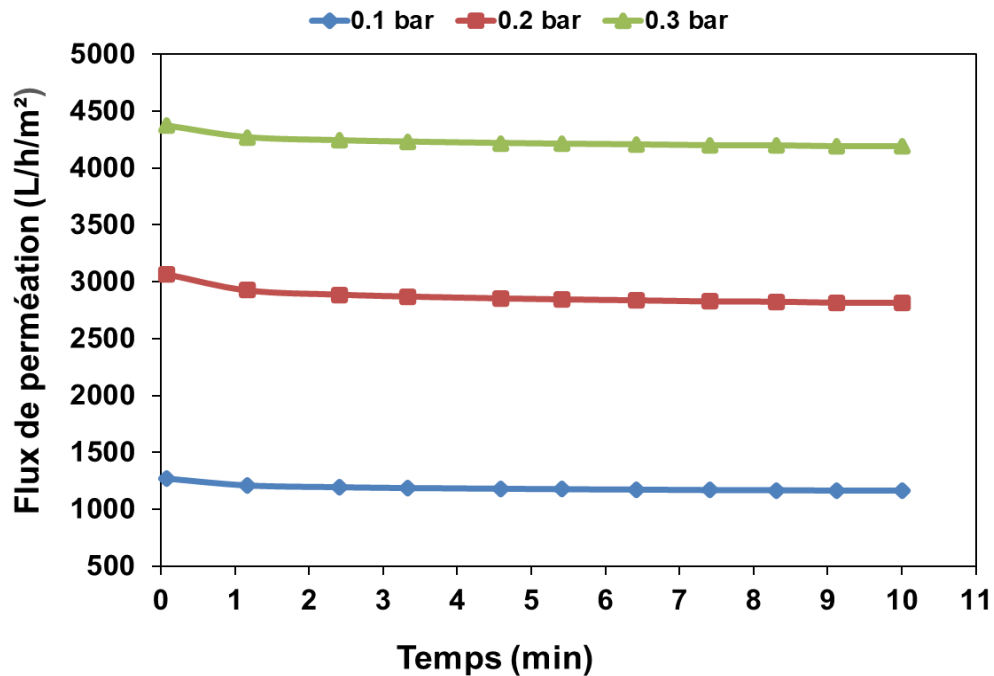


Figure 39: Flux de perméation à l'eau à 0,1 ; 0,2 et 0,3 bar

Il ressort de la **Figure 39** que plus la pression transmembranaire augmente (0,1 ; 0,2 et 0,3 bar), plus le flux de perméation à l'eau distillée du filtre augmente et passe respectivement de 1300L/h/m² à 2800L/h/m² à jusqu' à atteindre 4200L/h/m². En fait, l'augmentation de la pression augmente la force motrice de convection à travers le filtre d'où l'augmentation du flux (Bazin et *al.*, 2019). La stabilisation rapide du flux au bout de 2min pour chaque pression serait due à la perméabilité suffisamment élevée du filtre céramique S1510 (Said, 2016).

La **Figure 40** montre la variation du flux de perméation au PBS du filtre céramique S1510 au cours du temps. Il est à noter que le PBS est une solution saline pauvre en nutriments qui permet de maintenir en vie les bactéries en limitant leur croissance. L'étude du flux de perméation du filtre céramique S1510 au PBS est faite dans l'optique d'étudier le comportement réel des bactéries durant la filtration de la suspension bactérienne qui est constituée de PBS + bactéries.

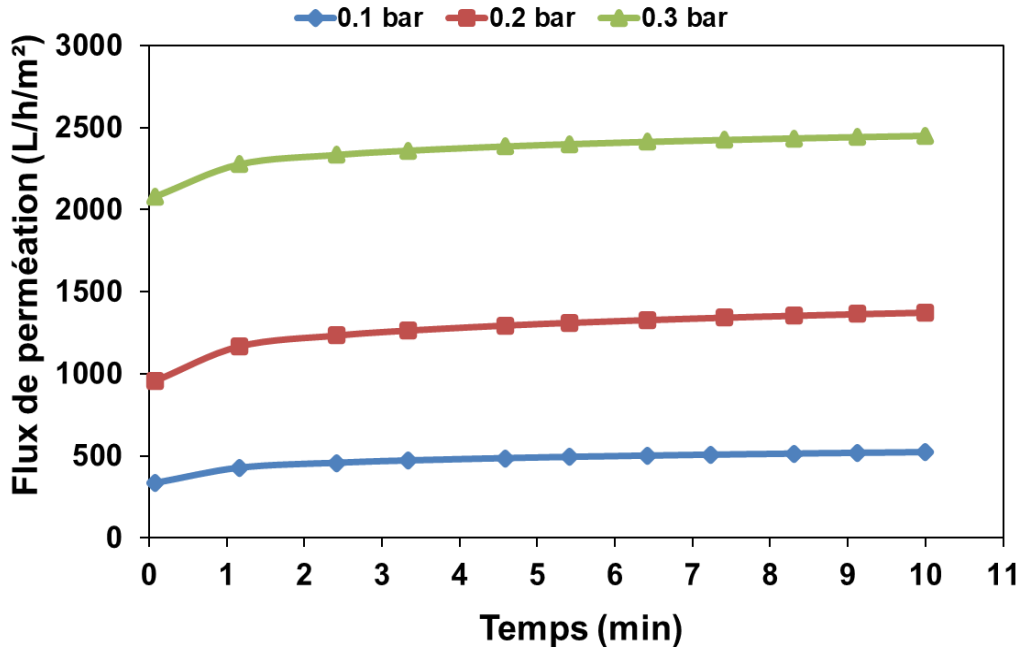


Figure 40: Flux de perméation au PBS à 0,1 ; 0,2 et 0,3 bar

Il ressort de la **Figure 40** que plus la pression transmembranaire augmente (0,1 ; 0,2 et 0,3 bar), plus le flux de perméation au PBS du filtre augmente et passe respectivement de 500L/h/m² à 1300L/h/m² jusqu' à atteindre 2400L/h/m². En fait, l'augmentation de la pression augmente la force motrice de convection à travers le filtre d'où l'augmentation du flux (Bazin et *al.*, 2019). La stabilisation rapide du flux au PBS au bout de 2min pour chaque pression serait due à la perméabilité suffisamment élevée du filtre céramique S1510 (Said, 2016). Comparé au flux de perméation à l'eau (**Figure 39**), le flux au PBS est deux fois moins élevé. Ceci serait dû à la présence des sels de sodium et de potassium dans du PBS qui crée soit un blocage interne des pores (Harrlekas, 2008), soit une polarisation de concentration (laich et Messaoudi, 2014 ; Bikai, 2015) ou une adsorption des sels à la surface du filtre (Charfi, 2014) causant la résistance au transfert du PBS réduisant ainsi la valeur du flux.

La **Figure 41** montre la perméabilité à l'eau (a) et au PBS (b) du filtre céramique S1510 mesuré aux trois pressions transmembranaires (ΔP) : 0,1 ; 0,2 et 0,3 bar. En effet, le tracé du flux de perméation (flux réel du filtre obtenu après stabilisation du débit à une pression donnée) reporté en fonction de la pression transmembranaire permet d'obtenir à partir de la loi de Darcy décrite à l'**Equation 9** de la **section II.2.4.1** la valeur de la perméabilité qui est tout simplement la pente de la droite obtenue.

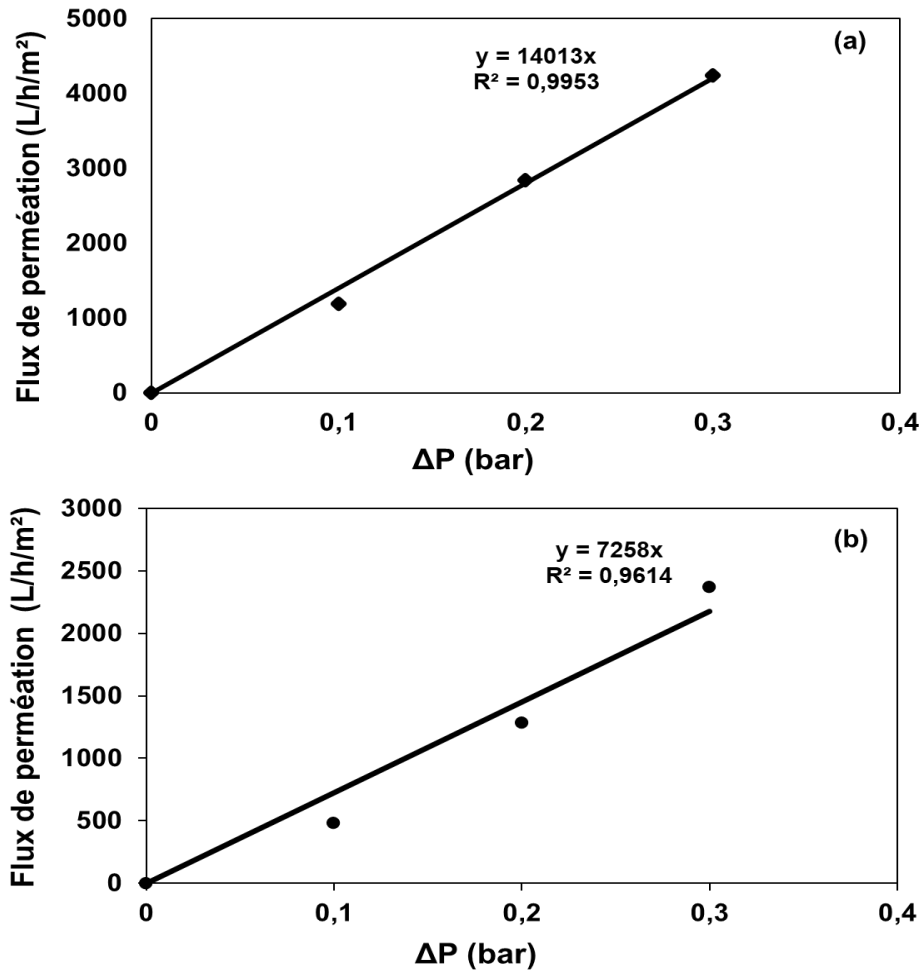


Figure 41: Perméabilité à l'eau (a) et au PBS (b) du filtre S1510

La **Figure 41a** montre que la perméabilité à l'eau du filtre céramique S1510 est 14 013 L/h.m².bar et la **Figure 41b** montre que celle du PBS est 7258 L/h.m².bar. Cette grande différence de la valeur de la perméabilité serait due aux phénomènes présentés à la **section III.3.1**. Ces deux perméabilités obtenues font partir des perméabilités les plus grandes des membranes céramiques de microfiltration et d'ultrafiltration comparées à celles obtenues par Khemakhem et *al.*, 2009 (867 L/h.m². bar); laich et Messaoudi, 2014 (3329 L/h. m². bar) ; Hubadillah et *al.*, 2018 (300 L/h. m². bar) ; El Qacimia et *al.*, 2019 (121 L/h. m². bar) et Mouiya et *al.*, 2019 (550 L/h. m². bar)

III.3 EVALUATION DE LA RETENTION BACTERIENNE DU FILTRE S1510

Dans l'optique d'évaluer la capacité du filtre S1510 à retenir les bactéries, une suspension bactérienne d'environ 10^2 UFC/mL de concentration de *E. coli* dans du PBS a été filtrée à 0,2 bar. Cette pression a été choisie en prenant en compte l'évolution du flux de perméation au PBS décrite à la **section III.3.1**. En effet, en observant le débit de l'écoulement durant la mesure du flux, il s'est avéré que cet écoulement est très lent à 0,1 bar et très rapide à 0,3 bar mais moyen à 0,2 bar (**Figure 40**). Un écoulement moyen permettrait donc de faire une étude de filtration plus objective en observant de quelconques phénomènes qui pourraient se produire au cours du temps, d'où le choix de la pression de 0,2 bar pour filtrer la suspension bactérienne.

Le PBS a été choisi pour éviter les phénomènes d'osmose qui pourraient lyser les cellules bactériennes.

Le **Tableau XI** montre les résultats de la filtration bactérienne obtenue. Les bactéries ont été comptées par la méthode d'ensemencement sur boîtes de pétri gélosées. Les résultats des concentrations des bactéries sont accompagnés des écarts types. Les détails liés au calcul de l'écart type sont donnés en annexe.

Tableau XI: Dénombrement des bactéries

Nature de la solution	Concentrations des bactéries (UFC/mL)	Volume (mL)	Nombre moyen des bactéries (UFC)
Suspension bactérienne	307 ± 52	250	8×10^4
Perméat	32 ± 5	250	8×10^3

Le **Tableau XI** montre que pour une suspension bactérienne contenant 8×10^4 UFC de bactéries à l'initiale, seules 8×10^3 UFC de bactéries se retrouvent dans le perméat. La concentration des bactéries dans le perméat est réduite par un facteur de 10 comparée à la suspension bactérienne initiale pour 250 mL de solution filtrée. Ceci signifie donc que le filtre S1510 retient 90% des bactéries correspondant à 1 log-removal (valeur obtenue à partir de la formule donnée à l'Equation **13** de la **section II.2.4.2.6**). Le filtre céramique S1510 permet donc une rétention significative car selon WHO (2008), un abattement minimal de 1 log (90%) est nécessaire pour l'utilisation d'un matériau dans la désinfection de l'eau. Sachant que la taille des pores usuelles des bactéries *E. coli* se

situé entre 0.6-3 μm (Sayato, 1989) et que le diamètre moyen des pores du filtre céramique S1510 utilisé est de 0,08 μm , une rétention de 100% était attendue, ce qui est différent au résultat obtenu.

Ce taux de rétention < 100% pourrait être expliqué par la distribution asymétrique des pores dans le filtre S1510. La distribution de la taille des pores (**Figure 38**) montre que le filtre contient des micropores dont le diamètre moyen est de 0,004 μm , des mésopores de diamètre moyen 0,03 μm et des macropores de diamètre moyen 2,32 μm .

La présence des bactéries dans le perméat est due à cette distribution des tailles des pores car les plus petites bactéries, une fois en contact avec les macropores du filtre céramique les traversent et se retrouvent par conséquent dans le perméat.

La **Figure 42** montre la variation du flux de perméation de la suspension bactérienne mesurée à 0,2 bar.

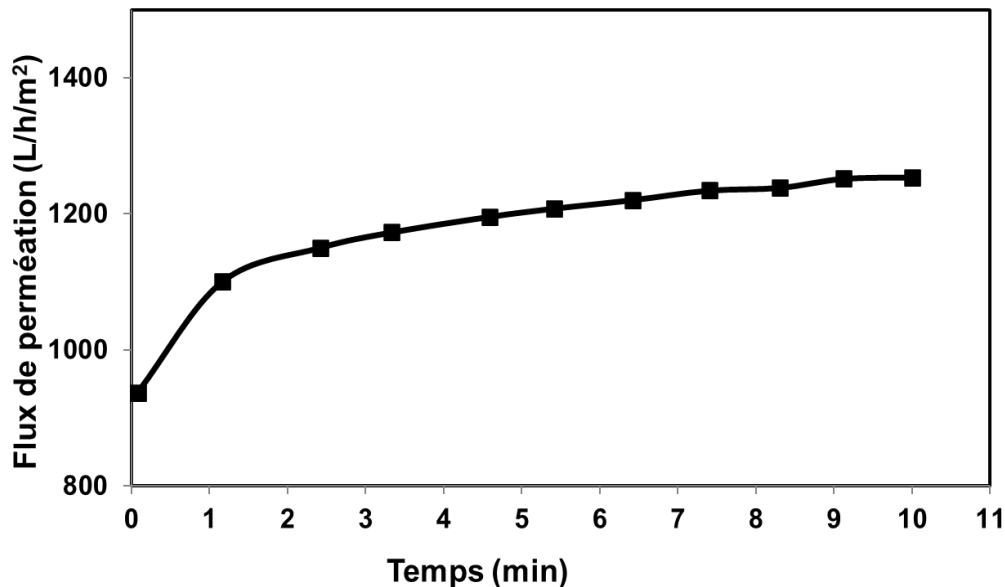


Figure 42: Flux de perméation de la suspension bactérienne à 0,2 bar

Le flux de perméation moyen de la suspension bactérienne (1198 L/h/m²) ne présente pas de différence significative comparé à celui du PBS (1384 L/h/m²) donc ce sont les effets liés à la composition chimique du PBS (**section III.3.1**) qui interviennent lors de la résistance au transfert pendant la filtration de la suspension bactérienne. Il ressort de tout ce qui précède que la membrane céramique S1510 retient 90% des bactéries *E. coli* avec un flux de perméation à l'eau de 3100 L/h/m² et une perméabilité à l'eau de 14013 L/h.m². bar. Cette membrane a été obtenue à partir du cycle de cuisson décrit à la **section II.2.2.2** qui sera noté pour la suite des travaux P1. Ce programme de température P1 dont

la vitesse de chauffe est assez lente (1°C/min et 2°C/min) a permis une décomposition lente de la matière organique contribuant à l'obtention d'une forte porosité (52%).

Pour optimiser les propriétés de la membrane S1510, le programme de température a été modifié.

III.4 OPTIMISATION DES PROPRIETES DE LA MEMBRANE CERAMIQUE S1510

Pour améliorer les performances de rétention bactérienne du filtre S1510, Un deuxième programme de température de calcination a été implémenté. Il s'agit de la calcination de 25°C jusqu'à la température finale (900°C et 1000°C), vitesse de chauffe de 5°C/min avec un palier de de 2h.

Pour la suite des travaux, ce programme de calcination sera nommé P2 et la membrane céramique ou filtre céramique S1510 sera noté S1.

En effet, la formulation ayant permis d'obtenir la membrane S1 (S1510) a été calcinée suivant le programme de température P2 pour donner les membranes S2 et S3 respectivement calcinées à une température finale de 900°C et 1000°C.

III.4.1 Porosités, diamètre moyen des pores et MEB des membranes S2 et S3

Le **Tableau XII** présente les résultats de la porosimétrie de mercure des différentes membranes céramiques S2 et S3 obtenues par calcination de la formulation de S1 (S1510) ainsi que leurs porosités. Ces résultats sont accompagnés des écarts types dont les détails de calcul sont présentés en annexe.

Tableau XII: Porosités et diamètres moyens des pores de S2 et S3

Température finale	Support Céramique	Porosités (%)	Diamètres moyens des pores (µm)
900°C	S2	28,2 ± 0,1	0,053 ± 0,002
1000°C	S3	31,1 ± 0,1	0,060 ± 0,001

Il ressort du **Tableau XII** que les porosités des membranes S2 et S3 sont presque identiques mais, sont réduites de moitié comparé à celle de S1 (52%). Leurs diamètres moyens des pores sont également quasi similaires mais plus petit que celui de S1 (0,08 µm). De plus, l'augmentation de la température de calcination de 900°C à 1000°C suivant le programme de calcination P2 n'a aucune influence sur la porosité et le diamètre moyen des pores car les membranes S2 calcinée à 900°C et S3 calcinée à 1000°C présentent environ les mêmes caractéristiques microstructurales.

Ces observations seraient étroitement liées à la vitesse de chauffe mise en œuvre. En effet, plus la vitesse de chauffage est lente (Programme P1), plus, le matériau obtenu présente une bonne porosité comparée à celle obtenue avec une montée rapide de température (programme P2). Ceci pourrait être attribuer à la vitesse de décomposition de la matière organique (décarboxylation) ou à la déshydratation. En effet, la décomposition lente de la matière organique entre 25°C et 500°C favorise la création des pores des matériaux élaborés (Mouafon et *al.*, 2020) contrairement à la décomposition rapide de la matière organique qui réduirait la porosité du matériau et contribuerait plutôt à la densification de la structure poreuse durant la calcination (Bazin et *al.*, 2019).

La **Figure 43** présente les images MEB des membranes S2, S3.

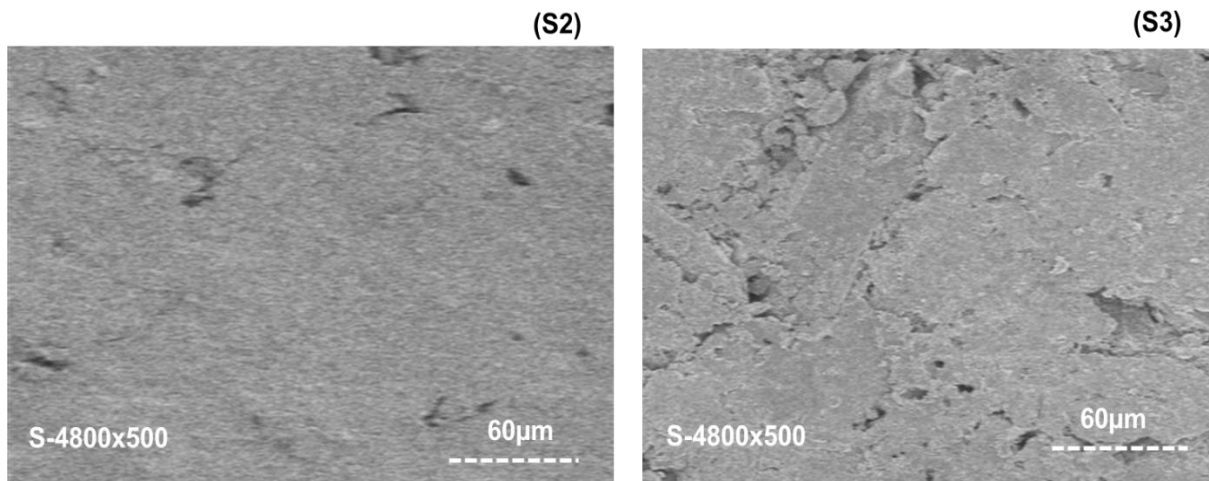


Figure 43: Images MEB des membranes S2 et S3

Il ressort de la **Figure 43** que dans les supports S2 et S3, les grains sont interconnectés formant ainsi une structure compacte.

III.4.2 Flux de perméation à l'eau et au PBS des filtres S2 et S3

Le dispositif décrit à la **Figure 21** est celui qui a été utilisé pour les tests de filtration du filtre S1 (S1510). Ce dispositif nécessite une stérilisation après chaque mesure (Flux à l'eau, Flux au PBS, filtration de la suspension bactérienne, retrolavage etc.) prenant ainsi plusieurs journées pour une seule filtration complète (de la mesure du flux à eau et au PBS jusqu'à la filtration de la suspension bactérienne, le retrolavage et étude du colmatage). Sachant que chaque test de filtration est réalisé au moins deux fois pour un même matériau, plus le nombre de matériau augmente, plus les manipulations de filtrations bactériennes deviennent plus délicates à cause des risques de contamination.

C'est la raison pour laquelle le dispositif de filtration utilisé pour la suite des travaux est celui décrit à la **Figure 22** compte tenu du nombre croissant des matériaux et des manipulations à effectuer. En effet, ce dispositif a été choisi parce qu'il permet de réduire au maximum les risques de contamination d'une manipulation à une autre. De plus, ce dispositif permet d'effectuer une filtration complète (de la mesure du flux à eau et au PBS jusqu'à la filtration de la suspension bactérienne, le retrolavage et étude du colmatage) avec un même matériau de façon continue sans stériliser le système. Le **Tableau XIII** présente les valeurs du flux moyen de perméation à l'eau et au PBS des membranes céramiques S2 et S3 accompagnés des écarts types dont les détails de calcul sont en annexe.

Tableau XIII: Flux de perméation moyens des filtres céramiques S2 et S3

Filtres	S2	S3
Flux moyen à l'eau distillée	1062 ± 9	2123 ± 72
Flux moyen au PBS	1062 ± 9	3185 ± 174

Il ressort du **Tableau XIII** que les flux de perméation à l'eau et au PBS du filtre S3 sont 2 à 3 fois respectivement plus élevés que ceux du filtre S2 pourtant, les porosités et les diamètres des pores de ces deux matériaux sont presque identiques (**Tableau XII**). Ces phénomènes pourraient être dus à la tortuosité qui est un paramètre géométrique qui définit le trajet parcouru par un fluide dans une membrane, en raison de la complexité du milieu poreux (Bosc, 2004). Cette tortuosité paraît plus marquée dans le filtre S2 d'où les valeurs de flux plus petits observés.

Le filtre S3 présente une valeur du flux au PBS plus élevée que le flux à l'eau. Ceci est probablement dû à l'affinité que ce dernier présente envers les cations (Na^+ et K^+) présent dans le PBS et, qui se manifesterait par le phénomène d'adsorption à la surface du filtre S3 (Charfi, 2014) durant la filtration et/ou probablement à la capacité d'échange cationique des argiles (Decarreau, 1990) mise en œuvre dans le filtre S3 avec les cations Ca^{2+} et Mg^+ suggérée par l'analyse chimique EDX des matières premières. Le flux au PBS du filtre S3 (3185 L/h/m²) est environ 2 fois et demi supérieur à celui du filtre S1 (1284 L/h/m²) pourtant, le filtre S1 est 2 fois plus poreux (52%) que le filtre S3 (31%), cette contradiction observée serait due aux phénomènes de tortuosité et d'adsorption présentés plus haut mais aussi à la polarisation de concentration observée dans le

filtre S1 (**section III.3.1**). De façon générale, les deux matériaux obtenus à 900°C (S2) et 1000°C(S3) avec le programme P2 (**Tableau XIII**) ne présente aucun blocage à l'intérieur des pores car le flux n'est pas réduit lorsqu'on passe de la filtration à l'eau au PBS.

III.4.3 Filtration de la suspension bactérienne

La suspension bactérienne filtrée est celle préparée à la **section II.2.4.2.2** mais à une concentration de 10^4 UFC/mL. Le **Tableau XIV** présente les résultats de la filtration accompagnés de l'abattement bactérien ou log-removal calculé selon l'**Equation 12** et le taux de rétention calculé selon l'**Equation 13** présentées à la **section II.2.4.2.6**.

Ces résultats sont accompagnés des écarts types dont les détails de calcul sont donnés à l'annexe.

Tableau XIV: Performance de rétention des bactéries E. coli des filtres S2 et S3

MATERIAUX	Abattement bactérien (log)	Taux de rétention (%)
S2	0,70±0,01	80,2±0,5
S3	3,3±0,3	99,8±0,3

Le **Tableau XIV** montre que le filtre S2 retient juste 80% des bactéries avec un abattement de 0,7 log<1 log qui est le minimum de rétention recommandé par l'OMS pour qu'un matériau soit utilisé dans la désinfection de l'eau. Donc, l'utilisation d'un cycle de cuisson plus rapide (P2) avec une température finale de 900°C réduit considérablement les performances de rétention bactérienne du filtre S1. Par contre le filtre S3 obtenu à une température finale de 1000°C avec le même cycle de cuisson que S2 retient 100% des bactéries avec un abattement de 3,3 log.

Ainsi, le cycle de cuisson rapide P2 a permis effectivement une optimisation du filtre S1 à 1000°C pour donner S3, en améliorant considérablement les performances de rétention bactérienne jusqu'à atteindre 100% de rétention. Le taux de rétention élevé de S3 serait dû non seulement au diamètre moyen des pores qui est petit (0,06 µm) mais aussi à la consolidation plus élevée à 1000°C dû à la présence à cette température de la phase anorthite bien cristallisé plus qu'à 900°C (Klosek- Wawrzyn et al., 2013), mais aussi à la présence de la phase mullite (pseudo) Malaiškienė et Mačiulaitis, 2013) qui serait mieux cristallisé à 1000°C qu'à 900°C contribuant ainsi à la consolidation du matériau. Cette consolidation empêche les pores de se déformer sous l'effet de la pression pendant la filtration (force de convection).

Contrairement à S2 (calciné à 900°C) qui présente aussi des pores plus petits (0,05 µm) mais qui retient moins de bactéries (80%) à cause probablement de la déformation des pores sous l'effet de la pression pendant la filtration (Said, 2016). Dans cette étude de filtration bactérienne, seul le filtre S2 présente de très mauvaise performance de rétention bactérienne.

Ainsi, une autre voie d'optimisation des membranes céramiques de performances de rétention bactérienne $\leq 90\%$ (limite de désinfection selon l'OMS) a été envisagée dans ce travail par le dépôt d'une ou plusieurs couches de matériau à la surface des filtres moins performants en rétention bactérienne. Il s'agit des filtres S1 calciné à 900°C avec le programme de calcination P1 et du filtre S2 calciné à 900°C avec le programme de calcination P2.

Le matériau utilisé pour la couche membranaire qui sera déposée sur S1 et S2 est une zéolite naturelle appelée clinoptilolite. Ainsi donc, les membranes céramiques S1 et S2 seront considérées comme supports membranaires ou substrats et les membranes obtenues après dépôt de la clinoptilolite seront appelées membranes clinoptilolite.

La description de la clinoptilolite est présentée à la **section 1.4.3**. Le choix est porté sur ce matériau non seulement à cause de son abondance à coût bas sur le marché, de sa pureté à l'état naturel, de sa stabilité thermique (jusqu'à 1000°C) (Lallemand-Barres, 1992) mais aussi à cause des propriétés chimiques particulières communes aux zéolites naturelles et présentées à la **section 1.4.1**. Avant la préparation du précurseur de clinoptilolite qui sera utilisé pour le dépôt de la couche membranaire sur les supports S1 et S2, la clinoptilolite a été caractérisée au préalable.

III.5 CARACTERISTIQUES DE LA CLINOPTILOLITE

La **Figure 44** présente les résultats des analyses DRX, EDX, IRTF et ATG/DSC de la clinoptilolite utilisée.

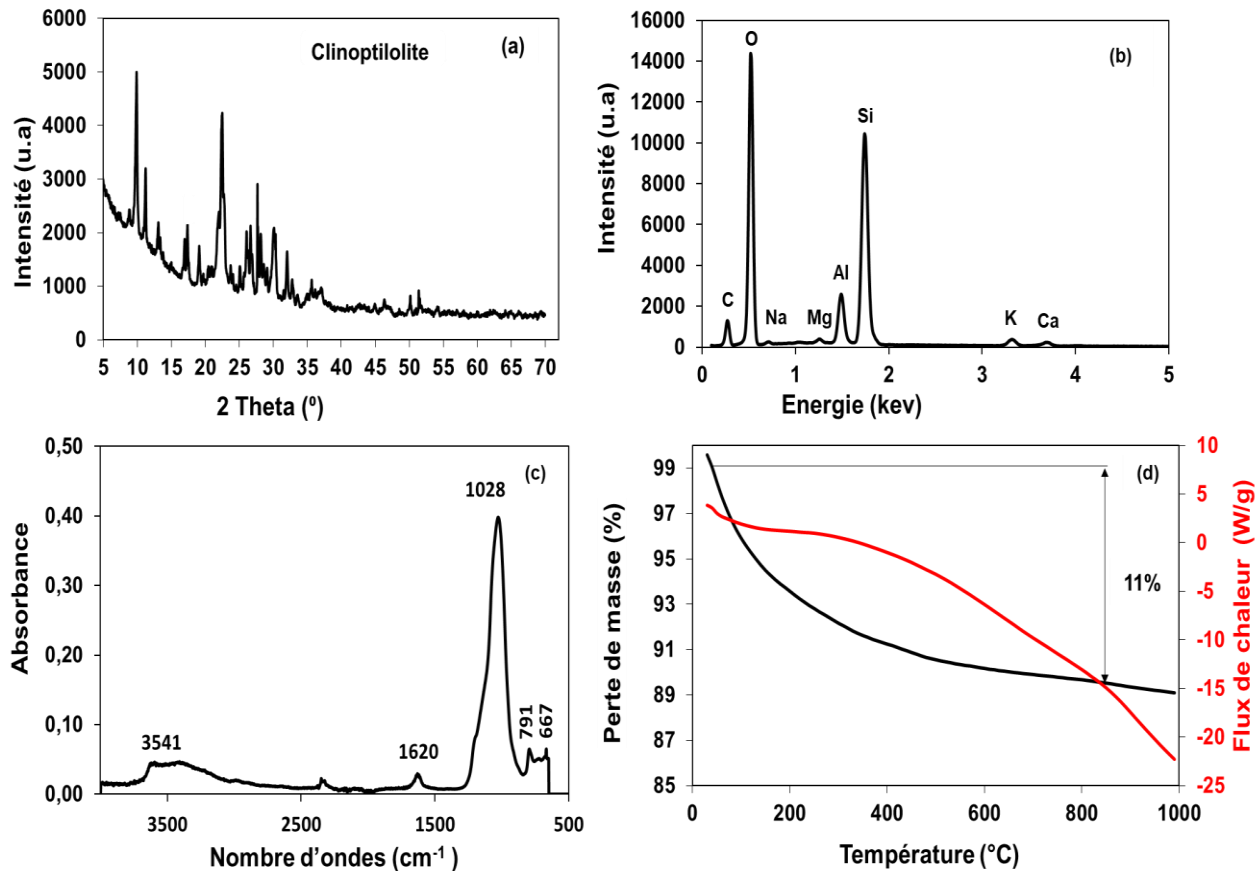


Figure 44: Spectre DRX(a), EDX (b), IRTF (c) et courbes ATG/DSC de la zéolite

Selon les données minérales du spectre DRX des zéolites (Treacy et Higgins, 2001), la **Figure 44a** montre que l'échantillon ne contient que la phase clinoptilolite. L'analyse chimique de la zéolite naturelle utilisée (**Figure 44b**) montre qu'elle est majoritairement constituée d'Aluminium, de Silicium et d'Oxygène suggérant la présence d'alumine et de silice. Certains éléments alcalins et alcalino-terreux comme le Calcium, le Potassium, le Magnésium et le Sodium ont été détectés en traces. Le rapport Si/Al d'environ 5 confirme que la zéolite naturelle utilisée est une clinoptilolite (Mansouri et al., 2013). Les cations qui peuvent être majoritairement échangés sont les ions calcium (Ca^{2+}) et les ions potassium (K^+). La **Figure 44b** montre que le potassium est majoritaire comparé aux autres cations, donc il s'agit d'une K-clinoptilolite. La présence de tous ces éléments confirme que la seule phase présente est la clinoptilolite qui est mise en évidence par la DRX.

La présence du carbone est due au support carboné utilisé durant l'analyse EDX. La **Figure 44c** montre les bandes IRTF de la zéolite utilisée. La bande associée aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques de la fonction hydroxyle est située à 3541 cm^{-1} . La bande d'absorption située à 1620 cm^{-1} fait référence aux molécules d'eau associées au calcium et au potassium dans les canaux et les cages de la structure zéolitique (Mansouri et al., 2013 ; Ruíz-baltazar et al., 2015; Zendelska et al., 2018). La bande d'absorption observée à 1028 cm^{-1} correspond aux modes de vibration asymétrique des liaisons T-O internes dans les tétraèdres TO_4 (T = Si et/ou Al). Les bandes observées à 797 et 667 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes de vibration des groupes O-T-O et des liaisons T-O (Mansouri et al., 2013).

Sur la base de cette analyse structurale, il est confirmé qu'il s'agit bien d'un matériau aluminosilicaté nanoporeux avec une structure cristalline définie avec la présence d'eau libre et chimiquement liée (Zendelska et al., 2018). Il est important de mentionner que les intensités associées aux liaisons T-O, typiques des tectosilicates, sont très fortes, ce qui confirme davantage que le matériau utilisé est une zéolite (Ruíz-baltazar et al., 2015).

La **Figure 44d** montre les courbes ATG/DSC de la clinoptilolite utilisée. La courbe ATG présente une perte de masse continue de 11% qui commence à 100°C et va jusqu'à 600°C après quoi le système entre en régime permanent. Ce comportement suggère la déshydratation thermique maximale de la zéolite qui se détache physiquement et chimiquement de l'eau liée (Mansouri et al., 2013). Ces courbes ATG/DSC sont typique de la clinoptilolite (Zendelska et al., 2018). La surface spécifique et la taille moyenne des pores de la clinoptilolite en utilisant la méthode BET sont présentées dans le **Tableau XV**.

Tableau XV: Surface spécifique et diamètre moyen des pores de la clinoptilolite

MATERIAUX	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre moyen des pores (μm)
Clinoptilolite non calcinée	31	0,01
Clinoptilolite calciné à 900°C	7	0,01
Clinoptilolite calciné à 1000°C	2	0,02

Le **Tableau XV** montre que la surface spécifique de la clinoptilolite n'est pas considérable. De plus, lorsque la température de frittage augmente, cette surface diminue significativement et la taille moyenne des pores augmente. C'est la raison pour laquelle, avant utilisation, la clinoptilolite doit être activée par traitement acide ou basique afin

d'améliorer et de mettre en œuvre ses meilleures propriétés (Hai Lin et *al.*, 2015).

Après caractérisation de la clinoptilolite, le précurseur contenant de la clinoptilolite a été préparé par la méthode sol gel décrite à la **section II.2.6.1** et, deux couches minces de clinoptilolite ont été déposées sur les supports S1 et S2 par la méthode de revêtement par trempage retrait (*dip-coating*) décrite à la **section II.2.6.3**. Le programme de température mis en œuvre pour la calcination des membranes clinoptilolite obtenues est le programme P2 parcequ'il a permis d'obtenir les meilleures performances de rétention du support optimisé S3.

Ainsi, le dépôt de deux couches minces de clinoptilolite sur le support S1 a donné deux membranes : M1-S1 et M2-S1 calcinées respectivement à 900°C et 1000°C suivant le programme P2. De même, le dépôt de deux couches minces de clinoptilolite sur le support S3 a donné deux membranes : M3-S3 et M4-S4 calcinées respectivement à 900°C et 1000°C suivant le programme P2.

III.6 CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES CLINOPTILOLITE

III.6.1 Porosités, diamètre moyen des pores et MEB des membranes clinoptilolite

Le **Tableau XVI** présente les résultats des porosités et diamètres des pores des membranes clinoptilolite élaborées. Les résultats sont accompagnés des écarts types. Il est à noter que ces valeurs ont été mesurées sur l'échantillon contenant le support + couches de clinoptilolite.

Tableau XVI: Porosités et diamètre moyen des pores des membranes clinoptilolite

Température finale	Membranes Clinoptilolite	Porosités (%)	Diamètre moyen des pores (µm)
900°C	M1-S1	53,9 ± 0,1	0,11 ± 0,01
1000°C	M2-S1	50,1 ± 0,1	0,15 ± 0,03
900°C	M3-S2	30,2 ± 0,2	0,054 ± 0,003
1000°C	M4-S2	35,19 ± 0,03	0,073 ± 0,002

Il ressort du **Tableau XVI** que la membrane M1-S1 calcinée à 900°C présente la plus grande porosité (54%) alors que la membrane M3-S2 calcinée toujours à 900°C présente la plus faible porosité (30%). Ceci est étroitement lié à la porosité des supports sur lequel les couches de clinoptilolite ont été déposées (S1 : 52% et S2 : 28%). Toutefois, ces membranes présentent une porosité plus grande comparée à celle des supports correspondants (M1-S1 : 54% vs S1 : 52 % ; M3-S2 : 30% vs S2 : 28% et M4-S2: 35%

vs S2 : 28%) exceptée celle de la membrane M2-S1 : 50% vs S1 : 52 %.

De plus, les membranes élaborées présentent des diamètres moyens des pores légèrement supérieurs aux supports céramiques correspondants (M1-S1 : 0,11 μm et M2-S1 : 0,15 μm vs S1 : 0,08 μm et M4-S2 : 0,073 μm vs S2 : 0,053 μm) ou égaux (M3-S2 : 0,054 μm vs S2 : 0,053 μm).

Toutes ces observations seraient dues aux phénomènes qui se produiraient pendant la calcination. En effet, durant la phase de calcination des membranes, les supports S1 et S2 initialement calcinés à 900°C suivant respectivement le programme de cuisson P1 et P2 subissent une bis-cuisson ce qui affecterait leur structure poreuse. Donc deux effets impacteraient la porosité et le diamètre des pores des membranes obtenues soit par l'augmentation, soit par la réduction comparées à ceux des supports correspondants : il s'agit de l'effet lié à l'ajout de la couche de clinoptilolite et l'effet lié à la bis-cuisson. L'effet de la bis-cuisson empêche de connaître l'impact réel des couches de clinoptilolite sur la porosité réelle et le diamètre moyen des pores.

Ainsi pour mieux comprendre ces phénomènes, une bis-cuisson a été faite sur le support S1 par la recalcination de ce dernier à 1000°C pour donner le support S4 suivant le même programme de température P2 utilisé pour la cuisson des membranes clinoptilolite. Il est à noter que cette bis-cuisson a été faite seulement à 1000°C à cause des meilleurs résultats de filtration bactérienne (100% de rétention) obtenus pour le filtre S3 (formulation de S1 calciné à 1000°C suivant le programme P2). De même, cette bis-cuisson a été faite seul sur le support S1 et non aussi sur le support S2 à cause non seulement des mauvais résultats de filtration bactérienne (80% de rétention) obtenus pour le filtre S2 (formulation de S1 calciné à 900°C suivant le programme P2), mais aussi pour comprendre pourquoi la membrane M2-S1 est la seule dont la porosité est plus faible que celle du support correspondant S1, La porosimétrie de mercure du support S4 obtenu par la bis-cuisson du support S1 à 1000°C montre une porosité de $(42,83 \pm 0,04)$ % avec un diamètre des pores de $0,11 \pm 0,01$. En comparant cette valeur de porosité à celle obtenue pour la membrane M2-S1 (50%), il ressort clairement qu'en réalité la porosité a été augmentée d'environ 7% par rapport au support correspondant S1(52%). Cependant, cette augmentation n'est pas assez perceptible car, pendant la calcination de la membrane M2-S1, le support S1 subit une bis-cuisson qui réduit considérablement sa porosité pendant que simultanément, les couches de clinoptilolite augmentent cette

porosité.

En générale, les couches de clinoptilolite déposées améliorent la porosité des supports S1 et S2, mais, leur impact sur le diamètre des pores des supports ne peut être perceptible parce que les valeurs de diamètre de pores obtenues sont celles du support + couches de clinoptilolite et ces valeurs sont quasi-similaires à celles des supports sans couches de clinoptilolite (**Tableau XVII**).

La **Figure 45** présente les images MEB des membranes M1-S1 ; M2-S1 ; M3-S2 et M4-S2. Il s'agit des images de la surface de ces membranes. En fait, ces images sont identiques lorsque les membranes sont calcinées à une même température finale. Ainsi les **Figures 45 a** et **b** présentent les images MEB des membranes calcinées à 900°C (M1-S1 et M3-S2) et les **Figures 45 c** et **d** présentent les images MEB des membranes calcinées à 1000°C (M2-S1 et M4-S2).

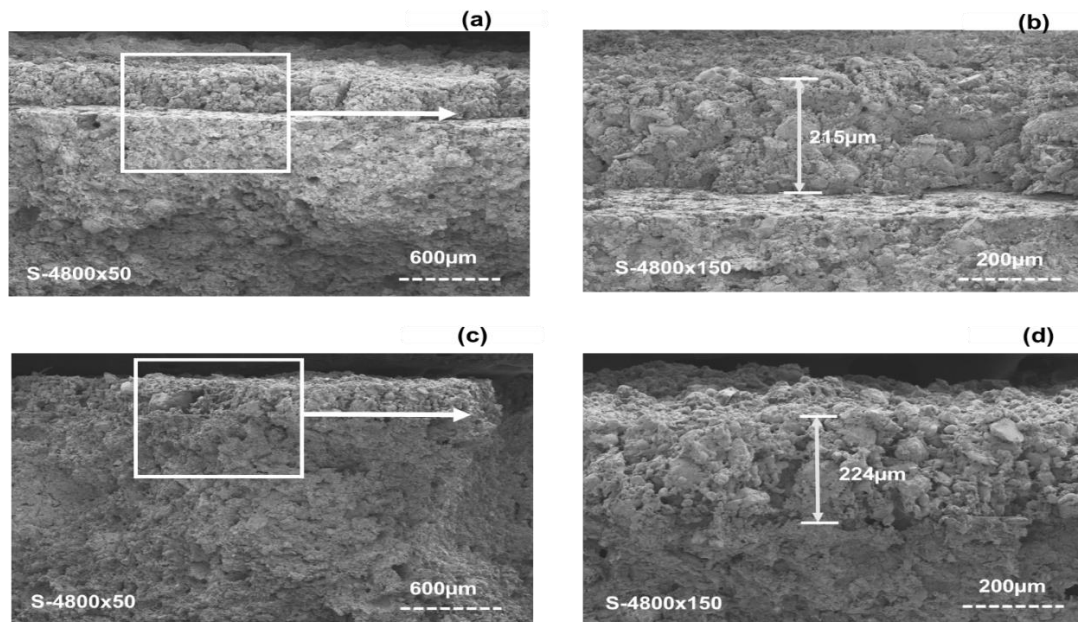


Figure 45: Images MEB des membranes M1-S1 ; M3-S2 (a, b) et M2-S1 ; M4-S2 (c, d)

Les **Figures 45 a, b, c et d** montrent que dans les membranes clinoptilolite calcinées à 900°C et 1000°C, les grains sont interconnectés les uns aux autres formant ainsi une structure compacte. L'épaisseur de la couche membranaire déposée est 215 μm pour les membranes calcinées à 900°C et 224 μm pour les membranes calcinées à 1000°C.

III.6.2 Flux de perméation à l'eau et au PBS du support S4 et des membranes

La **Figure 46** présente les valeurs du flux moyen de perméation à l'eau (a) et au PBS (b) du filtre céramique S4 et des membranes clinoptilolite élaborées.

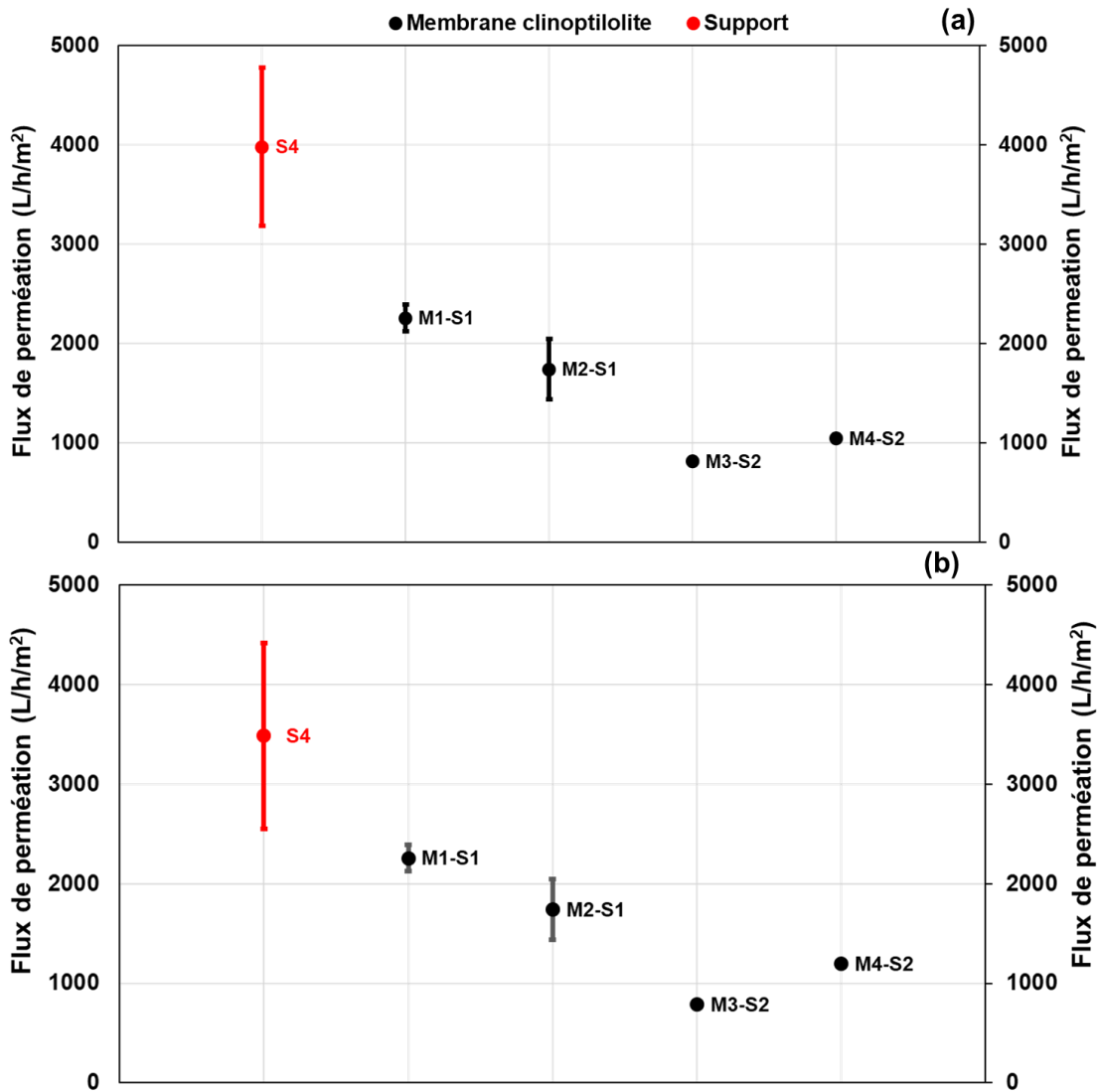


Figure 46: Flux de perméation à l'eau (a) et au PBS (b) des matériaux élaborés

Les flux de perméation à l'eau des membranes élaborées (**Figure 46a**) montrent que les débits diminuent dans l'ordre suivant : M1-S1 > M2-S1 > M4-S2 > M3-S2. Ces débits évoluent dans le même ordre que les porosités de ces membranes : 54% > 50% > 35% > 30% respectivement. Ainsi, plus la porosité est élevée, plus le flux de perméation à l'eau des membranes clinoptilolite est élevée. Les mêmes observations sont remarquées pour les flux de perméation au PBS des membranes élaborées (**Figure 46b**). Cependant, les flux de perméation à l'eau et au PBS des membranes clinoptilolite

élaborées ont des valeurs similaires pourtant, le PBS était susceptible de réduire le flux à cause de sa composition chimique (présence des cations Na^+ et K) et dont ses effets se sont faits ressentir sur la réduction du flux au PBS du support S1 (**section III.3.1**). Ces phénomènes sont dus aux propriétés d'adsorption et à la capacité d'échange cationique élevée de la clinoptilolite (Dzinun et *al.*, 2019), ce qui augmenterait l'affinité des membranes clinoptilolite envers le PBS.

Les flux de perméation à l'eau des membranes M1-S1(2256 L/h.m²) et M2-S1 (1741 L/h.m²) sont inférieurs à celui du support correspondant S1 (2843 L/h.m²). Cette réduction du flux serait due à la distribution asymétrique des pores à l'intérieur des membranes clinoptilolite qui présente des pores plus petits (0,01 μm) (**Tableau XV**) à la surface dus à la couche de clinoptilolite et les pores plus gros (0,08 μm) du support S1. Ceci pourrait engendrer le phénomène de tortuosité qui réduirait le flux (Bosc, 2004). Parallelement, les flux de perméation au PBS des membranes M1-S1(2256 L/h.m²) et M2-S1 (1741 L/h.m²) sont plus élevés que celui du support correspondant S1 (1284 L/h.m²). Ceci est dû aux propriétés d'adsorption et de capacité d'échange cationique élevé de la clinoptilolite (Dzinun et *al.*, 2019), ce qui augmenterait l'affinité des membranes clinoptilolite envers le PBS.

La **Figure 46a** montre également que le flux de perméation à l'eau de la membrane M3-S2 (813 L/h.m²) est plus petit que celui du support correspondant S2 (1062 L/h.m²) qui est quasi similaire à celui de M4-S2 (1042 L/h.m²), pourtant la porosité évolue dans l'ordre suivant (S2 : 28% ; M3-S2: 30% et M4-S2: 35%). En se référant juste à la porosité, il est normal que la membrane M4-S2 ait un flux plus grand que celui de M3-S2. Mais ces flux devraient être supérieurs à celui du support S2. Ces différences de flux seraient dues au phénomène de tortuosité qui serait plus marqué dans les deux membranes.

La **Figure 46b** montre également que les flux au PBS des membranes M3-S2 (788 L/h.m²) ; M4-S2 (1194 L/h.m²) présentent à peu près les mêmes valeurs que les flux à l'eau. Ceci est dû aux propriétés d'adsorption et à la capacité d'échange cationique élevée de la clinoptilolite (Dzinun et *al.*, 2019), ce qui augmenterait l'affinité des membranes clinoptilolite envers le PBS.

Les **Figures 46a** et **b** montrent que les flux à l'eau et au PBS du support S4 (issu de la bis-cuisson de S1 à 1000°C) sont trois fois plus élevés (environ 3800 L/h.m²)

que ceux des membranes clinoptilolite. Ceci serait étroitement lié soit à la porosité qui est plus élevée pour le support S4 (43%) par rapport aux membranes M3-S2 (30%) et M4-S2 (35%) (**Tableau XVI**), soit au phénomène de tortuosité qui réduirait le flux malgré la porosité de la membrane plus élevée (M1-S1 : 54% et M3-S2 : 50%). Ainsi, Parmi les quatre membranes clinoptilolite élaborées, celle qui présente le plus grand flux de perméation à l'eau est la membrane M1-S1 (2256 L/h.m²) calcinée à 900°C.

III.7 FILTRATION DE LA SUSPENSION BACTÉRIENNE

III.7.1 Flux de perméation de la suspension bactérienne du support S4 et des membranes clinoptilolite

La **Figure 47** montre le flux de perméation de la suspension bactérienne du support céramique S4 et des membranes clinoptilolite élaborés.

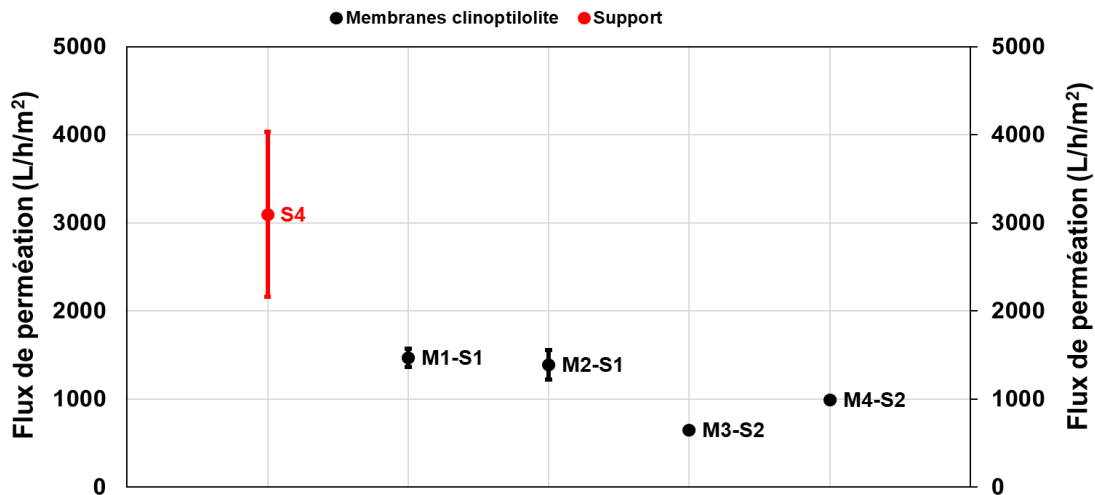


Figure 47: Flux de perméation de la suspension bactérienne du support S4 et des membranes

La **Figure 47** montre que les membranes M1-S1 et M2-S1 ont des flux quasi similaires, de même pour les membranes M3-S2 et M4-S2. La comparaison de la **Figure 47** et la **Figure 47b** montre que les flux au PBS et de la suspension bactérienne sont quasi-similaires pour les membranes M2-S1, M3-S2 et M4-S2 exceptés le flux de la suspension bactérienne de M1-S1 qui a baissé. La présence des bactéries dans le PBS à la concentration testée (soit environ 10⁴ UFC/mL) ne semble donc pas introduire de résistance au transfert supplémentaire, hormis M1-S1 et M2-S1. Dans le cas de ces dernières membranes, une porosité tortueuse pourrait justifier la diminution du débit

observée, puisqu'aucun phénomène d'adsorption ou de blocage interne des pores n'a été suggéré par les mesures du flux à l'eau et au PBS (**Figure 46 a et b**), ce qui réduirait considérablement le flux bactérien, En prenant en compte les écarts types, la comparaison des **Figures 46 et 47** montre que les flux bactériens, au PBS et à l'eau du support S4 sont quasi identiques. Ceci serait dû à la stabilité de la structure poreuse durant la filtration due à la consolidation du matériau plus élevée à 1000°C. Cette consolidation serait liée à la présence à cette température de la phase anorthite bien cristallisé plus qu'à 900°C (Klosek-Wawrzyn et *al.*, 2013), mais aussi à la présence de la phase mullite (pseudo) Malaiškienė et Mačiulaitis, 2013) qui serait mieux cristallisé à 1000°C.

III.7.2 Evaluation de l'abattement bactérien du support S4 et des membranes clinoptilolite

Le **Tableau XVII** montre les résultats de la filtration d'une suspension bactérienne de concentration 10^4 UFC/mL. Les résultats sont accompagnés des écarts types dont les détails sont présentés en annexe.

Tableau XVII: Performance de rétention des bactéries *E. coli*

MATERIAUX	LRV (log)	P (%)
S4	1,62 ±0,03	97,6±0,2
M1-S1	1,2±0,1	93,5±2,1
M2-S1	1,08±0,07	91,7±1,3
M3-S3	1,27±0,03	94,5±0,3
M4-S3	1,8±0,1	98,6±0,5

LRV (Log-Removal Value) : capacité de rétention des bactéries ;

P : pourcentage de rétention

Le **Tableau XVII** montre que toutes les membranes présentent un abattement bactérien ≥ 1 log (90% de rétention). Selon l'OMS, ces membranes présentent des abattements significatifs (1 log) Donc, elles peuvent être exploitées dans la rétention des bactéries présentes dans une eau. Il en est de même pour le filtre céramique S4. Les membranes M1-S1 (1,2 log) et M2-S1(1,08 log) présentent un abattement bactérien similaire à celui de S1 (1,0 log) donc le dépôt de la couche membranaire n'a aucun impact sur l'amélioration des performances de rétention bactérienne du filtre S1.

Cependant, les membranes M3-S2 (1,27 log) et M4-S2 (1,8 log) présentent un abattement bactérien différent de celui de S2 (0,7 log) donc le dépôt de la couche améliore considérablement les performances de rétention bactérienne du filtre S2.

Ainsi, la membrane clinoptilolite présentant la meilleure performance de rétention bactérienne est la membrane M4-S2 qui retient environ 99% de bactéries avec un abattement d'environ 2 log.

Le support S4 présente également une bonne performance de rétention bactérienne : environ 98% avec un abattement d'environ 2 log. La comparaison de la membrane S4 (98%) et des membranes clinoptilolite M1-S1 (94%) et M2-S1 (92%) montre clairement que le dépôt de la couche membranaire n'a aucune influence sur les performances de rétention bactérienne du support S1.

Parmi toutes les membranes clinoptilolite élaborées dans ce travail, la membrane M4-S2 est la meilleure membrane en terme de rétention. Cette membrane occupe une place dans la rétention bactérienne comparée aux études faites sur les membranes clinoptilolite (**Tableau XVIII**).

Cependant, parmi tous les matériaux élaborés dans ce travail (08 membranes), la membrane céramique S3 calciné à 1000°C suivant le programme de cuisson P2 est le meilleur matériau en terme d'abattement bactérien (3,3 log) et de taux de rétention bactérienne (100%). Il est à noter que cette performance a été obtenue sans aucun ajout d'agent antibactérien (comme l'argent) ou de nanoparticules photocatalytiques (comme le TiO₂). Parmi les autres études rapportant une rétention bactérienne pour les supports et membranes céramiques (**Tableau XVIII**).

Tableau XVIII: Comparaison des performances de rétention des membranes avec la littérature

Auteurs	Matériaux utilisés	Performances de rétention
Copcia et <i>al.</i> , 2011	Ag-clinoptilolite prétraité avec du sodium hydroxide	63% <i>E. coli</i> 74% <i>S. aureus</i>
Farina et <i>al.</i> , 2019	Na-clinoptilolite	87% <i>H. pylori</i>
Vasanth et <i>al.</i> , 2011	Membrane céramique (kaolin + quartz + calcium carbonate)	99% de <i>E. coli</i>
Daou <i>al.</i> , 2020	Membranes synthétiques à base de la zéolite Faujasite	100% de <i>E. coli</i>
Kumar et <i>al.</i> , 2019	Membrane céramique (argile+ quartz + calcium carbonate)	90,24% de <i>E. coli</i>
Vasylechko et <i>al.</i> , 2019	Na-clinoptilolite-Ag composite	70% de <i>E. coli</i> 30% de <i>S. aureus</i>
Zhu et <i>al.</i> , 2019	Membrane composite	100% de <i>E. coli</i> 100% de <i>S. aureus</i>
Kaetzl, et <i>al.</i> , 2020	Filtres de Miscanthus-Biochar Filtres de sable	<i>E.coli</i> : 1,35 ± 0,27 log <i>E.coli</i> : 1,18 ± 0,31 log
Zhao et <i>al.</i> , 2020	Membrane Fe/TiO ₂	99,99% de <i>E. coli</i>
Kamgang et <i>al.</i> , 2020	Membrane clinoptilolite (M4-S3)	99% de <i>E. coli</i>
Notre travail	Filtre céramique (S3)	100% de <i>E. coli</i>

III.8 EVALUATION DU COLMATAGE DES MATERIAUX ELABORES

Le colmatage est le phénomène qui s’oppose à la filtration et se traduit par une diminution importante des flux de perméation (Bacchin, 2005). Généralement, le colmatage est dû soit à un blocage interne des pores pendant la filtration (Harrlekas, 2008), soit à la polarisation de concentration (Bikai, 2015) ou au phénomène d’adsorption (Said, 2016). Ce colmatage peut être soit réversible, c’est-à-dire peut être supprimé après

un lavage de la membrane permettant ainsi de retrouver le flux initial, ou soit irréversible, c'est à dire qu'il y'a perte définitive du flux, ce qui nécessite la mise en œuvre des nettoyages chimiques adéquats (Bressiere, 2005).

L'intérêt de cette étude est de savoir si les matériaux élaborés peuvent être réutilisés après une filtration par simple lavage ou s'ils ne pourront être réutiliser après une filtration qu'après un nettoyage chimique. Pour cela, la perte du flux a été évaluée suivant l'**Equation 14** et les résultats sont présentées à la **section II.2.8**.

Le **Tableau XIX** présente les valeurs des flux de perméation à l'eau distillée avant et après la filtration de la suspension bactérienne afin d'évaluer la nature du colmatage des matériaux élaborés. Les résultats sont accompagnés des écarts types.

Tableau XIX: Pertes relatives du flux à l'eau et au PBS durant la filtration

Matériaux élaborés	Flux à l'eau (L/h.m ²)	Flux à l'eau après retrolavage (L/h.m ²)	Perte relative du flux à l'eau (%)
S1	2843 ± 92	2701 ± 32	5,0 ± 0,1
S2	1062 ± 9	1062 ± 19	0
S3	2123 ± 72	2123 ± 22	0
S4	3981 ± 796	3802 ± 784	5,0 ± 0,1
M1-S1	2256 ± 132	1675 ± 765	26 ± 2
M2-S1	1741 ± 306	1332 ± 306	23,5 ± 0,7
M3-S2	813 ± 17	771 ± 8	5,2 ± 0,1
M4-S2	1042 ± 39	503 ± 15	51,8 ± 0,1

Le **Tableau XIX** montre que la membrane clinoptilolite M4-S2 présente la plus forte perte relative en flux d'eau (52%). Ce qui signifie que le flux de perméation à l'eau de cette membrane après filtration de la suspension bactérienne et retrolavage est réduit de moitié donc le retrolavage n'a pas permis de retrouver la totalité du flux à l'eau. Ces observations montrent clairement que les bactéries seraient accrochées à l'intérieur de la porosité de cette membrane créant ainsi un blocage interne des pores (Harrlekas, 2008) d'où le colmatage irréversible.

Les pertes de flux relatifs à l'eau des membranes M1-S1 et M2-S1 sont d'environ 25%. Ceci signifie que le flux de perméation à l'eau après retrolavage est réduit de 25% par rapport au flux à l'eau mesuré avant la filtration de la suspension bactérienne donc le colmatage est irréversible.

Ces résultats sont en accord avec la tortuosité accrue de la porosité dans M1-S1 et M2-S1. En effet, une fois les bactéries piégées dans la tortuosité, il devient plus difficile de les libérer, d'où la réduction considérable des valeurs du flux à l'eau de ces deux membranes après le retrolavage (**section III.7.3**).

Peu ou aucun colmatage n'a été observé pour les matériaux S1, S4 et M3-S2 car seulement 5% du flux à l'eau a été perdu après la filtration bactérienne, soit 95% du flux qui a été récupéré. Donc le colmatage est réversible mais après plusieurs retrolavages, ce colmatage pourrait devenir irréversible et nécessiterait un traitement chimique approprié. Ceci serait dû à la tortuosité moins marquée dans ces matériaux.

Enfin, pour les membranes S2 et S3, la perte relative du flux à l'eau est nulle, c'est-à-dire que les flux à l'eau avant et après retrolavage sont identiques. Le rétrolavage à l'eau a permis à ces deux matériaux de récupérer la totalité de leur débit, rendant ainsi leur colmatage réversible.

Le colmatage réversible de la membrane S3 est très positif car ce matériau est le meilleur en termes de simplicité d'élaboration, de rétention bactérienne (100%) et de densité d'écoulement qui est récupérée après simple lavage à l'eau.

Ce filtre S3 présente un flux moyen de 2123 L/h.m² mesuré à 0,2 bar ce qui correspond à une perméabilité à l'eau de 10 615 L/h.m².bar calculée selon l'**Equation 9** présentée à la **section II.2.4.1**. Cette valeur fait partie des perméabilités élevées des membranes de filtration.



**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse avait pour objectif global d'élaborer les membranes céramiques biosourcées à partir des argiles, des coques de noix de coco et des coquilles d'œufs, de les caractériser et d'étudier leur capacité de rétention des bactéries *E. coli* présents dans une eau destinée à la consommation humaine. Après élaboration de 25 formulations qui ont été calcinées chacune à 800°C, 900°C et 1000°C pour obtenir des membranes céramiques. Seules les membranes calcinées à 900°C ont présentés un aspect physique sans fissure. Celles calcinées à 800°C et 1000°C ont présentés des fissures visibles physiquement d'où leur élimination.

Après l'étude de la porosimétrie de mercure, de l'absorption d'eau, de la contrainte mécanique et les tests de filtration, les résultats obtenus ont permis de sélectionner une seule membrane céramique S1510 (S1) calciné à 900°C, et qui contient 75% d'argiles, 15% de coques de noix de coco et 10% de coquilles d'œufs. Les propriétés structurales de la membrane S1510 élaborée sont satisfaisantes pour une utilisation en microfiltration en terme de porosité (52%) et de distribution des pores (avec un diamètre moyen des pores de 0,08 m). Ses perméabilités à l'eau et au PBS (solution alcaline permettent de limiter la croissance bactérienne) sont respectivement de 14 013 L/h/m²/bar et 7258 L/h/m²/bar. Par rapport aux autres études dans lesquelles les argiles locales ont été utilisées avec ou sans déchets organiques pour fabriquer les membranes céramiques, la porosité et la perméabilité résultantes sont parmi les plus élevées, ce qui pourrait rendre possible une application à une plus grande échelle. De plus, cette membrane céramique a la capacité de retenir 90% de bactéries *E. coli* et peut être envisagée pour le traitement ou la désinfection préliminaire d'une eau contaminée.

Afin d'améliorer les performances de rétention bactérienne, l'optimisation de la membrane S1 a été faite soit en modifiant le cycle de cuisson, soit en déposant une couche mince de zéolite (clinoptilolite) par *dip-coating*.

La modification du cycle de cuisson de S1 a permis d'obtenir les membranes S2 et S3 calcinées respectivement à une température finale de 900°C et 1000°C. S2 retient 80% de bactéries avec un abattement de 0,7 log et S3 retient 100% de bactéries avec un abattement bactéries de 3,3 log. La meilleure performance de rétention bactérienne des matériaux élaborés est donc obtenue pour la membrane S3 (100% de rétention).

La deuxième voie d'optimisation par le dépôt de la couche mince de clinoptilolite sur

la membrane S1 (support membranaire) a permis d'obtenir les membranes clinoptilolite nommées M1-S1 et M2-S1 calcinées respectivement à 900°C et 1000°C, et le dépôt de cette couche sur le support S2 a donné M3-S2 et M4-S2 calcinées également à 900°C et 1000°C respectivement. Ces membranes présentent les taux de rétention et abattement bactérien suivants : M1-S1 : 94% (1,2 log) ; M2-S1 : 92% (1,08 log) ; M3-S2 : 95% (1,27 log) ; (1,8 log).

Contrairement à ce qui était attendu, les résultats ont montré que la couche de clinoptilolite n'influence pas considérablement la rétention des bactéries sur les supports S1 (S1 : 90% vs M1-S1 : 93,5% et M2-S1 : 91,7). Par contre, cette couche de clinoptilolite augmente considérablement les performances de rétention des bactéries sur le support céramique S3 (S3 : 80% vs M3-S3 : 94,5% et M4-S3 : 98,6%).

Ainsi, la meilleure performance de rétention bactérienne des membranes clinoptilolite est obtenue pour la membrane M4-S2 (99% de rétention).

Pour étudier l'impact de la couche de clinoptilolite sur les supports, une bis-cuisson a été faite par la recalcination de la membrane S1 à 1000°C suivant le même cycle de cuisson définie pour l'optimisation pour donner la membrane S4 qui retient 98% de bactéries avec un abattement bactérien de 1,6 log. Donc, les meilleurs matériaux élaborés dans ce travail sont obtenus à une température finale de 1000°C.

Cependant, toutes les membranes élaborées hormis S2 (80%) ont des taux de rétention des bactéries significatives \geq à 90% (1 log) et peuvent donc être utilisés en microfiltration dans les procédés de traitement bactérien des eaux.

En comparant S4 (98%) et M4-S2 (99%) calcinés tous deux à 1000°C, il ressort que les performances de rétention sont presque identiques, de même que l'abattement bactérien (environ 2 log). De plus la membrane S3 qui n'a pas subi de bis-cuisson et qui est calciné à 1000°C retient 100% de bactéries avec un abattement de 3,3 log.

L'étude du colmatage montre que la membrane M4-S2 présente un colmatage irréversible avec 51% de perte de flux à l'eau après filtration de la suspension bactérienne. S4 présente un colmatage réversible avec 5% de perte de flux à l'eau et S3 présente un colmatage réversible avec récupération totale du flux à l'eau après filtration de la suspension bactérienne.

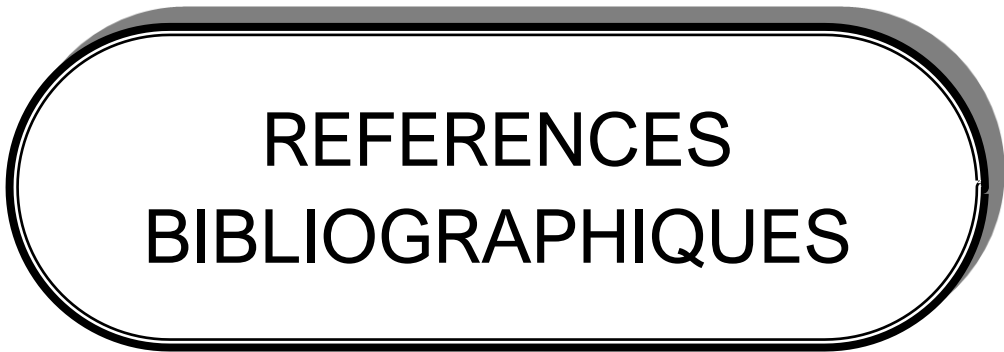
La membrane S3 est ainsi le meilleur matériau obtenu dans ce travail en terme de simplicité d'élaboration, flux de perméation, rétention bactérienne et colmatage.

Cette membrane peut être sérieusement utilisée dans le domaine de la désinfection de l'eau potable.

Quelques axes de recherche sont envisagés en vue de produire une membrane céramique qui présente des caractéristiques propres aux membranes commerciales.

Pour cela, les études suivantes sont envisagées :

- Evaluation du seuil de coupure du filtre céramique S3. Il s'agit de déterminer la masse molaire du plus petit composé modèle qui peut être retenu à 90%;
- Mise en forme de la membrane S3 à grande échelle ;
- Tests de filtration de grandes quantités d'eau contaminée avec de très fortes concentrations bactériennes allant de 10^6 UFC/mL jusqu'à 10^9 UFC/mL ;
- Filtration des eaux réelles prélevées dans plusieurs localités du Cameroun et mesure des paramètres physico-chimiques des eaux filtrées.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Achiou B., Beqqour D., Elomari H., Bouazizi A., Ouammou M., Bouhria M., Aaddane A., Khiat K., Alami Younssi S., (2018). Preparation of inexpensive NaA zeolite membrane on pozzolan support at low temperature for dehydration of alcohol solutions. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (4), 4429-4437.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.049>
- AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) (2008). Les nanoparticules manufacturées dans l'eau, *Rapport Saisine n° 2008-SA-0313*, 33p
- Angel D. J. M., Griselda C. D. L., Sandra P G. R., Nidia C. F., Odilia P., Yibrán A. (2018). Na⁺/Ca²⁺ Aqueous ion exchange in natural clinoptilolite zeolite for polymer-zeolite composite membranes production and their CH₄/CO₂/N₂ separation performance, *J. of Nat. Gas Sci. and Eng.*, 54, 47-53.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.007>
- Archana A., Vijay Pradhap Singh M., Chozhavendhan S., Gnanavel G., Jeevitha S., Muthu Kumara Pandian A., (2020). Coconut Shell as a Promising Resource for Future Biofuel Production. *En. Environ. and Sust.*,31-43.
- Ashbolt N.J., (2015). Microbial Contamination of Drinking Water and Human Health from Community Water Systems. *Curr. Environ. Health Reports*, 2(1), 95-106.
<https://doi.org/10.1007/s40572-014-0037-5>.
- Ates A., Gökçen A., (2016). Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water, *Powder Tech.*, 287,285–91.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.10.021>.
- Awogbemi O., Inambao F., Onuh E.I., (2020). Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications. *Heliyon*, 6, 05283.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05283>.
- Azarte A., (2008). "Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, *Revue de la littérature* ,819,1-56.
- Bacchin P., (2005). Principes de base des technologies à membranes : principe de base de la filtration membranaire, *Sci. Tech. Memb.* 9p.

- Bailey S. W., (1980). Structures of layer silicates. In G. W. Brindley et Brown G. (Eds.), crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. *Mineralogical society*, (5), 1–123.
- Bamba D., Dongui B., Trokourey A., Zoro G.E., (2009). Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, comparative studies of activated carbon preparation methods, followed by depollution test of diuron contaminated water. *J. Soc. Ouest. Afr. Chim.*, 28,41–52.
- Bazin M., Ahmad M., Nakamura N.Y., (2019). Preparation of porous ceramic membranes from Sayong ball clay. *J. Asian Ceram. Soc.*, 7 (4), 417–425. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1658339>.
- Belabbaci Z., (2014). Stabilisation des sols gonflants, *Thèse de doctorat, Laboratoire Risk assesment and Management "RisAM"-Tlemcen-Algérie*,186p.
- Berland J.M., Juery C. (2002)., Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. *Document Technique, FNDAE*,4,1–71. https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/37/185566/185566_doc.pdf.
- Bessiere Y., (2005). Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage. *Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III- France*, 205p.
- Bich C., (2005). Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Évolution de la structure cristallographique Et activité pouzzolanique, *thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-France*, 264p.
- Bikai J., (2015). Etude de l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d'ultra/nanofiltration. *Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace-France*, 186p
- Bosc F., (2004). Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase, *Thèse de Doctorat, Université Montpellier II-France*. 218p.
- Bouzidi N. (2012) Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. *Thèse de Doctorat, Université Bejaie-Algérie*, 136p.

- Bouzerara F., Harabi A., Achour S., Larbot A., (2006). Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (9),1663–1671. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.244> .
- Bovet C., (2017). Aspects botaniques, applications et perspectives thérapeutiques de *Cocos nucifera* L. *Thèse de Doctorat, Université de Nantes-France*, 103p.
- Brunet P., (2017). Procédé de dépôt de couches minces nanocomposites par décharge à barrière diélectrique : de l'aérosol d'une suspension colloïdale à la morphologie du dépôt. *Thèse de Doctorat, Université de Perpignan-France*,162p.
- Burggraaf, A.J., Cot, L., (1996). Chapter 1 general overview, trends and prospects. *Membr.Sci. Technol.*, 4, 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80004-0](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80004-0) .
- CARMA, (1999). Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. *Rapport*, 122p.
- Casadell A., Kuntke P., Schaetzle O., Loos K., (2015). Clinoptilolite-based mixed matrix membranes for the selective recovery of potassium and ammonium, 90, pp.62-70. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.017>.
- CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), (2014). Recherche et dénombrement des entérocoques : méthode par filtration sur Membrane. *MA. 700 – Ent 1.0, Rév. 5 Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec*, 23p.
- Celerier J. L., Faby J. A., Loiseau G., Juery C., (2002). La dégradation de la qualité de l'eau potable dans les réseaux, *Document technique FNDAE hors-série N°12*.
- Chareyre L., (2012). Développement de nouvelles membranes non-oxydes pour la séparation de l'hydrogène à haute température. *Thèse de Doctorat, Université de Montpellier-France*, 190p.
- Charfi A., (2014). Etude d'un procédé membranaire de traitement des eaux usées : effet des paramètres biotiques et abiotiques sur le colmatage de la membrane. *Thèse de Doctorat, Université de Carthage-Tunisie*, 160p.
- Chen C., Yang S.T., Ahn W.S., (2012). Calcium oxide as high temperature CO₂ sorbent: effect of textural properties. *Mater. Lett.*, 75, 140-142.

- Claret F., (2001). Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : Contrôles et implications géochimiques des processus d'utilisation. Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien-Laboratoire souterrain Meuse-Haute Marne. *Minéralogie*, tel-00005247.
- Copcia V.E., Luchian C., Dunca S., Bilba N., Hristodor C.M., (2011). Antibacterial activity of silver-modified natural clinoptilolite. *J. Mater. Sci.*, 46, 7121–7128.
<https://doi.org/10.1007/s10853-011-5635-0>.
- Daou T.J., Dos Santos T., Nouali H., Josien L., Michelin L., Pieuchot L., Dutournie P., (2020). Synthesis of FAU-Type Zeolite Membranes with Antimicrobial Activity, *Molecules MDPI.*, 25, 3414. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109592>.
- De Meis D., (2017). Liquid filtration through ceramic membranes, *RT/8/ENEA*, 19p.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15384.39689>.
- Decarreau A., (1990). Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications. *Société Française de minéralogie et de cristallographie*, 586p.
- Dejou J., (2010). Les céramiques, *Société Francophone de Biomatériaux Dentaires*, 27p.
- Deniel S., (2010). Elaboration et caractérisation de céramiques texturées de mullite à partir de phyllosilicates, *Thèse de Doctorat, Université de Limoges-France*, 226p.
- Diatta, M. T., (2016). Matières premières argileuses du Sénégal : Caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion.” *Thèse de Doctorat, Université Assne Seck de Ziguinchorr et de l'Université de Limoges-France*, 140p.
- Dodin M., (2012), Synthèse de nouveaux solides microporeux à base de silice en présence de structurants organiques originaux, *Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace-France*, 191p.
- Dzinun H., Othman M.H.D., Ismail A.F., (2019). Photocatalytic performance of TiO₂/Clinoptilolite: Comparison study in suspension and hybrid photocatalytic membrane reactor, *Chemosphere*, 228, 241–248.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.118>.
- Edberg S.C., Rice E.W., Karlin R. J., MJ Allen M.J., (2000). Escherichia coli: the best biological drinking water indicator for public health protection. *J. of Applied Micro.*, 88, 106-116.

- El Qacimi, N., El Baraka, N., Saffaj, N., Mamouni, R., Laknifli, A., Alami Y., S., Faouzi, A., Zidouh, H., (2019). Preparation and characterization of flat membrane support based on Sahara Moroccan clay: application to the filtration of textile effluents. *Desalin. Water Treat.* 143, 111-117. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23516>.
- EPA, (2012). Guidelines for water reuse, *U.S. Environmental Protection Agency AR-1530 EPA/600/R-12/618*. 643p.
- Erdem, İ., (2017). Sol-gel applications for ceramic membrane preparation, *Membranes MDPI*,10p. <https://doi.org/10.1063/1.4975426>.
- Fantozzi G., Nièpce J.C., Bonnefont G., (2013). Les céramiques, *Dunod, Paris, ISBN 9782-10-057739-2*, 30p.
- Farina M., Brundu A., Cristina M., Juliano C., Rassu G., Gavini E., Cerri G., (2019). Microporous and Mesoporous Materials Antibacterial activity of Na-clinoptilolite against *Helicobacter pylori* : in-vitro tests , synergistic effect with amoxicillin and stability of the antibiotic formulated with the zeolite, *Micro. and Meso. Mater.*, 288, 109592. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109592>.
- Ferland J., (2010). Règlement sur la qualité de l'eau potable, *ISBN : 978-2-550-58228-1 Quebec*, 64p.
- Frederic D., Khadim D., Sanchez A., Naulet F., Achouline S., (2020). Potabilisation des eaux de surface en Afrique de l'Ouest : solutions techniques adaptées. *Guide pratique, éd.Gret*, 222p.
- FUNASA, (2013). Manuel Pratique d'Analyse de l'Eau 4ème éd. *Brasilia*,153p.
- Galaj, S. A. W., et Garcera D., (1984). Microfiltration tangentielle avec décolmatage sur membranes céramiques, *le lait*, 64, pp.129–140.
- Grim R.E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw Hill, New York. 657-668.
- Guisnet M., Pinard L., (2018). Zéolithes - de la synthèse aux applications. *Tech. de l'ing.*, 33(0), 23p.
- Hai Lin, Quan-li L., Ying-bo D., Yin-hai H., Liang W. (2015). Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH. *Micro. and Meso. Mater.*, 218, 174-179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.017>.

- Harrlekas F., (2008). Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. *Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad de Marrakech-Maroc*, 161p.
- Hart C., Squires R.C., (1985). The role of membrane technology in industrial water and wastewater management. *Desalination*, 69-87.
- Hincke M.T., Nys Y., Gautron J., Mann K., Rodriguez-Navarro A. B., McKee M. D., (2012). The eggshell: structure, composition and mineralization. *Front. in Biosci.*, 17, 1266-1280.
- Hubadillah, S.K., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Rahman, M.A., Jaafar, J., Iwamoto, Y., Honda, S., Dzahir, M.I.H.M., Yusop, M.Z.M., (2018). Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fiber membrane prepared from waste rice husk for water filtration application, *Ceram. Int.*, 44(9),10498-10509.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.067>.
- Iaich, S., Messaoudi, L., (2014). Preparation of new ceramic supports macro-porous for microfiltration and ultrafiltration membranes based Moroccan clay. *IOSR J. Mech. Civil Eng.*, 11(2), 56-62. <https://doi.org/10.9790/1684-11265662>.
- Jamalludin, M.R., Harun, Z., Othman, M.H.D., Hubadillah, S.K., Yunos, M.Z., Ismail, A.F., (2018). Morphology and property study of green ceramic hollow fiber membrane derived from waste sugarcane bagasse ash (WSBA). *Ceram. Int.*, 44(15), 18450-18461. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.063>.
- Julian A., (2008). Elaboration par coulage en bande et cofrittage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches-performances. *Thèse de Doctorat, Université de Limoges-France*, 144p.
- Kaetzl K., Edith M. Lü, N., Stefan K., Marc W., (2020). Slow sand filtration of raw wastewater using biochar as an alternative filtration media. *Scientific Reports*, 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57981-0>.
- Kafama E., Botahala L., (2020). Comparison of the quality of coconut shell briquettes and candlenut shells as alternative fuels. *J. TEA.*, 5 (2), 100-103.
<http://dx.doi.org/10.31960/tea.v5i1>.

- Khemakhem, S., Larbot, A., Ben Amar, R., (2009). New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: application for the cuttlefish effluents treatment. *Ceram. Int.*, 35(1), 55-61.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.117>.
- Khider K., (2005). Elaboration de supports membranaires à base d'argile algérienne et étude comparative de membranes minérales en ultrafiltration. *Thèse de Doctorat, Université M'Ahmed Bougara-Boumerdes-Algérie*, 182p.
- Klosek-Wawrzyn E., Malolepszy J., Murzyn P., (2013). Sintering behavior of kaolin with calcite. *Process. Eng.* 57, 572–582. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.073>.
- Kujawa J., Cerneaux S., Kujawski W., Knozowska K., (2017). Hydrophobic Ceramic Membranes for Water Desalination. *Appl. Sci.*,7, 402.
<https://doi:10.3390/app7040402>.
- Kumar C.M., Roshni M., Vasanth D., (2019). Treatment of aqueous bacterial solution using ceramic membrane prepared from cheaper clays: a detailed investigation of fouling and cleaning. *J. Water Proc. Eng.*, 29, 100797.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100797>.
- Lallemand-Barres A., (1992), Possibilités d'utilisation des zéolites dans le domaine de l'environnement, *Rapport BRGM R3628792 4S ENV* , 33, 29p.
- Landreau A., Sauter M., (1983), éléments de microbiologie des eaux, *Rapport du BGRM 83 SGN 386 eau*, 131p.
- Le Duc F., Vaurette D., (2016). Contrôle bactériologique de la potabilité des eaux, *Tregor solidarité Niger*, 31p.
- Lee E.W., Souza P.G, McConville J.C., Tarvornpanich T., Iqbal Y., (2008). Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, 28, 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.009>.
- Lefort P., (2018). Céramiques caractéristiques et technologies. *Tech. de l'Ing.* N4811,100p.
- Liyanage C.D., Pieris M., (2015). A physico-chemical analysis of coconut shell powder. *Proc. Chem.*,16, 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.045>.

- Mache J.R., (2013), Minéralogie et propriétés physico-chimiques des smectites de Bana et Sabga (Cameroun). Utilisation dans la décoloration d'une huile végétale alimentaire, *Thèse de Doctorat, Université de Liège-France*, 145p.
- Magdalena K., (2020). Natural vs. Synthetic Zeolites, *Crystals*, 10, 622p.
- Majouli A., Younssi S.A., Tahiri S., Albizane A., Loukili H., Belhaj M., (2011). Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. *Desal.*, 277 (1–3), 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.003>
- Makarim H.A., Azhar J.B., Ali A. A., (2020). The Impact of uncalcined et calcined Eggshell powder as biofiller for Polylacticacid. *Diyala J. of Eng. Sc.*, 13(4), 71-79. <https://doi.org/10.24237/djes.2020.13409>.
- Malaiškienė, J., Mačiulaitis, R., (2013). Frost resistant ceramics produced from local raw materials and wastes. *Procedia Eng.*, 57, 739-745. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.093>
- Mana A.C.S., Hanafiah M.M., Khan J. A., Chowdhury, (2017). Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Ecol. and Landsc.*, 1(3) 155 161. <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>.
- Mansouri, N., Navid R., Homayon A. P., Farideh A., (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite-clinoptilolite as a sorbent. *Environ. Protect. Eng.* ,39(1), 144-152. <https://doi.org/10.5277/EPE130111>.
- Marie P., (2015). Biominéralisation de la coquille d'œuf de poule : caractérisation des protéines de la matrice organique impliquées dans l'initiation de la minéralisation. *Thèse de Doctorat, Université François – Rabelais de Tours-France*, 246p.
- Mittal A., Teotia M., Soni R.K., Mittal J., (2016). Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. *J. of Molec. Liq.*, 223,376–387. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.065>.
- Masmoudi S., Larbot A., El Feki H., Amar R.Ben., (2007). Elaboration and Characterization of apatite-based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes. *Ceram. Int.*, 33 (3), 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.001>.

- Mazaya G., Karseno, Yanto T., (2020), Antimicrobial and phytochemical activity of coconut shell extracts. *Turkish Journal of Agriculture - Food Sc. and Tech.*, 8(5), 1090-1097. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v8i5.1090-1097.3282>
- Mecif A., (2010). Elaboration et étude des réfractaires à base de Mullite et du Zircon, *Thèse de Doctorat, Université Mentouri – Constantine - Algérie*, 132 p.
- Meulenberg W.A., Schulze-Ku K., Wendelin Deibert W., Tim Van Gestel T.M., Stefan Baumann S., Tim Van Gestel S.T., (2019). Ceramic Membranes: Materials – Components Potential Applications. *Ceram. Membr.*, 6, 1–12. <https://doi.org/10.1002/cben.201900022>.
- Mouafon M., Njoya D., Hajjaji M., Njoya A., Lecomte N. G. L., Njopwouo D., (2020). Effect of porogenic agent type and firing temperatures on properties of low-cost microfiltration membranes from kaolin. *Indian Ceram. Soci.*, 79(1) 1-12. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2019.1692695>.
- Mouiya, M., Bouazizi, A., Abourriche, A., Benhammou, A., El Hafiane, Y., Ouammou, M., Abouliatim, Y., Younssi, S.A., Smith, A., Hannache, H., (2019). Fabrication and characterization of a ceramic membrane from clay and banana peel powder: application to industrial wastewater treatment. *Mater. Chem. Phys.*, 227, 291-301. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.011>.
- Nielsen D., W., (2018). Comparative genomics and phylogenetic assignment of Extraintestinal Pathogenic *Escherichia coli*, *Graduate Theses and Dissertations Iowa State University-United state*, 205p.
- Njoya D., Ntchayi-Tankeu J.S., Mbey J.A., Ntieche R. A., Kenne Dikko B.B., Njopwouo D., (2017). Influence of calcium carbonate on the microstructure and technological properties of Mayouom (Western-Cameroon) kaolin-based ceramics. *Sc. Tech. et develop.*, 19, 101-106.
- Nkalih M.A., Pilate P., Yongue F.R., Njoya A., Fagel N., (2018). Suitability of Fouban Clays (West Cameroon) for Production of Bricks and Tiles. *J. of Min. and Mater. Chart. and Eng.*, 6, 244-256. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2018.62018>.

- Nys Y., Hincke M.T., Hernandez-Hernandez A., Rodriguez-Navarro A.B., Gomez-Morales J., Jonchere V., Garcia-Ruiz J.M., Gautron J., (2010). Structure, propriétés et minéralisation de la coquille de l'oeuf Role de la matrice organique dans le contrôle de sa fabrication. *Prod. Anim.*, 23 (2), 143–154.
- OMS, (2000). Directives de qualité pour une eau de boisson, *Critères d'hygiène et documentation à l'appui, 2 ème éd., Vol 2*, 353p.
- OMS, (2017). Directives de qualité pour l'eau de boisson, *4e éd. Intégrant le premier additif* [Guidelines for drinking-water quality: 4th ed. incorporating first addendum] 564p.
- Papet S., (2000). Etude de la synthèse de matériaux inorganiques en milieu CO₂ supercritique. Application à l'élaboration de membranes minérales de filtration tangentielle. *Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II-France*, 224p.
- Platon n., Arus V.A., Georgescu A.M., Nistor I. D., Barsan N., (2020). White bread fortified with calcium from eggshell powder. *Rev. Chim.*, 71 (7), 299- 306.
- Perrin F.X., (2007). Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel. *Mat. Trait. des métaux*, 11p.
- Perinet G., (1962). La synthèse de l'anorthite au cours de la cuisson des céramiques. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 85 (2), 120–122.
<https://doi.org/10.3406/bulmi.1962.5555>.
- Pialy P., (2009). Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité, *Thèse de Doctorat, Université de Limoges-France*, 147p.
- Piantone P., (1986). Minéralogie et cristallographie des phyllosilicates : Applications à l'étude des altérations hydrothermales, *BGRM 80 DAM 019 GMX*. 64p.
- Pontalier P.Y., (1996). Identification et modélisation du transfert de matière dans des membranes de nanofiltration, *Thèse de Doctorat, Université de Lorraine-France*, 240p.
- Prakash A, Nithyanand P., Vadivel V., (2018). In vitro antibacterial activity of nut by-products against foodborne pathogens and their application in fresh-cut fruit model. *J. of food sc. and tech.*, 55(10) 4304-4310.
<https://doi.org/10.1007/s13197-018-3373x>.

- Quandalle C., (1993). Etude spectroscopique de l'activation alcaline de silicoaluminate, *Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille-France*, 140p.
- Robertson W., (1995). Utilités et limites des indicateurs microbiologiques de la qualité de l'eau potable. Dans *Air intérieur et Eau potable*, Pierre Lajoie et Patrick Levallois (dir.), *Presses de l'Université Laval-Canada*, 179-193.
- Rocher Ph., (1995), Mémento roches et minéraux industriels, *Rapport BRGM R 38759*, 68p.
- RSWW: Recommended Standards for Water Works, (2012). *Edition, Health Research Inc.*, 166p.
- Ruíz-baltazar A., Esparza R., Gonzalez M., Rosas G., Pérez R., (2015). Preparation and Characterization of Natural Zeolite Modified with Iron Nanoparticles. *J. of Nanomater.*, 1–9. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/364763>.
- Saffaj N., Younssi S.A., Albizane A., Messouadi A., Bouhria M., Persin M., Cretin M., Larbot A., (2004). Elaboration and properties of TiO₂-ZnAl₂O₄ ultrafiltration membranes deposited on cordierite support. *Sep. Purif. Technol.*, 36 (2), 107114. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00203-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00203-X).
- Saffaj N., Persin M., Younssi S.A., Albizane A., Cretin M., Larbot A., (2006). Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: application to filtration of solution containing dyes and salts. *Appl. Clay Sci.*, 31 (1-2), 110-119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.002>.
- Saja S., Bouazizi A., Achiou B., Ouammou M., Albizane A., Bennazha J., Younssi S.A., (2018). Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater. *J. Environ. Chem.Eng.*, 6 (1), 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.004>.
- Said A., (2016), Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux, *Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace -Mulhouse-France*, 245p.

- Santé Canada, (2012). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. Protozoaires entériques : *Giardia* et *Cryptosporidium*, *Document technique*, 111p.
- Santé Canada, (2019). *Escherichia coli* dans l'eau potable, *Document technique pour Consultation publique*, 53p.
- Sayato, Y., (1989). WHO guidelines for drinking-water quality. *Eisei Kagaku*, 35(5), 307-312. <https://doi.org/10.1248/jhs1956.35.307>.
- Sareena C., Ramesan M.T., Purushothaman E., (2012). Utilization of coconut shell powder as a novel filler in natural rubber. *J. of Reinfor. Plastics and Comp.*, 31(8), 533–547. <https://doi.org/10.1177/0731684412439116>.
- Shiferaw N., Habte L., Thenepalli T., Ahn J.W., (2019). Effect of Eggshell Powder on the Hydration of Cement Paste. *Materials MDPI* ,12, 2483. <https://doi.org/10.3390/ma12152483>
- Suresh K., Pugazhenth G., (2016). Development of ceramic membranes from low-cost clays for the separation of oil–water emulsion. *Desalin. Water Treat.*, 57 (5), 1927–1939. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.979445>.
- Trauth N., Lucas J., (1967). Apport des méthodes thermiques dans l'étude des minéraux argileux, *Bulletin du groupe français des argiles*, 19(2), 11–24. <https://doi.org/10.3406/argil.1967.1074>.
- Tomasz J., Urszula F., Bugajska P., Kalkowski T., (2018). The use of coconut shells for the removal of dyes from aqueous solutions. *J. of Eco. Eng.*, 19(4), 129-135. <https://doi.org/10.12911/22998993/89672>.
- Traore K., Kabre T.S., Blanchart P., (2003). Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix. *Ceram. Int.*, 29 (4), 377–383. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00148-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00148-7).
- Treacy M.M.J., Higgins J.B., (2001). Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Fourth Revised Edition. *Stru. Commis. of the Inter. Zeo. Ass.*. 586p.
- Truche C., (2013). Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain. *J. of Chem.I Info. and Model.*, 53:16, 89–99.

- UN-Water, (2018). Rapport de synthèse sur l'objectif de développement durable relatif à l'eau et à l'assainissement, *résumé*, 15 p.
- UN-Water, (2020). L'eau et les changements climatiques, Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en œuvre des ressources en eau 2020, 259p.
- Yang H., Yan R., Chen H., Ho Lee D., Zheng C., (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781–1788.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- Vasanth D., Pugazhenti G., Uppaluri R., (2011). Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. *J. Memb. Sci.*, 379, 154–163
- Vasylechko V., Fedorenko V., Gromyko O., Gryshchouk G., (2019). Proceedings A novel solid-phase extraction method for preconcentration of silver and antimicrobial properties of the Na-clinoptilolite-Ag composite. *Mater. Today Proc.*
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.049>.
- Villieras F., (1993). Etudes des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique. *Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine-France*, 586p.
- Wang S., Yuelian P., (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, 156:1, pp.11–24.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
- WHO, (2008). Guidelines for Drinking-water Quality, *third edition incorporating the first and second addenda Vol 1 Recommendations*, 668p.
- Zendelska A., Golomeova M., Lisichkov K., Kuvendziev S., (2018). Characterization and application of clinoptilolite for removal of heavy metal ions from water resources. *Geologica Macedonica*, 32 (1) 21–32.
<https://doi.org/10.3390/membranes9010005>
- Zhao Y., Huang G., An C., Huang J., Xin X., Chen X., (2020). Removal of Escherichia Coli from water using functionalized porous ceramic disk filter coated with Fe/TiO₂ nanocomposites. *J. Water Process Eng.*, 33, 01013.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101013>.

- Zhu L., Rakesh K.P., Xu M., Dong Y., (2019). Ceramic-based composite membrane with a porous network surface featuring a highly stable flux for drinking water purification. *Membranes MDPI*, 9 (5) 1-12.
- Zranseu A. B., Deffan, Konan J.L.K., Ablan R. A., Kouame L. P., (2011). Caractérisation physico-chimique de l'amande d'hybride de cocotier (*Cocos nucifera* L.) PB121 issus de vitroculture selon les stades de maturité et la durée de stockage des noix. *Sc. et Nat.*,8 (1), 63 – 71.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Calculs des écarts types sur les résultats obtenus

Les analyses de porosimétrie de mercure, d'absorption d'eau, de résistance mécanique, des mesures des flux à l'eau et au PBS et de la filtration de la suspension bactérienne (évaluation de la concentration bactérienne, du taux de rétention et de l'abattement bactérien) ont été répétées deux fois dans ce travail pour chaque analyse. Les valeurs des résultats des analyses présentées dans ce travail sont la moyenne des valeurs obtenues pour les deux manipulations.

Cette moyenne est calculée selon l'équation

$$\mu = \frac{\sum(v_1 + v_2)}{2}$$

Où \sum signifie somme de

μ : résultat des manipulations présenté dans cette thèse. C'est la moyenne des deux résultats obtenus ;

v_1 : valeur obtenue à la première manipulation ;

v_2 : valeur obtenue à la deuxième manipulation.

L'écart type sur le résultat obtenu est calculé en utilisant l'équation suivante :

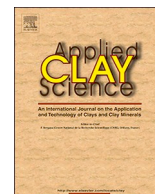
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^2 |v_i - \mu|^2}{2}}$$

Où \sum signifie somme de

v_i : valeur obtenue au cours d'une manipulation où i varie de 1 à 2 (car deux manipulations ont été faites) ;

μ : Moyenne des valeurs obtenus.

**ANNEXE 2 : Article publié
dans le cadre de cette**



Research Paper

Elaboration of a new ceramic membrane support from Cameroonian clays, coconut husks and eggshells: Application for *Escherichia coli* bacteria retention

P. Kamgang-Syapnjeu^a, D. Njoya^a, E. Kamseu^b, L. Cornette de Saint Cyr^c, A. Marcano-Zerpa^c, S. Balme^c, M. Bechelany^c, L. Soussan^{c,*}

^a Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Yaounde 1, P. O. Box 812, Yaounde, Cameroon

^b Laboratory of Materials Analysis, MIPROMALO, P. O. Box 2396, Yaounde, Cameroon

^c Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, Univ. Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Membrane support
Clays
Coconut husks
Eggshells
E. coli retention

ABSTRACT

In this work, the feasibility to elaborate a membrane support for water treatment from Cameroonian clays, coconut husks and eggshells was assessed. Twenty-five plastic formulations with different percentage of raw materials were tested and consolidated by thermal treatment to get the membrane supports. Mercury porosimetry allowed to select five supports potentially eligible for water filtration since their porosities were higher than 50%. Mechanical resistance and water absorption studies then allowed to choose the best ceramic membrane support S1510 (made from clays 75%, coconut husks 15% and eggshells 10% after sintering at 900 °C). EDX, XRD, TGA/DSC, FTIR and SEM characterizations techniques were used to characterize the raw materials and selected membrane support. The selected support has 52% of porosity, a mean pore diameter of 0.08 μm and a water permeability of 14,013 L/h/m²/bar. The ability of the support to retain *E. coli* bacteria present in a contaminated water was finally assessed. Retention tests showed 90% of *E. coli* removal, making this membrane support interesting for microfiltration purpose.

1. Introduction

The main microbial risks on health are generally associated with the ingestion of water contaminated by human or animal (including birds) feces which are a source of pathogenic bacteria, viruses, protozoa and helminths (WHO 2008). Among pathogenic microorganisms present in water, *E. coli* is the most common indicator for faecal contamination in drinking water (Ashbolt 2015). Chemical disinfection is effective against many pathogens (especially bacteria). But the use of physical barriers such as membranes to remove pathogens is particularly interesting since it is efficient and lowers the chemical demand (EPA 2012). Membrane limitations lie nevertheless on damages that can occur during water treatment and thus alter their retention performances. Compared to polymeric membranes, inorganic porous membranes are more robust. They are commonly used to filter colloidal suspensions, to remove natural organic matter and pathogenic microorganisms contained in surface waters (Burggraaf and Cot 1996).

Ceramic membranes are a class of inorganic materials which have specific properties such as chemical stability, thermal and mechanical

resistance, wide diversity of microstructures, porosities and accessible geometries (Burggraaf 1996). They are prepared by deposition of one or several active layer of desired materials (TiO₂, ZrO₂, ZnAl₂O₄, zeolite, etc.) on an inorganic membrane support which could be elaborated with mineral clays (Saffaj et al. 2004; Achiou et al. 2018). Nowadays, various membrane supports have been elaborated for microfiltration and ultrafiltration using different local mineral clays from Moroccan (Saffaj et al. 2006; Saja et al. 2018; Majouli et al. 2011), Tunisia (Masmoudi et al. 2007; Khemakhem et al. 2009), China (Kumar et al. 2019), Algeria (Bouzerara et al. 2006) with specific properties (porosity and pores diameter). These works have used Methocel™ as a plasticizer agent, gelatin as a gelling agent as well as amijel, amidon and calcium carbonate as pore-forming agents. The porosity can also be generated by using porogens arisen from natural wastes, which makes the membrane conception environmentally friendly (Burggraaf and Cot 1996). That is the case of ashes obtained from animal bones, rice husk wastes (Hubadillah et al. 2018) and sugarcane bagasse (Jamalludin et al. 2018) or banana peel powders (Mouyiya et al. 2019) that are added to the mineral clays to create porosity and then make membrane supports

* Corresponding author.

E-mail address: Laurence.Soussan@umontpellier.fr (L. Soussan).

used for microfiltration and ultrafiltration purposes.

In the specific context of Cameroon, the most abundant wastes available to generate porogens for membrane elaboration from local clays are coconut husks and eggshells. The eggshells contain about 94% of calcium carbonate and are similar to the ceramic formed at low temperature (Nys et al. 2010). The addition of calcium carbonate in clay also contributes to increasing its mechanical strength (Suresh and Pugazhenti 2016). In the same way, coconut husks were used to activate charcoal which results in a good porosity (mixture of meso and micropores) and specific surface areas between 500 m²/g and 1300 m²/g (Bamba et al., 2009). Considering these specific properties, coconut husks and eggshells could be good candidates as additives to create pores and to ensure a good mechanical resistance of the composite material. This all the more relevant that these natural wastes accumulate in nature which can induce environmental concerns. To the best of our knowledge, none membrane support elaborated from a mixture of clays, coconut husks and eggshells was reported yet.

The aim of this work was consequently to elaborate and characterize ceramic membrane supports based on kaolinite clays from Cameroon, coconut husks and egg shells. The obtained membrane supports were fully characterized using scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermogravimetric analysis (TGA)/Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and mercury porosimetry. A non-pathogenic strain of *E. coli* was chosen in this study as a model for bacterial contamination since its exhibit similar morphology and biochemical structure than pathogenic *E. coli* strains (Ahmetagic and Pemberton 2011). The ability of the membrane support to retain *E. coli* bacteria from water was finally assessed.

2. Materials and methods

2.1. Raw materials

Two kaolinite clays were used for this work. These clays were sampled in West-Cameroon at a depth of 1.8 m using hand augers. The first clay was collected in Mayouom and the second one in Koutaba. Coconut husks were collected nearby a coconut market in Edea (Littoral-Cameroon) and eggshells were collected in several cafeterias in Yaounde (Centre-Cameroon).

2.2. Elaboration of porous ceramic supports

Coconut husks and eggshells were firstly washed several times with distilled water. They were then dried with mineral clays in an oven (VT5042 EK, Heraeus) at 100 °C for 48 h. Each sample was thereafter powdered in a porcelain mortar until full passage through 100 µm mesh opening sieve.

25 plastic formulations with variable percentages of Mayouom clay (35–75% w/w), coconut husks (0–25% w/w) and eggshells (0–25% w/w) were tested; each formulation contained 25% of Koutaba clay and 15% of deionized water (i.e. 15 mL of deionized water for 100 g of plastic powder).

Ceramic membrane supports were elaborated according to the following sequence: (i) preparation of a plastic powder with different percentages of raw materials; (ii) shaping the plastic powder (physical mixture) by a hydraulic press (FED S. CARVER INC Menomonee Falls Wisconsin 53,051) at 3.5 tons to obtain ceramic disks of 4 cm diameter and 2 mm thickness; (iii) drying the supports obtained for 48 h at room temperature to reach maturity and (iv) consolidation of the dried supports by thermal treatment at different temperatures: 800 °C, 900 °C or 1000 °C. The implemented temperature program consisted in heating the supports from room temperature to 500 °C with a heating speed of 1 °C min⁻¹, and then increasing to the final temperature desired with a heating speed of 2 °C min⁻¹. Finally, supports were cooled until room temperature with a 5 °C min⁻¹ cooling speed.

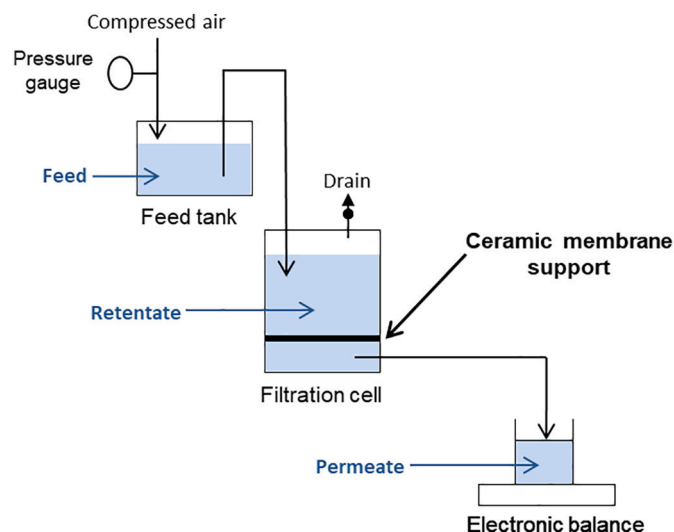


Fig. 1. Filtration system.

2.3. Materials characterizations

Different techniques were used to characterize raw materials and the elaborated supports. X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out on raw powders with a Bruker D5000 X-ray powder diffractometer employing Cu-K α radiation of the wavelength of 1.5406 Å at room temperature at 40 kV and 30 mA in a 2 θ range from 2 to 80° with scanning rate of 0.5/min and step of 0.02°. Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis on powder using Zeiss EVO HD15 allowed to determine the chemical composition. A Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) Nexus was used to identify the chemical function groups of clays. Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were carried out under air with a temperature rise of 5 °C.min⁻¹ up to 1000 °C. α -Al₂O₃ was used as a reference. Scanning electron microscopy (SEM) using a Hitachi S4800 was used to check the presence of possible defects in the prepared membrane supports. XRD, EDX, FITR, TGA/DSC and SEM analyses were carried out once. The porosity and the mean pore diameter were determined using a mercury porosimeter (Auto Pore IV 9500 Micromeritics). Porosimetry analyses were done once, except for the finally selected support whose measures were reproduced.

With the aim to use these membrane supports for water filtration, their resistance to water and their water absorption were determined. To do so, the supports were boiled in distilled water for 4 h and then left at room temperature for 24 h in distilled water. Water absorption (WA) was calculated according to Eq. (1).

$$WA = \frac{(M_f - M_i)}{M_f} \times 100 \quad (1)$$

where M_i is the initial mass of the support and M_f the mass after the treatment of the membrane supports in water. WA measurements were reproduced (2 samples per support tested).

The mechanical resistance of the supports was also assessed and measured by the three points mechanical test (LLOYD Instrument) applied to sintered parallelepiped test bars. The distance (L) separating the two extremities of the test bar was 40 mm. Compressive strength (σ) was calculated using Eq. (2).

$$\sigma = \frac{3 PL}{2bh^2} \quad (2)$$

where: σ is the compressive strength (MPa), P the total charge applied to the flexural fracture (N), L the distance between the two extremities of the test bar ($L = 40$ mm), b the material width ($b = 40$ mm) and h the material thickness ($h = 9$ mm). For each support tested,

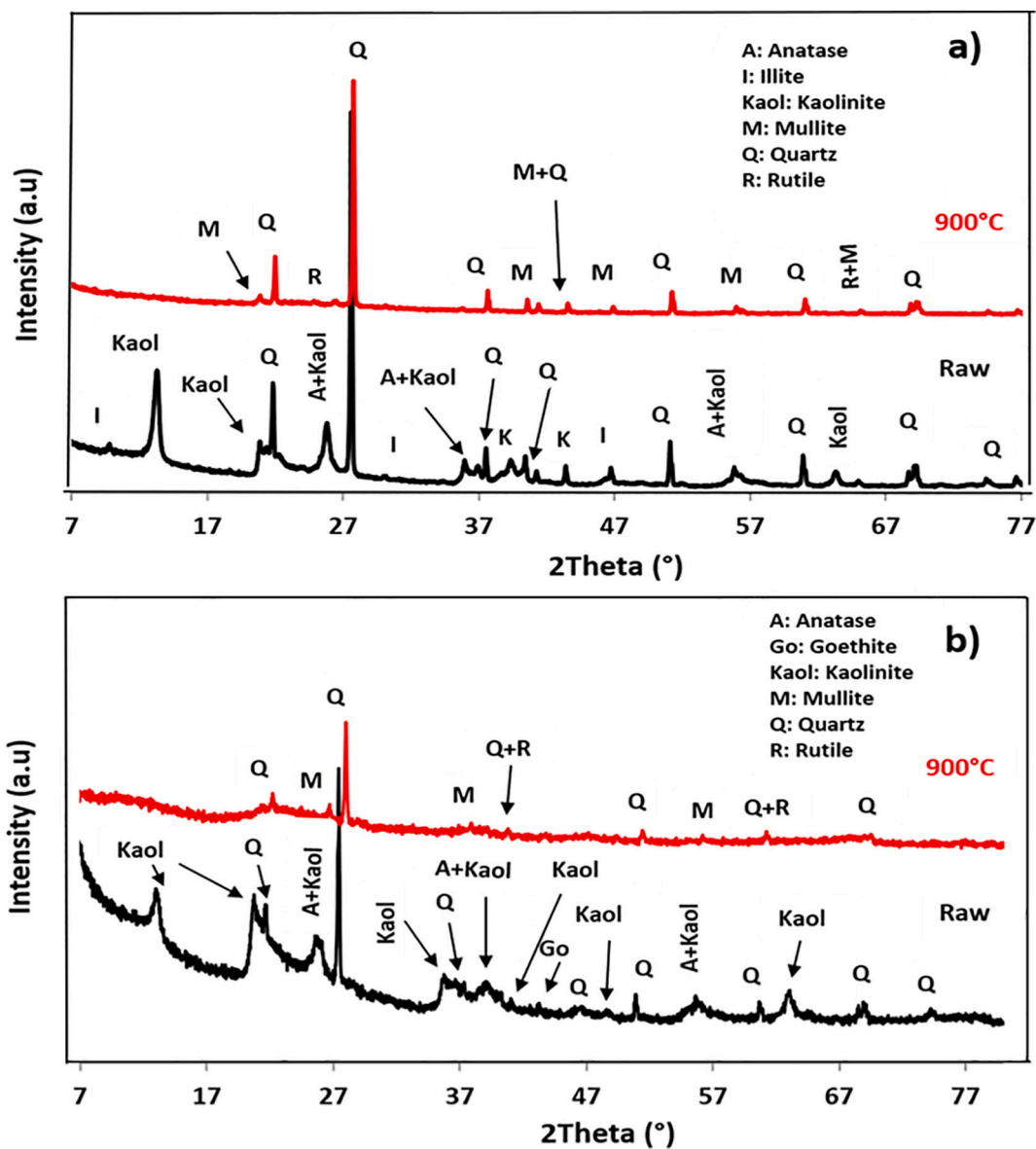


Fig. 2. XRD patterns of Mayouom (a) and Koutaba (b) clays, either non-sintered (dark curves) or sintered at 900 °C (red curves). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

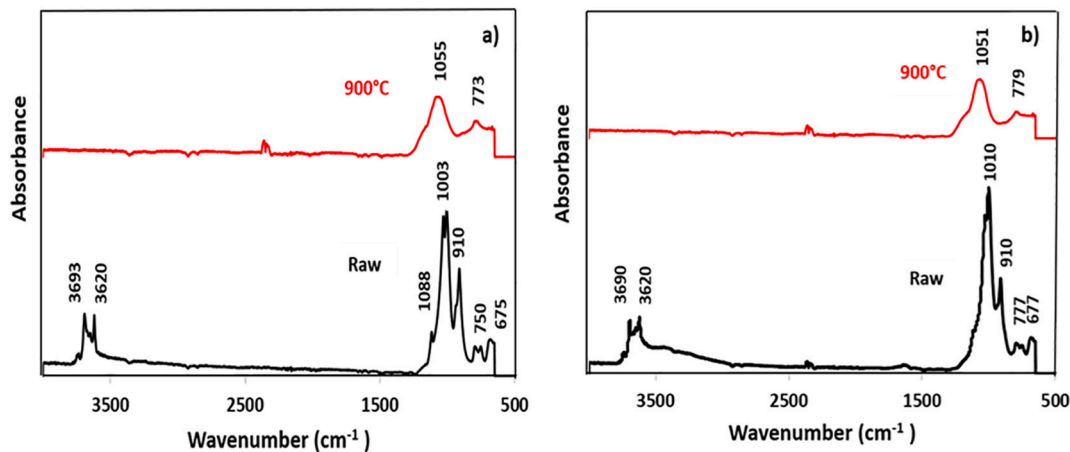


Fig. 3. FTIR spectra of Mayouom clay (a) and Koutaba clay (b), either non-sintered (dark curves) or sintered at 900 °C (red curves). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

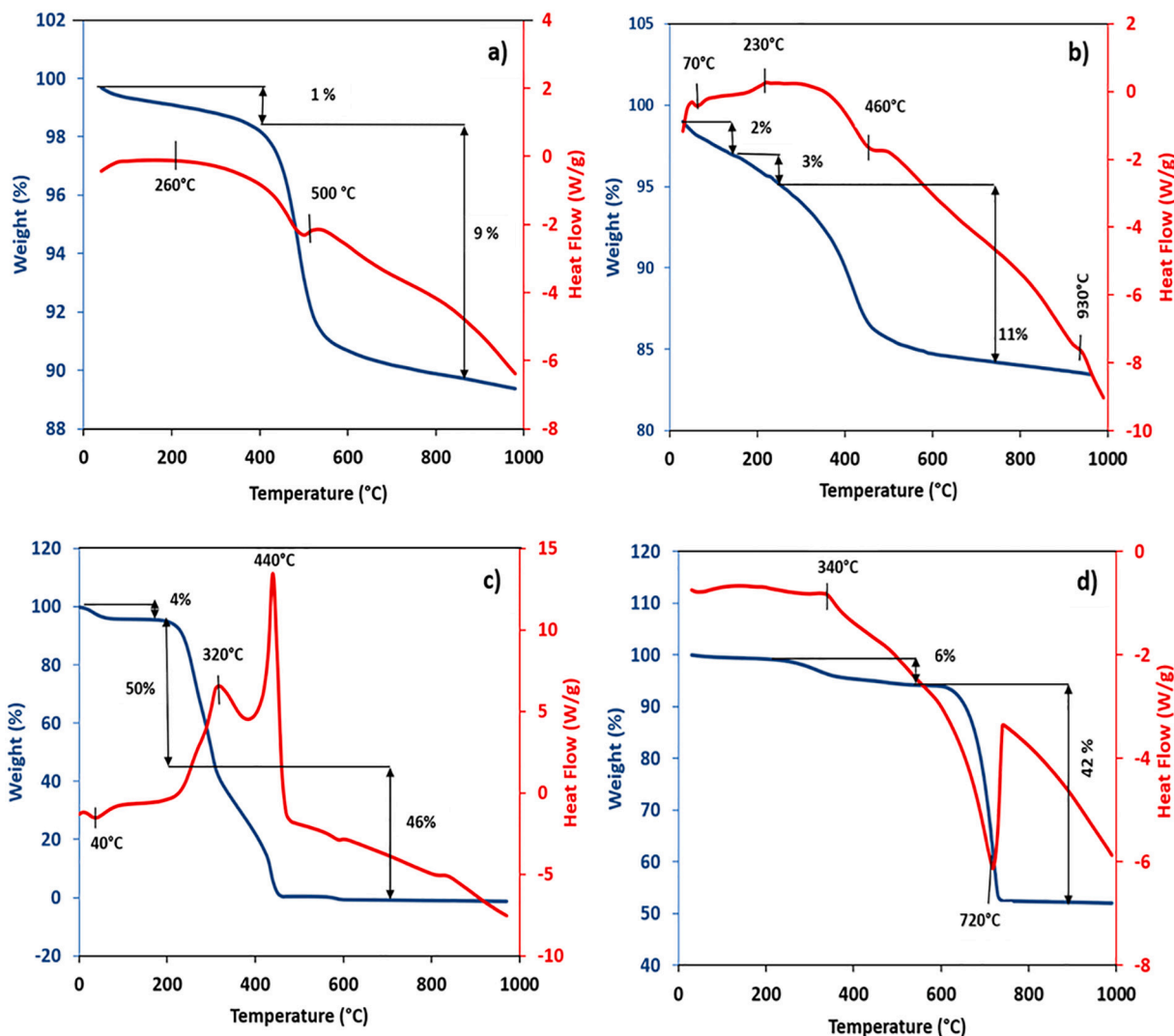


Fig. 4. TGA/DSC curves for Mayouom clay (a), Koutaba clay (b), coconut husks (c) and eggshells (d).

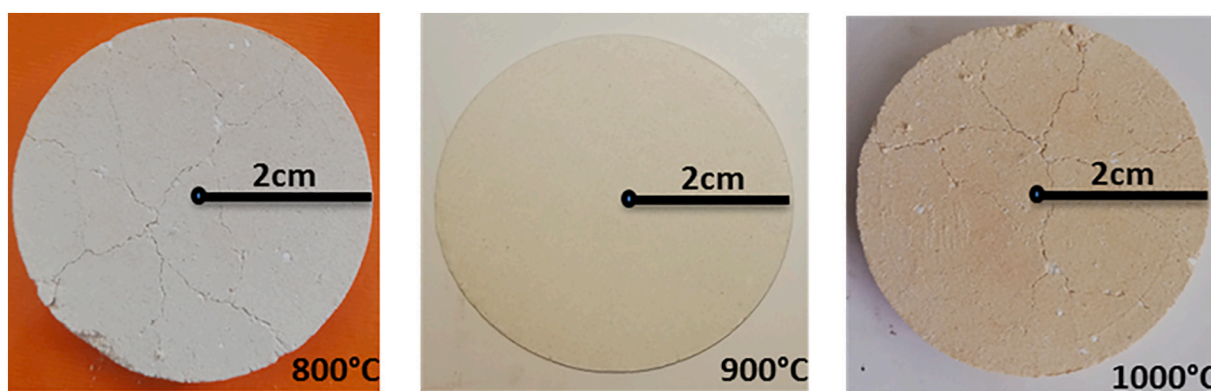


Fig. 5. General physical aspects of supports after sintering at 800 °C, 900 °C and 1000 °C.

compressive strengths were measured twice (2 samples per support).

2.4. Permeability of the membrane support

Permeability is the ability of the membrane support to be crossed by a liquid under pressure. A filtration system for flat sheet membranes was used for the flow measurements that were performed in a dead-end mode and at a constant transmembrane pressure (ΔP). The elaborated

membrane support was used as a membrane and three ΔP were implemented: 0.1, 0.2 and 0.3 bar. A filtration cell (Millipore, France, Model 8050) without stirring and with a membrane surface S of about 12.5 cm² was employed. Fig. 1 illustrates the membrane system.

This filtration cell was connected to a feed tank (1 L) containing either deionized water or Phosphate-Buffered Saline (PBS) at 12.9 mM, pH = 7.0 \pm 0.1 to allow longer filtration times. PBS is a water-based salt solution made of KH₂PO₄ 1.06 g/L and Na₂HPO₄.12H₂O 4.34 g/L.

Table 1
Porosities and average pore size diameters of the elaborated membrane supports.

Supports	Clays (%)	Coconut husks (%)	Eggshells (%)	Porosity (%)	Average pore diameter (μm)
1	100	0	0	37	0.05
2	95	0	5	37	0.05
3	90	0	10	40	0.06
4	85	0	15	43	0.07
5	80	0	20	40	0.08
6	95	5	0	41	0.06
7	90	5	5	41	0.06
8	85	5	10	44	0.08
9	80	5	15	46	0.10
10	75	5	20	37	0.09
11	90	10	0	47	0.07
12	85	10	5	39	0.06
13	80	10	10	39	0.07
14	75	10	15	42	0.09
15	70	10	20	45	0.10
16	85	15	0	41	0.07
17	80	15	5	47	0.09
18 (S1510)	75	15	10	52	0.08
19	70	15	15	47	0.10
20 (S1520)	65	15	20	56	0.10
21	80	20	0	48	0.10
22	75	20	5	47	0.1
23 (S2010)	70	20	10	53	0.10
24 (S2015)	65	20	15	57	0.10
25 (S2020)	60	20	20	59	0.10

For each ΔP , the permeate flow was monitored over time (every 5 s) with an electronic balance until to reach a constant value. For the support finally selected, the permeate flow was measured twice independently; the data were then smoothed and averaged. The stabilized permeate flows were then normalized by the membrane surface to get the corresponding flow densities (J , L/h/m²). Flow densities were finally reported against ΔP to obtain the mean support permeability (L_p , L/h/m²/bar) according to Darcy's law (Eq. (3)).

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} \quad (3)$$

2.5. Assessment of the bacterial retention

2.5.1. Preparation of the bacterial suspension

A non-pathogenic Gram-negative *Escherichia coli* bacterium (K12 DSM 423, from DSMZ, Germany) was used for the retention tests. A ready-to-use Lysogeny Broth (LB) Miller culture medium was used for growth and counting (Sigma, France). The bacterial cultures were prepared from frozen aliquots of *E. coli* stored at -20°C . The aliquots were inoculated into fresh LB medium (4% v/v) and incubated for 18 h at 30°C under constant stirring (180 rpm), until the optical density at 600 nm ($OD_{600\text{nm}}$) of the bacterial culture reached nearly 5 (which corresponds approximately to 10^9 CFU/mL). In these conditions, bacteria were in a stationary phase. Once prepared, the bacterial culture was diluted by decades in PBS (12.9 mM, pH = 7.0 ± 0.1) prepared in deionized water and exempt of nutrients to reach a bacterial concentration of about 10^2 CFU/mL. PBS allows maintaining the bacteria cells in life while avoiding their growth.

2.5.2. Bacterial counting

The bacterial concentrations in liquid samples were measured by the conventional plaque assay method. For that, liquid samples (400 μL each) were spread onto LB agar plates obtained by adding 15 g/L of microbiological agar (Sigma, France) into LB solution. All plates were then incubated for 48 h at 37°C . Once the cultivable bacteria had

grown on plates, the colonies were counted, knowing that each colony stemmed from one initial bacterium. The concentrations of bacteria in the samples were calculated as the average number of the colonies divided by the volume inoculated (i.e., 400 μL). Each counting was duplicated. The quantification limit was 3 CFU/mL. Negative controls (i.e., without bacteria) were always run in parallel to check the sterility.

2.5.3. Filtration of the bacterial suspension

Filtration was carried out in the filtration cell presented in Fig. 1. Before bacteria filtration, the whole filtration system without membrane was disinfected with ethanol (70% in water) and then massively washed with sterile ultrapure water. A bacterial suspension at about 10^2 CFU/mL, prepared according to Section 2.5.1, was used as the feed. The bacterial concentration of the suspension was initially enumerated (Section 2.5.2). Filtration was performed with a transmembrane pressure ΔP fixed to 0.2 bar and the permeate flow (Q , L/h) was monitored over time with an electronic balance. At the end of the filtration, the bacteria concentration was measured in the permeate (Fig. 1) by the plaque assay method (Section 2.5.2). The bacterial retention of the support that was finally selected was assayed twice.

3. Results and discussion

3.1. Raw materials characterizations

Two natural clays were used in this study. Their crystalline phase was investigated by X-ray diffraction. Fig. 2 presents the XRD patterns of Mayouom and Koutaba clays, either non-sintered or sintered at 900°C .

According to the International Centre for Diffraction Data (ICDD), non-sintered Mayouom (Fig. 2a) and Koutaba (Fig. 2b) clays exhibit the peaks corresponding to kaolinite (ICDD 01-083-0971), illite (ICDD 00-015-0603), quartz α (ICDD 00-005-0490) and anatase (ICDD 01-071-1167). Goethite (ICDD 01-073-6522) appears only for Koutaba clay (Fig. 2b).

After sintering at 900°C , kaolinite and illite disappear to give mullite (ICDD-98-02-8246), quartz α gives quartz β (ICDD-00-005-0490) and anatase gives rutile (ICDD-01-076-0324) in both cases.

Chemical analyses of clays, coconut husks and eggshells were carried out by EDX analysis (data not shown). The major phase in Mayouom clay and Koutaba clay contains aluminum and silicon suggesting the presence of kaolinite. The presence of silicon can be also attributed to quartz evidenced by DRX (Fig. 2). Coconut husks are constituted exclusively of carbon and oxygen, reflecting organic matter. Eggshells contain exclusively carbon, oxygen and calcium that can be attributed to calcium carbonates.

FTIR spectra of Mayouom and Koutaba clays, either non-sintered or sintered at 900°C are presented in Fig. 3.

The FTIR spectra of raw Mayouom clay presented in Fig. 3a show absorption bands located at 3693 cm^{-1} and 3620 cm^{-1} that can be attributed to the O–H bond vibration of hydroxyl groups (El Qacimi et al. 2019).

According to Masmoudi et al. (2007) and Majouli et al. (2011), the bands located at 1003 cm^{-1} and 1088 cm^{-1} are attributed to symmetrical and asymmetrical elongation vibrations of the Si–O–Si bond; the vibration band observed at 910 cm^{-1} corresponds to the deformation of the Al–OH bond while the other one observed at 750 cm^{-1} corresponds to the different modes of Si–O–Al bond (where Al is tetra-coordinate).

The presence of O–H groups, Si–O–Si, Al–OH and Si–O–Al bonds can be referred to the presence of kaolinite and illite shown by XRD patterns of Mayouom clay (Fig. 2a). The bands located at 675 cm^{-1} are attributed to Ti–O (El Qacimi et al. 2019) which can be correlated to the presence of anatase.

After sintering Mayouom clay at 900°C (Fig. 3a), only two bands appear at 1055 cm^{-1} and 773 cm^{-1} corresponding to Si–O–Si and Si–O–

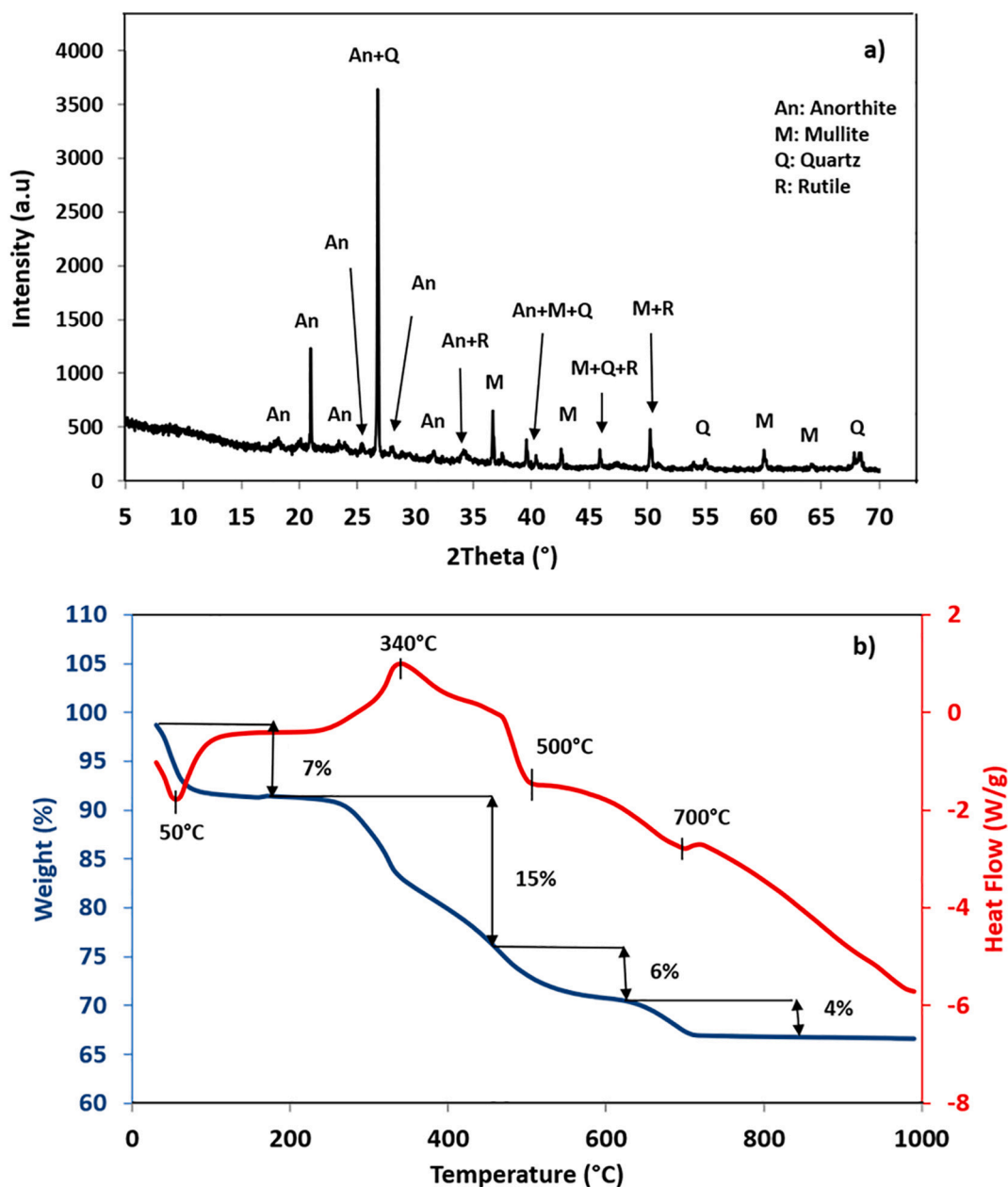


Fig. 6. XRD patterns of the membrane support S1510 sintered at 900 °C (a) and TGA/DSC curves of the support before sintering (b).

Al bonds respectively. These groups can be attributed to the presence of mullite shown by XRD patterns of sintered clays.

The FTIR spectra of raw Koutaba clay presented in Fig. 3b exhibit similar absorption bands as raw Mayouom clay. The bands located at 3690 cm^{-1} and 3620 cm^{-1} can be attributed to the O–H bond vibration of hydroxyl groups while the bands located at 1010 cm^{-1} are attributed to Si–O–Si bond. The vibration band observed at 910 cm^{-1} corresponds to Al–OH bond and the bands observed at 777 cm^{-1} correspond to Si–O–Al bond. The other ones located at 677 cm^{-1} can be attributed to Fe–O and Ti–O bond. The presence of O–H groups, Si–O–Si, Al–OH, Si–O–Al, Ti–O and Fe–O bonds can be correlated to the presence of kaolinite, illite and goethite seen by XRD (Fig. 2b). After sintering Koutaba clay at 900 °C (Fig. 3b), only two bands appear at 1051 cm^{-1} and 779 cm^{-1} corresponding to Si–O–Si and Si–O–Al bonds respectively, which can be linked to the presence of mullite shown by XRD (Fig. 2b).

TGA and DSC curves obtained for the raw materials are shown in Fig. 4.

Mayouom clay curves (Fig. 4a) show an exothermic peak at 260 °C with a mass loss of 2% which corresponds to the organic matter decomposition (Khemakhem et al. 2009). At 500 °C, an endothermic peak is observed with a mass loss of 9% corresponding to the deshydroxylation of kaolinite into metakaolinite (Saffaj et al. 2006; El Qacimi et al. 2019).

Koutaba clay curves (Fig. 4b) show an endothermic peak at 70 °C with a mass loss of 2% which corresponds to the elimination of the free water on the material surface (Masmoudi et al. 2007; Majouli et al. 2011; El Qacimi et al. 2019). An exothermic peak is observed at 260 °C with a mass loss of 3% corresponding to the organic matter decomposition (Khemakhem et al. 2009). At 460 °C, an endothermic peak is observed with a mass loss of 11% corresponding to the deshydroxylation of kaolinite into metakaolinite. At 930 °C, an exothermic peak is observed, without any mass loss, corresponding to the structural reorganization of metakaolinite into spinel phase (primary mullite) (Majouli et al. 2011; El Qacimi et al. 2019).

The coconut husks curve (Fig. 4c) shows an endothermic peak at

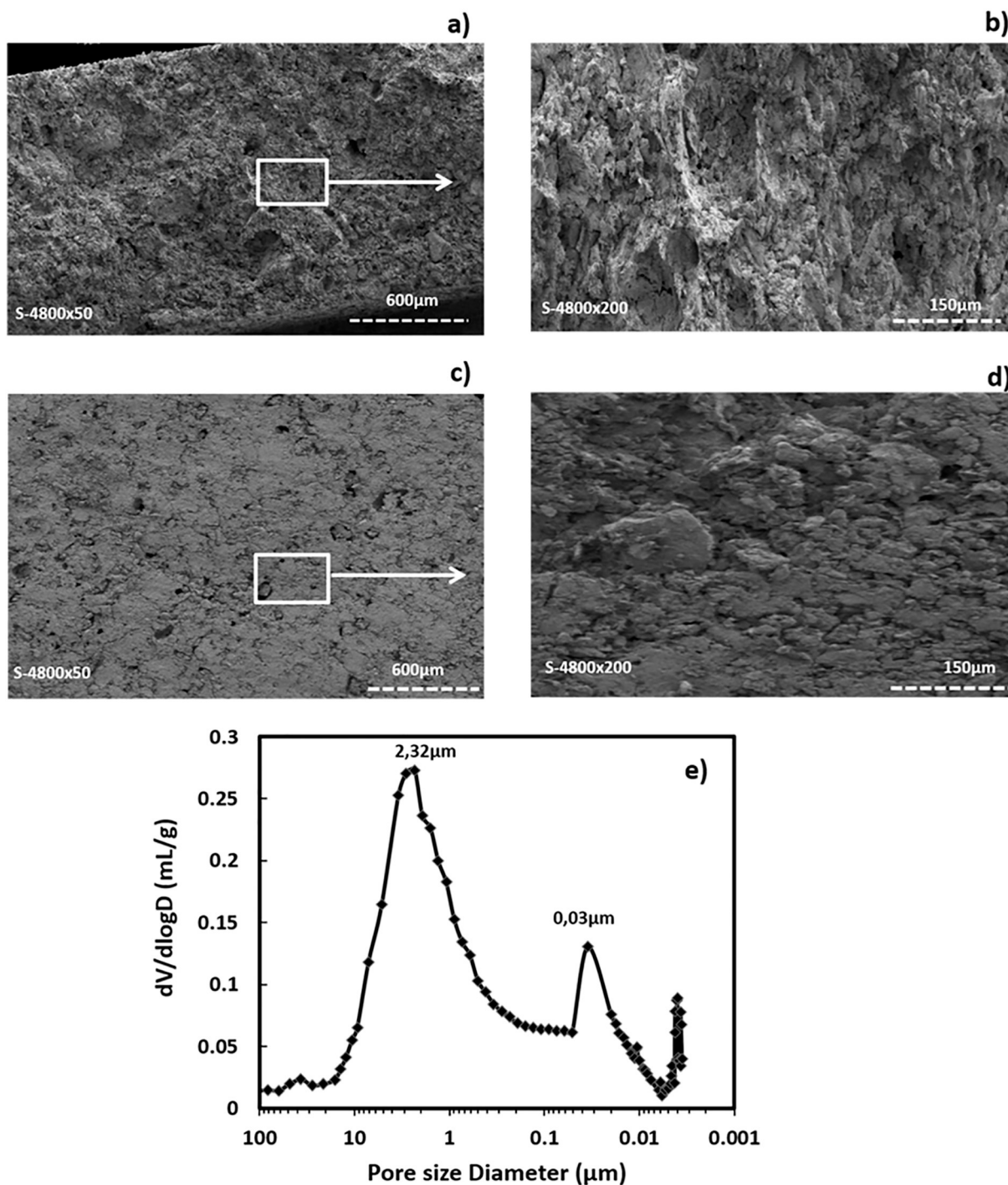


Fig. 7. SEM pictures at different magnifications (a, b, c, d) and pore size distribution (e) of the support SN1510.

40 °C with a mass loss of 4% which corresponds to the elimination of the free water. At 320 °C, an exothermic peak is observed with a mass loss of 50% corresponding to the pyrolysis of hemicellulose. Another exothermic peak is observed at 440 °C with a mass loss of 46% corresponding to the pyrolysis of cellulose (Liyanage and Pieris 2015).

Eggshells curves (Fig. 4d) show an exothermic peak at 340 °C with a mass loss of 6% corresponding to the organic matter decomposition (Khemakhem et al. 2009). At 720 °C, an endothermic peak with a mass loss of 42% is observed corresponding to the decomposition of calcium carbonate into calcium oxide (Périnet 1962). In fact, the TGA/DSC curves of pure calcium carbonate exhibited an endothermic peak at higher temperatures, i.e., between 900 °C and 1000 °C (Klosek-

Wawrzyn et al. 2013). This temperature difference could be explained by the presence of organic matter residue on eggshells which act as an impurity.

3.2. Elaboration and choice of the porous supports

All supports were elaborated by the method described in Section 2.2. After sintering at 800 °C, 900 °C and 1000 °C, all supports exhibit similar physical aspects for a same sintering temperature (Fig. 5).

At 800 °C and 1000 °C, almost all supports were crumbled due to the non-grain cohesion within the material. But at 900 °C, all formulations exhibited a good physical aspect. Supports sintered at 900 °C were thus

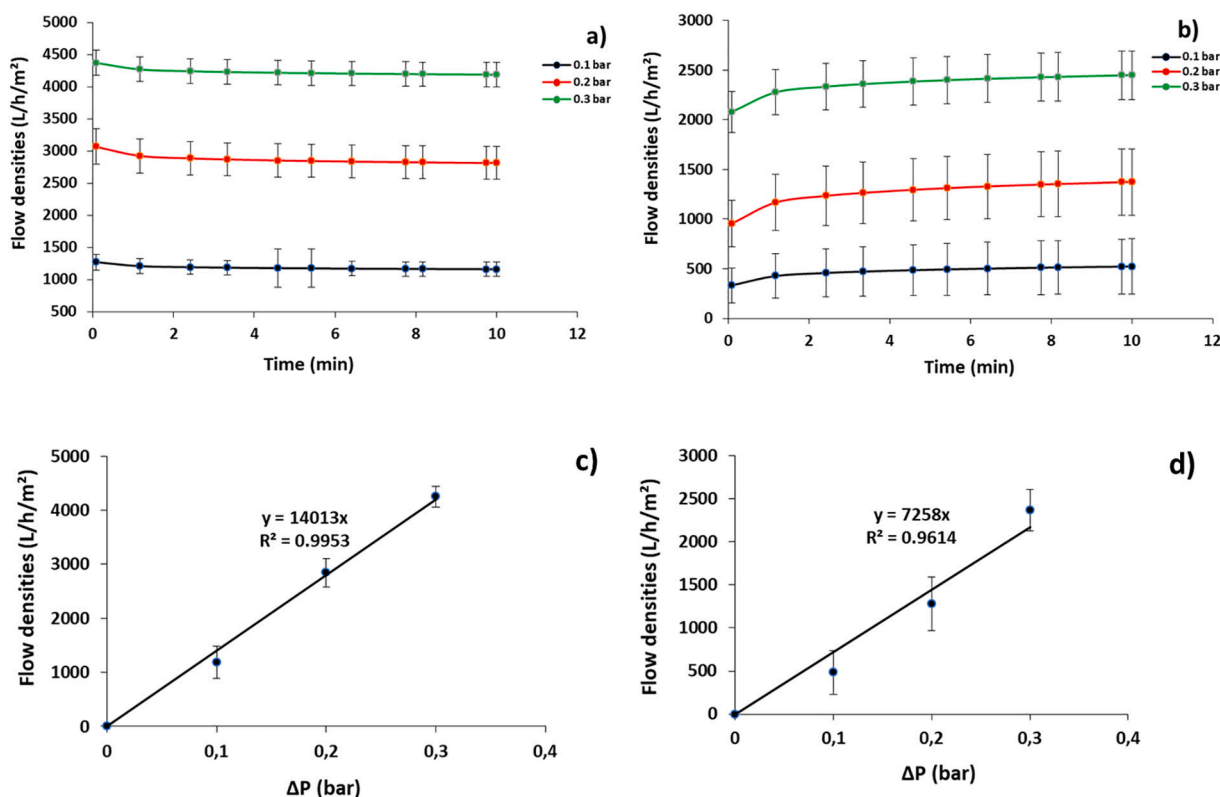


Fig. 8. Flow density and permeability curves obtained with deionized water (a, c) and PBS (b, d) respectively.

considered for the rest of the study. In order to have supports with good water permeability, 5 membrane supports sintered at 900 °C were chosen among the 25 supports elaborated on the basis of their porosity (Table 1). The 5 selected supports, marked in bold in Table 1, have porosities higher than 50%. The formulation composition and particularly the porogens content appear thus to be a key element regarding material porosity.

Water absorption ability and mechanical properties of the 5 selected supports sintered at 900 °C were assessed. To do so, the supports were boiled in distilled water during 4 h and then let at room temperature for 24 h in the same distilled water. S1520, S2015 and S2020 crumbled while S1510 and S2010 kept their integrity even after 48 h in distilled water. The water absorption (WA) of these both supports were measured. It appears that WA is higher for S2010 ($31.1 \pm 0.2\%$) than for S1510 ($26.1 \pm 0.3\%$). It is worth noticing that the same values are reached after only immersing 4 h the supports in distilled water at room temperature.

Mechanical tests were then performed on S1510 and S2010. The compressive strength of support S1510 is twice as much as S2010 (2.04 ± 0.06 Mpa vs. 1.30 ± 0.03 Mpa). This induced that support S2010 broke when it was set up inside the filtration cell making water flow measurements impossible with this support. For this reason, the membrane support S1510 was selected as the most suitable for water filtration applications.

3.3. Characterizations of the selected support S1510

Fig. 6 shows the XRD patterns of the membrane support S1510 sintered at 900 °C and the TGA/DSC curves of the support before sintering.

According to the International Centre for Diffraction Data (ICDD) and Fig. 6a, peaks corresponding to quartz β (ICDD 00–005–0490), mullite (ICDD 98–02–8246), anorthite (ICDD 00–041–1486) and rutile (ICDD 00–015–0603) are identified. The formation of mullite at low

temperature (900 °C) is due to the presence of anorthite. In fact, the heating of kaolinite (main phase of raw clays used) gives metakaolinite (Fig. 4a and b) which in presence of calcium oxide (Fig. 4d) gives anorthite. Then, the heating of the overage of metakaolinite mixed to anorthite for a longer time at 900 °C promotes the formation of mullite (Traoré et al. 2003; Klosek-Wawrzyn et al. 2013).

Chemical analyses of selected membrane support S1510 were carried out by EDX analysis (Fig. S1). The major phase contains aluminum, silicon and calcium suggesting the presence of anorthite evidenced by XRD. The presence of aluminum and silicon can be also attributed to mullite and to quartz.

TGA and DSC curves of the raw plastic powder formulation used to make the membrane support are shown in Fig. 6b. At 50 °C, an endothermic peak is observed with a mass loss of 7% which corresponds to the elimination of free water on the material surface (Masmoudi et al. 2007; Majouli et al. 2011). At 340 °C, an exothermic peak is observed with a mass loss of 15% which corresponds to the decomposition of organic matter from eggshells and coconut husks (cellulose and hemicellulose) (Liyana and Pieris 2015). At 500 °C, an endothermic peak is observed with mass losses of 6% corresponding to the dehydroxylation of kaolinite into metakaolinite (Saffaj et al. 2006; El Qacimi et al. 2019). At 700 °C, an endothermic peak is observed with a mass loss of 4% which corresponds to the transformation of metakaolinite mixed to calcium oxide (due to the decomposition of eggshells) into anorthite (Périnet 1962; Traoré et al. 2003).

SEM pictures and pore size distribution of the S1510 membrane support are presented in Fig. 7.

Both top and cross views of the membrane support S1510 show that the grains are interconnected each other forming a compact structure (Fig. 7a to d). The pore size distribution within the support was investigated by mercury porosimetry for filtration purpose (Fig. 7e). The distribution shows that the membrane support contains a mixture of macropores and mesopores with mean diameters of 2.32 μm and 0.03 μm respectively which makes the support eligible for

Table 2
Comparison with other works reported in literature.

Reference	Composition (w/w)	Water permeability (L/h/m ² /bar)	Porosity (%)	Mean pore diameter (µm)	Retention performances
Bouzerara et al. (2006)	85% kaolin, 15% doloma	NM*	51	22.31	No studied
Khemakhem et al. (2009)	4% Anifjel, 4% Methocel, 8% starch of corn, 25% water, 84% clay	867	49	9.12	Wastewater treatment: final turbidity < 1 NTU and COD** reduction of 65%
Majouli et al. (2011)	Perlite powder, 10% corn starch, 0.3% PEG 1500, 0.24% zupoplast, 32% water	1797	42	6.64	Removal of suspended matter from water: 95–100%
Iaich and Messaoudi, 2014	Clay, organic additives and water	3329	36	NM	No studied
Suresh and Pugazhenthii, 2016	TiO ₂	2268	50	1.32	Oil removal from waters: 99.2%
Hubadillah et al. (2018)	Green silica and husk rice	300	50	NM	Not studied
Saja et al. (2018)	5% starch, 95% clay	1434	52	1.70	Wastewater treatment: turbidity removal > 96%
El Qacimi et al. (2019)	100% clay	121	41	2.75	Textile effluents: good retention of suspended particles
Kumar et al. (2019)	50% clay, 25% quartz, 25% calcium carbonate	360	42	0.65	<i>E.coli</i> retention: 95%
Mouiya et al. (2019)	Clay and banana peels	550	NM	0.45	Wastewater treatment: turbidity removal of 99%, residual dye rejection of 96.7%, and COD reduction < 85.72%
Kaetzl et al. (2020)	Miscanthus - biochar filters	NM	59	580	<i>E. coli</i> retention: 1.35 ± 0.27 log, COD reduction of 74 ± 18%
Our Work Support S1510	15% coconut husk, 10% eggshells, 75% clay	14,013	52	0.08	<i>E. coli</i> retention: 1.0 ± 0.2 log (i.e., 90%)

* NM: Not measured.

** COD: Chemical Organic Demand.

Table 3
Counted bacteria in the feed and permeate.

	Bacterial concentration (CFU/mL)	Average number of bacteria (CFU)
Bacterial feed	307 ± 52	8 × 10 ⁴
Permeate	32 ± 5	8 × 10 ³

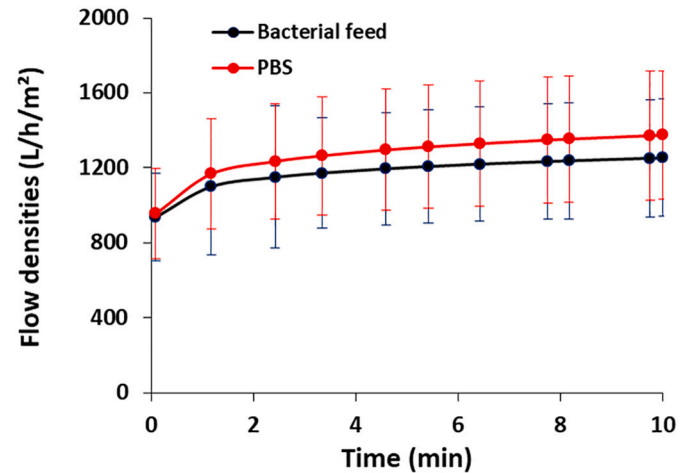


Fig. 9. Permeate flow densities at 0.2 bar with PBS and bacterial feed.

microfiltration.

3.4. Permeability of the selected support S1510

Fig. 8 shows the flow densities measured over time with deionized water (Fig. 8a) and PBS (Fig. 8b) for different transmembrane pressures (ΔP), and the corresponding permeability curves obtained with deionized water (Fig. 8c) and PBS (Fig. 8d) for the selected support S1510.

Prior to permeability tests, the support was conditioned by immersion in deionized water for 4 h at room temperature to saturate the pores of the support with water. Then, the flow densities were measured for different pressures (0.1; 0.2 and 0.3 bar). Whatever the matrix (either deionized water or PBS), the flow density stabilized quickly, i.e., after 2 min for each pressure. As expected, experiments showed that the flow density through the support increased proportionally with the pressure (Fig. 8a and b). Increasing the pressure increases indeed the convective driving force across the membrane support (Mohamed Bazin et al. 2019). In addition, the permeability tests showed that the flow densities obtained with deionized water (Fig. 8a) were significantly higher than the ones obtained with PBS (Fig. 8b). In fact, the presence of salts in PBS may induce a concentration polarization near the membrane support, i.e., a salt concentration gradient at the membrane/solution interface (Iaich and Messaoudi, 2014). This concentration gradient of salts formed on the membrane support becomes an additional resistance to the mass transfer that reduces the flow density. As a consequence, the mean support permeability for PBS (7259 ± 774 L/h/m²/bar, Fig. 8d) is lower than the one measured for deionized water (14,013 ± 1251 L/h/m²/bar, Fig. 8c). It is worth highlighting that the water permeability reached with the elaborated support S1510 is higher than the water permeability reported in other works for microfiltration ceramic membranes elaborated by natural mineral clays (Table 2).

3.5. Bacterial retention of the selected support S1510

In order to assess the ability of the selected support to retain bacteria, a bacterial suspension at about 10² CFU/mL in PBS was filtrated at 0.2 bar in a dead-end filtration cell (Fig. 1). PBS was chosen as a

matrix to avoid osmosis phenomena that could lyse bacteria cells; besides, this matrix is more representative of real water in terms of ionic force. Bacteria were counted in the feed suspension and the permeate (Fig. 1) by the plaque assay method (Section 2.5.2). Table 3 shows the results obtained.

The concentration of bacteria in the permeate was reduced by a factor 10 compared to the feed (Table 3): 32 vs 307 CFU/mL corresponding to 8×10^3 vs. 8×10^4 CFU since 250 mL of bacterial suspension were filtrated. This means that the selected ceramic support S1510 retains about 90% of bacteria, corresponding to 1 log-removal. The selected support allows thus a significant bacterial retention (WHO 2008) that is consistent with the bacterial retention reported for other filters (Table 2). Knowing that the usual *E. coli* bacteria size is about 0.6–4 μm (Sayato 1989), retention can be explained by steric considerations since the support pores range from 0.03 μm to 2.32 μm and even up to 0.01 μm (Fig. 7e). The pore size distribution also explains the presence of bacteria in the permeate since the bacteria meeting the biggest pores can pass through the support.

In addition, it is worth noticing that the permeate flow density at 0.2 bar did not exhibit any decrease during the filtration of the bacterial feed (Fig. 9). Besides, the flow densities obtained with PBS alone (1384 L/h/m²) and with the bacterial feed prepared in PBS (1198 L/h/m²) did not show significant difference. This means that little or no fouling occurred during the filtration. Longer filtration time will be further implemented to study the fouling.

4. Conclusions

A new ceramic membrane support was elaborated in this work from natural sources including low-cost organic wastes. The formulation composition and the sintering temperature were evidenced to impact the material porosity and mechanical resistance. It was prepared from a plastic powder containing 75% of natural Cameroonian clays, 15% of coconut husks and 10% of eggshells. The elaboration protocol was quite simple since the powder was shaped (disk sheet) by pressing and then sintering at 900 °C. The structural properties of the ceramic support elaborated are satisfying for microfiltration use in terms of porosity (52%) and pore distribution (with a mean pore diameter of 0.08 μm). Its water and PBS permeabilities are respectively 14,013 L/h/m²/bar and 7258 L/h/m²/bar. Compared to other studies in which local natural clays have been used with or without organic wastes to make ceramic membranes, the resulting porosity and permeability were among the highest ones reported, which could make possible an application at a larger scale. In addition, this membrane support has the ability to retain 90% of *E. coli* bacteria and can be considered for a preliminary water treatment. Work is in progress in order to deposit an additional ceramic membrane layer to improve the bacteria retention. Membrane fouling will also be further investigated. As a perspective, a multi-tubular geometry of the support could be envisaged for the scale-up and to work in a parallel flow mode to contribute to reduce the fouling during operation.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The French Embassy in Cameroon was acknowledged for its financial support to this work. In particular, the French Embassy retributed a scholarship to the first author.

References

- Achiou, B., Beqqour, D., Elomari, H., Bouazizi, A., Ouammou, M., Bouhria, M., Aaddane, A., Khiat, K., Alami Younsi, S., 2018. Preparation of inexpensive NaA zeolite membrane on pozzolan support at low temperature for dehydration of alcohol solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (4), 4429–4437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.049>.
- Ahmetagic, A., Pemberton, J.M., 2011. Antibiotic resistant mutants of *Escherichia coli* K12 show increases in heterologous gene expression. *Plasmid* 65 (1), 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.plasmid.2010.11.004>.
- Ashbolt, N.J., 2015. Microbial Contamination of Drinking Water and Human Health from Community Water Systems. *Curr. Environ. Health Reports* 2 (1), 95–106. <https://doi.org/10.1007/s40572-014-0037-5>.
- Bamba, D., Dongui, B., Trokourey, A., Zoro, G.E., 2009. Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron comparative studies of activated carbon preparation methods, followed by depollution test of diuron contaminated water. *J. Soc. Oest. Afr. Chim.* 028 (October 2015), 41–52.
- Bouzerara, F., Harabi, A., Achour, S., Larbot, A., 2006. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (9), 1663–1671. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.244>.
- Burggraaf, A.J., 1996. Chapter 2 Important characteristics of inorganic membranes. *Membr. Sci. Technol.* 4, 21–34. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80005-2](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80005-2) (C).
- Burggraaf, A.J., Cot, L., 1996. Chapter 1 general overview, trends and prospects. *Membr. Sci. Technol.* 4, 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80004-0](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80004-0) (C).
- El Qacimi, N., El Baraka, N., Saffaj, N., Mamouni, R., Laknifi, A., Alami Younsi, S., Faouzi, A., Zidouh, H., 2019. Preparation and characterization of flat membrane support based on Sahara Moroccan clay: application to the filtration of textile effluents. *Desalin. Water Treat.* 143, 111–117. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23516>.
- EPA, 2012. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. Office of Water United States Environmental Protection Agency 822-S-12-001.
- Hubadillah, S.K., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Rahman, M.A., Jaafar, J., Iwamoto, Y., Honda, S., Dzahir, M.I.H.M., Yusop, M.Z.M., 2018. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. *Ceram. Int.* 44 (9), 10498–10509. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.067>.
- Iaich, S., Messaoudi, L., 2014. Preparation of new ceramic supports macro-porous for microfiltration and ultrafiltration membranes based Moroccan clay. *IOSR J. Mech. Civil Eng.* 11 (2), 56–62. <https://doi.org/10.9790/1684-11265662>.
- Jamalludin, M.R., Harun, Z., Othman, M.H.D., Hubadillah, S.K., Yunus, M.Z., Ismail, A.F., 2018. Morphology and property study of green ceramic hollow fiber membrane derived from waste sugarcane bagasse ash (WSBA). *Ceram. Int.* 44 (15), 18450–18461. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.063>.
- Kaetzl, K., Lübken, M., Nettmann, E., Krimmler, S., Wichern, M., 2020. Slow sand filtration of raw wastewater using biochar as an alternative filtration media. *Sci. Rep.* 10 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57981-0>.
- Khemakhem, S., Larbot, A., Ben Amar, R., 2009. New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: application for the cuttlefish effluents treatment. *Ceram. Int.* 35 (1), 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.117>.
- Klosek-Wawrzyn, E., Malolepszy, J., Murzyn, P., 2013. Sintering behavior of kaolin with calcite. *Process. Eng.* 57, 572–582. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.073>.
- Kumar, C.M., Roshni, M., Vasanth, D., 2019. Treatment of aqueous bacterial solution using ceramic membrane prepared from cheaper clays: a detailed investigation of fouling and cleaning. *J. Water Proc. Eng.* 29 (December 2018). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100797>.
- Liyanage, C.D., Pieris, M., 2015. A physico-chemical analysis of coconut shell powder. *Proc. Chem.* 16, 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.045>.
- Majouli, A., Younsi, S.A., Tahiri, S., Albizane, A., Loukili, H., Belhaj, M., 2011. Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. *Desalination* 277 (1–3), 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.003>.
- Masmoudi, S., Larbot, A., El Feki, H., Amar, R.Ben., 2007. Elaboration and characterisation of apatite based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes. *Ceram. Int.* 33 (3), 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.001>.
- Mohamed Bazin, M., Ahmad, N., Nakamura, Y., 2019. Preparation of porous ceramic membranes from Sayong ball clay. *J. Asian Ceram. Soc.* 7 (4), 417–425. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1658339>.
- Mouiya, M., Bouazizi, A., Abourriche, A., Benhammou, A., El Hafiane, Y., Ouammou, M., Abouliatim, Y., Younsi, S.A., Smith, A., Hannache, H., 2019. Fabrication and characterization of a ceramic membrane from clay and banana peel powder: application to industrial wastewater treatment. *Mater. Chem. Phys.* 227, 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.011>.
- Nys, Y., Hinckel, M.T., Hernandez-Hernandez, A., Rodriguez-Navarro, A.B., Gomez-Morales, J., Jonchère, V., Garcia-Ruiz, J.M., Gautron, J., 2010. Structure, propriétés et minéralisation de la coquille de l'œuf Rôle de la matrice organique dans le contrôle de sa fabrication. *Prod. Anim.* 23 (2), 143–154.
- Périnet, G., 1962. La synthèse de l'anorthite au cours de la cuisson des céramiques. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 85 (2), 120–122. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1962.5555>.
- Saffaj, N., Alami Younsi, S., Albizane, A., Messouadi, A., Bouhria, M., Persin, M., Cretin, M., Larbot, A., 2004. Elaboration and properties of TiO₂-ZnAl₂O₄ ultrafiltration membranes deposited on cordierite support. *Sep. Purif. Technol.* 36 (2), 107–114. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00203-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00203-X).

- Saffaj, Nabil, Persin, M., Younsi, S.A., Albizane, A., Cretin, M., Larbot, A., 2006. Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: application to filtration of solution containing dyes and salts. *Appl. Clay Sci.* 31 (1–2), 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.002>.
- Saja, S., Bouazizi, A., Achiou, B., Ouammou, M., Albizane, A., Bennazha, J., Younsi, S.A., 2018. Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (1), 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.004>.
- Sayato, Y., 1989. WHO guidelines for drinking-water quality. *Eisei Kagaku* 35 (5), 307–312. <https://doi.org/10.1248/jhs1956.35.307>.
- Suresh, K., Pugazhenti, G., 2016. Development of ceramic membranes from low-cost clays for the separation of oil–water emulsion. *Desalin. Water Treat.* 57 (5), 1927–1939. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.979445>.
- Traoré, K., Kabré, T.S., Blanchart, P., 2003. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceram. Int.* 29 (4), 377–383. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00148-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00148-7).
- WHO, 2008. *Guidelines for Drinking-Water Quality: Incorporating 1st and 2nd Addenda, Recommendations*, 3rd Ed. Vol. 1 World Health Organization, Geneva.