

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITÉ DE YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE
ET DE FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIES ET
GÉOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORALE EN CHIMIE ET APPLICATION



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

POSTGRADUATE SCHOOL
OF SCIENCE, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCES

RESEARCH AND DOCTORAL TRAINING UNIT
FOR CHEMISTRY AND ITS APPLICATION

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE

DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUÉE

APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

**MEMBRANES CÉRAMIQUES À BASE D'ARGILES
KAOLINITIQUES, BENTONITIQUES ET DE
CALCAIRE :
ÉLABORATION, CARACTÉRISATION ET
PURIFICATION DES EAUX**

Thèse de doctorat PhD en Chimie inorganique

Option : Physico-chimie des Matériaux Minéraux

Par

MOUNTOUMNJOU Olivier

Matricule : 10T0256

Sous la direction de :

NJOYA Dayirou

Professeur

ELIMBI Antoine

Professeur

Année 2023





**ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THESE DE DOCTORAT/Ph.D DE
M. MOUNTOUMNJOU Olivier**

Nous soussignés **ELIMBI Antoine**, Professeur, Rapporteur ; **NJOYA Dayirou**, Professeur, Rapporteur ; **NJOMOU DJANGANG Chantale**, Maître de conférences, Examineur et **NDI NSAMI Julius**, Maître de conférences, Examineur ; attestons que **M. MOUNTOUMNJOU Olivier**, Matricule **10T0256**, a bel et bien effectué toutes les corrections qui lui ont été exigées par les membres du jury lors de sa soutenance du **30 Janvier 2024** dans la **salle Multimédia** de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, sur le sujet intitulé « **Membranes céramiques à base d'argiles kaolinitiques, bentonitiques et de calcaire : élaboration, caractérisation et purification des eaux** » en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie Inorganique option Physico-chimie des Matériaux Minéraux.

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

Rapporteur,

ELIMBI Antoine,
Professeur

Rapporteur,

NJOYA Dayirou,
Professeur

Examineur,

NDI NSAMI Julius,
Maître de Conférences

Examineur,

NJIOMOU DJANGANG Chantale,
Professeur

DEDICACES

**JE DÉDIE CE TRAVAIL À MON ÉPOUSE
MFUNJU ADÈLE LAURE**

REMERCIEMENTS

Un travail scientifique et plus particulièrement une thèse de doctorat constitue un véritable mémoire mis en œuvre par son auteur mais dont l'apport extérieur est toujours nécessaire pour sa bonne réussite. C'est pourquoi, en ce moment où je termine mes recherches doctorales en Chimie des Matériaux et Minéraux, je voudrais rendre hommage et remercier toutes les personnes physiques et morales sans lesquelles l'accomplissement de ce travail ne serait qu'une expérience mélancolique.

Que le professeur **NDI Julius NSAME**, Chef du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé 1 trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour m'avoir facilité la procédure pour l'obtention de l'autorisation de soutenance de cette thèse.

Que **M. Antoine Elimbi**, Professeur à l'Université de Yaoundé 1 et codirecteur de ma thèse trouve ici l'expression de toute ma profonde gratitude pour le suivi des travaux de cette thèse et ses précieux conseils.

Que le Professeur **Dayirou Njoya**, enseignant à l'Université de Yaoundé 1 et codirecteur de cette thèse daigne accepter ma gratitude pour son encadrement et les temps qu'il a consacrés avec moi pour la réalisation des essais et des discussions des résultats au long de cette thèse. Sincèrement merci d'avoir permis que je profite ainsi de vos longues années d'expérience.

Que le Professeur **Anthony Szymczyk**, Professeur à l'Université de Rennes 1 et responsable de l'Équipe de Recherche Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226), France, accepte ma reconnaissance pour toutes les analyses effectuées dans son laboratoire. Sa critique scientifique et pertinente, lors de la rédaction de l'article m'a permis de réorienter et de recadrer ma façon de voir les choses pour ainsi arriver aux résultats obtenus.

Que le Professeur **Emilia Enjema Lyonga Mbamayah**, enseignant à la Faculté de Médecine de l'Université de Yaoundé 1, trouve ici l'assurance de ma respectueuse gratitude pour m'avoir accepté au laboratoire de microbiologie en mettant en ma disposition tout le matériel nécessaire pour l'accomplissement de ce travail.

Je voudrais remercier le Docteur **Jacques Richard Mache**, enseignant à l'École de Géologie et d'Exploitation Minière (EGEM) de l'Université de Ngaoundéré, pour m'avoir facilité l'échantillonnage et la caractérisation des matières premières.

Je voudrais également remercier le **Docteur P. D, Yankwa. Djobo ; Docteur O, Njidam ; Docteur A, Pountouenchi ; Docteur M. Mouafon ; Docteur E, Tiffo ; Docteur J, Baela**, pour leurs conseils, leur affection et leur disponibilité.

Je m'en voudrais de ne pas remercier toute l'équipe du Laboratoire de Chimie des Matériaux Minéraux de l'Université de Yaoundé 1 dans laquelle j'ai été accepté et intégré avec enthousiasme. Merci à tout le personnel tant académique, scientifique, technique et administratif, toujours à l'écoute de mes demandes et prêt à rendre service.

Je dis merci à tous mes camarades doctorants pour la bonne ambiance qu'ils ont su entretenir au cours de ces années passées ensemble.

Je suis reconnaissant à toutes les personnes que j'aurais oubliées de mentionner ici et qui méritent d'être remerciées, qu'elles veuillent bien m'excuser et qu'elles sachent se reconnaître dans ces remerciements.

J'adresse des remerciements particuliers à toute ma famille pour son intarissable soutien et spécialement à ma maman **Loumngam Alima**, mes enfants **Mountoumnjou Yogno daryl Fares, Mountoumnjou Christ Nathan** et **Ndichout Mireille Larissa** pour leur compréhension jamais prise en défaut.

TABLE DES MATIÈRES

DEDICACES	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	xi
RÉSUMÉ.....	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
I- ARGILES.....	4
I.1-Définition	4
I.2 Origines des argiles.....	4
I.3 Classification des minéraux argileux	5
I.3.1 Les minéraux phylliteux	5
I.3.2 Les minéraux 1 : 1.....	5
I.3.3 Les minéraux 2 : 1.....	7
I.3.4 Les minéraux 2 : 1 : 1	11
I.4 Groupes d'argiles	12
I.4.1 Argiles très plastiques	12
I.4.2 Argiles plastiques.....	12
I.4.3 Argiles non plastiques.....	13
I.5 Traitement thermique des argiles	14
II. CALCAIRE.....	14
II.1 Définition.....	14
II.2 Origine	15
II.2.1 Précipitation du carbonate de calcium	15
II.2.2 Formation des roches calcaires	15
II.3 Composition chimique.....	16
II.4 Comportement thermique du calcaire	16

III- MATERIAUX MEMBRANAIRES	17
III.1 Définition	17
III.2 Types des membranes	17
III.2.1 Type de membranes en fonction de leur nature	18
III.2.2 Type des membranes en fonction leur porosité	20
III.2.3 Type de membranes en fonction leur mode de fabrication	21
III.3 Caractéristiques des membranes	24
III.3.1 Taille des pores.....	24
III.3.2 Seuil de coupure	24
III.3.3 Sélectivité	25
III.3.4 Perméabilité hydraulique et flux volumique	25
III.3.5 Taux de rejet.....	26
III.4 Géométrie des supports membranaires	27
III.4.1 Modules à membranes planes	27
III.4.2 Modules à membranes tubulaires	28
III.4.3 Modules à membranes spiralées.....	28
III.4.4 Modules à fibres creuses	29
III.5 Procédés de séparation membranaires	32
III.5.1 Filtration membranaire	32
III.5.2 Caractérisation des procédés de séparation membranaires	34
III.5.3 Applications industrielles des membranes	35
IV-MICROORGANISMES DANS L'EAU.....	36
IV.1 Introduction.....	36
IV.2 Généralité sur les microorganismes	36
IV.2.1 Bactéries.....	36
IV.2.2 Virus.....	38
IV.2.3 Protozoaires.....	40
IV.2.4 Helminthes	41
V-CONTAMINATION MICROBIENNE DES EAUX.....	42
CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.....	44
II.1 Matériaux étudiés.....	44
II.1.1 Origine.....	44
II.1.2 Echantillonnage	49

II.2 Méthodes expérimentales	50
II.2.1 Caractérisation des matières premières	50
II.2.2 Elaboration des membranes céramiques et caractérisation	52
II.2.3 Caractérisation des membranes élaborées	54
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION	63
III.1 Caractérisation des matières premières	63
III.1.1 Distribution granulométrique	63
III.1.2 Analyses chimiques.....	64
III.1.3 Comportement thermique	64
III.1.4 Spectrométrie infrarouge (IR)	67
III.1.5 Diffractométrie des rayons X.....	69
III.1.6 Composition minéralogique	71
III. 2 Caractérisation et performance des membranes.....	71
III. 2.1 Aspect physique et couleur	71
III.2.2 Perte de masse	72
III.2.3 Retrait linéaire	73
III.2.4 Absorption d'eau	74
III.2.5 Porosité par intrusion de mercure (MIP).....	75
III.2.6 Masse volumique.....	78
III.2.7 Résistance à la flexion des membranes céramiques.....	79
III. 2.8 Diffraction des rayons X	80
III.7.9 Résistance chimique	83
III.2.10 Perméabilité.....	86
III.3- Retention des bacteries.....	87
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	90
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	92

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Å	: Armstrong
ATCC	: American Type culture Collection
ATD	: Analyse Thermique différentielle
ATG	: Analyse termogravimétrique
ATR	: Attenuate Total Reflectance
CEC	: Capacité d'Échange Cationique
CFU	: Colony Forming Unit
CODB	: Carbone Organique Dissous Biologique
CVL	: Cameroon Volcanic Line
DRX	: Diffractométrie des Rayons X
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
E	: Escherichia
EDX	: Energy Dispersive X-ray
EHEC	: E. coli entérohémorragique
EMB	: Eosine de Méthylène
EPEC	: E. coli entéroinvasif
ETEC	: E. Coli entérotoxigène
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
ICDD	: International Center for Diffraction Data
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Atomic Mass Spectrometry
IR	: Infrared
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry

LOI	: Loss of Ignition
MF	: Microfiltration
MIP	: Mercury Intrusion porosimetry
NF	: Nanofiltration
OI	: Osmose Inverse
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
PDF	: Powder Diffraction Files
pH	: Potentiel d'hydrogène
SHU	: Syndrome Hémolytique et urémique
TG	: Thermogravimétrie
UF	: Ultrafiltration
UK	: United Kingdom

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Classification des phyllosilicates selon la charge z du feuillet	5
Tableau II : Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition	19
Tableau III : Comparaison des membranes organiques et minérales	20
Tableau IV : Comparaison entre différents types de modules à membranes	31
Tableau V: Caractérisation des procédés membranaires.....	35
Tableau VI: Applications industrielles des procédés membranaires.....	35
Tableau VII: Principales bactéries pathogènes présentes dans les eaux usées.....	38
Tableau VIII : Principaux virus présents dans les eaux usées.....	39
Tableau IX: Principaux protozoaires présents dans les eaux usées	40
Tableau X: Principaux helminthes présents dans les eaux usées	41
Tableau XI : Proportions des différents mélanges	54
Tableau XII: Composition chimiques des matières premières.....	64
Tableau XIII : Composition minéralogique des matières premières.....	71
Tableau XIV : Porosité des membranes	77
Tableau XV : Comparaison entre membrane optimale et membranes retrouvées dans la littérature	87
Tableau XVI : Comparaison de la performance des membranes élaborées avec les membranes trouvées dans la littérature.....	91

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral 1:1.....	6
Figure 2: Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral 1/1.....	7
Figure 3: Structure idéale d'un minéral 2/1	8
Figure 4 : Structure de la Smectite	10
Figure 5: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1 :1.....	11
Figure 6: Pâte plastique modelée	12
Figure 7 : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permsélective.....	17
Figure 8 : Membrane asymétrique.....	22
Figure 9: Membrane composite.....	23
Figure 10 : Membrane à charges électriques.....	23
Figure 11: Schéma du module plan Ray-Flow	28
Figure 12 : Schéma du module tubulaire	28
Figure 13: Schéma du module spiralé	29
Figure 14: Schéma du module fibre creuse	30
Figure 15: Schéma de principe de la filtration membranaire	32
Figure 16: Principe de l'osmose inverse	34
Figure 17 : Escherichia coli vues au microscope électronique	37
Figure 18: Entérovirus vus au microscope électronique	39
Figure 19: Cryptosporidium parvum vu au microscope électronique.....	40
Figure 20: Helminthe vu au microscope électronique.....	41
Figure 21 : Localisation du gisement des matériaux argileux de Mayouom.....	45
Figure 22: Carte géologique du Nord de Fouban.....	46
Figure 23 : Présentation du gisement	47
Figure 24: Carte géologique des montagnes de Bamenda montrant l'emplacement de la zone d'étude.....	47
Figure 25 : Vues générales du gisement d'argile de Sabga.	48
Figure 26: Aspect physique du calcaire	48
Figure 27 : Broyeur à bille	49
Figure 28 : Poudres fines de kaolin (a), bentonite (b) et de calcaire (c)	49

Figure 29 : Principe de la loi de Bragg.....	52
Figure 30 : Mesure des paramètres de l'éprouvette à l'aide du pied à coulisse électronique. .	55
Figure 31 : Pénétrromètre	57
Figure 32 : Dispositif expérimental pour la mesure de la résistance à la flexion.	58
Figure 33 : Etapes de préparation des milieux de culture	60
Figure 34: Boîtes de pétriensemencées des perméats dans l'incubateur.....	61
Figure 35 : Dispositif de filtration.....	62
Figure 36 : Répartition granulométrique du kaolin (a) ; bentonite (b) ; calcaire (c).....	63
Figure 37 : Comportement thermique du kaolin (a) ; bentonite (b) ; calcaire (c)	66
Figure 38 : Spectrogrammes du kaolin (a) ; bentonite (b) ; calcaire (c)	68
Figure 39 : Diffractogrammes des rayons X du kaolin (a) ; bentonite (b) ; calcaire (c)	70
Figure 40 : Aspect physique des membranes	72
Figure 41: Perte de masse en fonction du taux de calcaire	72
Figure 42 : Retrait linéaire des membranes en fonction du calcaire	73
Figure 43: Absorption d'eau en fonction du taux de calcaire	74
Figure 44 : Distribution de la taille des pores dans les membranes au calcaire naturel (46a), calcaire préfritté à 700°C (46b) et à 800°C (46c).....	76
Figure 45 : Masse volumique en fonction du taux de calcaire	78
Figure 46 : Résistance à la flexion des membranes en fonction du calcaire	79
Figure 47: Diffractogrammes des membranes au calcaire naturel (a), préfritté à 700°C (b) et 800°C (c)	83
Figure 48: Résistance chimique des membranes.....	84
Figure 49 : Flux de perméabilité des membranes élaborées	86
Figure 50: Capacité de rétention des membranes en fonction du taux du calcaire naturel (M25) et pré-fritté à 700°C (M700) et 800°C (M800)	90

RÉSUMÉ

Les supports membranaires ont été fabriqués à base d'argile kaolinitique, bentonitique et de calcaire récolté respectivement dans la localité de Mayouom (Ouest, Cameroun), de Sabga (Nord-Ouest, Cameroun) et de Figuil (Nord, Cameroun). Dix-neuf (19) formulations ont été réalisées avec 10% de bentonite et du calcaire (naturel et calciné à 700°C et 800°C). Ces mélanges obtenus, ont été façonnés en éprouvettes parallélépipédiques et cylindriques qui ont été soumises à un traitement thermique de 1150°C, selon une vitesse de chauffe de 2°C/min et à un palier de 2 h. Pour caractériser les membranes céramiques obtenues, les caractérisations suivantes ont été effectuées : Couleur, porosimétrie par intrusion de mercure (MIP), résistance à la flexion, perméabilité, retrait linéaire, absorption d'eau, masse volumique, perte de masse, stabilité chimique et capacité de rétention bactérienne. Les résultats obtenus montrent qu'après cuisson, les éprouvettes ont conservé leur forme initiale mais présentent une nouvelle coloration (blanc rosâtre) qui est fonction de la composition du mélange. L'addition du calcaire dans la fabrication des membranes augmente la taille des pores, la porosité et donc la perméabilité mais au détriment de la performance de rétention bactérienne. Parmi les différentes compositions étudiées, la membrane contenant 7% de calcaire naturel a montré le meilleur compromis de performance avec 100% de rétention de bactéries et une perméabilité maximale à l'eau de 566 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. La membrane contenant 5% de calcaire calciné à 700°C présente une bonne performance avec 100% de rétention et une perméabilité maximale de 566 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ alors que celle contenant 3% de calcaire calciné à 800°C présente une meilleure performance avec 100% de rétention et une perméabilité de 523 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. Ces nouvelles membranes de microfiltration à faibles coûts devraient avoir des applications potentielles aussi bien dans le traitement de l'eau que pour des applications domestiques. La membrane contenant 83% de kaolin, 10% de bentonite et 7% de calcaire naturel est donc la plus performante.

Mots clés : Membranes céramiques, microfiltration, Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Candida albican

ABSTRACT

The membrane supports were made from kaolinitic and bentonite clay and limestone harvested respectively in the locality of Mayouom (West, Cameroon), Sabga (North-West, Cameroon) and Figuil (North, Cameroon). Nineteen formulations were made with 10% bentonite and limestone, the rate of which varies between 0-20% (natural and at 700-800°C). These obtained mixtures were shaped into parallelepipedal and cylindrical specimens which were subjected to a heat treatment of 1150° C., at a heating rate of 2° C/min with two hours (2h) of soaking time. To characterize the ceramic membranes obtained, the following analyzes were performed: Color, mercury intrusion porosimetry (MIP), flexural strength, permeability, linear shrinkage, water absorption, density, mass loss, chemical stability and bacterial retention capacity. The results obtained show that after firing, the specimens have retained their initial shape but have a new color (pinkish white) which depends on the composition of the mixture. The addition of limestone in the manufacture of membranes increases the size of the pores, the porosity and therefore the permeability but to the detriment of the performance of bacterial retention. Among the various compositions studied, the membrane containing 7% natural limestone showed the best performance, with 100% of bacterial retention and a maximum water permeability of $566 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. The membrane containing 5% of limestone pre-sintered at 700°C presents a good performance with 100% of bacterial retention and a maximum permeability of $566 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ while the membrane containing 3% limestone pre-sintered at 800°C has better performance with 100% of bacterial retention and a permeability of $523 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-2}$. These novel low-cost microfiltration membranes are expected to have potential applications in water treatment and domestic applications. The membrane containing 83% kaolin, 10% bentonite and 7% natural limestone is therefore the most optimal membrane.

Keywords : Ceramic membrane, microfiltration, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albican*



INTRODUCTION

Le contexte international actuel met en lumière les limites préoccupantes des réserves en eau (Kumar, 2018). Les Nations Unies prévoient que cinq milliards de personnes (soit environ les deux tiers de la population mondiale) vivront dans des zones de stress hydrique important et souffriront de déficits en eau pour la consommation, l'industrie ou l'agriculture (Kumar, 2018). Le manque d'eau au niveau mondial est aggravé par des facteurs tels que l'inégalité de sa répartition et la pollution (Park, 2019). Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), plus de 1,8 milliard de personnes n'ont pas accès à l'eau potable dans le monde (WHO, 2015). La consommation d'une eau de mauvaise qualité peut entraîner diverses maladies d'origine hydrique telles que la diarrhée, le choléra, la dysenterie, la typhoïde... (Bain et al., 2015, WHO, 2015 ; Chaukura et al., 2020). On estime qu'environ 1,7 million de décès par an dans le monde sont imputables à l'eau, à l'assainissement et à l'hygiène insalubres (Ashbolt, 2004). L'accès des populations à l'eau est donc un défi majeur pour les décennies à venir, non seulement pour les pays industrialisés mais aussi les pays en voie de développement. Au Cameroun et plus particulièrement dans les villages, la demande en eau n'est pas satisfaite (moins de la moitié des ménages ayant accès à l'eau du robinet) (Alanazi, 2023). Le besoin hydrique est comblé par des puits et des forages, non exécutés suivant les normes et captant pour la plupart les nappes de subsurfaces très vulnérables par les activités anthropiques des populations. La potabilisation de l'eau est donc un moyen de répondre à la problématique de l'approvisionnement de ces populations et les préoccupations associées à cette pénurie grandissante ont généré une vague d'innovations technologiques dans le domaine de la filtration de l'eau (Alanazi, 2023). Les procédés de séparation membranaire, éléments de base en génie chimique, offrent de nombreux avantages puisqu'ils sont relativement économes en énergie (Pinelo et al., 2019) (pas de changement de phase), propres (dans le sens où ils nécessitent peu de produits chimiques), modulaires et compacts. De plus, ils peuvent être intégrés dans des systèmes conventionnels tels que des fermenteurs et des réacteurs (Cabrera-González et al., 2022).

Les améliorations significatives réalisées dans la recherche et le développement de membranes synthétiques au cours des dernières décennies font des procédés membranaires d'excellents candidats pour faire face aux problèmes énoncés ci-dessus.

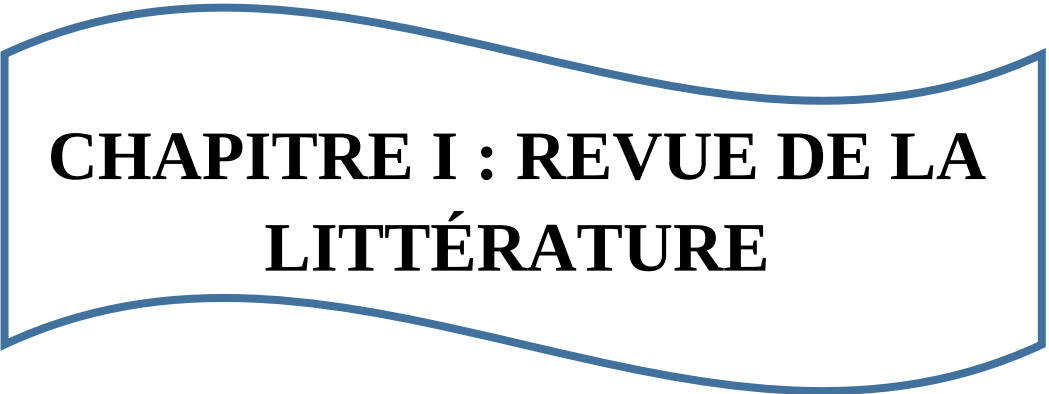
L'intérêt pour la séparation par l'utilisation de membranes a rapidement augmenté au cours des 10 à 15 dernières années (Khemakhema et al., 2009 ; Sukanyah et al., 2023 ; Talidi et al., 2011). Les technologies membranaires sont utilisées dans divers domaines : chimie, agro-alimentaire, biotechnologie et récemment le traitement des eaux usées (Jona et al., 2010 ; Yuze

et al., 2017). Les membranes céramiques poreuses présentent divers avantages, tels qu'une meilleure résistance thermique, chimique et mécanique, une microstructure contrôlable et une faible pollution de l'environnement. En conséquence, ces dernières années, les membranes céramiques poreuses à base minérale ont été considérées pour leurs faibles coûts (à la fois pour les matières premières et le processus de préparation) et leurs fonctions supplémentaires (Yuze et al., 2017). Le développement de membranes céramiques à base de matériaux naturels et de certains déchets pulvérulents comme les cendres volantes a été étudié par plusieurs auteurs (Majouli et al., 2011) pour la rétention des agents pathogènes. Kamgang-Syapnjeu et al., 2020 ont obtenu 90% de rétention de la bactérie *E. coli* en utilisant l'argile kaolinique avec comme agent porogène les coquilles d'œufs et les coques de noix de coco qui sont d'origine organique. Biron et al., 2016 ont obtenu 66% et 98% de rétention de la bactérie *E. coli* en utilisant les membranes céramiques à base de la mullite et frittées à 1150°C mais très peu d'études ont été portées sur l'utilisation du calcaire d'origine inorganique pour la rétention bactérienne. Au regard de ces résultats avec une capacité de rétention inférieure à 100 % (0UFC/100ml), l'utilisation d'une membrane céramique à base d'argile kaolinitique et bentonitique avec pour agent porogène le calcaire, permettra-t-elle l'élimination totale des bactéries dans l'eau destinée à la consommation ? Les argiles sont abondantes et nécessitent une température de cuisson plus basse (inférieure à 1000°C) par rapport aux matériaux à base d'oxydes métalliques (alumine, zircon, oxyde de titane et silice) (Saffaj et al., 2006).

Le Cameroun regorge d'importants gisements d'argiles mais la recherche sur le développement des membranes céramiques poreuses pour la filtration de l'eau y est encore embryonnaire, alors que ce pays dispose d'un potentiel hydraulique important et souffre curieusement du manque d'eau potable (Sorlini et al., 2013). L'objectif général de ce travail est de développer de nouveaux supports membranaires à base d'argiles kaolinitiques, bentonitiques et calcaire, pouvant être utilisés comme un outil de potabilisation dans les ménages au Cameroun. Les objectifs spécifiques sont entre autres : la caractérisation des matières premières, l'élaboration des membranes céramiques et leur caractérisation et l'étude de la capacité de rétention par les membranes élaborées de trois microorganismes (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Candida albicans*).

Outre l'introduction générale et la conclusion générale, ce mémoire s'articule autour de trois chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique sur les caractéristiques des matières premières, ainsi que sur les matériaux membranaires et leurs propriétés d'usage. Le deuxième chapitre décrit les matières premières utilisées, les protocoles expérimentaux pour

l'élaboration des membranes céramiques et les techniques de caractérisations mis en œuvre pour évaluer les propriétés de ces matériaux consolidés. Dans le troisième chapitre, est rassemblé et discuté l'ensemble des résultats de caractérisation des matières premières et les membranes céramiques élaborées ainsi que leurs applications dans la purification des eaux.



CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

I- ARGILES

I.1-Définition

Définir le terme argile n'est pas simple car il n'existe pas une définition sur laquelle tout le monde s'accorde.

- ❖ Les géotechniciens et les agronomes considèrent l'argile comme un matériau constitué de grains dont le diamètre est inférieur à 0,2 μm . Elle peut être constituée du quartz, d'oxydes de fer, de carbonates et des minéraux argileux (Caillère et al., 1982).
- ❖ Pour le minéraliste, l'argile est un ensemble des matériaux appartenant à la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire des minéraux en feuillets formés par la juxtaposition des couches de silices et d'hydroxydes (Lanson et Bouchet, 1995).
- Dans le sens usuel, l'argile est une terre grosse, molle et plastique composée principalement de silice et d'alumine et qui sert à la fabrication des tuiles et la poterie (Brunet, 1986).

D'une façon générale, le terme argile désigne tout matériau naturel composé des grains fins, qui passe à l'état plastique avec des teneurs en eau bien appropriées et durcit par séchage ou frittage (Guggenheim et al., 1995).

I.2 Origines des argiles

Elle est produite par l'érosion, et puisque celle-ci est universelle, l'argile est une matière extrêmement commune dans la nature. L'argile est en réalité un des éléments constitutifs importants de la croûte terrestre et elle est produite grâce à des nombreuses transformations géologiques. Il y'a à peu près deux milliards d'années que commençait le processus de transformation géologique affectant les roches (Lanson et Bouchet, 1995). L'humidité de l'atmosphère qui jusque-là n'était qu'à l'état de vapeur, commença à se condenser en une pluie torrentielle qui tomba sans doute pendant des millions d'années. Cette pluie eut un effet important sur les parties du sol relativement plus élevées, elle a tout d'abord littéralement dissout des quantités incalculables de roches, bien qu'à première vue on puisse croire les roches insolubles et inattaquables par l'eau (Guggenheim et al., 1995).. Celle-ci a petit à petit lessivé les roches des matières solubles qu'elles contenaient et les a transportées à la mer, la transformant ainsi en une solution de plus en plus concentrée. L'effet abrasif des précipitations de l'eau et le broyage des roches par les fleuves et les glaciers préparent la désintégration chimique des roches en les fragmentant en particules de plus en plus petites. Cette usure par

frottement, quoique imperceptible dans les cas particuliers est dans l'ensemble très importante. Elle fractionne donc les roches en débris et en même temps leur ôte les éléments solubles qu'elles renferment. Ces débris de roche finissent par se déposer dans les estuaires calmes ou les deltas, en se répartissant en différentes couches de particules formant ainsi l'argile dont la connaissance de sa composition chimique est d'une grande utilité (Rhodes., 1999).

I.3 Classification des minéraux argileux

I.3.1 Les minéraux phylliteux

Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillets. 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 (tableau I).

Tableau I : Classification des phyllosilicates selon la charge z du feuillet (Mache, 2013).

Type de feuillet	Charge du feuillet (z) et nom du sous-groupe	Exemple de minéral	Nombre (n) de cations en couche octaédrique
Minéraux à 3 plans anioniques ou minéraux 1/1 (distance basale $\approx 7\text{\AA}$)	z = 0	Kaolinite	n = 4 : dioctaédrique
		Serpentine	n = 6 : trioctaédrique
	z = 0	Pyrophyllite	n = 4 : dioctaédrique
		Talc	n = 6 : trioctaédrique
	0,25 < z < 0,6	Smectites	Montmorillonite
Minéraux à 4 plans anioniques ou minéraux 2/1 (distance basale = 10 Å)	0,6 < z < 0,9	Vermiculites	Vermiculite
	z $\approx 0,9$	Illite.	n = 4 : dioctaédrique n = 6 : trioctaédrique
		Glaucosite	n = 6 : trioctaédrique
	z ≈ 1	Micas ductiles	n = 4 : dioctaédrique n = 6 : trioctaédrique
		Micas	n = 4 : dioctaédrique n = 6 : trioctaédrique
Minéraux à 6 plans anioniques ou minéraux 2/1/1 (distance basale = 14 Å)	z ≈ 2	Micas rigides	n = 4 : dioctaédrique n = 6 : trioctaédrique
		Margarite	n = 6 : trioctaédrique
	z variable	Chlorites	Sudoite

I.3.2 Les minéraux 1 : 1

Les minéraux 1/1 sont encore notés T-O car constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique (T) accolée à une couche octaédrique (O) (Pialy., 2009). La distance basale de ces minéraux est comprise entre 7,1 et 7,4 Å. Le motif élémentaire est formé par un empilement de 3 plans anioniques (X, Y et Z) et de 2 plans cationiques selon la séquence suivante (figure 1) :

- Un plan non compact X d'atomes d'oxygène, qui forme la base des tétraèdres (SiO_4)⁴⁻ ;
- Un plan d'atomes de silicium ;
- Un plan compact Y d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (hydroxyle interne) commun aux couches tétraédriques et octaédriques ;
- Un plan d'atomes d'aluminium ;
- Un plan compact Z de groupements hydroxyle (hydroxyles externes) (Pialy., 2009).

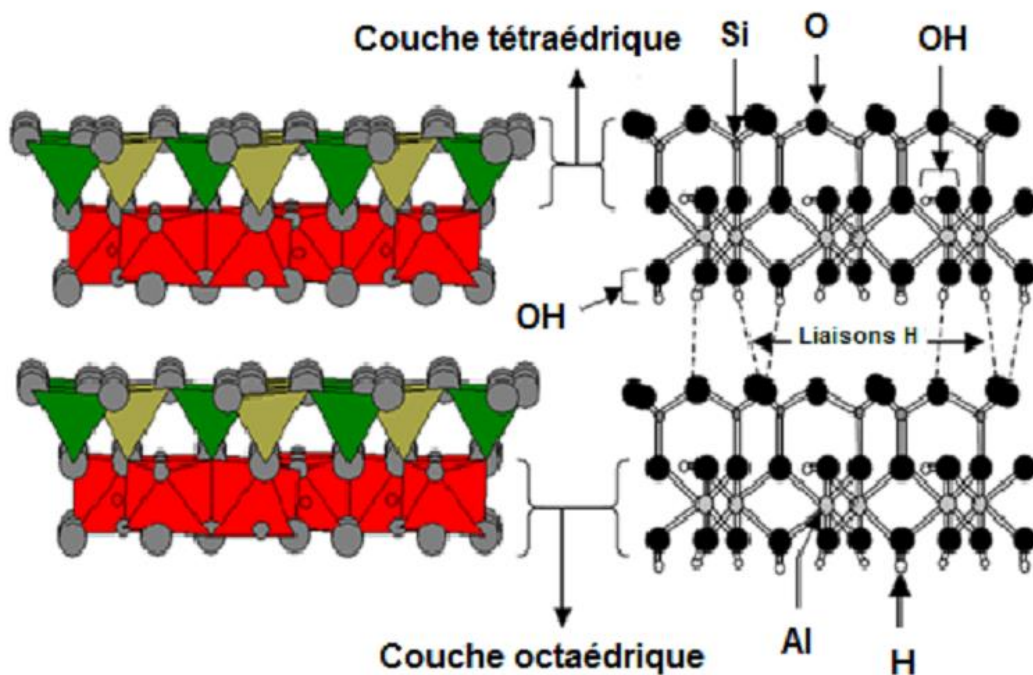


Figure 1: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral 1:1 (Pialy., 2009).

À l'intérieur de la couche T, chaque tétraèdre (SiO_4)⁴⁻ est lié à 3 tétraèdres voisins par 3 de ses sommets. Le quatrième ion oxygène entre en liaison avec le cation de la couche octaédrique. Celle-ci, résultat de l'empilement des 2 plans Y et Z, définit 3 sites octaédriques (A, B et C) non équivalents qui se distinguent par la répartition des ions O^{2-} et des groupements OH^- apicaux, comme le montre la projection représentée sur la figure 2. Si le cation placé dans les octaèdres est trivalent, l'un de ces sites demeure inoccupé. La distinction entre les minéraux 1/1 repose sur la nature du site A, B ou C vacant. C'est ainsi que le minéral ayant tous ses sites B vides (afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet) correspond à une kaolinite idéale (bien cristallisée), alors que la dickite (qui est un de ses polytypes) est marquée par une alternance de sites B et C vacants.

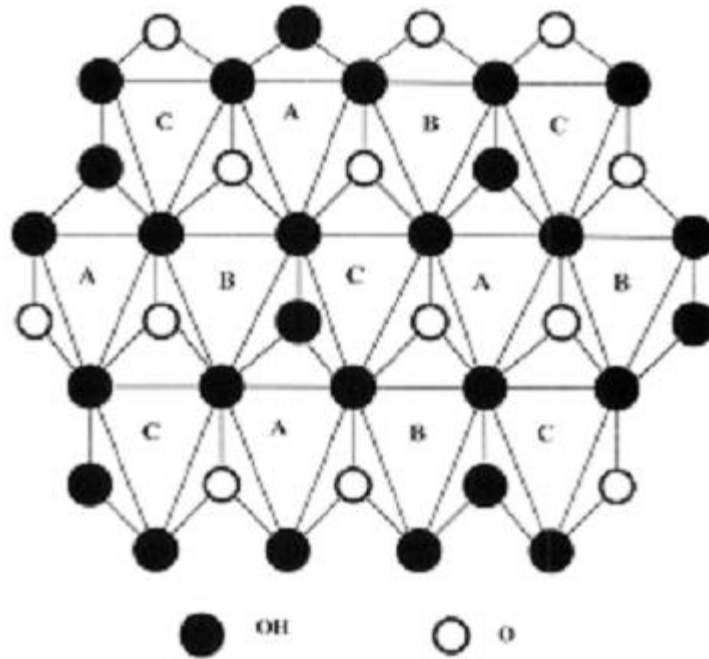


Figure 2: Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral 1/1(Mache, 2013).

À titre d'exemple, on peut citer la kaolinite, de formule structurale $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$. En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, contenant 2 motifs, appartient au système triclinique. Son groupe spatial est C_1 . Ses paramètres cristallographiques, d'après l'affinement structural de Bish et de Von Dreele, sont les suivants (Bish et Dreele, 1989): $a=5,16 \text{ \AA}$, $b=8,95 \text{ \AA}$, $c=7,41 \text{ \AA}$, $\alpha=91,7^\circ$, $\beta=104,9^\circ$ et $\gamma=89,8^\circ$.

Les liaisons Si-O ont un caractère covalent plus accentué que les liaisons Al-O dont la composante ionique est marquée (Pauling, 1949). Les feuillets sont liés entre eux par des ponts hydrogène et des forces d'attraction de Van der Waals (Wieckowski et Wiewova, 1976). Certains auteurs (Zamma, 1984) envisagent la possibilité d'une attraction électrostatique entre les deux surfaces basales des feuillets dont la polarité pourrait être opposée du fait de substitutions cationiques.

I.3.3 Les minéraux 2 : 1

On les appelle aussi minéraux T-O-T car leurs feuillets sont formés par 2 couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (figure 3).

Chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'anneaux pseudo-hexagonaux de 6 tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Les ions oxygène situés sur ces sommets partagés sont appelés "oxygènes pontants". Le quatrième oxygène de chaque tétraèdre assure la liaison avec un cation de la couche

octaédrique. Chaque octaèdre est constitué de 2 groupements hydroxyle et de 4 atomes d'oxygène apicaux.

Au sein des minéraux 2/1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Les ions Si^{4+} peuvent être remplacés par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les couches T. Les ions Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} peuvent se substituer aux ions Al^{3+} dans les couches O. Dans ces sites octaédriques, Li^{+} peut aussi remplacer Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Ces substitutions engendrent un déficit de charge compensé par l'intercalation de cations (K^{+} , Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ou même Al^{3+} ...) dans l'espace interfoliaire. Cet espace peut aussi accueillir des quantités variables d'eau pour hydrater ces cations. Les différentes substitutions et la teneur en espèce dans l'espace interfoliaire peuvent induire d'importantes modifications des propriétés de ces minéraux ; elles peuvent notamment avoir de l'influence sur leur comportement. Le taux de substitution dans les différentes couches permet de distinguer les différents sous-groupes de phyllosilicates 2/1. L'illite par exemple (phase micacée non expansible) diffère de la muscovite idéale par une substitution moins marquée dans les couches T et par une présence plus forte de l'eau et une teneur plus faible en cations K^{+} dans l'espace interfoliaire (Carroll et al., 2005). La formule des illites généralement admise est : $\text{K}_x\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec $0,5 \leq x \leq 1$), sachant que le déficit de charge $z=x$.

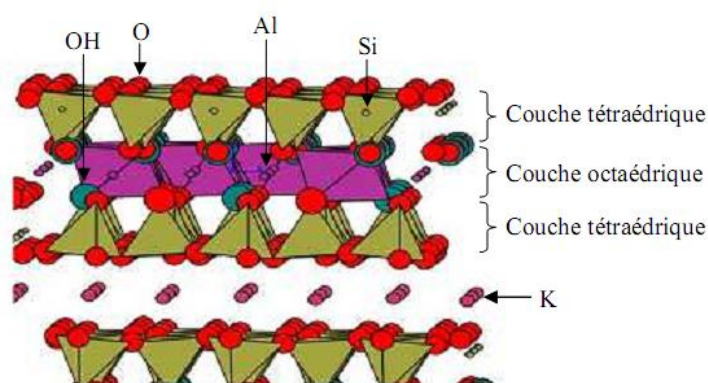


Figure 3: Structure idéale d'un minéral 2/1 (Mache, 2013)

Lorsque le déficit de charge du feuillet est compensé par une couche interfoliaire d'octaèdres renfermant des cations Mg^{2+} et/ou Al^{3+} hydroxylés, le minéral appartient au sous-groupe des chlorites. La distance basale est alors voisine de 14,0 Å. Ces minéraux ont pour formule générale : $[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2][\text{Mg}_{3-x}\text{Al}_x(\text{OH})_6]$, les 2 sous-feuillets étant de charges respectives $z=-x$ et $z=+x$. En l'absence de substitution cationique, z est nulle et l'espace interfoliaire est libre (Murray., 1999). La distance basale varie alors de 9,1 à 9,4 Å. Si z est maximale, les cations compensateurs ne sont pas hydratés et la distance basale est comprise entre 9,6 et 10,1 Å. Un déficit intermédiaire est compensé par des cations interfoliaires hydratés.

Dans ce cas, la distance basale dépend de la charge et du nombre de molécules d'eau liées à chacun de ces cations (Mache, 2013). Lorsque les espaces interfoliaires accueillent des quantités d'eau importantes, les minéraux 2 :1 deviennent gonflants : c'est le cas de la smectite.

La smectite est le nom minéral donné à un groupe de Silicates de Na, Ca, Mg, Fe et Li-Al (Murray., 1999). Les minéraux dans le groupe smectite qui sont les plus couramment utilisés sont Na-montmorillonite, Ca-montmorillonite, la saponite (Mg), la nontronite (Fe) et hectorite (Li). Le rocher dans lequel ces minéraux dominent est la bentonite. Le terme bentonite a été défini par Ross & Shannon (1926) comme une argile modifiée à partir d'un matériau igné vitreux, généralement un tuf ou des cendres volcanique. Grim & Guven (1978) a redéfini le terme bentonite comme n'importe quelle argile composée principalement d'un minéral smectite, quelle que soit son origine. Les bentonites qui sont utilisées industriellement comprennent principalement de la Na-montmorillonite ou de la Ca-montmorillonite et, dans une bien moindre mesure, de la saponite et de l'hectorite. Ces bentonites qui contiennent des minéraux de smectites ont des propriétés physiques et chimiques sensiblement différentes qui dictent leur utilité dans une large mesure. La smectite est un silicate à couche 2: 1 (figure 4) contrairement à la kaolinite qui est un silicate à couche 1: 1. La smectite a deux feuilles tétraédriques de silice reliées à une feuille octaédrique centrale. Il peut y avoir une substitution considérable dans la feuille octaédrique, généralement par Fe et Mg pour Al comme susmentionné, ce qui crée un déficit de charge dans la couche (Brindley et Brown, 1980). En outre, il peut y avoir une substitution dans les feuilles tétraédriques de Al pour Si, ce qui crée à nouveau un déséquilibre de charge. Grim (1962) a souligné que de nombreuses analyses ont montré que ce déséquilibre de charge est de -0,66 par unité de cellule.

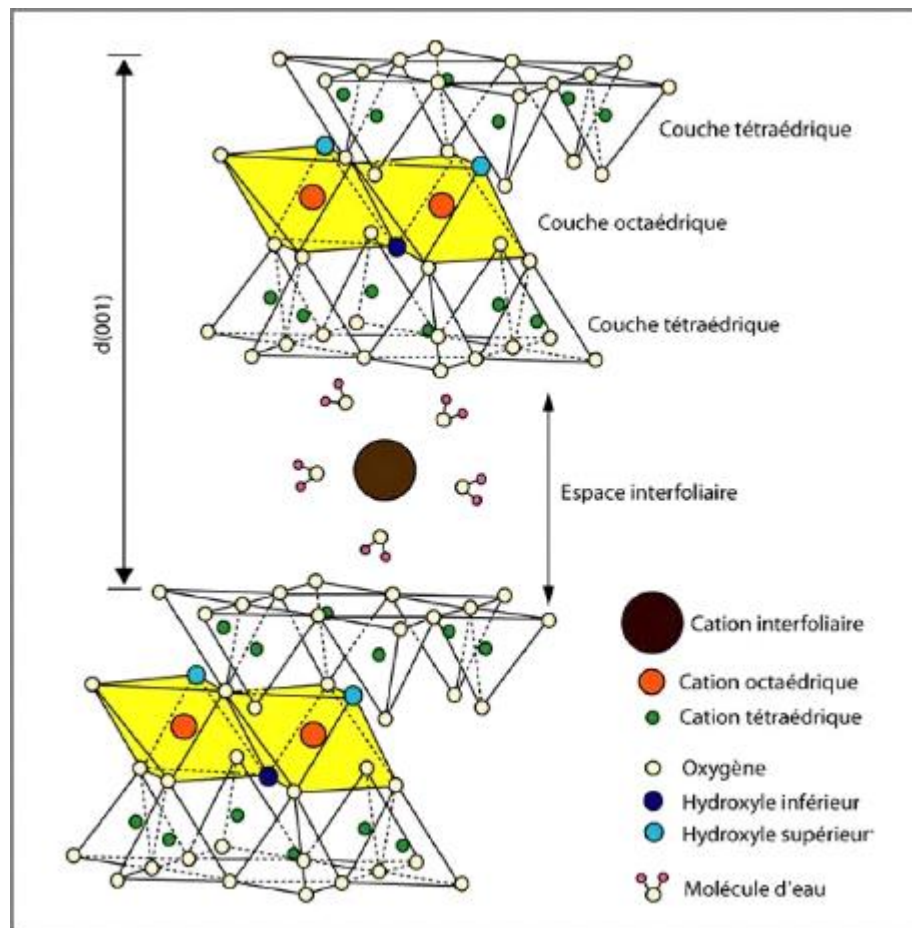


Figure 4 : Structure de la Smectite (Mouafon, 2021)

Cette déficience nette de charge positive est compensée par des cations échangeables absorbés entre les couches unitaires et autour des bords. Ainsi, si le cation échangeable est majoritairement Na, le minéral spécifique est Na-montmorillonite et s'il est majoritairement Ca, c'est une Ca-montmorillonite. Les ions Na et Ca sont tous deux hydratés dans cette position intercouche. Les montmorillonites de sodium ont généralement une couche d'eau en position intercouche et les montmorillonites de Ca ont généralement deux couches d'eau qui représentent l'espacement basal sur le diagramme de diffraction des rayons X de 15,4 Å pour une Ca-montmorillonite et de 12,6 Å pour une Na-montmorillonite (Elzea et Murray, 1990 ; Mache, 2013). La charge élevée sur la couche de smectite est satisfaite par des cations tels que Na, Ca, Mg, Fe et Li. Les smectites ont une capacité d'échange cationique (CEC) élevée qui est généralement de l'ordre de 60 à 100 mEq / 100 g d'argile. Les smectites se présentent normalement sous forme de flocons très minces de granulométrie extrêmement petite qui donnent à l'argile une surface élevée lorsqu'elle est bien dispersée (Elzea et Murray, 1990). La charge élevée, et la surface donnent aux smectites un haut degré d'absorption pour de nombreux matériaux (pétrole, eau, produits chimiques, etc.) ; lorsqu'il est mélangé à de l'eau, la charge

élevée et la granulométrie fine confèrent au fluide une viscosité très élevée. Ces propriétés de base de la smectite lui confèrent de nombreuses utilisations industrielles. La couleur des smectites peut varier du blanc au beige, au brun ou du vert brunâtre au bleu-vert.

Les principales utilisations des smectites sont dans les boues de forage, comme argiles de liaison de fonderie, pour granuler les minerais de fer, et comme scellants dans les fossés d'irrigation, les étangs de ferme, les barrages en terre, les revêtements de décharge, etc. Les gisements de montmorillonite sont les bentonites occidentales qui sont exploités au Dakota du Sud, au Wyoming et au Montana aux États-Unis (Elzea & Murray, 1990) et à Sabga à l'ouest du Cameroun (Mache, 2013).

I.3.4 Les minéraux 2 : 1 : 1

Lorsque le déficit de charge du feuillet est compensé par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de magnésium (brucite) ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace interfoliaire, on parle de minéraux 2:1:1 (ou T-O-T-O). Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance (distance basale du feuillet) d'environ 14 Å (Arib et al ; 2007). Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites (figure 5). Ces minéraux ont pour formule générale : $[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2][\text{Mg}_{3-x}\text{Al}_x(\text{OH})_6]$.

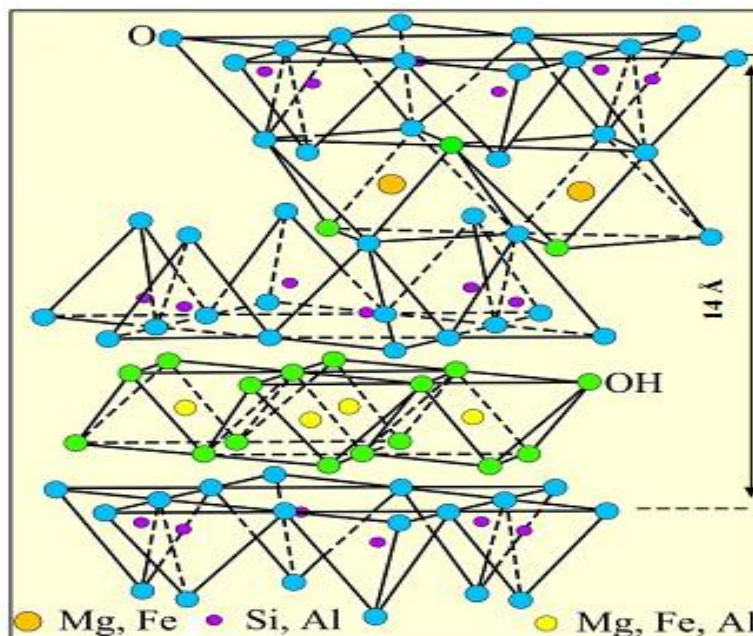


Figure 5: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 : 1 : 1 (Aliprandi, 1976)

I.4 Groupes d'argiles

I.4.1 Argiles très plastiques

Les argiles plastiques ont des particules très petites et on les mélange avec d'autres argiles comme le kaolin pour obtenir des pâtes céramiques qui se travaillent bien. Bien que moins pures que les kaolins, elles contiennent relativement peu de fer et d'autres impuretés. Cuites, elles prennent une teinte grise claire ou brune claire, alors qu'à 1300°C, elles sont denses et serrées. Il est impossible de les utiliser seules en poterie, à cause de leur retrait excessif qui peut atteindre 20% lorsqu'elles sont cuites à leur température de maturation. On les utilise en addition à d'autres argiles dont on veut augmenter la plasticité et la possibilité d'emploi. La Figure 6 présente la plasticité de la pâte modelée (Rhodes, 1999).



Figure 6: Pâte plastique modelée (Rhodes, 1999).

I.4.2 Argiles plastiques

La propriété de l'argile à être déformée sans se fissurer est appelée plasticité. La plasticité du mélange argileux est dépendante de la taille des grains d'inerte et de la quantité d'eau contenue dans la matière. Lorsqu'un matériau plastique est soumis à l'action d'une force, il se déforme et conserve parfaitement cette forme après l'arrêt de la force appliquée (Murray, 1991). La relation existe entre les informations géologiques et la plasticité (Modesto et Bernardin, 2008). Certaines argiles présentent une plasticité plus élevée que d'autres, ce qui est probablement dû au fait que certains matériaux interstitiels sont bien préservés des conditions météorologiques (Peters, 2002). La même chose se produit parmi les argiles sédimentaires qui ont été transportés depuis leur lieu de formation. Pendant leur transport, les argiles subissent un processus de broyage et contamination par certains produits, en les transformant en matière plus plastique par rapport aux argiles résiduelles qui n'ont pas subi de transformations pendant le

transport ; comme les argiles résiduelles qui contiennent encore des roches inchangées, et présentent peu de plasticité.

Les argiles plastiques ont trois origines :

- ✓ L'héritage qui traduit les minéraux créés par l'altération des roches mères ;
- ✓ Les transformations traduisant les minéraux créés par des réagencements partiels des réseaux silicatés ;
- ✓ Les néogenèses qui traduisent les minéraux créés par une réorganisation partielle de la structure cristalline (Vignes, 2014).

I.4.3 Argiles non plastiques

Les inertes, aussi appelés matières dégraissantes, ont pour objectif de diminuer un excès de plasticité qui se traduit par des fissurations et déformations des produits lors du séchage. L'absence de retrait des inertes permet de limiter le retrait global de la pâte d'argile. La granulométrie des inertes joue un rôle majeur dans la structure du produit cuit. Une granulométrie grossière permettra de limiter fortement le retrait, ce qui facilitera le séchage. Dans le cas d'une granulométrie fine, le dégraissant diminue moins la plasticité du mélange (Livingstone., 2001), ce qui rend le séchage plus difficile et l'extraction de l'eau aussi (Vignes., 2014). Les produits cuits seront donc plus denses et plus rigides. Contrairement au facteur de forme (géométrie, granulométrie...), la nature chimique des inertes n'influence pas le comportement mécanique de la pâte avant cuisson. C'est au cours de la phase de cuisson que les inertes jouent des rôles différents en fonction de leur nature. On distingue deux familles de dégraissants :

- Les dégraissants combustibles ;
- Les dégraissants stables.

Les dégraissants combustibles, qu'ils soient végétaux (débris de paille, pulpe de papier...) ou minéraux (poussière de charbon, coke,...) se consomment au cours de la cuisson et créent ainsi des porosités. Les dégraissants stables restent au cours de la cuisson comme par exemple les chamottes qui sont des compositions argileuses calcinées. Lorsque le chamottage est effectué à des températures inférieures à la température de cuisson de pièce, les chamottes subiront un peu de retrait lors de la cuisson. Si le chamottage est fait à une température égale ou supérieure à la température de cuisson, elles auront strictement un rôle de dégraissant. Certains dégraissants (les fondants) sont utilisés pour diminuer la température de fusion des

argiles. C'est le cas des silicates naturels (feldspaths, micas, ...) et des oxydes de fer. Les fondants ne jouent leurs rôles que lorsque la température de cuisson dépasse la température à laquelle ils se combinent et pour des températures plus faibles, ils se comportent comme une matière dégraissante classique.

I.5 Traitement thermiques des argiles

Les transformations thermiques des argiles peuvent être détectées par l'analyse thermique. Les études de Najet (2013) ont montré que les minéraux argileux comprennent différents types de groupement OH ou de molécules d'eau dans leur structure, qui sont caractérisés par leur énergie de liaison. Dans la plupart des cas, pour un minéral argileux, les courbes d'analyse thermique obtenues présentent les différents accidents thermiques correspondant à la perte des différents types d'eau et à une réorganisation structurale :

- Perte de l'eau libre ou l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire, disposée en une ou deux couches généralement vers 200-800°C.
- Perte de l'eau structurale, c'est-à-dire des groupements OH de la structure, qui débute à partir de 500 °C. Cette perte est connue par la déshydroxylation. Il se forme, suite à cette perte une phase désordonnée appelée métakaolinite surtout pour les argiles qui sont essentiellement de type kaolinitique (Elimbi, 2003). La métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite. Certains auteurs comme G.W. Brindley et al. (1959) ont suggéré une structure à partir de leur observation en diffraction des rayons X : ils démontrent la subsistance d'un certain ordre structural dans la métakaolinite.
- Il y a entre 950 et 980 °C une réorganisation structurale due à la démixture de la métakaolinite en micro-domaines riche en silice ou en alumine. Une structure spinelle ou des germes de mullite peuvent apparaître (Balek et Murat, 1996).

II. CALCAIRE

II.1 Définition

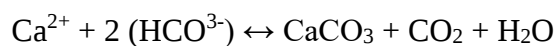
Les calcaires sont des roches sédimentaires, tout comme les grès ou les gypses, facilement solubles dans l'eau, composées majoritairement de carbonate de calcium CaCO_3 , mais aussi de magnésium de carbonate MgCO_3 . Lorsque la roche comporte une proportion non négligeable d'argile, on parle plutôt de marne (Peter-Borie et Aubie, 2009).

II.2 Origine

Le calcaire se forme par accumulation, principalement au fond des mers, mais parfois en milieu lacustre, à partir des coquillages et squelettes des micro-algues et animaux marins (Peter-Borie et Aubie, 2009). Le calcaire de manière globale a deux principales sources de formation :

II.2.1 Précipitation du carbonate de calcium

Le calcium carbonate se forme dans les milieux aquatiques, le plus souvent dans l'eau de mer où il résulte la précipitation d'ions dissous suivant la réaction :



Cette précipitation est facilitée par les organismes à coquille ou carapace (mollusques, oursins, coraux, algues planctoniques...), par la respiration des êtres vivants, ou par le brusque dégazage des eaux.

II.2.2 Formation des roches calcaires

Les calcaires peuvent se former en milieu continental (tufière, stalactites, stalagmites), lacustre, ou (le plus souvent) en milieu océanique.

Il existe plusieurs modes de formation des roches calcaires, ou roches carbonatées :

- ❖ Par précipitation (calcaire chimique) :
 - ✓ La lente sédimentation et/ou l'accumulation des éléments microscopiques obtenus par précipitation, et leur consolidation par la diagenèse, aboutit à la formation de la roche calcaire. Ces calcaires sont souvent fossilifères ;
 - ✓ Le brusque dégazage d'une eau souterraine arrivant à l'air libre (grotte, source) ou soumise au prélèvement par des végétaux du CO_2 , peut provoquer une précipitation localisée produisant, selon les circonstances, des travertins, ou des stalactites et stalagmites. Ces calcaires formés en milieu continental sont rarement fossilifères ;

- ❖ Par action des êtres vivants (calcaire biogène). Ils peuvent résulter d'une forte accumulation de coquilles ou de carapaces calcaires (intactes ou en débris), comme la craie, ou être bioconstruits (calcaire récifal). Ils sont toujours fossilifères ;
- ❖ Par érosion (calcaire détritique), par exemple les brèches calcaires ou ophicalcite (Peter-Borie et Aubie, 2009).

II.3 Composition chimique

Le calcaire est identifiable par l'attaque des acides tel que l'acide chlorhydrique en solution, l'acide éthanóïque ou acétique contenu dans le vinaigre ou encore par l'acide tartrique (Lanno, 1977) (il forme alors du tartrate de calcium et du CO₂). L'hydrogénocarbonate étant une base, il réagit avec l'acide chlorhydrique en solution selon l'équation :

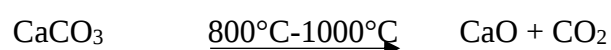


Le chauffage aux environs de 900 °C produit l'oxyde de calcium ou chaux vive avec du CO₂. Cette chaux vive réagit vigoureusement avec l'eau pour produire la chaux éteinte ou hydroxyde de calcium. Des suspensions de chaux dans l'eau (eau de chaux) répandues sur les murs (chaulage) réabsorbent le CO₂ de l'air et les couvrent d'une couche de carbonate de calcium (Borie et Aubie, 2009).

Le calcaire est composé d'au moins 70 % de calcite et peut contenir de la silice, de l'argile et de la matière organique ainsi que quelques autres minéraux dont les plus courants sont la dolomite, l'aragonite et la sidérite, qui influent sur sa couleur. En général blanc, le calcaire existe aussi dans des teintes de jaune, gris, brun ou même noir (Lanno, 1977).

II.4 Comportement thermique du calcaire

Le traitement thermique des carbonates a été entrepris par de nombreux auteurs, notamment par Grim et Rowland (1942), Haul et Heystek (1952). Dans cette partie, seul le cas de la calcite sera évoqué. Le thermogramme de la calcite présente un seul pic endothermique dont le maximum, se situe entre 800°C et 1000°C et qui traduit la décarbonation (Nivet et Vernet, 1965). Kulp et al., 1955 ont montré qu'une granulométrie inférieure à 75µm pouvait abaisser de 50°C la température du maximum du pic et l'élargir. Cette décarbonation de la calcite se traduit par l'équation suivante :



III- MATERIAUX MEMBRANAIRES

III.1 Définition

Une membrane est définie d'après l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) comme « une structure, ayant des dimensions latérales bien supérieures à son épaisseur, à travers laquelle un transfert de masse peut se produire sous l'action d'une variété de forces motrices » (Samhari et al., 2021). Les membranes sont des barrières fonctionnelles semi-perméables actives ou passives qui permettent la rétention / perméation préférentielle d'un ou plusieurs composants (molécules, particules ou polymères) dans des mélanges gazeux et / ou liquides (Hsieh, 1996 ; Said, 2015 ; Kanchapogu, 2016) sous l'action d'une force agissante. En principe, les membranes peuvent effectuer la plupart des processus de séparation et peuvent compléter ou former une alternative aux procédés de séparation traditionnels tels que la distillation, l'extraction, ou encore l'adsorption (Peñate et al., 2010).

En temps opportun de séparation, les espèces primaires qui sont rejetées et retenues sont appelées solutés de réténat et les espèces qui passent à travers les membranes sont appelées solutés de perméat (figure 7). Dans le cas des procédés de filtration baromembranaire, la force de transfert nécessaire à la réalisation de la séparation est une différence de pression hydrostatique appliquée de part et d'autre de la membrane.

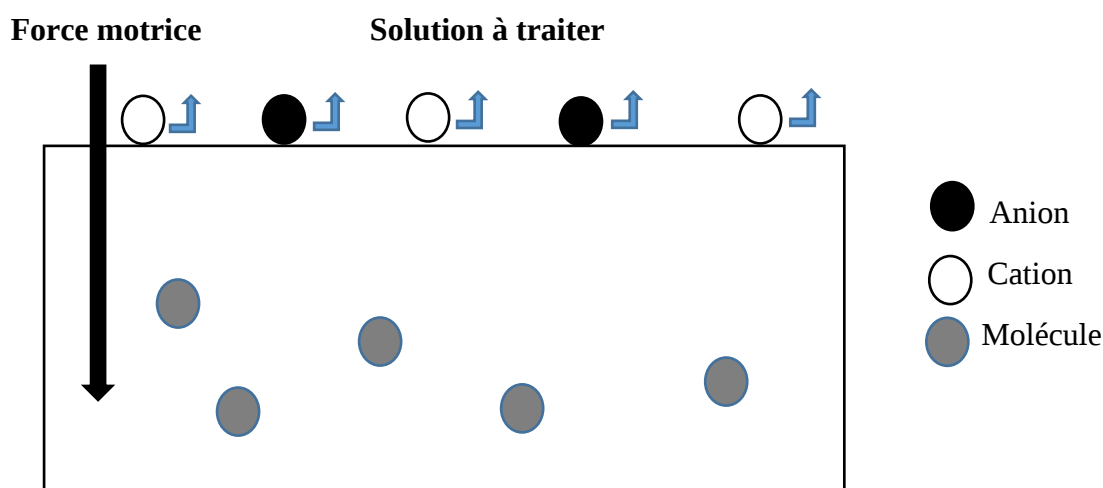


Figure 7 : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective (Samhari et al., 2021)

III.2 Types des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur porosité et leur mode de fabrication. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement

identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (traitement des eaux usées, des effluents industriels, des fluides alimentaires...). Nous détaillons ici les différents types de membranes utilisées dans les procédés industriels de filtration baromembranaire.

III.2.1 Type des membranes en fonction de leur nature

Les membranes fabriquées à partir des différents matériaux sont de nature organique et inorganique (minérale).

III.2.1.1 Membranes organiques

Les membranes organiques sont fabriquées à partir des polymères qui sont des dérivés cellulosiques et polyamides. D'autres polymères tels que les polyacrylonitriles (PAN), et les polyfluorures de vinylidènes (PVDF) sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, au pH et à la température. Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90 % des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques. Le tableau II (Berland et Juer, 2002) regroupe les avantages et inconvénients des membranes organiques suivants leur composition en se basant sur les critères suivants :

- Perméabilité ;
- Sélectivité ;
- Stabilité chimique ou thermique ;
- Sensibilité au chlore.

Tableau II : Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition

	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée Sélectivité élevée Mise en œuvre assez aisée Adsorption des protéines faible => colmatage moindre	Sensible à la température Sensible au pH Sensible au chlore Sensible au compactage Sensible aux microorganismes
Type polyamide	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique.	Grande sensibilité au chlore Faible perméabilité Phénomènes d'adsorption
Type polysulfone	Bonne stabilité thermique et au pH Résistance au chlore 5 mg/l fonctionnement normal 50 mg/l stockage 200 mg/l traitement de choc	Sensible au compactage Adsorptions
Matériaux acryliques	Bonne stabilité thermique et chimique. Stockage à sec possible	Faible résistance mécanique Pores de diamètres assez élevés
Matériaux fluorés	Bonne stabilité thermique et chimique	Faible perméabilité Microfiltration uniquement
Membranes composites	Bonnes caractéristiques : perméabilité et sélectivité Stabilité de pH 2 à 11 Bonne tenue en température	

III.2.1.2 Membranes inorganiques

Ses techniques de fabrication se sont diffusées plus tardivement que les membranes organiques et ces membranes sont mises en forme par frittage (Chay, 2005). Ces techniques de fabrication consistent en une agglomération de poudre minérale sous l'action conjuguée de la pression et de la température. La mise en place de couches successives de poudre de granulométrie décroissante règle la taille des pores à la valeur désirée.

Les membranes inorganiques ou minérales sont de type composite fabriquées à base du zirconium ZrO_2 sur support carbone macroporeux ou de type céramique sur alumine Al_2O_3 ou oxyde de titane TiO_2 sur alumine ou totalement en carbone ou en alumine. Elles sont largement répandues car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressif sans être altérées. Elles ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique (Arzate, 2008). Leur apparition a permis de travailler

dans des conditions extrêmes de température les plus faibles ou les plus élevées et d'agression chimique par les solutions d'acide et de base fortes, ce qui a ouvert de nouvelles voies dans la séparation par membrane. Le tableau III présente la comparaison entre les membranes inorganiques et les membranes organiques.

Tableau III : Comparaison des membranes organiques et minérales (Arzate, 2008)

Propriétés	Membranes inorganiques	Membranes organiques
Résistance thermique	> 100 °C	< 100 °C
Résistance chimique	pH de 0 à 14	pH de 2 à 12
Résistance mécanique	Bonne	moins bonne
Tolérance aux oxydants	Insensibles	Fonction du polymère
Compactage	Insensibles	sensibles
Durée de vie	10 ans	5 ans
Coût	élevé	moyen

Les applications de ces deux types membranes sont différentes : les membranes minérales ne sont utilisées qu'en microfiltration et ultrafiltration tandis que les membranes organiques sont utilisées dans les quatre types de traitement (MF, UF, NF et OI). Les membranes minérales sont beaucoup plus résistantes physiquement, chimiquement et thermiquement (Cardot, 2002).

III.2.2 Type des membranes en fonction leur porosité

III.2.2.1 Membranes poreuses

D'une manière générale on parle de matériaux poreux lorsque le taux de porosité est compris entre 20% et 95%. La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice (Said, 2015). Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane. 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 (0.01 à 1 micron). Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celles de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenues ; et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de la taille moléculaire et de distribution de taille des pores. En

général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des membranes poreuses.

Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrés autour d'une seule valeur :

- Soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas des micropores ;
- Soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des mésopores ;
- Soit une taille supérieure à 50nm, dans le cas des macropores (Cardot, 2002).

Le mécanisme de transfert de 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). Une membrane poreuse doit posséder une très bonne résistance mécanique tout en permettant un débit de perméation élevé (Said, 2015).

III.2.2.2 Membranes denses

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense (Said, 2015). Elle est soit à base de polymère de haute densité se présentant sous forme de feuilles souples, soit à base de matériaux céramiques. Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. Le transfert de matière à travers une membrane dense est régi par un mécanisme de solubilité des solutés dans la membrane et leur diffusion. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère (Cardot, 2002).

Dans une membrane dense, lorsque les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés. L'effet tamis devient donc négligeable.

III.2.3 Type des membranes en fonction de leur mode de fabrication

Le marché commercial actuel des membranes inorganiques est dominé par les membranes poreuses (Hsieh, 1990). Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui les composent. On distingue : les membranes asymétriques ou anisotropes et les membranes symétriques ou isotropes.

III.2.3.1 Membranes anisotropes ou asymétriques

Elles sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais et présentant une taille de pore variable avec l'épaisseur qui peut être graduelle selon une configuration conique des pores. Il est à préciser que la taille des pores est déterminée par granulométrie de la poudre initiale. Les propriétés de séparation et de perméabilité sont assurées par la fine couche extérieure, alors que la structure interne assure le support mécanique. Les bénéfices résultant en gain de flux sont tels que la plupart des procédés de séparation commerciaux utilisent des membranes anisotropes. Le flux à travers une membrane est inversement proportionnel à son épaisseur.

Les membranes aussi, asymétriques sont composées d'une matrice à base d'alumine ou de carbone sur laquelle sont appliquées une ou plusieurs couches d'oxydes minéraux. La dernière couche est appliquée par frittage. La figure 8 ressort un exemple de membrane asymétrique.

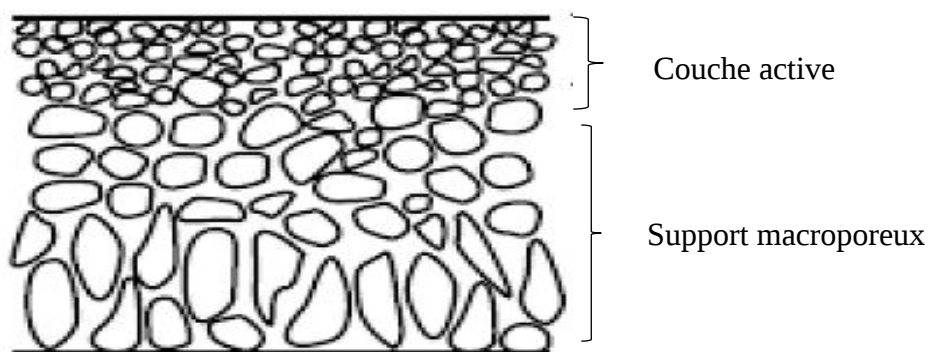


Figure 8 : Membrane asymétrique (Sekulic et al., 2004)

III.2.3.2 Membranes composites

Les membranes composites apparues au début des années 1990 sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées, soit par leur nature chimique, soit par leur état physique (Berland et Juer, 2002). Ces membranes composites de nanofiltration (Sekulic et al., 2004) et d'osmose inverse sont formées d'une matrice de 200 μm au centre, sur laquelle est appliquée une couche anisotrope de 40 μm de polymère poreux qui supporte une fine couche de 0,3 à 3 μm de polymère ajouté conférant à la membrane ses propriétés de rétention et de flux.

Dans ce type de membranes, la couche séparatrice est intégrée dans la matrice macro- ou mésoporeuse du support. La figure 9 illustre un cas de membrane composite.

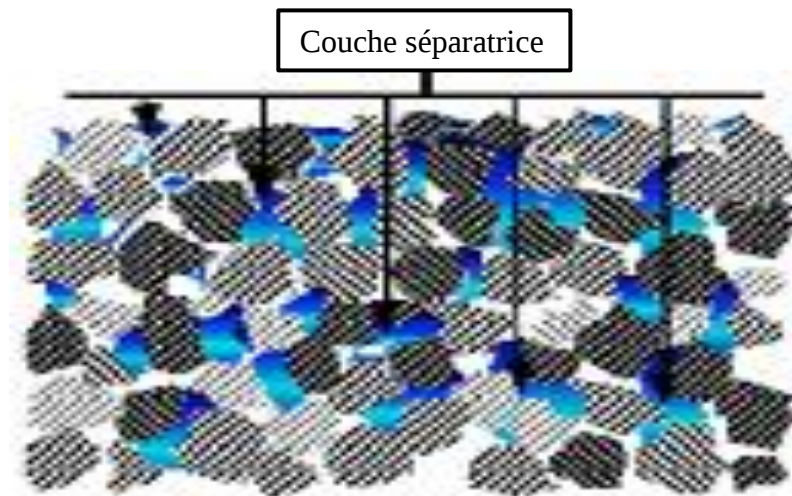


Figure 9: Membrane composite (Berland et Juer, 2002)

III.2.3.3 Membranes à charges électriques

Introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge et peuvent être dense ou poreuse. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage de cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions. Donc la séparation avec des membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores. Cette séparation est contrôlée par la charge et la concentration des ions. Par exemple les ions monovalents sont plus difficilement retenus que les ions bivalents et, dans les solutions à force ionique élevée, la sélectivité diminue. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse et l'électro-désionisation font appel à cette technologie. Leur principal domaine d'application actuel est le dessalement de l'eau et le traitement des effluents des installations de protection (Maurel, 2001). Un exemple de cette membrane est représenté à la Figure 10.

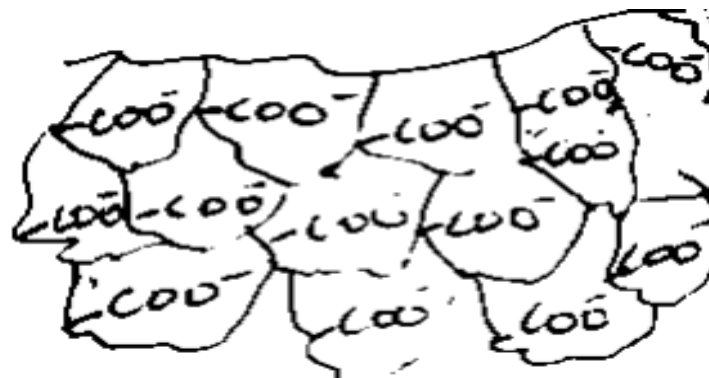


Figure 10 : Membrane à charges électriques (Maurel, 2001)

III.3 Caractéristiques des membranes

Les membranes sont généralement caractérisées par leur taille des pores, leur seuil de coupure relatif à une masse moléculaire critique, leur sélectivité, leur taux de rejet ainsi que leur perméabilité à l'eau pure dans des conditions standard.

III.3.1 Taille des pores

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. En deçà du nanomètre, le mécanisme de transfert de solvant est plutôt de type solution/diffusion que convection ; l'eau n'est pas seulement poussée pour s'infiltrer au travers de la membrane, mais aussi elle diffuse au travers du matériau membranaire (Said, 2015). La structure polymérique du matériau change en fonction des énergies d'activation, donc la température. La sélectivité de ces membranes dépend de l'affinité chimique du matériau avec les différents composés qui traverse la membrane.

III.3.2 Seuil de coupure

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90 % des solutés sont retenus par la membrane. Il s'exprime généralement en Dalton (unité équivalente à des grammes par mole). Le seuil de coupure renseigne l'utilisateur sur la plage d'utilisation de la membrane mais sa valeur exacte ne doit être considérée qu'à titre indicatif.

En effet, les molécules ont des géométries variées et il est possible que des espèces de masse molaire inférieure au seuil de coupure soient retenues par la membrane, de même que des espèces de masse moléculaire légèrement supérieure la traversent. Il est donc important de retenir que le seuil de coupure est défini par rapport à un soluté donné. Par ailleurs, l'hétéroporosité (loi de distribution des pores suivant leur diamètre) des membranes peut être plus ou moins importante. Cette grandeur n'est pas utilisée dans le cas des membranes de microfiltration pour lesquelles les pores sont caractérisés par leur diamètre nominal moyen. Celui-ci représente le diamètre de la plus grosse particule sphérique indéformable capable de traverser la membrane. Dans le cas de l'ultrafiltration, l'efficacité de la membrane est en général caractérisée par le seuil de coupure (cut-off en anglais).

III.3.3 Sélectivité

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle. C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la traversent. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique (Arzate., 2008). La sélectivité d'une membrane est en général définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir.

Dans le cas de l'osmose inverse, le soluté de référence est souvent le chlorure de sodium (NaCl), compte tenu du fait que la déminéralisation de l'eau est l'application la plus importante. On trouve ainsi couramment des membranes d'osmose inverse qui ont été développées soit pour le dessalement de l'eau de mer et qui ont un taux de rejet au chlorure de sodium de 99 % environ, soit pour le dessalement des eaux saumâtres et qui ont un taux de rejet au NaCl de 96 % et cela dans des conditions opératoires déterminées (pression, température...).

Cette notion est spécifique à l'ultrafiltration ; elle n'a pas de sens en osmose inverse dans la mesure où des entités chimiques de même taille peuvent avoir, dans les mêmes conditions opératoires, des taux de rejet très différents (Maurel. ; 1993). Elle n'a pas non plus de sens en microfiltration malgré une certaine analogie sur le plan des mécanismes, les espèces retenues (micro-organismes, boues) ne pouvant être définies ni par une masse molaire ni par une taille en dehors d'un diamètre apparent ou équivalent. Dans le cas de la microfiltration tangentielle, et compte tenu de la remarque ci-dessus, la sélectivité de la membrane est en général caractérisée par son diamètre de pores (0,45 µm par exemple) (Maurel., 1993).

III.3.4 Perméabilité hydraulique et flux volumique

Le flux volumique de perméat est une mesure de volume de perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire. On l'exprime généralement en m³ par heure et par mètre carré de membrane. Le flux à l'eau pure (J_p) est une caractéristique de la membrane qui est généralement indiquée par le fournisseur. Il obéit à la loi de Darcy qui montre notamment que le flux à l'eau est proportionnel à la pression transmembranaire (ΔP) à une température donnée (Said, 2015) :

$$\bullet \quad J_p = \frac{\Delta P}{\eta R_H} \quad \text{Équation 1}$$

Où η représente la viscosité dynamique de l'eau (Pa.s) à la température considérée et R_H la résistance hydraulique (intrinsèque) de la membrane ($\text{Pa} \cdot (\text{s} \cdot \text{m})^{-1}$) et ΔP (Pa) la pression transmembranaire.

La perméabilité hydraulique (L_p) représente le flux volumique de perméat par unité de pression. C'est une propriété intrinsèque de la membrane qui permet de comparer les matériaux entre eux (il est nécessaire de préciser la température à laquelle sont réalisées les mesures en raison de l'influence de celle-ci sur la viscosité du fluide). En l'absence de soluté (solvant pur) :

- $$J_p = \frac{L_p}{\eta} \Delta P \quad \text{Équation 2}$$

Le flux de perméation au solvant (ici l'eau pure) est communément défini par le fournisseur de la membrane.

La différence de concentration entre les solutions se situant de part et d'autre de la membrane engendre une pression osmotique qui s'oppose à la pression transmembranaire. Dans le cas où le gradient de pression osmotique, $\Delta\pi$, n'est pas négligeable, le flux du mélange solvant/soluté devient :

- $$J_p = \frac{L_p}{\eta} (\Delta P - \Delta\pi) \quad \text{Équation 3}$$

III.3.5 Taux de rejet

Le taux de rejet d'une espèce (ou Rétention ; noté R) est une grandeur sans dimension définie comme le pourcentage d'espèces retenues par la membrane. Dans le cas de mélanges complexes, un taux de rejet individuel est défini pour chaque type de soluté i. L'accumulation éventuelle d'espèces au voisinage de la membrane (polarisation de concentration) conduit à définir le taux de rejet de deux manières différentes. On distinguera, en effet, le taux de rejet observé ($R_{i,obs}$) donné par l'équation (4), défini à partir de la concentration de la solution d'alimentation (C_i^a) et de la concentration du perméat (C_i^p) et le taux de rejet intrinsèque ($R_{i,int}$) donné par l'équation (5), où la concentration de la solution d'alimentation a été remplacée par la concentration réelle du soluté au voisinage de la surface de la membrane (C_i^w).

- $$(R_{i,obs}) = 1 - (C_i^p / C_i^a) \quad \text{Équation 4}$$

- $$(R_{i,obs}) = 1 - (C_i^p / C_i^w) \quad \text{Équation 5}$$

Le taux de rejet observé est une grandeur directement accessible par l'expérience mais qui présente l'inconvénient d'être fonction des conditions hydrodynamiques de fonctionnement telles que la vitesse de circulation et la géométrie de la lame liquide en contact avec la membrane (celle-ci dépend à la fois de la géométrie de la membrane et du module membranaire).

Le taux de rejet intrinsèque est quant à lui indépendant des conditions hydrodynamiques de filtration. C'est une grandeur accessible à partir de la mesure du taux de rejet observé si les conditions hydrodynamiques sont connues. Il reflète les performances réelles de séparation d'une membrane vis-à-vis d'un soluté.

III.4 Géométrie des supports membranaires

Les membranes se présentent sous forme de films plans (feuilles), de tubes ou de fibre creuses (Kecili, 2006). Elles sont mises en œuvre dans des modules regroupant un ou plusieurs éléments de base. Les différents types de modules développés au cours du temps se distinguent en termes de performance par leur coût, la surface filtrante par module, la consommation énergétique par unité de volume de perméat de produit, la susceptibilité au colmatage, la facilité de nettoyage et l'aptitude à travailler dans des conditions de procédés (température, viscosité, pression, débit, pH, abrasion, résistance aux traitements de nettoyage). Les quatre types de module disponibles de nos jours pour des applications industrielles sont les suivants :

- Module à membrane plane ;
- Module à membrane tubulaire ;
- Module à membrane spiralée ;
- Module à membrane de fibres creuses.

III.4.1 Modules à membranes planes

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles (Ahoulé, 2016). Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support. Le module plan est un assemblage de type filtre-presse. Dans le cas du module Ray-Flow, la membrane est disposée à plat sur un support permettant l'écoulement et la collecte du perméat. L'écoulement de l'alimentation est tangentiel à la membrane et l'épaisseur de la veine liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui rend étanche le montage (figure 11). Ce type de module est peu compact, mais facilement démontable pour le changement d'une ou plusieurs membranes.

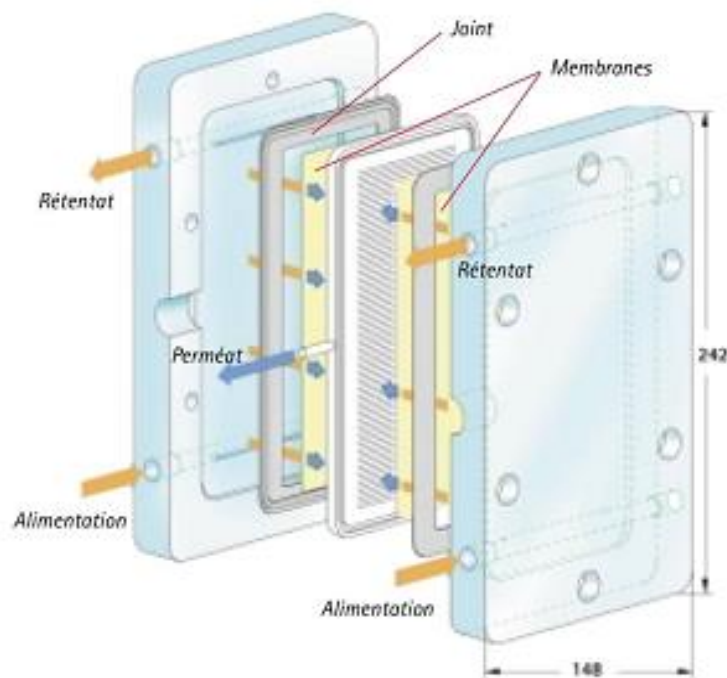


Figure 11: Schéma du module plan Ray-Flow (Ahoulé, 2016)

III.4.2 Modules à membranes tubulaires

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle (figure 12).

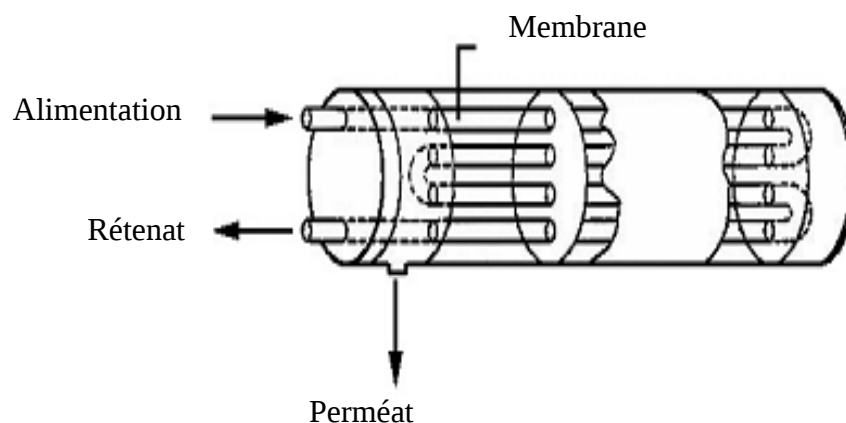


Figure 12 : Schéma du module tubulaire (Ahoulé, 2016)

III.4.3 Modules à membrane spiralées

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les

sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du rétentat. Le module spiral est composé de membranes planes collées dos à dos renfermant un espaceur perméat assurant l'écoulement du perméat dans le tube collecteur qui constitue l'axe central de la membrane (Said, 2015). Du côté rétentat, les membranes sont séparées par des espaceurs qui jouent le rôle de promoteur de turbulence et sont enroulées autour du tube collecteur (figure 13). Un grillage extérieur maintient l'ensemble enroulé. Le nombre de membranes collées dos à dos varie suivant les tailles des modules et des fabricants. Un module spiral est beaucoup plus compact qu'un module plan.

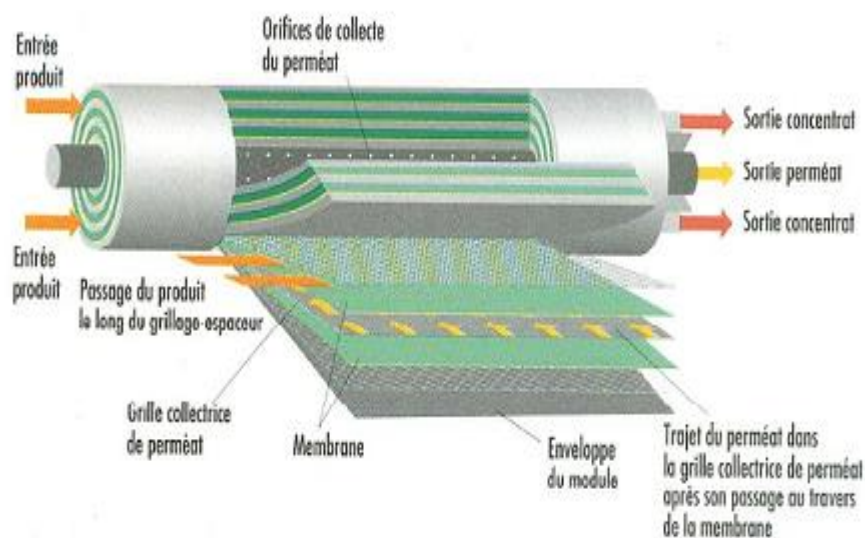


Figure 13: Schéma du module spiralé (Said, 2015)

III.4.4 Modules à fibres creuses

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm (Bacchin, 2005). Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse. Les membranes sont composées de différentes couches : un support et une sous-couche poreuse qui assurent la résistance mécanique de la membrane, et à la surface une peau active qui détermine les propriétés de la membrane (flux, sélectivité). La composition de la sous-couche et la composition de la peau active peuvent être différentes (figure 14).

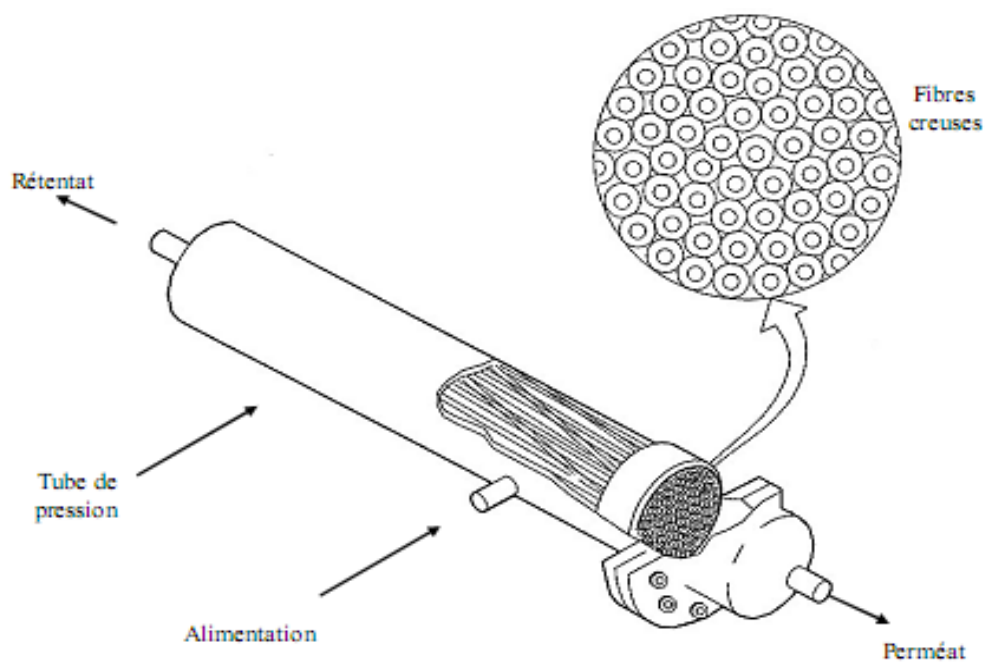


Figure 14: Schéma du module fibre creuse (Said, 2015)

Le Tableau IV résume les caractéristiques des différents types de modules membranaires avec leurs avantages et inconvénients.

Tableau IV : Comparaison entre différents types de modules à membranes (Viseer et Reinhoudt, 1994)

	Géométrie			
	Plan	Tubulaire	Spiralé	Fibres creuses
Membranes	Organique en format rectangulaire ou en disque	Organiques : monotubulaire Minérales : monotubulaire ou multicanaux	Organiques	Organiques avec la couche séparatrice ou peau à l'intérieur ou à l'extérieur
Assemblage	Selon le principe du filtre-presse. Le côté rétenat se trouve entre les plaques porte-membranes qui sont séparées entre elles par des joints cadres. Le côté perméat se trouve dans la partie creuse de la plaque	Le module consiste en un assemblage de plusieurs membranes tubulaires parallèles séparées par des joints d'étanchement. Le côté rétenat se trouve à l'intérieur et le côté perméat se à l'extérieur des tubes. L'ensemble est incorporé dans une enveloppe de matière plastique ou en acier inoxydable	Les membranes d'origine plane sont enroulées et collées sur un tube perforé avec des grilles flexibles pour séparer le côté rétenat du côté perméat	Le module consiste en un ou plusieurs faisceaux de fibres creuses empotées dans une résistance et assemblés dans une enveloppe en matière plastique ou en acier inoxydable
Surface filtrante par module industriel	Jusqu'à 100m ²	Jusqu'à 25m ²	Jusqu'à 30m ²	Jusqu'à 74m ²
Avantages	Flexibilité du système modulaire, Echange standard par plaque, Faible consommation d'énergie, Accès aux membranes, Performances (flux), Plaques réutilisables	En général : Faible colmatage, facilité de nettoyage, échange standard par tube, traitement de produits visqueux facile. Membranes minérales : Durée de vie, tenue mécanique ; thermostabilité, résistance aux lavages chimiques, stérilisation à la vapeur.	Compacité, faible volume mort, faible consommation d'énergie, prix	Compacité, faible volume mort, faible consommation d'énergie ; tenue mécanique ; prix.
Inconvénients	Faibles résistances thermiques des matières plastiques, Colmatage ; Prix	En Général : Volume mort important ; consommation d'énergie ; prix Membranes organiques : faible résistance thermique des matières plastiques	Performance (flux), échange standard par module, traitement des produits visqueux difficiles, faibles résistances thermiques des matières plastiques, perte de charge élevée, zones mortes, colmatage, nettoyage difficile, Accès aux membranes, membranes collées, télescopage de la membrane	Traitement des produits visqueux difficile, échange standard par module, faible résistance thermique des matières plastiques ; colmatage

III.5 Procédés de séparation membranaires

III.5.1 Filtration membranaire

Les procédés de séparation, de purification et de concentration utilisant les membranes synthétiques prennent une place de plus en plus importante dans de nombreux secteurs. Ces technologies sont utilisées à grande échelle pour produire de l'eau potable à partir de l'eau de mer, pour clarifier les effluents industriels, pour concentrer, purifier ou séparer des solutions macromoléculaires de l'industrie agroalimentaire (Strathmann, 1991 ; Viseer et Reinhoudt, 1994). La filtration membranaire est donc un procédé physique de séparation des substances à l'aide de membranes semi-perméables. La Figure 15 illustre le principe de base de la filtration membranaire. Les constituants contenus dans un fluide, circulant à un débit Q_A , sont séparés de façon sélective (taille, poids moléculaire, charge, ...) lorsque le fluide arrive au contact avec la membrane. Une partie de ce fluide traverse la membrane (perméat de débit Q_P) et celle qui reste est appelée rétentat.

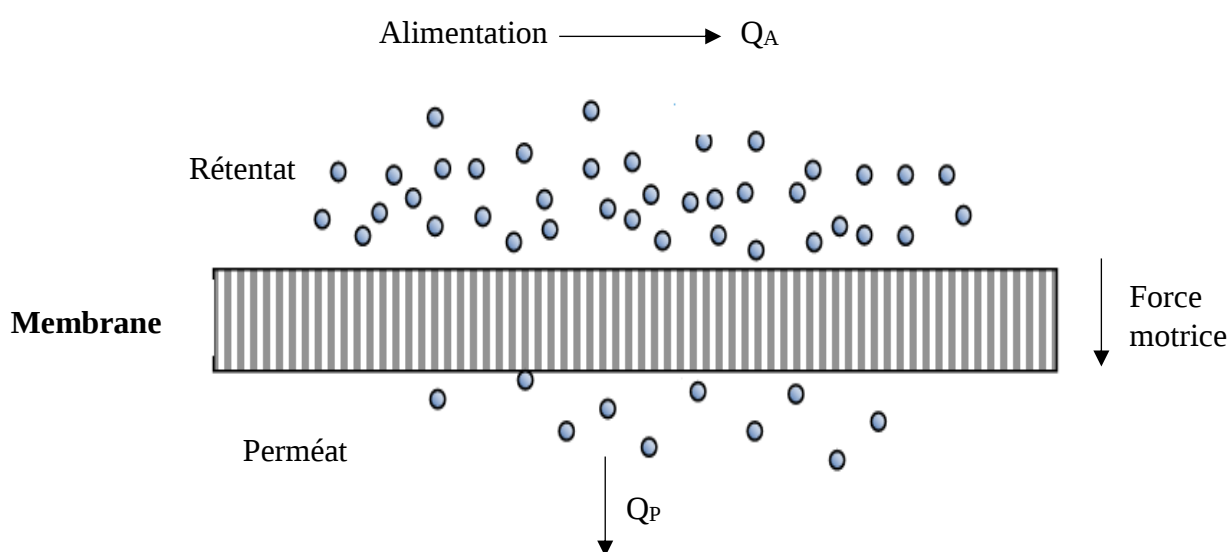


Figure 15: Schéma de principe de la filtration membranaire (Strathmann, 1991)

On distingue quatre types de procédés, en fonction de la taille des particules ou molécules à éliminer.

III.5.1.1 Ultrafiltration

C'est un procédé de séparation sélective utilisé pour concentrer et purifier les composés de poids moléculaire moyen ou fort tels que les protéines de lait ou végétales, les glucides et les enzymes (Metaiche, 2014). L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm (Doc'Oleau, 2005). La pression de service

est en moyenne de 0,5 à 10 bars et la vitesse tangentielle de l'eau est 1 m.s^{-1} . La filtration est en général de type tangentiel qui permet d'éliminer l'accumulation de dépôts qui obturent la surface de filtration. Les membranes d'ultrafiltration sont asymétriques, constituées d'une peau mince (couche filtrante) déposée sur un support qui peut être de même nature ou de nature différente. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Les applications sont multiples :

- Concentration de solutions macromoléculaires (protéines, polysaccharides, polymères variés) ;
- Elimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique.

III.5.1.2 Microfiltration

La microfiltration peut être définie comme un procédé de séparation solide - liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et $10 \mu\text{m}$. Ce procédé permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries, indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des particules plus grosses obtenues par complexation, précipitation ou floculation. (Desclaux., 2003). Une pression de filtration comprise entre 0,5 et 3 bars, un flux de l'ordre de $200 \text{ à } 450 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et une vitesse de l'eau d'environ 3 m.s^{-1} sont les paramètres moyens de fonctionnement. Les particules d'un diamètre supérieur à celui des pores sont arrêtées par criblage avec un colmatage progressif qui se développe. En général, une préfiltration à un seuil d'environ $500 \mu\text{m}$, est nécessaire pour éviter toute détérioration prématurée des membranes. La microfiltration est adaptée pour le traitement des eaux souterraines à forte turbidité occasionnelle et se substitue efficacement à l'étape de clarification.

III.5.1.3 Nanofiltration

La Nanofiltration (NF) est le terme utilisé pour désigner une nouvelle technique séparative à membranes se situant entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 300 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 300 g/mol sont, par contre, fortement retenus. Ce type de

membrane est très efficace pour éliminer les petites molécules dissoutes telles que les pesticides, les acides humiques et fulviques précurseurs d'organochlorés et le carbone organique dissous biodégradable (CODB). Le passage global en sels est de 30 à 60 % pour les ions monovalents et de 5 à 15 % pour les bivalents. Ce procédé est surtout utilisé en potabilisation ou dans les chaînes de traitement des eaux résiduaires. Il est à ce jour peu utilisé pour la production d'eau ultrapure.

III.5.1.4 Osmose inverse

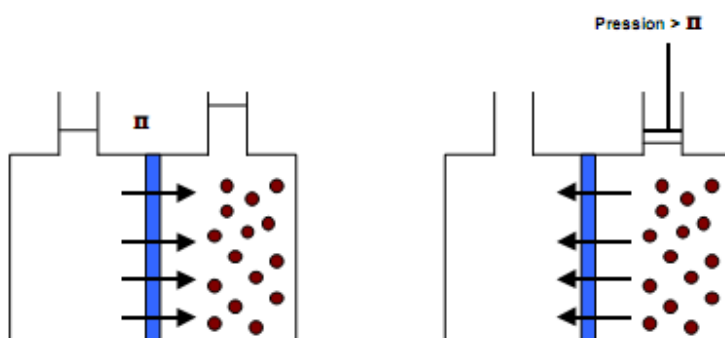
L'osmose inverse dont le principe est représenté sur la Figure 16 utilise des membranes denses qui laissent passer le solvant (eau dans la plupart des cas) et arrêtent tous les sels. Cette technique est utilisée pour la déminéralisation des eaux, le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, ou la production d'eau ultrapure. Son principe est explicité dans la "mise en œuvre des procédés de séparation membranaires - pression osmotique" (Maurel, 2001). Cette méthode est la moins onéreuse pour éliminer de 90 à 99% des contaminants d'un fluide. Dans la plupart des cas, les techniques à membranes se trouvent en concurrence, pour une application donnée, avec des procédés plus conventionnels.

Osmose

Osmose inverse

Figure 16: Principe de l'osmose inverse (Doc'Oleau, 2005)

La pression osmotique Π est d'autant plus importante que la concentration est élevée et



que la masse molaire est faible. La pression osmotique de l'eau de mer est de l'ordre de 25 bars.

III.5.2 Caractérisation des procédés de séparation membranaires

La caractérisation des procédés de séparation membranaires est résumée dans le Tableau V.

Tableau V: Caractérisation des procédés membranaires

Membrane	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
Procédé de séparation	Effet de tamis	Effet de tamis	Effet mixte : Tamis et Donnan	Diffusion sélective
Nature de la porosité	Macropores	Mésopores	Micropores	Membranes Dense : absence de porosité
Mécanisme de transfert	Convection	Convection	Convection et diffusion	Diffusion

III.5.3 Applications industrielles des membranes

Parmi les différents procédés industriels de séparation sur le marché actuellement, l'usage des membranes céramiques est devenu ces dernières années de plus en plus commun. Leurs caractéristiques de résistance mécanique élevée, leur durabilité et leur simplicité d'usage ont largement contribué à cette reconnaissance. Les principales applications des procédés de séparation membranaires sont regroupées dans le Tableau VI :

Tableau VI: Applications industrielles des procédés membranaires (Doc'Oleau, 2005).

	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
Applications	Epuration bactériennes du lait écrémé, Clarification de la bière brute, Stérilisation à froid, Epuration biologique de l'eau, deminéralisation de jus de fruits.	Concentration de lait ; concentration du jus de soja, Production du jus de pomme, Standardisation du lait en protéines, Epuration biologique de l'eau.	Séparation d'acide aminés et de peptides du lait, Traitement d'effluents, Adoucissement d'eaux souterraines ou de surface.	Dessalement de l'eau, Concentration de fruits pulpeux, Concentration du blanc d'œuf.

De nombreuses études ont montré que l'eau, que ce soit en milieu communautaire ou hospitalier, pouvait être contaminée par de nombreux micro-organismes engendrant ainsi les problèmes de santé (Kauffmann-Lacroix et al., 2014) . On estime qu'environ 1,7 million de décès annuels dans le monde sont attribuables à l'eau, à l'assainissement et à l'hygiène insalubres (Ashbolt, 2004).

IV-MICROORGANISMES DANS L'EAU

IV.1 Introduction

L'utilisation d'une eau non potable, le manque d'assainissement et d'hygiène sont la 6^{ème} cause de décès dans le monde, principalement par des maladies diarrhéiques (OMS, 2002). La pollution des eaux est un phénomène international résultant d'épanchements chimiques, microbiologiques ou de changements thermiques, provenant de sources ponctuelles ou non ponctuelles. La pollution microbiologique est l'une des plus grandes causes de mauvaise qualité de l'eau (James et Joyce, 2004). Par exemple, aux États-Unis, plusieurs événements de contamination bactériologique ont mené à des épidémies. Malgré les bons résultats issus des analyses de contaminants aux prises d'eau, plusieurs avis d'ébullition, sur de longues périodes, ont déjà été émis, révélant le fait que les eaux captées sont dégradées. La qualité de ces eaux peut être fortement dégradée par différents facteurs environnementaux : manque d'eau, ruissellement d'eau non traitée d'un sol imperméable ou rural, déversement d'égouts non traités, effluent d'usines de traitement d'épuration, rejet des eaux souterraine. Plusieurs actions ont déjà été entreprises afin d'améliorer la qualité de l'eau comme le suivi bactériologique ou physico-chimique des contaminants, la filtration membranaire et le contrôle de la désinfection. Afin de continuer à protéger la ressource, il nous faut comprendre les mécanismes qui induisent une dégradation de la qualité de l'eau en milieu urbain, en climats actuel et futur.

IV.2 Généralité sur les microorganismes

Les microorganismes, retrouvés dans les eaux usées se répartissent en 4 groupes : les bactéries, les virus, les protozoaires et les helminthes. Ils proviennent de l'environnement et des matières fécales ; la flore entérique (i.e. intestinale) peut contenir des microorganismes pathogènes. Ils ont des effets divers sur la santé : ils sont la cause d'infections bénignes (gastro-entérite par exemple) comme de maladies mortelles (choléra, typhoïde). Le pouvoir pathogène des microorganismes (ou pathogénicité) dépend de plusieurs facteurs qui seront brièvement décrits.

IV.2.1 Bactéries

Les bactéries sont des organismes unicellulaires simples (à l'image d'*Escherichia coli* sur la Figure 17) et sans noyau. Leur taille est comprise entre 0,1 et 10 µm. Les eaux usées urbaines contiennent environ 10⁷ à 10⁸ bactéries/L dont 10⁶ entérocoques et entérobactéries, 10⁴ à 10⁵ streptocoques fécaux et 10³ à 10⁴ Clostridium. La majorité de ces organismes ne

présentent pas un danger pour la santé et la concentration en bactéries pathogènes peut atteindre de l'ordre de 104/L.

Toutefois, chez un hôte infecté, le nombre de bactéries pathogènes peut être très important. Les bactéries entériques sont adaptées aux conditions de vie dans l'intestin, c'est-à-dire une grande quantité de matière carbonée et de nutriments, et une température relativement élevée (37°C.). Leur temps de survie dans le milieu extérieur, où les conditions sont totalement différentes, est donc limité. Par ailleurs, les bactéries pathogènes vont se trouver en compétition avec les bactéries indigènes d'origine environnementale, ce qui limitera leur développement (Ternes et al, 2005).

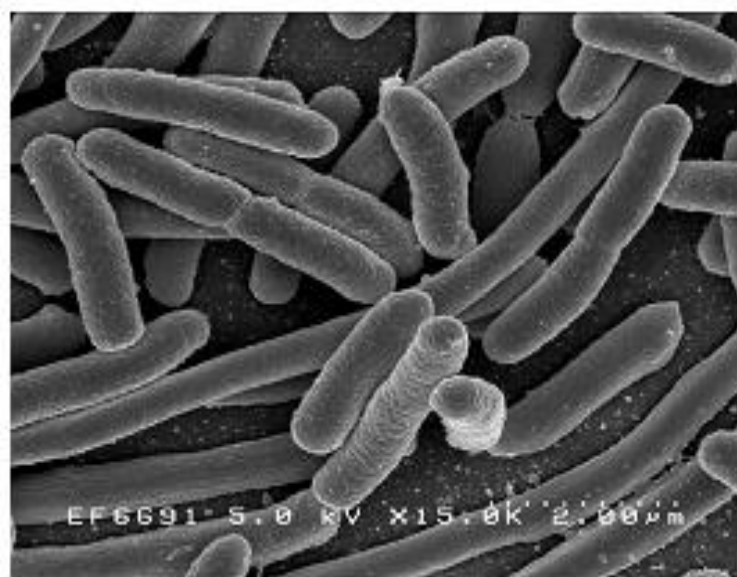


Figure 17 : Escherichia coli vues au microscope électronique (Ternes et al, 2005).

La voie de contamination majoritaire est l'ingestion. Les bactéries pathogènes d'origine hydrique (Tableau VII) sont responsables de la mort de 3 à 10 millions de personnes par an dans le monde et les pays industrialisés ne sont pas épargnés.

Tableau VII: Principales bactéries pathogènes présentes dans les eaux usées (Ternes et al, 2005)

Agent pathogène	Symptômes, maladie	Mode(s) de contamination
Salmonella (Différents sérotypes)	Salmonellose	Ingestion
Yersinia enterocolitica	Gastro-entérite	Ingestion
Leptospira spp.	Leptospirose	Cutanée/Ingestion/Inhalation
Legionella	Légionellose	Inhalation
Campylobacter jejuni	Gastro-entérite	Ingestion
Listeria monocytogènes	Listériose	Ingestion
Escherichia coli (certains sérotypes dont O157:H7)	Syndrome Hémolytique et Urémique (SHU)	Ingestion
Shigella	Dysenterie bacillaire	Ingestion
Salmonella Typhi	Fièvre typhoïde	Ingestion
Vibrio cholerae	Choléra	Ingestion
Staphylocoque doré (aureus)	Fièvre, diarrhée, infection	Cutanée/Ingestion/Inhalation
Mycobacterium	Tuberculose	Inhalation
Candida albican	Douleur abdominale	Ingestion

IV.2.2 Virus

Les virus (Figure 18) sont des parasites intracellulaires de très petite taille (10 à 350 nm) qui ne peuvent se multiplier que dans une cellule hôte. Leur concentration dans les eaux usées urbaines est comprise entre 10^3 et 10^4 particules par litre. Leur isolement et leur dénombrement dans les eaux usées sont difficiles, ce qui conduit vraisemblablement à une sous-estimation de leur nombre réel.

Les virus ne sont pas naturellement présents dans l'intestin, contrairement aux bactéries. Ils sont présents soit intentionnellement (après une vaccination intramusculaire contre la poliomyélite par exemple), soit chez un individu infecté accidentellement. Le mode d'infection est, dans la majorité des cas, l'ingestion mais il peut également exister des cas d'inhalation (Coronavirus par exemple).

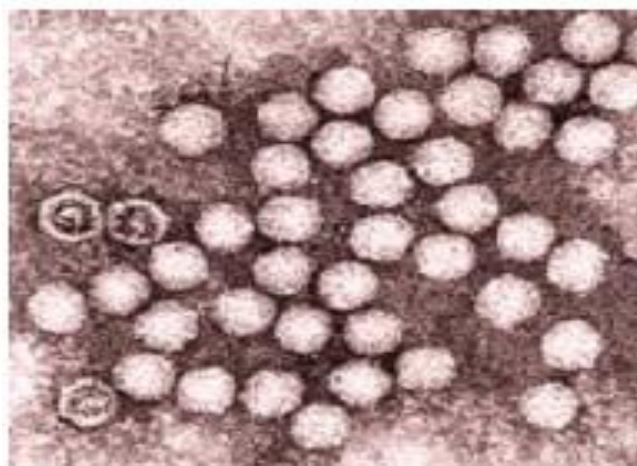


Figure 18: Entérovirus vus au microscope électronique (Faby, 1997)

Il semble que les virus soient plus résistants dans l'environnement que les bactéries et que leurs faibles dimensions soient à l'origine de leurs possibilités de dissémination (Faby, 1997). Le Tableau XIII regroupe les principaux virus pathogènes potentiellement présents dans les eaux usées.

Tableau VIII : Principaux virus présents dans les eaux usées (Faby, 1997)

Agent pathogène	Symptômes, maladie	Mode(s) de contamination
Virus de l'hépatite A	Hépatite A	Ingestion
Virus de l'hépatite E	Hépatite E	Ingestion
Parvovirus	Vomissement, diarrhée	Ingestion
Reovirus	Affection respiratoire bénigne et diarrhée	Ingestion
Rotavirus	Vomissement, diarrhée	Ingestion
Calicivirus	Vomissement, diarrhée	Ingestion
Coronavirus	Vomissement, diarrhée	Ingestion/Inhalation
Astrovirus	Vomissement, diarrhée	Ingestion
Virus de Norwalk	Vomissement, diarrhée	Ingestion
Coxsackie	Méningite, maladie respiratoire, ...	Ingestion
Echovirus	Méningite, diarrhée, ...	Ingestion
Adenovirus	Maladie respiratoire, conjonctivite, diarrhée, ...	Ingestion

IV.2.3 Protozoaires

Les protozoaires sont des organismes unicellulaires munis d'un noyau, plus complexes et plus gros que les bactéries (taille comprise entre 1 et 200 μm). La plupart des protozoaires pathogènes sont des organismes parasites, c'est-à-dire, qu'ils se développent aux dépens de leur hôte. Certains protozoaires adoptent au cours de leur cycle de vie une forme de résistance, appelée kyste. Cette forme peut résister généralement aux procédés de traitements des eaux usées. Parmi les protozoaires les plus « connus » (Tableau IX), on peut citer *Entamoeba histolytica*, responsable de la dysenterie amibienne ou encore *Cryptosporidium parvum* (Figure 19).

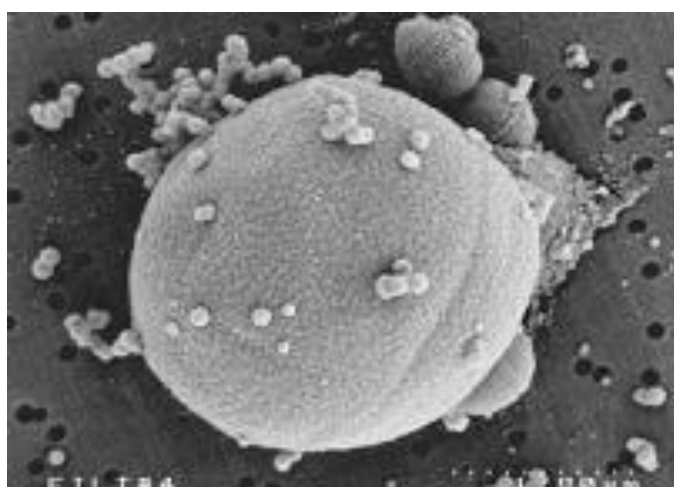


Figure 19: *Cryptosporidium parvum* vu au microscope électronique (Faby, 1997)

Tableau IX: Principaux protozoaires présents dans les eaux usées (Asano., 1998)

Agent pathogène	Symptômes, maladie	Mode(s) de contamination
<i>Entamoeba histolytica</i>	Dysenterie amibienne	Ingestion
<i>Giardia lamblia</i>	Giardiase	Ingestion
<i>Balantidium coli</i>	Dysenterie balantidienne	Ingestion
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Diarrhée, fièvre	Ingestion
<i>Toxoplasma gondii</i>	Toxoplasmose	Ingestion / Inhalation
<i>Cyclospora</i>	Diarrhée, légère fièvre	Ingestion
<i>Microsporidium</i>	Diarrhée	Ingestion
<i>Naegleria</i>	Méningite	Inhalation
<i>Enterocytozoon spp.</i>	Diarrhée chronique, problèmes rénaux, musculaires, pulmonaires et oculaires	Ingestion

IV.2.4 Helminthes

Les helminthes (Figure 20 et Tableau X) sont des vers multicellulaires fréquemment rencontrés dans les eaux résiduaires. Tout comme les protozoaires, ce sont majoritairement des organismes parasites. Dans les eaux usées urbaines, le nombre d'œufs d'helminthes peut être évalué entre 10 et 103/L (Asano., 1998). Beaucoup d'helminthes ont des cycles de vie complexes comprenant un passage obligé par un hôte intermédiaire. Le stade infectieux de certains helminthes est l'organisme adulte ou larve, alors que pour d'autres, ce sont les œufs. Les œufs et les larves sont résistants dans l'environnement et le risque lié à leur présence est à considérer pour le traitement et la réutilisation des eaux résiduaires.



Figure 20: Helminthe vu au microscope électronique (Asano., 1998)

Tableau X: Principaux helminthes présents dans les eaux usées (Chea et Campèse, 2011)

Agent pathogène	Symptômes, maladie	Mode(s) de contamination
<i>Ascaris lumbricoides</i>	Ascariadiase	Ingestion
<i>Ancylostoma duodenale</i>	Ancylostomiase	Ingestion/Cutanée
<i>Ancylostoma</i> spp.	Anémie	Ingestion/Cutanée
<i>Necator americanus</i>	Necatoriasiase	Cutanée
<i>Strongyloides stercoralis</i>	Strongyloidiase	Cutanée
<i>Trichuris trichuria</i>	Trichuriase	Ingestion
<i>Taenia</i> spp.	Diarrhée, douleurs musculaires	Ingestion
<i>Enterobius vermicularis</i>	Enterobiase	Ingestion
<i>Hymenolepis</i>	Nervosité, troubles digestifs	Ingestion
<i>Toxocara</i>	Fièvre, douleur abdominale	Ingestion
<i>Echinococcus granulosus</i>	Hydatidose	Ingestion

V-CONTAMINATION MICROBIENNE DES EAUX

La prolifération des bactéries dans les milieux hydriques est fonction d'un certain nombre de conditions climatiques tels que la température, le pH, l'humidité, la chaleur... ; ainsi que des conditions d'hygiène (Chea et Campèse, 2011). Les bactéries responsables des maladies gastro-intestinales et de toxi-infection alimentaire nécessitent des facteurs de croissance spécifiques pour chaque type ; mais néanmoins certaines partagent un bon nombre de paramètres de prolifération. En effet la dissémination de nombreux microorganismes et leur endémicité est avant tout facilitée mais aussi liée à l'insuffisance du niveau d'hygiène notamment le manque d'approvisionnement en eau potable, du système d'évacuation des ordures ménagères et des excréta du moins dans les zones rurales, auxquels s'ajoutent les conditions météorologiques, la sécheresse, les coupures d'eau en été et les pluies en automne entraînant des eaux de ruissellements qui se mélangent aux eaux d'alimentation de types puits ou sources non contrôlés. De plus l'emploi de fumures humaines, la misère, la surpopulation et la promiscuité contribuent activement à la prolifération microbienne (Xavier et al., 2007).

C'est l'exemple du vibron cholérique dont les facteurs favorisant le maintien de l'endémie dans les foyers d'origine et vraisemblablement dans les foyers colonisés secondairement sont à la fois humains et climatiques. Les facteurs humains rassemblent pauvreté, bas niveau d'hygiène, ignorance, forte densité de population. Le vibron cholérique est plus répandu dans les provinces qui ont des problèmes majeurs d'assainissement en eau potable, des zones périurbaine et urbaine devant lesquelles les services de santé se sont fréquemment trouvés débordés. Ces conditions sont favorables également pour la prolifération et le maintien des salmonelloses, shigelloses ...

Ainsi de nombreux germes d'origine hydrique se multiplient et prolifèrent selon les variations des conditions climatique notamment la température et le pH. La température constitue le principal facteur externe susceptible d'influencer la vie, la survie et la prolifération des bactéries.

Selon des études une chaleur modérée favorise la croissance microbienne, notamment entre +20°C et +40°C où la plupart des microorganismes se reproduisent le plus rapidement.

- ✓ Dans des conditions optimales, le nombre d'*Escherichia coli* (colibacille) double toutes les 20 minutes. Un calcul simple démontre que de cette manière, plus de 16 millions des bactéries *E. coli* peuvent être produites par une seule bactérie *E. coli* en l'espace de 8 heures.

- ✓ Pour les *Légionella* : les bactéries peuvent survivre et se multiplier dans les milieux à la faveur de températures comprises entre 25 et 45°C et de caractéristiques physico-chimiques particulières.

Ainsi, il a été démontré que la dureté de l'eau ou son pH pouvaient influencer la survie des bactéries de même que la présence d'amibes ou de niches microbiennes (biofilm) qui garantissent une protection vis-à-vis des traitements physiques (choc thermique) et chimiques (chlore, biocides).



CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

II.1 Matériaux étudiés

Ce chapitre sera consacré à la description des matières premières ainsi qu'aux différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour la caractérisation de matières premières et des matériaux consolidés synthétisés.

II.1.1 Origine

Les deux types d'argiles utilisés dans cette étude proviennent de deux localités différentes. Le matériau MY3 provient du gisement argileux de Mayouom, localité située dans l'Arrondissement de Njimom, Département du Noun, Région de l'Ouest Cameroun. Mayouom a comme coordonnées géographiques 5° 51'N en latitude et 10° 59'E en longitude et se trouve à une trentaine de kilomètres au Nord de la ville de Foumban (Figure 21). Ce matériau argileux serait issu de l'altération des mylonites (Njoya et al., 2001) (Figure 22). Il décrit des petites collines dont le point culminant est à 830 m d'altitude dans le gisement dont la présentation est indiquée à la Figure 23.

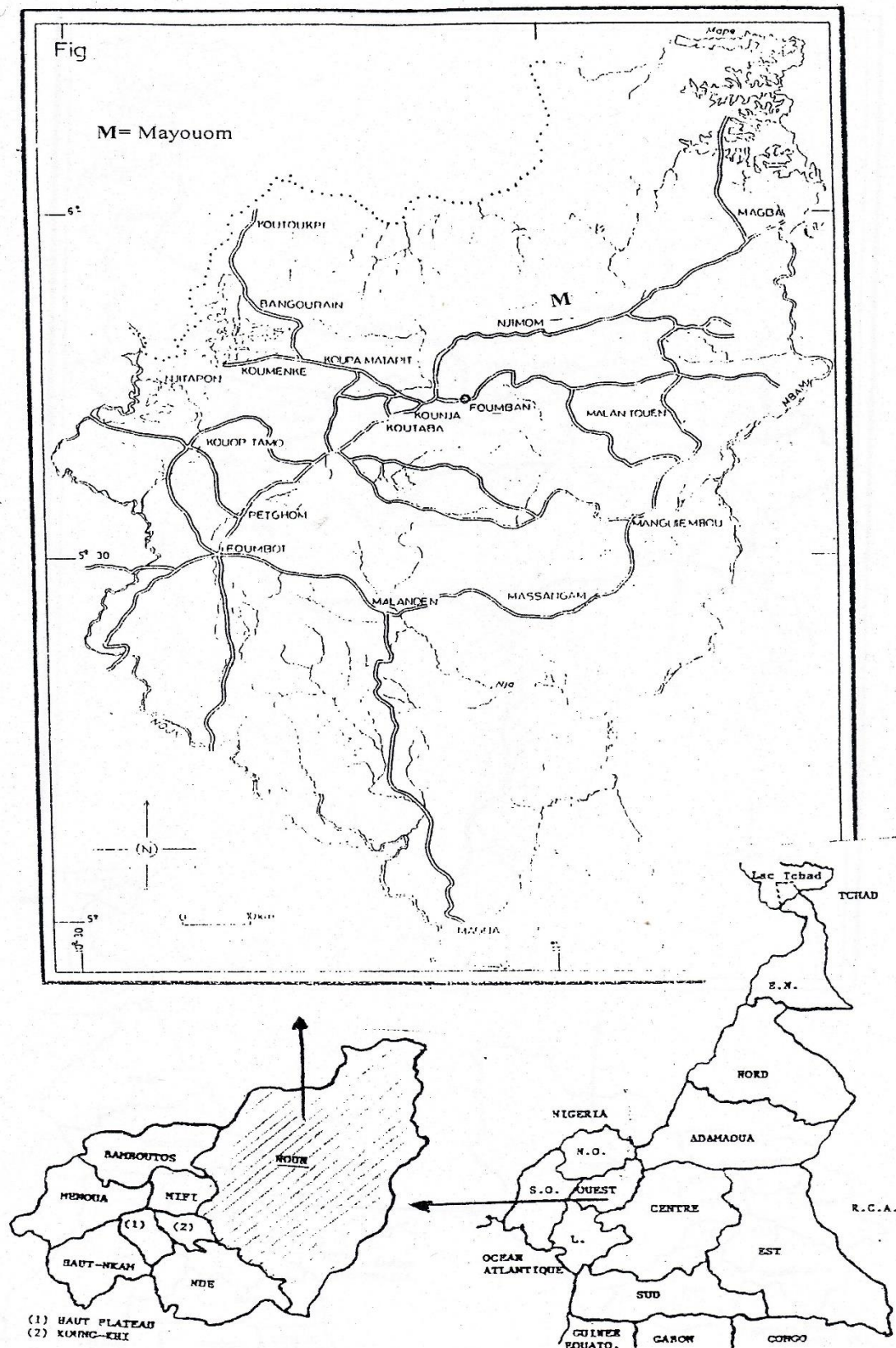


Figure 21 : Localisation du gisement des matériaux argileux de Mayouom (Njoya al., 2001).

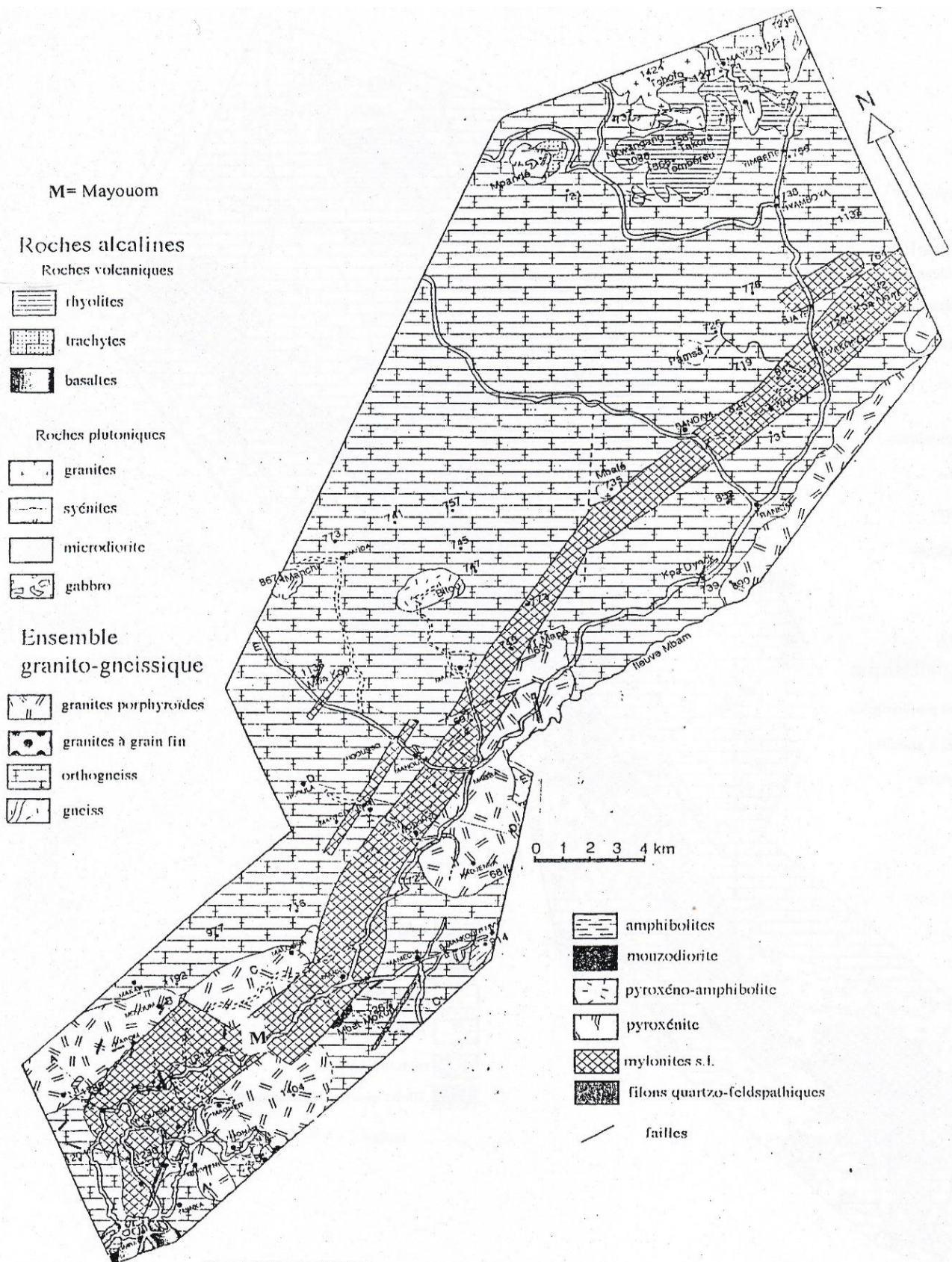


Figure 22 : Carte géologique du Nord de Fouban (Njoya et al., 2001)



Figure 23 : Présentation du gisement

Le matériau SS provient des montagnes de Bamenda, situées le long de

la ligne volcanique du Cameroun (CVL) dans la localité de Sabga ; zone se situant entre les longitudes $10^{\circ} 18' E$ à $10^{\circ} 21' E$ et les latitudes $06^{\circ} 00' N$ à $06^{\circ} 02' N$ et couvre une partie de la division de la Mezam dans la Région du Nord-Ouest du Cameroun. La carte géologique de ce matériau est illustrée par la Figure 24 (Mache, 2013).

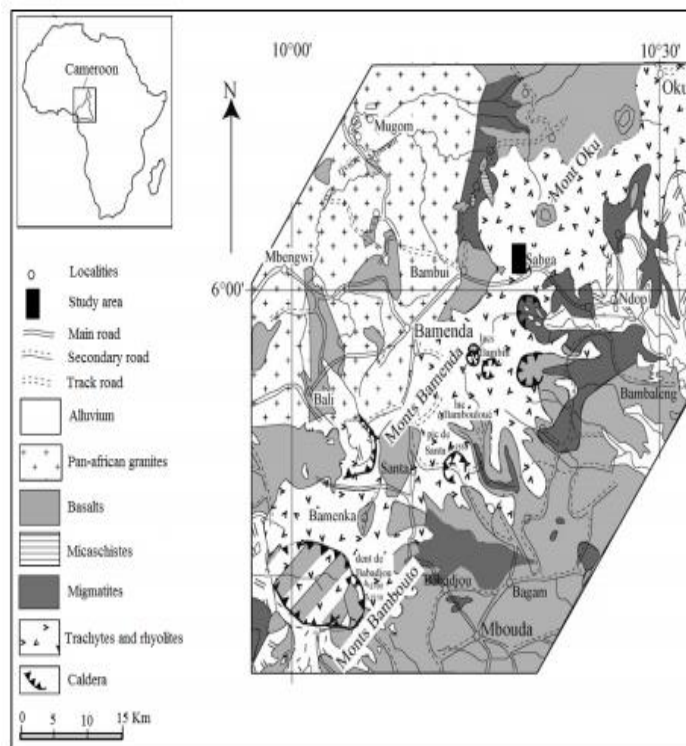


Figure 24: Carte géologique des montagnes de Bamenda montrant l'emplacement de la zone d'étude (Mache, 2013).

La présentation générale du gisement d'argile de Sabga est illustrée par la Figure 25.

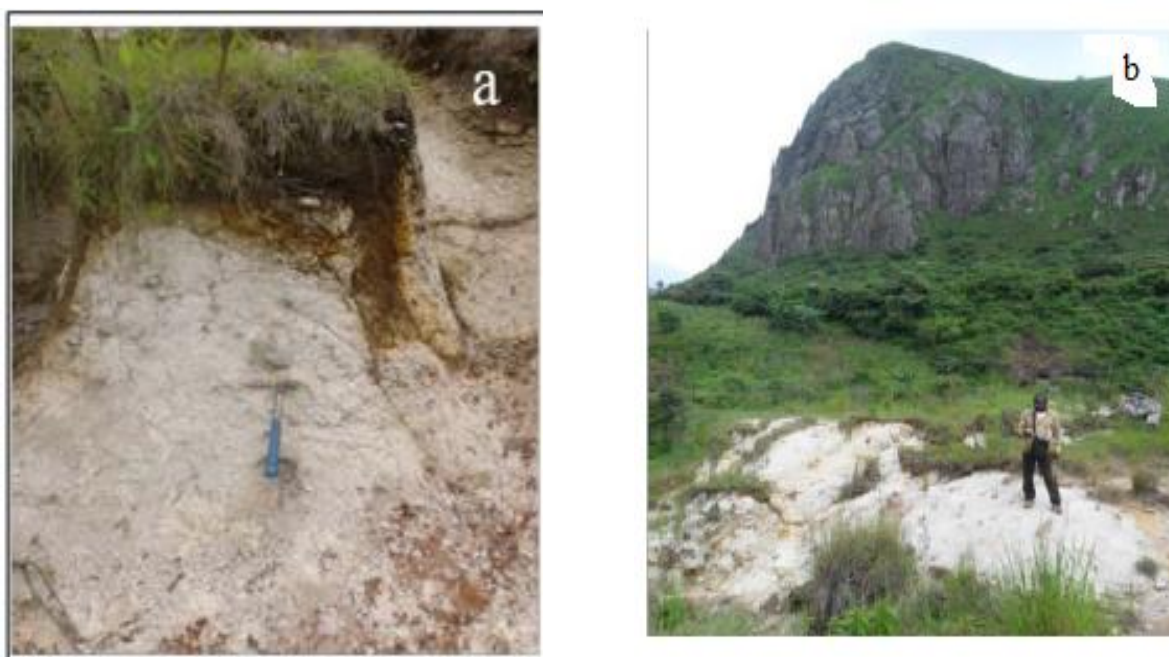


Figure 25 : Vues générales du gisement d'argile de Sabga.

Le calcaire nommé YY provient du gisement de Figuil, localité située dans le Département du Mayo-Louti, Région du Nord Cameroun à 1109 km de la capitale politique Yaoundé. Il a un aspect physique blanc, présenté à la Figure 26



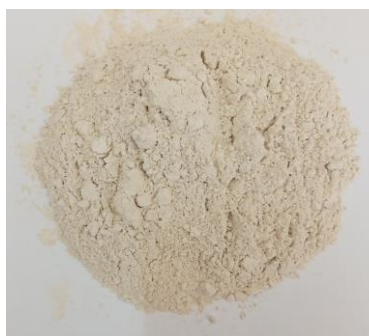
Figure 26: Aspect physique du calcaire

II.1.2 Echantillonnage

Le kaolin et la bentonite ont été prélevés pour une quantité de 50 kg chacun, puis séchés à l'air libre pendant une semaine et à l'étuve pendant 24 h. Le calcaire, recolté en morceau solide a d'abord été concassé à l'aide d'un marteau et ces trois matériaux ont été broyés l'un après l'autre dans une jarre posée sur un cylindre tournant sur son axe horizontal (Figure 27). Le frottement provoqué par le mouvement de la masse de billes sur la matière première assure sa fragmentation qui varie en fonction du temps de broyage. Les différentes poudres obtenues après broyage pendant 14 h sont tamisées à l'aide d'un tamis de diamètre de maille 100 μ m jusqu'au passage intégral. Les poudres issues de ces trois matériaux sont présentées à la Figure 28.



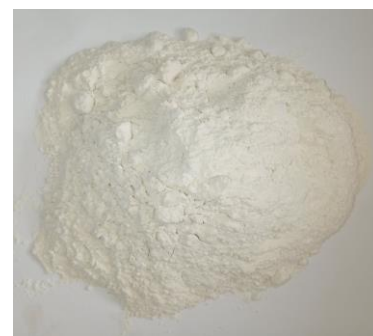
Figure 27 : Broyeur à bille



(a)



(b)



(c)

Figure 28 : Poudres fines de kaolin (a), bentonite (b) et de calcaire (c)

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 Caractérisation des matières premières

II.2.1.1 Distribution granulométrique

Les matériaux utilisés au cours de cette étude ayant été au préalable broyés et tamisés à 100 μm , la distribution de taille des grains a été déterminée à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser de type Mastersizer 2000 de la société Malvern. La gamme de mesure de cet appareil est comprise entre 0,2 μm et 2000 μm en voie sèche, et va de 0,02 μm à 2000 μm en voie liquide. La longueur d'onde (λ) du rayonnement laser est de 633 nm et celle de la photodiode est de 466 nm. Chaque mesure a été effectuée pendant une durée de 5 secondes, à la pression de 3 bars et un taux de vibration égal à 30%. Pour chaque matériau, l'on a effectué un cycle de deux mesures avec 2 seconde de délais entre les mesures. La détermination de la distribution granulométrique par voie sèche peut donner des tailles de particules supérieures à 125 μm , car la pression exercée peut être insuffisante pour désagréger certaines particules. Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un rayonnement laser incident et un ensemble de particules supposées sphériques. Lorsqu'une particule sphérique est soumise à un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique, il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité diffractée du rayonnement, mesurée en un point donné sur le détecteur, dépend du diamètre de la particule. L'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.

II.2.1.2 Analyses chimiques

Les analyses chimiques ont été réalisées par spectrométrie d'émission atomique (Nancy, France). Le plasma à couplage inductif par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) a été utilisé pour la détermination des éléments majeurs et le plasma à couplage inductif par spectrométrie de masse (ICP-MS) a été utilisé pour les éléments traces.

II.2.1.3 Analyses thermiques ATG-ATD

L'étude des propriétés d'un matériau nécessite généralement des analyses d'un phénomène par différentes techniques expérimentales. Il est donc intéressant et parfois indispensable d'utiliser des techniques couplées pour obtenir des informations complémentaires avec une parfaite identité des conditions opératoires et un gain de temps appréciable.

Le principe de la méthode ATD consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence (thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée).

Cette mesure doit être effectuée lors d'un traitement thermique, l'échantillon et la référence étant soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement linéaire. La température est mesurée à l'aide de thermocouples Pt-Pt rhodié à 10 %.

La caractérisation par ATD-ATG couplées peut fonctionner sous balayage gazeux ou sous vide. L'ATD permet de déceler des transformations endothermiques (déshydratation, fusion, vaporisation, sublimation, désorption ...) ou des transformations exothermiques (cristallisations, réactions d'oxydation ...). L'ATG permet de suivre en continu, l'évolution de la masse d'une substance soumise à un échauffement ou à un refroidissement selon une loi déterminée. Ces analyses ont été effectuées à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, Université de Limoges), à l'aide d'un appareil TGA/DSC de la société METTLER Toledo. Les mesures sont effectuées sur des poudres de masses variées placées dans des creusets en platine. Les échantillons ont subi une montée de température entre la température ambiante (20 °C environ) et 1200 °C ou 1400 °C (selon la nature de l'échantillon) à la vitesse de 5 °C/min, sans palier et un refroidissement non contrôlé sous air sec. Un creuset en platine a été utilisé comme référence afin de limiter la dérive de la ligne de base et le différentiel des propriétés thermiques.

II.2.1.4 Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci 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. Les spectres FTIR ont été enregistrés par la méthode ATR en utilisant Spectrum Two du Perkin Elmer instruments (UK) fonctionnant dans la gamme de longueurs d'onde 400-4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

II.2.1.5 Diffractométrie des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée principalement pour identifier et évaluer la cristallinité des matériaux. La théorie de la diffraction de rayons X repose sur la loi de Bragg illustrée par la Figure 29. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance caractéristique, la distance inter-réticulaire (d_{hkl}). Lorsqu'un faisceau de

rayons X irradie un matériau cristallin, il est réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) rencontrés sous un certain angle, appelé angle de Bragg (θ). Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur. Chaque pic de diffraction correspond donc à un angle θ qui peut être relié à la distance inter-réticulaire d'après la loi de Bragg. De cette façon, la symétrie cristalline des matériaux est déduite.

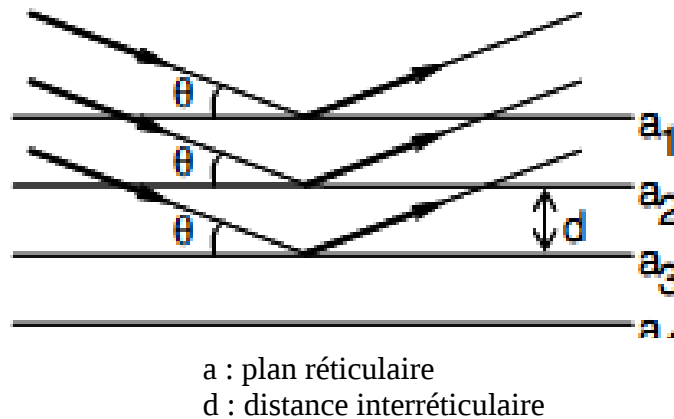


Figure 29 : Principe de la loi de Bragg

L'équation 6 traduit la loi de Bragg sur la diffraction des rayons X.

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Équation 6}$$

d = distance interréticulaire ; λ = longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å) ;

θ = angle d'incidence de rayon X ; n = ordre de diffraction.

Les différents diffractogrammes des poudres et des membranes présentés ont été obtenus sur un appareil PANalytical diffractometer (Malvern panalytical Ltd, Malvern, UK) de type Debye-Sherrer utilisant la radiation Cu K α ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$). La gamme d'analyse est comprise entre 2 et 45° avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 2s. Les phases cristallines présentes dans les matières premières sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

II.2.2 Elaboration des membranes céramiques et caractérisation

II.2.2.1 Elaboration et mise en forme

A partir des poudres de kaolin, de bentonite, de calcaire naturel et de calcaire préfritté à 700 et 800 °C, trois groupes de formulation ont été obtenus et présentés au tableau XI. Le préfrittage vise à étudier l'influence de la température sur le calcaire dans l'élaboration d'un

support membranaire poreux. Selon les études de Lion et Skoczylas, 2004, le calcaire sous l'influence de la température peut induire une nature poreuse impactant ainsi la perméabilité et la résistance mécanique d'un matériau. Les différents mélanges des poudres fines de matières premières sont solidifiés de manière à obtenir les corps solides. Pour ce faire, une technique de mise en forme appelée pressage qui consiste en une compaction de poudre dans une matrice rigide (pressage uniaxial) en utilisant une presse hydro-électrique (M&O, Type 11.50, N° 21) a donné lieu à deux formes d'éprouvettes :

- Les éprouvettes parallélépipédiques qui ont servi pour déterminer la résistance à la flexion et le retrait linéaire. Ces éprouvettes ont été formulées en pesant 50 g de poudre que nous introduisons dans un mortier en porcelaine. Pour permettre une bonne adhésion de cette quantité de poudre, nous y avons ajouté 5 mL d'eau distillée tout en homogénéisant à l'aide d'une spatule puis tassé dans le moule en acier de la presse hydraulique que nous manœuvrons jusqu'à une pression de 30 MPa après 30 secondes d'arrêt, la pression est annulée et nous extrayons dans le moule une éprouvette parallélépipédique (Figure 30) de dimensions 82×44×7 mm. Pour chaque mélange, nous avons confectionné 4 éprouvettes.
- Les éprouvettes cylindriques pour les analyses de l'absorption d'eau, de la porosimétrie par intrusion de mercure, et la rétention bactérienne, l'attaque chimique et la masse volumique

Pour confectionner ce deuxième groupe d'éprouvette, 25 g de poudre ont été introduits dans un mortier en porcelaine puis humectées avec 3ml d'eau pour homogénéiser avec une spatule. Les éprouvettes cylindriques (Figure 30) confectionnées de dimensions 47 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur au nombre de cinq pour chaque mélange ont été obtenues. Trois groupes de membranes avec le calcaire naturel, le calcaire calciné à 700 et 800°C ont donc été élaborés.

Tableau XI : Pourcentages massiques des différents mélanges

Kaolin	90	87	85	83	80	75	70
Bentonite	10	10	10	10	10	10	10
Calcaire	0	3	5	7	10	15	20

Kaolin	90	87	85	83	80	75	70
Bentonite	10	10	10	10	10	10	10
Calcaire (700°C)		3	5	7	10	15	20

Kaolin	90	87	85	83	80	75	70
Bentonite	10	10	10	10	10	10	10
Calcaire (800°C)		3	5	7	10	15	20

II.2.2.2 Frittage des membranes

Après un séchage partiel à température ambiante pendant 24h, les éprouvettes ont été étuvées à 105 °C pendant 24 h puis calciné à 1150 °C selon une vitesse de chauffe 2 °C/min et un palier de 2 h.

II.2.3 Caractérisation des membranes élaborées

II.2.3.1 Perte de masse

Pendant le traitement thermique, les membranes peuvent perdre de masse suite à la disparition des matières organiques ou de l'eau qui se trouvaient dans leurs structures. Cette perte de masse est évaluée par rapport à la masse de la membrane avant et après le traitement thermique en utilisant l'équation 7 :

$$P_m = \frac{100 \times (M_a - M_{ap})}{M_{ap}} \quad \text{Équation 7}$$

Avec : M_a = Masse de la membrane avant traitement thermique (g)

M_{ap} = Masse de la membrane après traitement thermique (g)

P_m = Perte de masse (%)

II.2.3.2 Retrait linéaire

Les éprouvettes parallélépipédiques ont été utilisées pour mesurer cette grandeur. Le pied à coulisse électronique présenté à la figure 30 a permis de mesurer les dimensions de ces éprouvettes avant et après frittage. Pour chaque formulation, le retrait R_L , donné par l'équation 8 (Andreola et al., 2009), obtenu est la moyenne des essais effectués sur quatre éprouvettes.

$$R_L = \frac{L_{av} - L_{ap}}{L_{av}} \times 100 \quad \text{Équation 8}$$

Où, L_{av} = la longueur de l'éprouvette avant frittage (mm).

L_{ap} = la longueur de l'éprouvette après frittage (mm).

R_L = retrait linéaire (%)



Figure 30 : Mesure des paramètres de l'éprouvette à l'aide du pied à coulisse électronique.

II.2.3.3 Absorption d'eau

Elle représente la masse d'eau qu'un produit solide peut absorber à saturation, masse qui est rapportée à cent parties de la masse du matériau sec 9 (Hammache et al., 2020). Pour mesurer cette grandeur, les morceaux de membranes obtenus après essais mécanique ont été utilisés. Les différents morceaux de membranes ont été pesés, puis immergés dans un b cher contenant de l'eau distillée et dont la paroi interne est tapissée par une nacelle. L'ensemble, porté ébullition (Pour faciliter l'accès de la membrae à l'eau) pendant 2 heures est laissé au refroidissement pendant 24 h   la température ambiante du laboratoire. Après refroidissement,

ces membranes éponnées à l'aide d'un papier absorbant sont de nouveau pesées. Le taux d'absorption est donné par l'équation 9 (Hammache et al., 2020). Pour chaque formulation, le taux d'absorption obtenu est la moyenne des essais effectuée sur quatre éprouvettes cuite à une température

$$W_a = \frac{100 \times (M_w - M_d)}{M_d} \quad \text{Équation 9}$$

Où, M_w = masse de la pastille après immersion dans l'eau (g)

M_d = masse de la pastille avant immersion dans l'eau (g)

W_a = absorption d'eau (%)

II.2.3.4 Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique basée sur l'intrusion d'un liquide non mouillant, le mercure, dans le réseau poreux d'un matériau en appliquant des pressions croissantes contrôlées. Ce phénomène d'intrusion est traduit par la loi de Washburn (Equation 10) (Said, 2016) où le diamètre des pores est relié à la pression appliquée et où les pores sont considérés comme cylindriques.

$$D = - \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Équation 10}$$

D : diamètre des pores (m),

γ : tension de surface (N.m^{-1}),

θ : angle de contact entre le liquide et la surface du solide (pris en général égal à 140°),

P : pression exercée sur le liquide (Pa).

A noter que, plus le diamètre d'entrée des pores est petit plus la pression exercée est élevée. Cette technique analytique permet la détermination des paramètres texturaux des matériaux poreux tel que le volume poreux, la distribution de la taille de pores ... La mesure de ces paramètres est réalisée sur un équipement Autopore IV 9500MPa qui fonctionne dans une gamme de pression variant de 0 à 9500 MPa, valeurs de pression donnant accès aux diamètres de pores (Figure 31). Préablement à l'analyse, un dégazage sous vide de l'échantillon introduit dans une cellule appelée pénétrromètre est effectué afin d'éliminer humidité et gaz de la structure poreuse. L'échantillon à analyser se présente sous différentes formes de poudre. A la fin de

l'analyse, une courbe d'intrusion est obtenue, correspondant au volume de mercure qui est entré dans la porosité du matériau à une pression donnée. Le principe de cette analyse est résumé à la Figure 31.

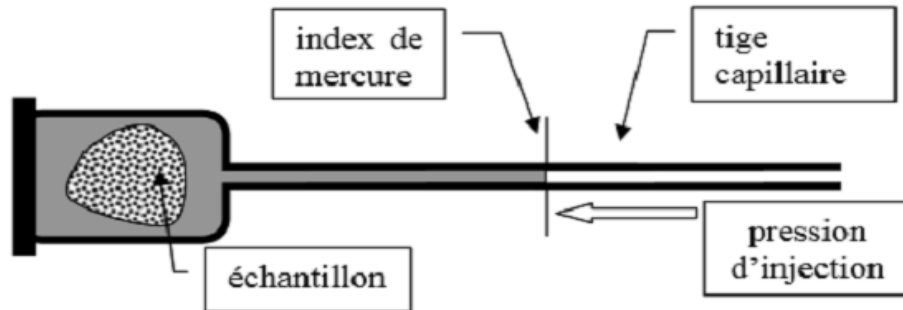


Figure 31 : Pénétromètre (Said, 2016)

II.2.3.5 Masse volumique

La masse volumique représente la masse de la membrane par unité de volume. Nous avons utilisé pour notre étude les éprouvettes cylindriques pour mesurer cette grandeur. Après traitement thermique, les différentes pastilles ont été pesées, puis leurs volumes déterminés pour enfin calculer leur masse volumique en utilisant l'équation 11 :

$$M_v = \frac{M_b}{V} \quad \text{Équation 11}$$

Avec : M_b = Masse de la membrane (g)

V = Volume de la membrane (cm³)

M_v = Masse volumique (g/ cm³)

II.2.3.6 Résistance à la flexion

Elle est donnée par calcul après mesure de la charge qu'un matériau peut supporter jusqu'à sa rupture. C'est la propriété qui détermine la charge maximale supportée par un matériau. La méthode utilisée est l'impact par flexion en trois points. Pour effectuer cette mesure, la céramique parallélépipédique est placée sur deux appuis cylindriques et horizontaux fixés sur un socle de mouvement vertical. Un troisième cylindre immobile est placé au-dessus, parallèlement et symétriquement aux précédents. Le socle qui porte les deux cylindres a une vitesse ascensionnelle moyenne de 3 mm/min jusqu'à la rupture. Le dynamomètre indique alors la force (f) exercée pour rompre l'éprouvette. Pour chaque formulation, la résistance obtenue est la moyenne des essais effectués sur quatre éprouvettes. La résistance à la flexion est donnée

par l'équation 12 (Suresh et Pugazhenth, 2014) et la figure 32 montre le dispositif expérimental pour la mesure de la résistance à la flexion :

$$R_f = \frac{3fd}{2le^2} \quad \text{Équation 12}$$

Où, d = distance entre les appuis (mm)

f = force exercée jusqu'à la rupture (N)

l = largeur de l'éprouvette (mm)

e = épaisseur de l'éprouvette (mm)

R_f = résistance à la flexion (MPa)

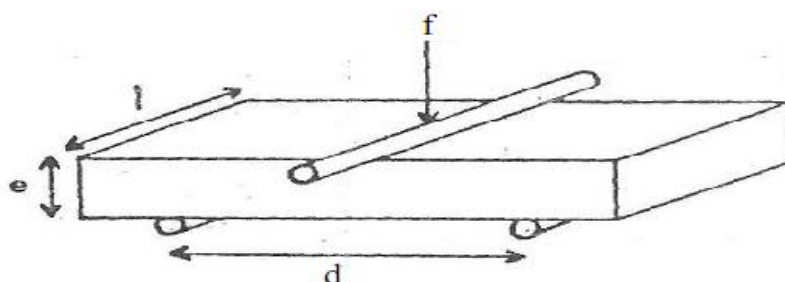


Figure 32 : Dispositif expérimental pour la mesure de la résistance à la flexion.

II.2.3.7 Résistance chimique

La résistance chimique de la membrane a été déterminée en soumettant la membrane individuellement à une solution acide (pH, 2) et alcaline (pH, 13) et évaluée en termes de perte de masse avant et après l'immersion. Pour cela, la membrane a été placée dans une solution acide et basique pendant 24 h, 48 h, 72 h et 96 h. Ensuite, la membrane a été retirée de la solution, lavée avec de l'eau distillée et séchée à 105 °C pendant 24 heures. La perte de masse de la membrane caractérise la stabilité chimique.

II.2.3.8 Perméabilité

La perméabilité est un paramètre qui caractérise l'aisance avec laquelle l'eau traverse la membrane. La perméabilité dépend principalement de la taille des pores ainsi que de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses. Elle dépend aussi des propriétés du solvant (viscosité, volume molaire, charge molaire, tension superficielle...)

Toutes les membranes ont été soumises à des expériences de perméation d'eau en utilisant l'eau de rivière Tam à l'ouest du Cameroun dans l'arrondissement de Bangourain. Le flux d'eau (J_w) a été déterminé en utilisant l'équation 13.

$$J_w = \frac{V}{A\Delta T} \quad \text{Équation 13}$$

où V est le volume d'eau pénétrée (L), A est la surface de la membrane (m²) et ΔT est le temps d'échantillonnage (h).

II.2.3.9 Capacité de rétention de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Candida albican* de l'eau

Trois polluants courants dans l'eau potable sont les bactéries modèles : *Escherichia coli*, une bactérie en forme de bâtonnet ayant une longueur typique de 2000 à 5000 nm et une largeur de 400 à 600 nm, *Staphylococcus aureus*, avec une taille sphérique de 1000 nm (Dubreuil et al., 2016) et *Candida albican* qui est un champignon habituellement présent dans la flore des muqueuses. Ils ont été sélectionnés pour modéliser respectivement les bactéries Gram-négatives et Gram-positives. De plus, ils sont souvent utilisés comme indicateurs de bactéries pathogènes (Dubreuil et al., 2016).

Pour cultiver les bactéries, 15 g de milieu de culture gélose Eosine Bleu de Méthylène (EMB) (ATCC 25922 *E. coli*), 33,6 g de milieu de culture Chapman (ATCC 25923 *S. aureus*) et 18,6 g de Sabouraud (ATCC 37037) ont été introduits respectivement dans trois béchers de 1000 mL, où 400 mL, 300 mL et 300 mL d'eau distillée ont été ajoutés et portés à ébullition. Après refroidissement à température ambiante, nous avons stérilisé les trois solutions dans un autoclave à 121 °C pendant 15 min et versé ces milieux dans des boîtes de Pétri. Après refroidissement, les plaques de gélose ont été soumises à un contrôle de qualité pour la fertilité, la stérilité et la spécificité. Les plaques ont ensuite étéensemencées à 37 °C pendant 24 h ; Plaques EMB avec *E. coli* ATCC 25922, géloses Chapman avec *S. aureus* ATCC 25923 et Sabouraud 37037 avec *Candida albican*. Les colonies ont été confirmées par des méthodes microbiologiques standard. Une concentration en bactéries de 10⁵ CFU/mL dans 20ml d'eau distillée stérile a été préparée. Les mélanges ont ensuite été vortexés séquentiellement avant utilisation. Avant filtration, le dispositif de filtration a été nettoyé à l'eau de javel, de l'éthanol (70 %) et de l'eau distillée puis passé au bec de Bunsen. Le perméat a étéensemencé dans le milieu correspondant qui a été placé dans un incubateur (Figure 34) pendant 24 h à 37 °C pour la croissance des bactéries potentielles passées à travers les membranes. La Figure 33 indique les différentes étapes de la préparation des milieux de culture.



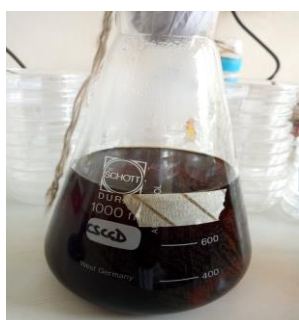
Milieu de culture EMB-Agar dissous pour la bactérie *E. coli*



Homogénéisation du milieu de culture EMB-Agar



Coulée du milieu de culture EMB-Agar dans les boîtes de



Milieu de culture Sabouraud dissous pour la bactérie *Candida albicans*



Homogénéisation du milieu de culture Sabouraud



Coulée du milieu de culture Sabouraud dans les boîtes de pétri



Milieu de culture Chapman dissous pour la bactérie *Staphylococcus aureus*



Homogénéisation du milieu de culture Chapman



Coulée du milieu de culture Chapman dans les boîtes de pétri

Figure 33 : Etapes de préparation des milieux de culture



Figure 34: Boîtes de pétriensemencées des perméats dans l'incubateur

Les concentrations d'*E. coli*, de *S. aureus* et *Candida albican* dans le perméat ont été déterminées à partir de la méthode des unités de formation des plaques (Neilson et al., 1957). A chaque colonie correspondant une souche de bactéries, nous avons compté dans les boîtes de Pétri le nombre de colonies de bactéries que nous divisons par le volume de l'inoculum (20 ml) pour avoir la concentration des bactéries dans le perméat (Kamgang-Syapnjeu et al., 2020). Le taux de rejet (R) qui peut être défini comme le pourcentage de soluté retenu lors de la filtration membranaire a été déterminé à partir de l'équation 14 (Akin et al., 2015) :

$$R = 100 \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \quad (14)$$

Où, C_f est la concentration de la solution (CFU / ml) and C_p est la concentration des bactéries dans le perméat (CFU / ml). La Figure 37 représente le dispositif de filtration (Mouafon et al., 2020).

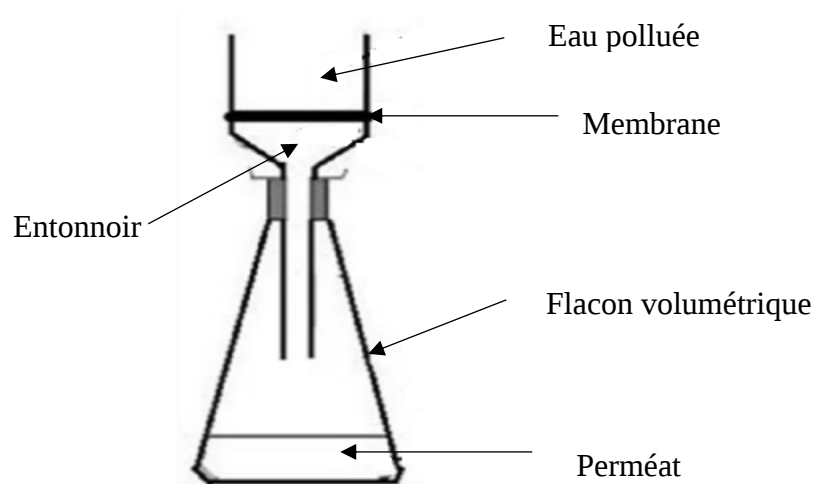
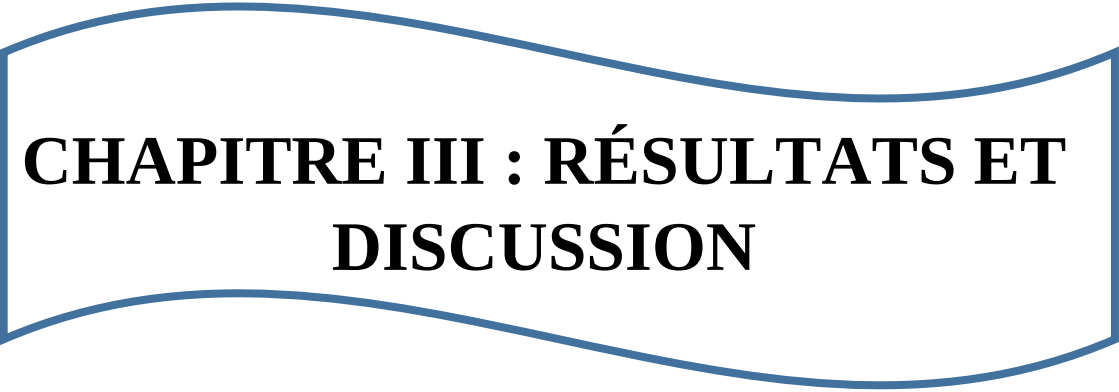


Figure 35 : Dispositif de filtration (Mouafon et al., 2020)



CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation des matières premières

III.1.1 Distribution granulométrique

La Figure 36 présente la distribution granulométrique des matières premières utilisées lors de l'élaboration des membranes céramiques.

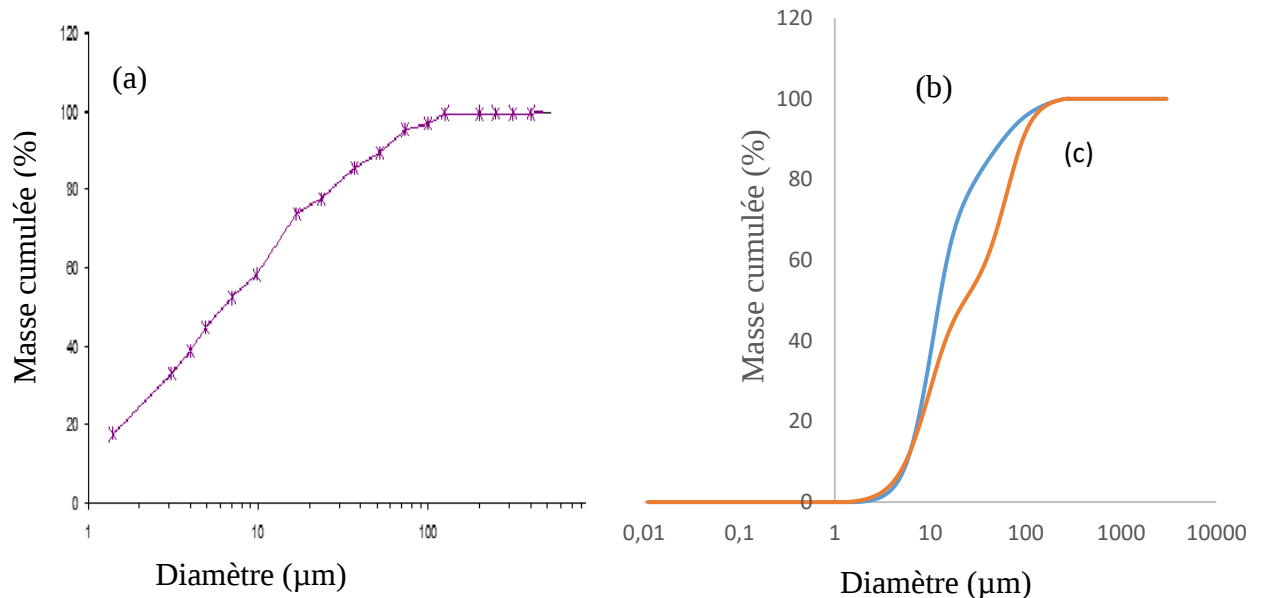


Figure 36 : Répartition granulométrique des poudres du kaolin (a) ; bentonite (b) ; calcaire (c)

Il faut noter que les propriétés physiques (porosité, densité, retrait) et mécaniques des matériaux céramiques dépendent de la forme et de la taille des grains ainsi que de la distribution granulométrique des matériaux de départ. D'ailleurs, le domaine d'application d'une membrane céramique peut être prédit rien qu'en se basant sur la distribution granulométrique (Samhari, 20121). Les courbes granulométriques de toutes les matières montrent une distribution unimodales avec une allure croissante jusqu'à 100 μm, ce qui indique que les matières premières sont constituées de particules ayant presque les mêmes tailles. Ces courbes montrent que 80% de particules ont une taille inférieure à 100 μm, ce qui en accord avec la littérature pour une bonne réactivité pendant le frittage (German, 1985). La courbe (b) de la bentonite se démarque au-dessus de celles du kaolin (a) et du calcaire (c) jusqu'à 90 μm, ce qui montre que la proportion des particules inférieures à 90 μm dans la bentonite (b) est plus élevée par rapport au kaolin (a) et au calcaire (c). La courbe (a) évolue en pente plus faible que celles de la bentonite (b) et du calcaire (c) jusqu'à 100 μm, ce qui traduit la distribution granulométrique moins fine du kaolin par rapport à la bentonite et au calcaire. On constate qu'au-delà de 100 μm, les courbes sont pratiquement horizontales, ce qui explique la faible granulométrie

(supérieure à 100 μm) dans les matériaux étudiés. Les particules de petites tailles entraineront une bonne compaction des particules pour une bonne propriété mécanique alors que les grosses particules présenteront le phénomène contraire.

III.1.2 Analyses chimiques

Le tableau XII présente la composition chimique des matières premières utilisées.

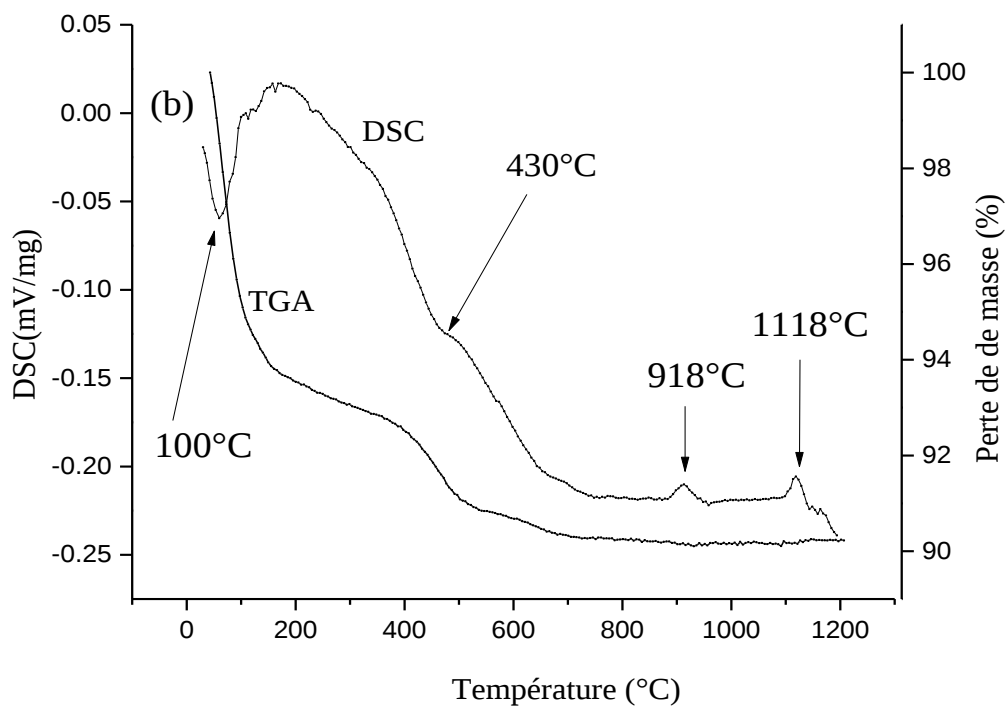
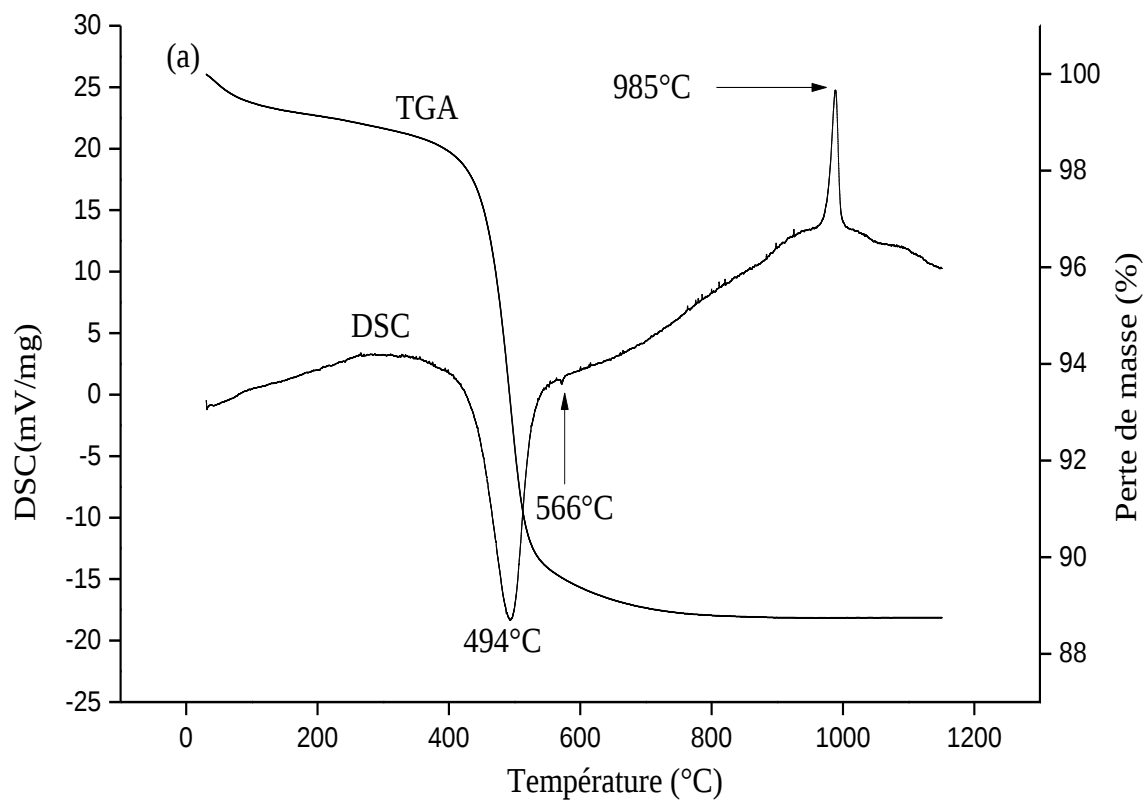
Tableau XII: Composition chimiques des matières premières

Matériaux	Éléments (%)											Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	L.O.I.	
Kaolin	48,5	32,24	1,51	-	0,28	0,05	-	1,16	2,36	0,19	13,69	99,98
Bentonite	67,52	15,08	5,09	0,01	0,28	0,70	0,75	1,25	0,26	-	9,06	100
Limestone	56.04											

La formation des phases minérales et des microstructures caractéristiques est influencée par la teneur en minéraux de la matière première, qui dépend des sources géologiques locales (Freyburg et al., 2007). La composition chimique des différentes matières premières utilisées pour la synthèse membranaire est donnée dans le tableau XII. Il ressort de ce tableau que la bentonite a une teneur en SiO₂ et en Al₂O₃ plus élevée (67,52 %, 15,08 % respectivement). Le kaolin a une faible teneur en Fe₂O₃ (1,51%) par rapport à la bentonite (15,08%). Les oxydes TiO₂, CaO et K₂O pouvant contribuer à la diminution de la température de fusion et à l'apparition de la phase vitreuse après refroidissement sont respectivement de 2,36 ; 0,05 ; 1,16% pour le kaolin. La bentonite contient respectivement 0,26 ; 0,70 et 0,75% de TiO₂, CaO, Na₂O et le calcaire a 56,04 % de CaO. Les matériaux (kaolin et bentonite) étudiés contiennent une quantité extrêmement faible d'oxyde de magnésium (MgO) et de calcium (CaO). SiO₂ et Al₂O₃ sont les principaux oxydes du kaolin et de la bentonite, connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques (Soulaïman et Messaoudi, 2014). La teneur relativement élevée en TiO₂ du kaolin (2,36 %) montrerait la présence de minéraux comme le rutil et/ou l'anatase (Echajia et al., 2003 ; Hajjaji, 2014). La faible teneur en CaO et MgO (uniquement kaolin et bentonite) est liée à la faible abondance des carbonates, justifiant la faible perte au feu observée qui est également liée à la présence de matière organique (Monteiro et al., 2004).

III.1.3 Comportement thermique

Le comportement thermique des matières premières est représenté par la figure 37.



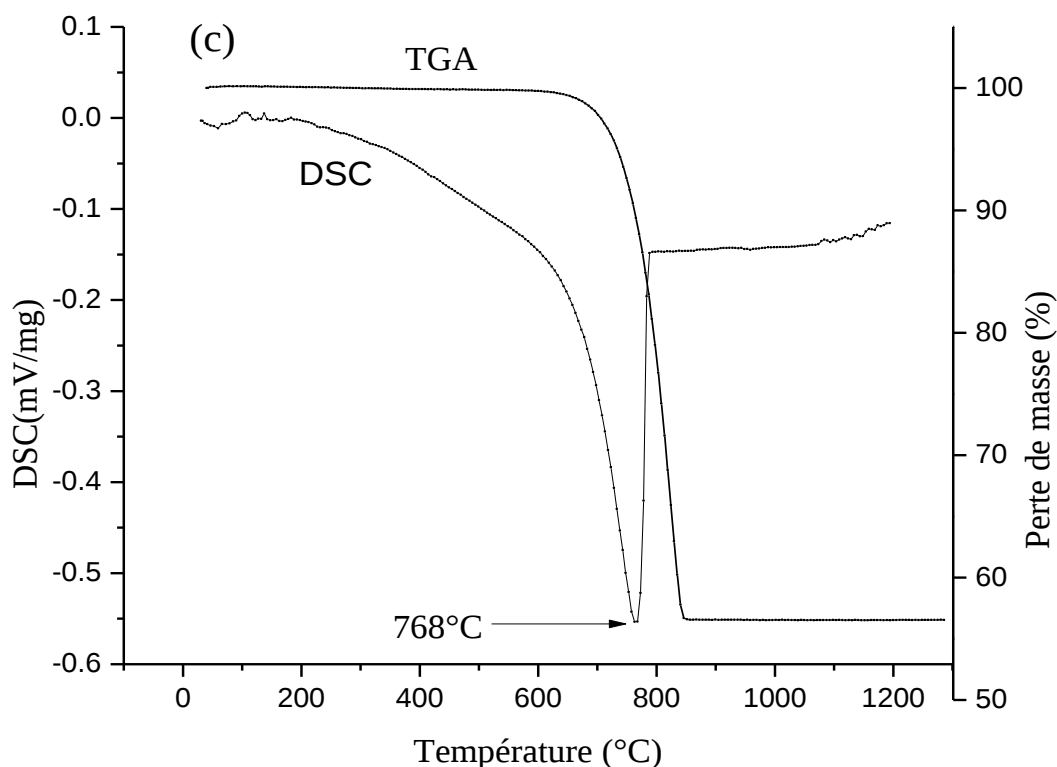


Figure 37 : Comportement thermique du kaolin (a) ; bentonite (b) ; calcaire (c)

L'objectif de l'analyse thermique est d'identifier les régimes de température où les transformations prédominantes se produisent dans la membrane. Le traitement thermique peut entraîner des pertes d'H₂O, de CO₂ et/ou de matière organique ainsi qu'un certain nombre de transformations des différents minéraux présents dans les matières premières.

Le thermogramme du kaolin (Figure 37a) montre un grand pic endothermique au-dessus de 494°C caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite selon l'équation suivante : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$. L'On observe également sur ce thermogramme un petit pic endothermique à peine visible à 566°C qui traduit le changement polymorphe du α -quartz vers le β -quartz. Nous avons un accident exothermique à 985°C associé à la réorganisation structurale de la métakaolinite en spinelle ou mullite.

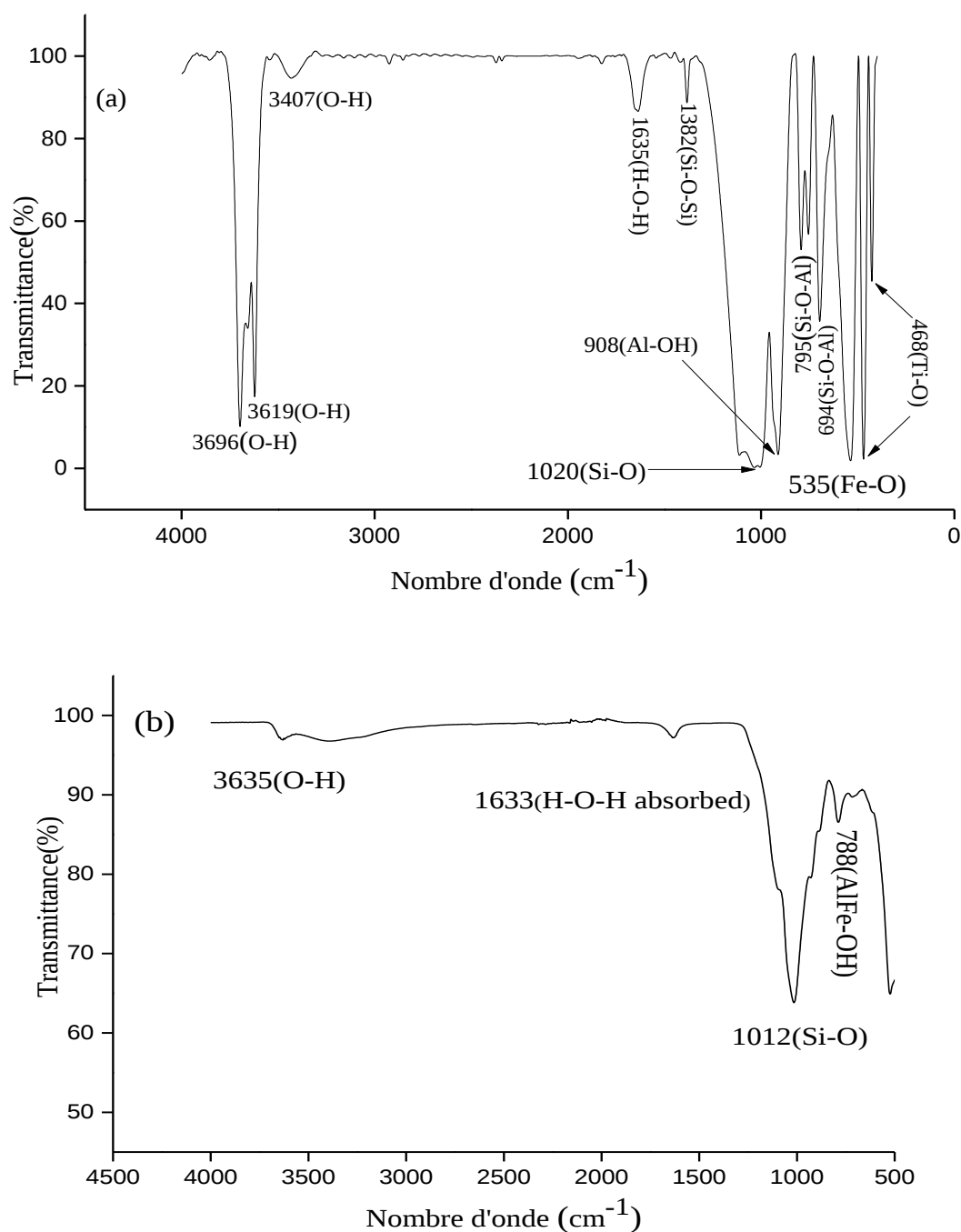
Le thermogramme de la bentonite (Figure 37b) montre un pic endothermique autour de 100°C, lié à la perte d'humidité et/ou à l'eau adsorbée. L'On observe un faible pic endothermique à 430°C correspondant à la perte de l'eau entre les couches de la montmorillonite, un accident exothermique vers 918°C associé à l'élimination de l'eau due à la déshydroxylation de la montmorillonite et enfin un accident thermique à 1118°C qui traduit la

formation secondaire lors d'une démixtion brutale avec libération de mullite (Ptáčka et al., 2010 ; Mache et al., 2013).

Le thermogramme ATG et DSC du calcaire (Figure 37c) montre un pic endothermique intense autour de 760°C qui reflète la décomposition de la calcite CaCO_3 selon Rawlings et al., 2006.

III.1.4 Spectres infrarouge (IR)

Les spectrogrammes des matières premières utilisées sont représentés sur la Figure 38.



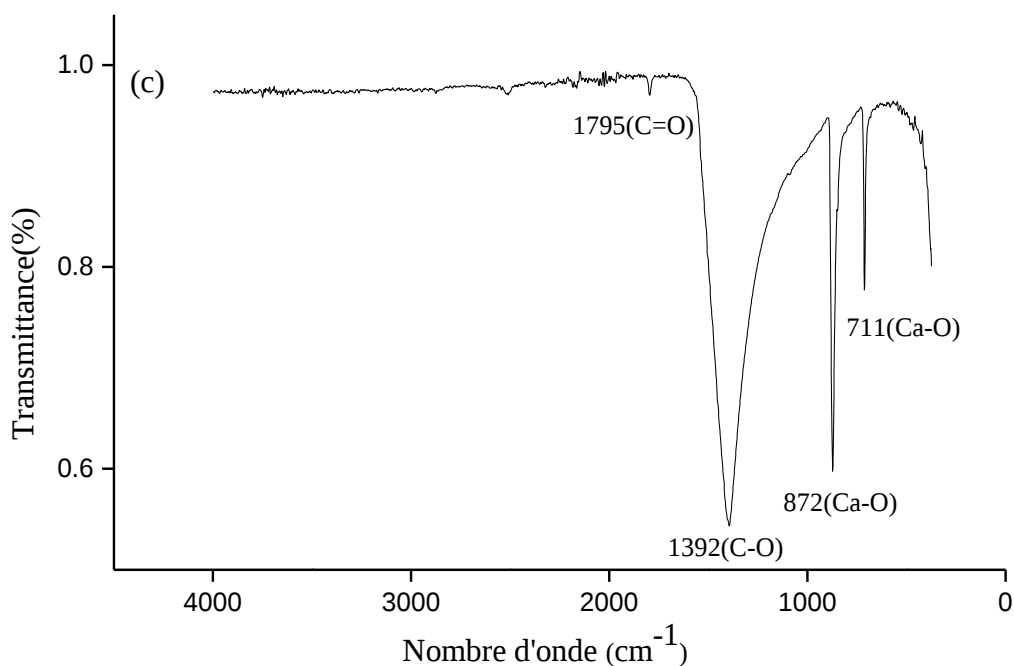


Figure 38 : Spectrogrammes du kaolin (a) ; bentonite (b) ; calcaire (c)

Le spectre ATR-FTIR du kaolin (Figure 38a) montre des bandes à 3407 ; 3619 et 3696 cm^{-1} associées à la liaison de vibration des groupes hydroxyl O-H de la kaolinite (Kamgang-Syapnjeu et al., 2020). Cette figure montre également une large bande d'eau vers 1635 cm^{-1} qui correspond à l'étirement symétrique de la molécule d'eau (H-O-H) (Hajjaj et al., 2001; Valanciene et al., 2010) (eau absorbée sur le matériau) tandis que la bande à 1382 cm^{-1} est associée à la liaison Si-O - Si (Qacimi et al., 2019). La bande observée à 908 cm^{-1} correspond à la liaison Al-OH alors que celles observées à 694 et 795 cm^{-1} sont attribuées à la liaison Si-O-Al (Masmoudi et al., 2007 ; Majouli et al., 2011). Les bandes à 468 ; 535 et 1020 cm^{-1} correspondent respectivement aux liaisons Ti-O, Fe-O (présentes dans la Goethite) et Si-O (Saikia et al., 2010).

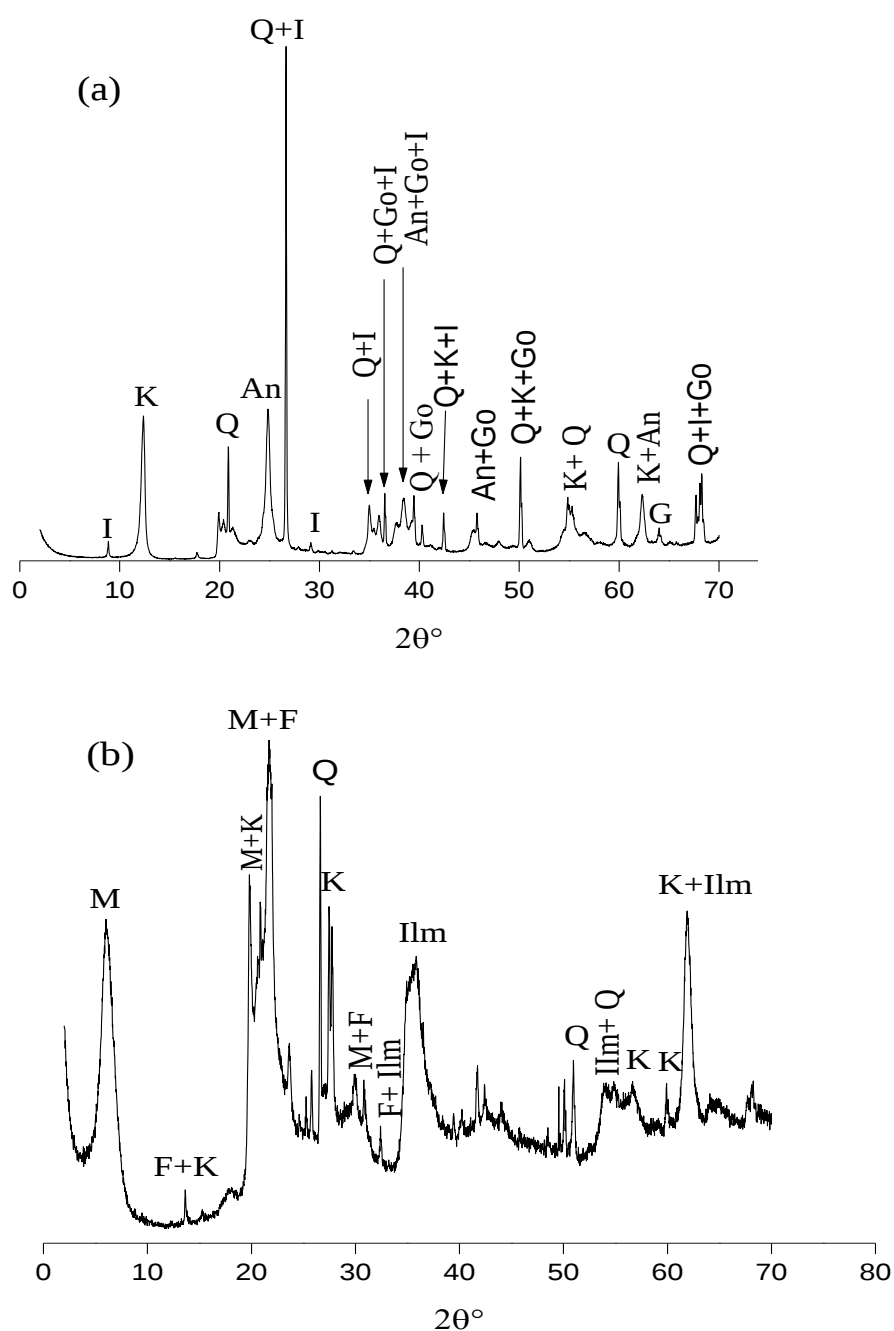
Le spectre ATR-FTIR de la bentonite est illustré à la Figure 38b. Il montre les bandes à 3635 et 1633 cm^{-1} correspondant respectivement aux groupes O-H et à la molécule d'eau (H-O-H.) La bande à 1012 cm^{-1} est attribuée à la bande d'étirement Si-O des smectites di- et tri-octaédriques et montmorillonite (Ptáčka et al., 2010). La bande observée à 788 cm^{-1} est attribuée à la déformation δOH de AlFe-OH (Cheng et al., 2010, Mache et al., 2013).

La Figure 38c montre le spectre ATR-FTIR du calcaire. La bande à 1795 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la double liaison CO et la bande à 1392 cm^{-1} est associée à la vibration

de la simple liaison CO. Les bandes observées à 872 cm^{-1} et 711 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de la liaison Ca-O (Farcas et al., 2001 ; DeBenedetto et al., 2002).

III.1.5 Diffractogrammes des rayons X

Des mesures de diffraction des rayons X sont effectuées sur chacune des matières premières utilisées et les résultats sont présentés par la Figure 39. Les phases responsables des pics présents sur ces diagrammes ont été identifiées en utilisant la base de données Powder Diffraction Files (PDF).



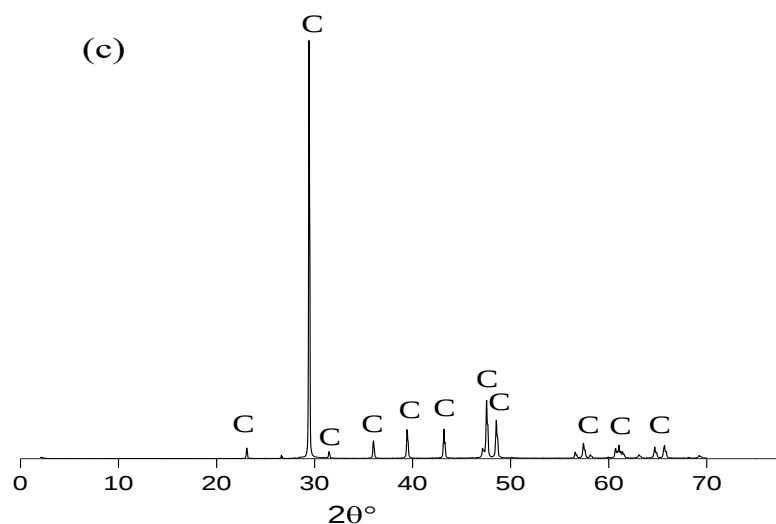


Figure 39 : Diffractogrammes des rayons X du kaolin (a) ; bentonite (b) ; calcaire (c)

(M: Montmorillonite; I: Illite; Q: Quartz; C: Calcite; K: Kaolinite; H: Heulandite; Ilm: Ilmenite; An: Anatase; F: Feldspath Go: Goethite)

Le kaolin (Figure 39a) contient du quartz et de la kaolinite qui sont connus pour conférer de bonnes propriétés mécaniques aux produits céramiques. Après un traitement thermique de 800 à 1100 °C (Trindade et al., 2009), ces minéraux se transforment en une phase liquide jouant le rôle de liant entre les particules de la membrane céramique (Boch., 2001), ce qui crée donc une compaction de ces particules favorisant les meilleures propriétés mécaniques (Monteiro et al., 2004). Cette compaction entre ces particules améliore les propriétés mécaniques des membranes. Le kaolin contient également de l'illite, de l'anatase et de la goethite et la bentonite (Figure 39b) contient plusieurs minéraux comme la smectite (montmorillonite), qui a une propriété de gonflement (Iborra et al., 2006 ; García et al., 2009) et dont la fusion après un traitement thermique permet la consolidation des particules dans la membrane. L'excès de ce minéral pourrait également favoriser une abondance de la phase vitreuse pouvant conduire à une faible résistance mécanique de la membrane. La bentonite contient également la kaolinite, feldspath, quartz, heulandite et Ilmenite.

Le diffractogramme du calcaire (Figure 39c) montre qu'il est pur, et ne contient que de la calcite qui agit comme agent porogène en raison de la libération de dioxyde de carbone lors du traitement thermique.

III.1.6 Composition minéralogique

Le tableau XIII suivant illustre le résultat de la composition minéralogique des matières premières étudiées.

Tableau XIII : Composition minéralogique des matières premières

Minerals (%)	Kaolinite	Montmorillonite)	Illite	Feldspath (Albite)	Anatase	Quartz	Ilmenite	Goethite
Matériaux								
Kaolin	63	-	8	-	1	26	-	1
Bentonite	2	54	-	18	-	25	1	-
Limestone	Calcite (99.99)							

Le tableau XIII montre que la kaolinite est le principal minéral du kaolin (63 %), suivi du quartz (26 %), de l'illite (8 %), et de la faible quantité de l'anatase et de goethite (1 %). Le kaolin présente des minéraux argileux (Kaolinite et illite) (71 %) en grande quantité par rapport aux minéraux associés (quartz, anatase et goethite) évalués à 28 %. La montmorillonite est le principal minéral de la bentonite (54 %), suivie du quartz (25 %), du feldspath (18 %), de la faible quantité de la kaolinite et de l'ilménite qui ont respectivement une proportion de 2 et 1 %. La bentonite présente des minéraux argileux (kaolinite et montmorillonite) en plus grande quantité (56 %) que les minéraux associés (quartz, feldspath, ilménite) qui représentent 44%. Le calcaire utilisé comme agent porogène dans cette étude est pur à 99,99 %, c'est-à-dire qu'il contient de la calcite (CaCO_3) à 99,99 %. L'absence de quartz renforce le rôle de plastifiant que peut jouer la bentonite lors du traitement thermique. Il est également important de noter que les échantillons de kaolin et de bentonite montrent la présence de kaolinite (qui n'est pas aussi plastique que les argiles du groupe des smectites) et que le kaolin est composé d'illite qui augmente normalement le comportement plastique d'un mélange d'argile (Yakoubi et al., 2006 ; Andreola et al., 2009).

III. 2 Caractérisation et performance des membranes

III. 2.1 Aspect physique et couleur

Tous les supports membranaires après un traitement thermique à 1150°C ont un bon aspect physique sans fissures (Figure 40) avec une coloration blanc rosâtre (10R8/2) (Munsel, 2000), couleur due à la présence conjointe de l'alumine, la quantité d'oxyde de fer dans matières

premières et l'oxyde de calcium résultant de la décomposition de la calcite (CaCO_3) lors du frittage (Boch et al., 2001 ; Valanciene et al., 2010). Il est à noter que la couleur d'un produit céramique après cuisson est considérée comme un indicateur de qualité (Yakoubi et al., 2006).



Figure 40 : Aspect physique des membranes

III.2.2 Perte de masse

La figure 41 présente la perte de masse des membranes céramiques après frittage.

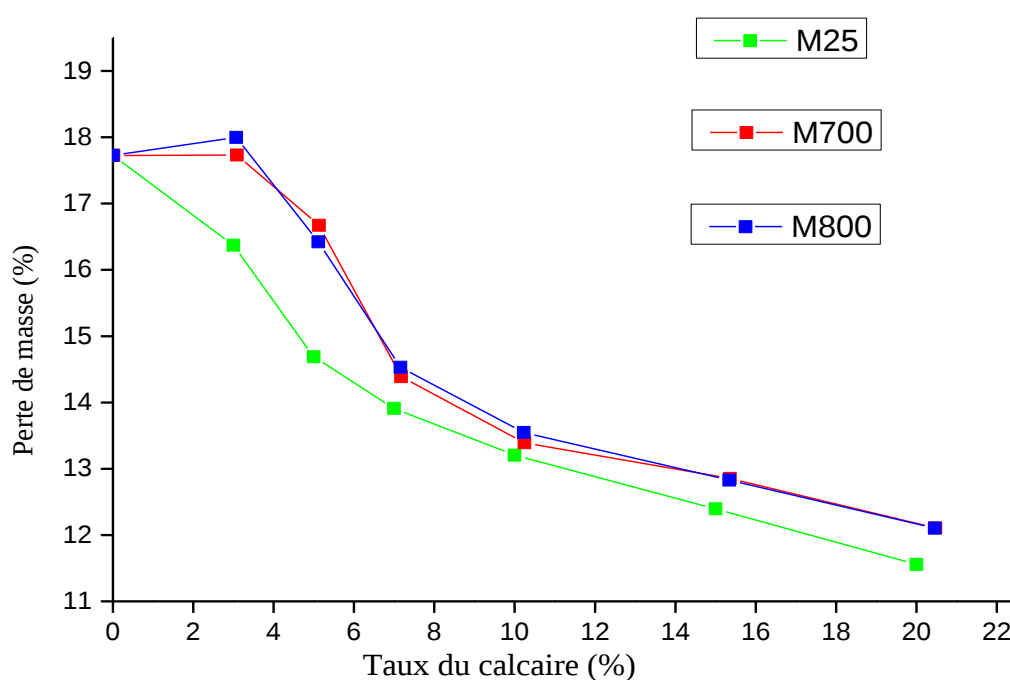
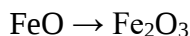


Figure 41: Perte de masse en fonction du taux de calcaire

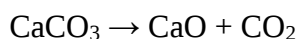
Cette figure montre que la perte de masse diminue pour toutes les membranes. La perte en masse permet de connaître la quantité des produits susceptibles de se décomposer ou de se

volatiliser au cours de la cuisson. À 500°C, l'eau de constitution est éliminée. Entre 700 et 900°C, les réactions suivantes peuvent se produire (Lefort., 1988) :

- Oxydation de FeO :



- Décomposition des carbonates :



Cette diminution est due à la fusion de plusieurs minéraux comme la calcite qui est le minéral du calcaire considéré ici comme un agent porogène. La formulation M25 (calcaire naturel) perd moins de masse par rapport aux membranes à base du calcaire péfritté dont la structure de son principal minéral a déjà été détruite ou affaiblie pendant le pré-frittage. Les membranes à base du calcaire pré-fritté à 800°C (M800) ont une grande perte de masse à cause de la décomposition presque totale de la calcite pendant le processus de cuisson favorisant ainsi une grande porosité. On remarque que la perte en poids est inférieure à 18%, quelle que soit la formulation en calcaire. Ce pourcentage concerne surtout l'eau moléculaire, l'oxydation de FeO et la décomposition des carbonates.

III.2.3 Retrait linéaire

C'est la diminution en longueur de l'éprouvette après frittage. La Figure 42 donne la variation du retrait linéaire en fonction du taux de calcaire.

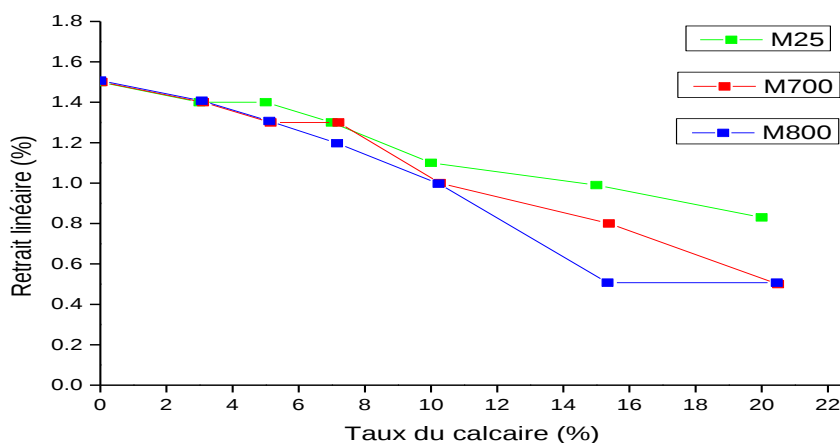


Figure 42 : Retrait linéaire des membranes en fonction du pourcentage de calcaire ajouté

Ces courbes montrent que le retrait diminue avec le taux de calcaire. La diminution du volume du matériel est généralement due à la disparition progressive de la porosité, on dit donc

qu'il y a frittage du produit. Les membranes présentent les meilleures valeurs du retrait linéaire ($< 3\%$) (Hajjaji et Mezouari, 2011). Les membranes M25 et M700 avec un taux de calcaire inférieur à 7% présentent les valeurs plus élevées du retrait qui pourraient être dues au resserrement des particules lié à la destruction de la structure cristalline des minéraux lors du frittage. A 20 % de calcaire, les membranes contenant du calcaire pré-fritté à 700 °C et 800 °C possèdent les plus faibles valeurs du retrait (0,5 %) à cause d'une grande proportion de calcaire qui laisse échapper le dioxyde de carbone pendant le frittage. Le calcaire présent dans les membranes est un agent porogène qui crée une texture poreuse pendant le frittage suite au départ du dioxyde de carbone (Hajjaji et, Mezouari, 2011). Les membranes fabriquées avec le calcaire naturel présentent les valeurs les plus faibles du retrait linéaire par rapport aux membranes faites à base du calcaire pré-fritté. Ce résultat est en corrélation avec les valeurs de la résistance à la flexion, la porosité et la perméabilité car les membranes contenant le calcaire naturel ont une meilleure résistance à la flexion mais présentent la porosité et la perméabilité les plus faibles.

III.2.4 Absorption d'eau

La courbe d'absorption d'eau est représentée par la Figure 43.

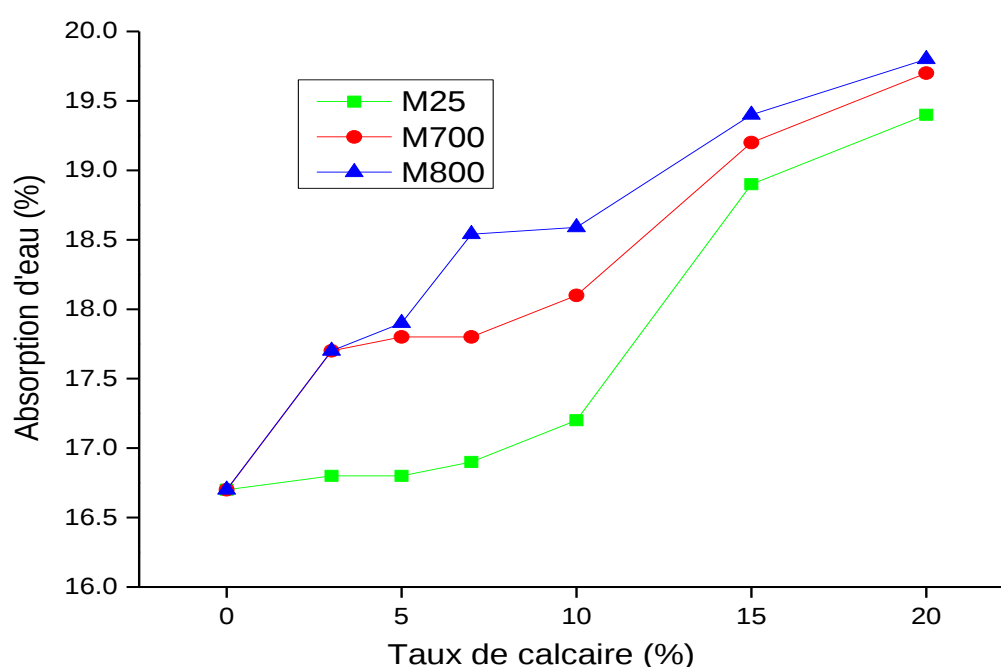


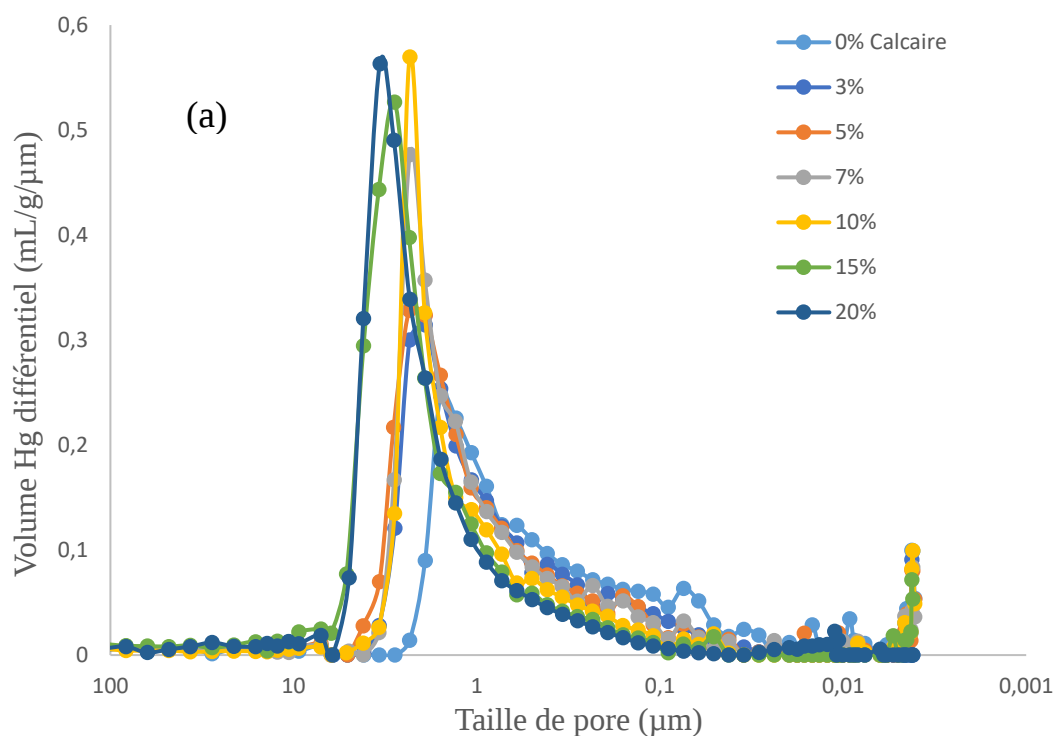
Figure 43: Absorption d'eau en fonction du taux de calcaire

L'absorption d'eau augmente avec le taux de calcaire jusqu'à 19,3 % pour les membranes à base du calcaire naturel et ces membranes sont beaucoup moins absorbantes par rapport aux membranes élaborées avec le calcaire pré-fritté. Ce résultat est en corrélation avec

la porosité car les membranes les plus poreuses (M700 et M800) sont les plus absorbantes. L'augmentation de l'absorption d'eau avec la teneur du calcaire se traduit par une quantité importante de pores générée à la suite de la décomposition de la calcite avec libération du dioxyde de carbone qui est un gaz qui s'échappe dans les membranes laissant ainsi les espaces vides. Les membranes contenant jusqu'à 7 % de calcaire présente un faible taux d'absorption d'eau mais celles contenant du calcaire naturel ont un taux d'absorption d'eau beaucoup plus faible (16,9 %). L'augmentation de l'absorption d'eau des membranes à base du calcaire pré-fritté (M700 et M800) est en lien avec la porosité car ces membranes sont les plus poreux et doivent par conséquent absorber plus d'eau. Les membranes contenant moins de 7 % de calcaire présentent un faible taux d'absorption d'eau (16,9 %) car elles contiendraient peu de pores.

III.2.5 Porosité par intrusion de mercure (MIP)

La porosité ou fraction de pore est une mesure des espaces vides dans un matériau, et est une fraction du volume vide sur le volume total entre 0 et 1, ou en pourcentage entre 0 % et 100 %. Lorsque les pores dans le matériau sont reliés, on parle d'une structure poreuse ouverte, si les pores ne sont pas reliés entre eux, on parle d'une structure poreuse fermée. La Figure 44 présente la distribution de la taille des pores dans les membranes.



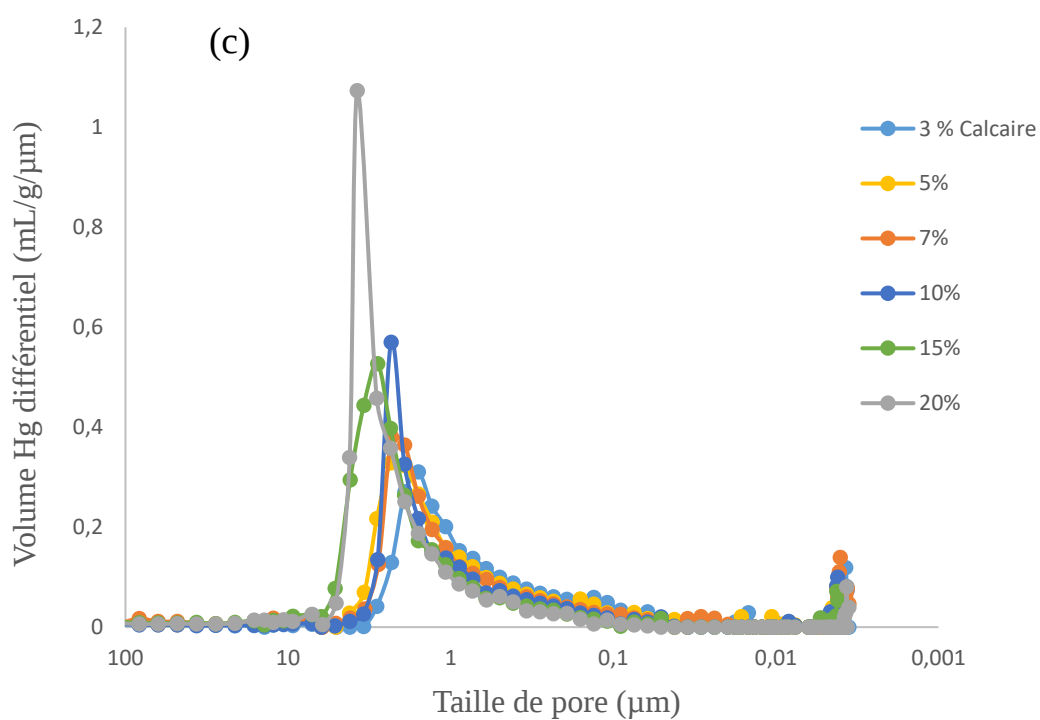
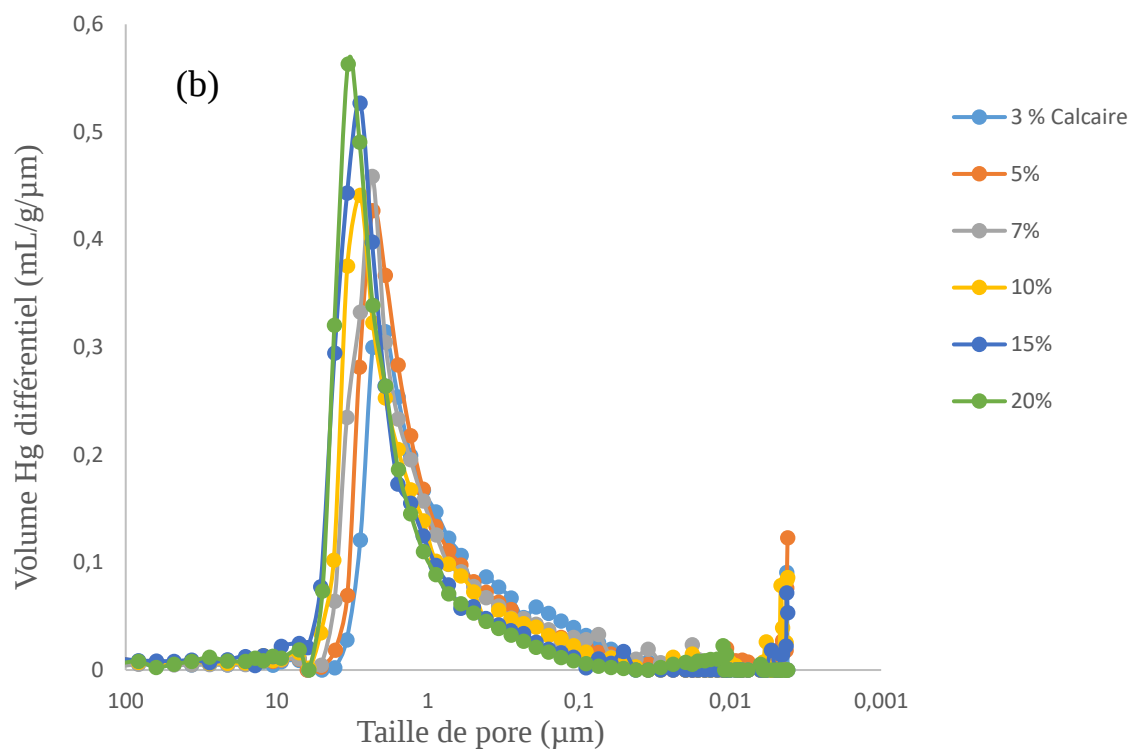


Figure 44 : Distribution de la taille des pores dans les membranes au calcaire naturel (46a), calcaire préfrit à 700°C (46b) et à 800°C (46c)

Il ressort de la Figure 44 qu'en augmentant la teneur en calcaire (figure 44a), la distribution de la taille des pores se déplace vers des tailles de pores plus grandes avec les diamètres moyens de pores suivants : 1,5 μm (0 % calcaire), 2,0 μm (3 % calcaire), 2,3 μm (5 % calcaire), 2,3 μm (7 % calcaire), 2,7 μm (10 % calcaire), 2,8 μm (15 % calcaire) et 3,4 μm (20 % calcaire). La figure 44b présente également avec l'augmentation de la teneur en calcaire, un déplacement de la distribution de la taille des pores vers les valeurs plus grandes avec les diamètres moyens des pores suivants : 1,9 μm (3 % calcaire), 2,3 μm (5 % calcaire), 2,3 μm (7 % calcaire), 2,8 μm (10 % calcaire), 2,8 μm (15 % calcaire) et 3,4 μm (20 % calcaire). La Figure 44c des membranes au calcaire pré-fritté à 800°C présente la même allure que les deux précédentes en augmentant la teneur en calcaire avec les diamètres moyens des pores suivants : 1,6 μm (3 % calcaire), 2,3 μm (5 % calcaire), 2,4 μm (7 % calcaire), 2,5 μm (10 % calcaire), 2,9 μm (15 % calcaire) et 3,8 μm (20 % calcaire). Ces membranes contiennent donc des micropores (inférieur à 2 nm) et des mésopores (2 à 50 nm). L'augmentation de la taille des pores avec l'augmentation de la teneur en calcaire est due à la libération accrue du dioxyde de carbone pendant le frittage. Ces résultats mettent en évidence le rôle du calcaire en tant qu'agent porogène. L'augmentation de la taille des pores s'est avérée corrélée à l'augmentation des diamètres moyens de pores et de la porosité des différentes membranes dont les valeurs sont présentées sur le Tableau XIV. Au regard des diamètres moyens des pores obtenus, le calcaire calciné a favorisé l'augmentation de la taille des pores lorsque la température de calciné passe de 700°C à 800°C. Cette augmentation serait due au fait que la calcite du calcaire calciné avec ses liaisons chimiques plus fragilisées que celles de la calcite du calcaire naturel, se décompose rapidement pendant le frittage favorisant ainsi plus de pores dans les membranes. On constate également que les membranes ayant une grande proportion du calcaire présentent les plus grands diamètres moyens des pores. L'augmentation du calcaire favorise ainsi la création des pores dans les membranes suite à la disparition du dioxyde de carbone qui laisse les espaces vides.

Tableau XIV : Porosité des membranes

Calcaire (%)		0	3	5	7	10	15	20
Porosité	Calcaire naturel (25°C)	36	38	39	40	42	43	44
	700°C	/	38	42	42	43	44	44
	800°C	/	39	42	43	43	44	44

Le Tableau XIV montre que la porosité est fonction du taux de calcaire ajouté. Lorsque le taux de calcaire augmente, la porosité augmente légèrement. Lorsque le calcaire est calciné, la porosité des membranes ne varie presque pas à cause probablement de la faible réactivité du calcaire calciné.

III.2.6 Masse volumique apparente

La masse volumique qui est la masse d'un matériau par unité de volume permet d'apprécier la résistance mécanique d'une membrane céramique. La Figure 44 présente la variation de la masse volumique des membranes céramiques en fonction du taux de calcaire.

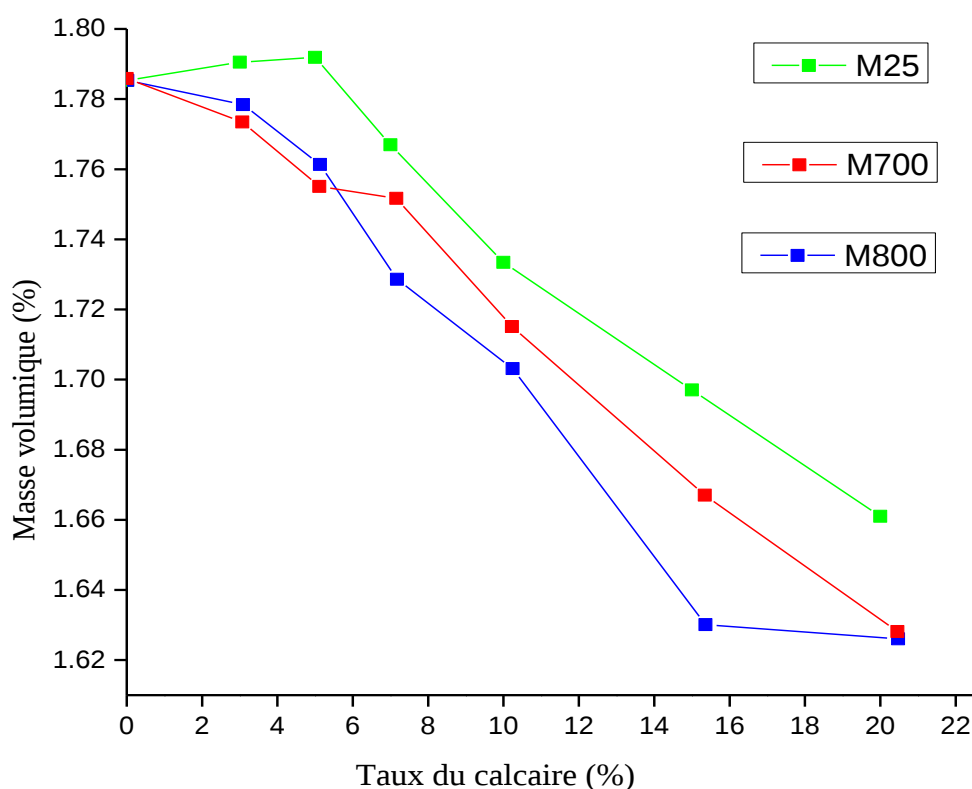


Figure 45 : Masse volumique en fonction du taux de calcaire ajouté

Les courbes montrent que la masse volumique des membranes diminue avec le taux de calcaire. Cette diminution est due à la décomposition de certains minéraux comme la kaolinite et la calcite pendant le processus du frittage des membranes céramiques. Nous constatons que les membranes présentant le calcaire naturel (M25) ont les meilleures propriétés de masse volumique contrairement aux membranes qui contiennent le calcaire pré-fritté à 700°C (M700) et 800 °C (M800) et qui présentent les valeurs relativement faibles dues probablement d'une part à la destruction totale de la structure cristalline de la calcite pendant

le pré-frittage et le frittage et d'autre part au faible resserrement des particules. Les membranes contenant 7% de calcaire naturel (M25) sont optimales au regard des résultats ci-dessus.

III.2.7 Résistance à la flexion des membranes céramiques

La résistance à la flexion est une caractéristique importante pour apprécier l'utilisation d'une membrane céramique pendant le processus de filtration. La figure 46 montre la variation de la résistance à la flexion en fonction du taux de calcaire ajouté.

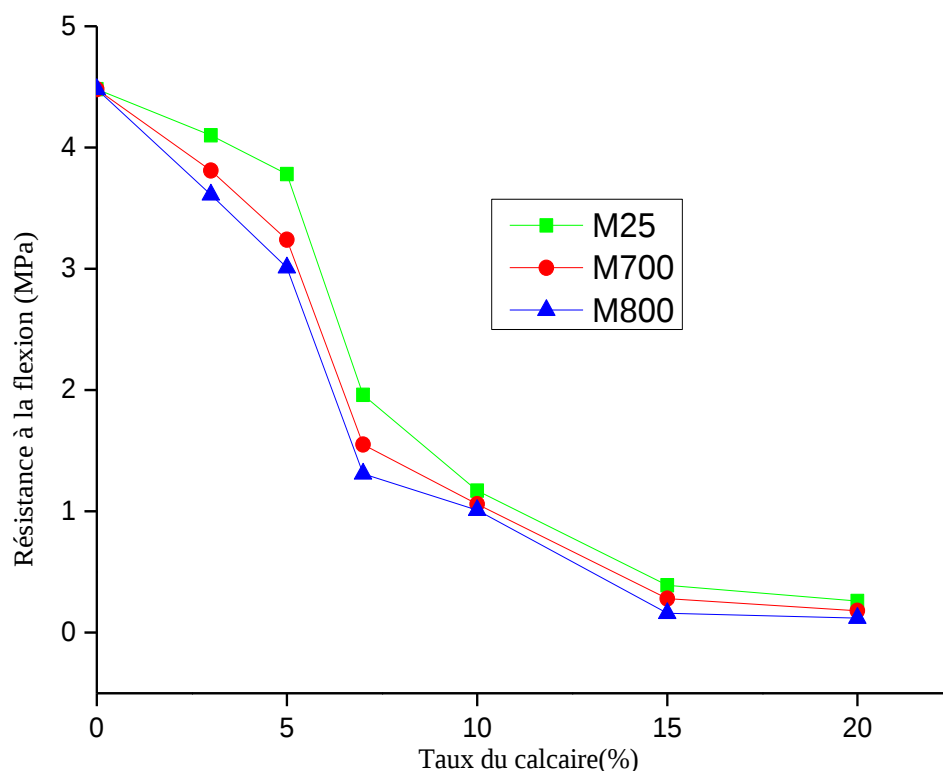


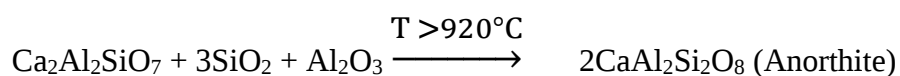
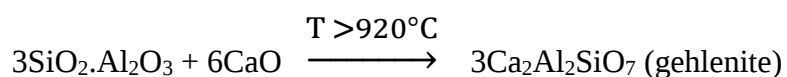
Figure 46 : Résistance à la flexion des membranes en fonction du calcaire ajouté

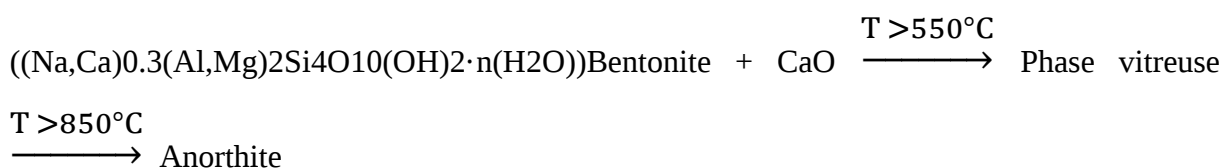
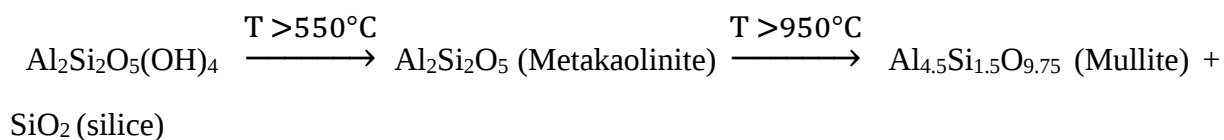
Les membranes contenant jusqu'à 5 % de calcaire naturel, présentent les valeurs élevées de la résistance supérieure à 3 MPa, ce qui représente une bonne propriété pour les membranes selon les travaux de Mouafon et al., 2020. Ces valeurs élevées de la résistance à la flexion se justifient par une faible quantité de calcaire qui produit peu de pores dans les membranes (Figure 46), la présence dans les matières premières des oxydes comme SiO_2 et TiO_2 (tableau XIII) qui pourraient conduire à la formation des nouveaux minéraux comme la wollastonite, l'akermanite, la merwinite et la goethite et gehlenite. Plus il y a de pores dans un matériau, moins il est résistant (Freyburg et Schwarz, 2007 ; Shujing et Nan, 2007). Au-delà de 5 % de calcaire dans les membranes, la résistance diminue pour la simple raison que les pores sont produits davantage (Figure 46 et tableau XV). Les membranes au calcaire calciné à 700 °C

(M700) et au calcaire calciné à 800 °C (M800) présentent les plus faibles valeurs de la résistance à la flexion à cause des pores apparus dans la membrane lors du départ du dioxyde de carbone pendant la cuisson suite à la destruction de la structure cristalline de la calcite. Ces résultats sont donc en accord avec les résultats de la porosité (Tableau XV) car les membranes aux calcaires calcinés présentent les porosités les plus élevées et par conséquent une résistance mécanique beaucoup plus faible. La formulation M700 présente les meilleures valeurs de la résistance avec le taux de calcaire par rapport aux membranes produites avec le calcaire calciné à 800°C (M800). Cela se justifie par la calcination du calcaire à 700 °C qui est moins proche de la température de décomposition totale du calcaire (950 °C). Les membranes contenant jusqu'à 7% de calcaire présentent les meilleures résistances à la flexion.

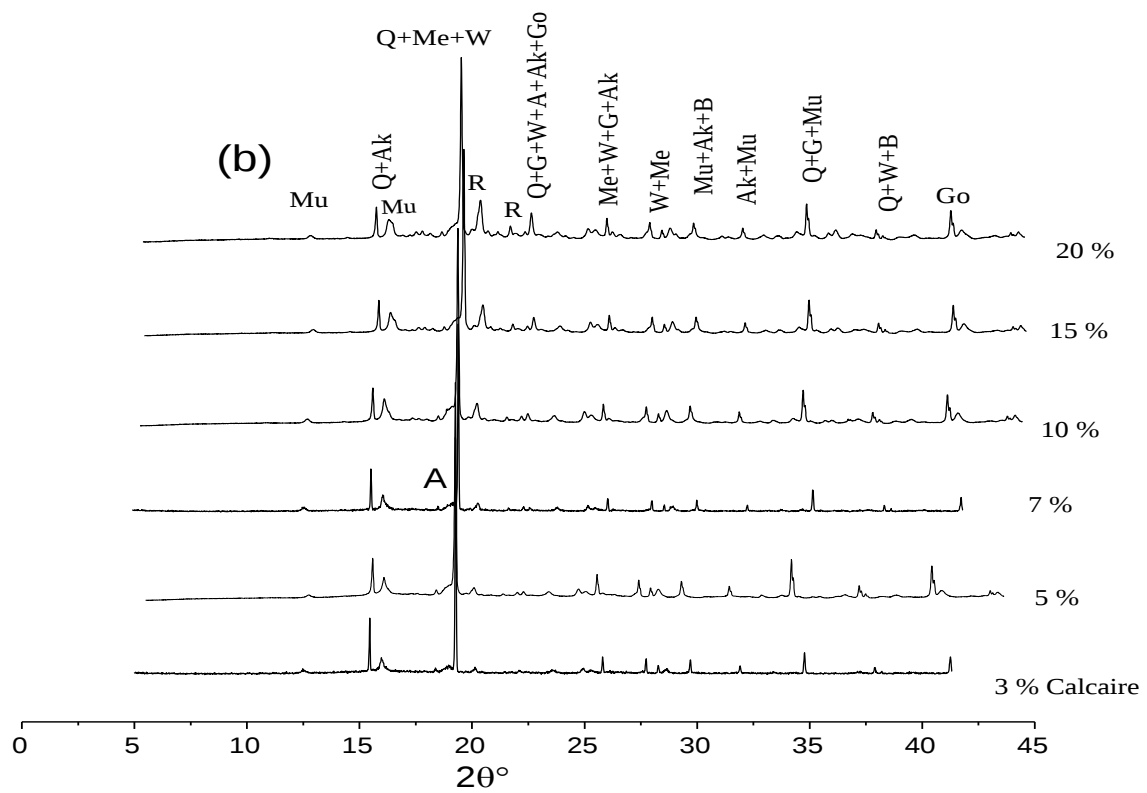
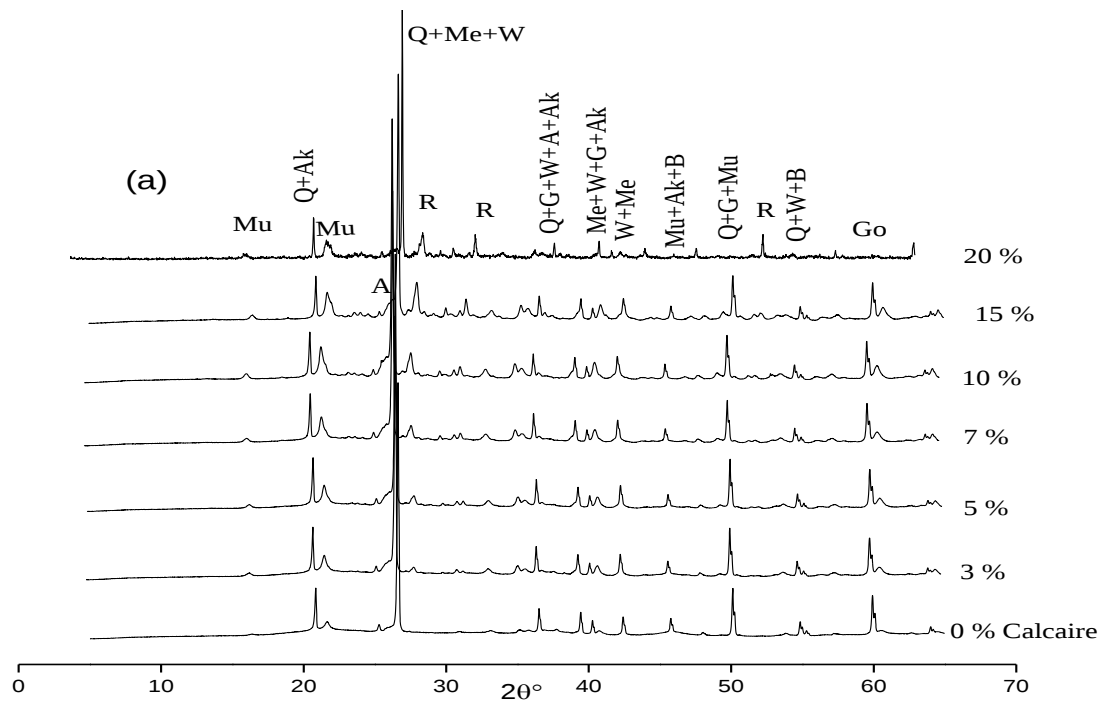
III. 2.8 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des différentes membranes sont illustrés à la figure 47. Les mêmes composés inorganiques ont été retrouvés dans les différentes membranes après frittage sauf la membrane contenant 20% de calcaire naturel (figure 47a) où le pic de goethite est absent probablement à cause d'un défaut du CaO engagé prioritairement dans la formation de l'anorthite. Le rutile et la mullite semblent présentes en quantité particulièrement moins importantes dans toutes les membranes à cause d'une part de la faible quantité de l'oxyde de titane présent dans les matières premières (Tableau XIII) et d'autre part de la faible production de la mullite dont une partie pourrait contribuer à la formation de l'anorthite. L'Oxyde de calcium présent dans les matières premières ou formé par décomposition thermique de carbonate de calcium aurait réagi avec de la silice et de la métakaolinite pour donner de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), de la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), de la wollastonite (CaSiO_3) et de la mullite ($\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{9.75}$) selon la réactions suivantes (Rawlings et al., 2006 ; García et al, 2009) :





La formation de ces minéraux est cohérente avec la présence d'oxydes tels que la silice (SiO_2), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'oxyde de magnésium (MgO). À 700°C , le CaCO_3 commence à se décomposer, produisant du CaO (chaux) avec libération de CO_2 du corps brûlé. Ce procédé est très efficace la plupart du temps à environ 950°C et la calcite restant jusqu'à la température maximale de cuisson a presque disparu. La goethite a disparu dans la membrane contenant 20 % de calcaire naturel (Figure 47a) et dans les membranes contenant 10 ; 15 et 20 % de calcaire préfritté à 700°C (Figure 47b) mais existe dans les membranes contenant le calcaire préfritté à 800°C (Figure 47c) mais en intensité relativement faible. Cette présence serait due à la nature inerte du calcaire lié au préfrittage puisque la décomposition du calcaire a été effective à 768°C favorisant ainsi la formation de la goethite à base de l'oxyde de fer (Pountouenchi et al., 2019) présent dans les matières premières (Tableau XII). L'intensité maximale du rutile et de la mullite augmente avec l'augmentation de la teneur en calcaire jusqu'à 20% où ces pics sont devenus très intenses pour toutes les membranes et à la même teneur en calcaire, l'intensité maximale de la biotite dans les membranes contenant du calcaire naturel et préfritté à 700°C (Figure 47a, 47b) disparaît en raison probablement de sa réaction avec d'autres minéraux ou oxydes présents dans matières premières mais reste intense dans les membranes contenant du calcaire préfritté à 800°C (Figure 47c). Toutes les membranes contiennent de la gehlénite, de l'akermanite, de la merwinite et de la wollastonite qui sont les nouveaux minéraux formés lors du traitement thermique.



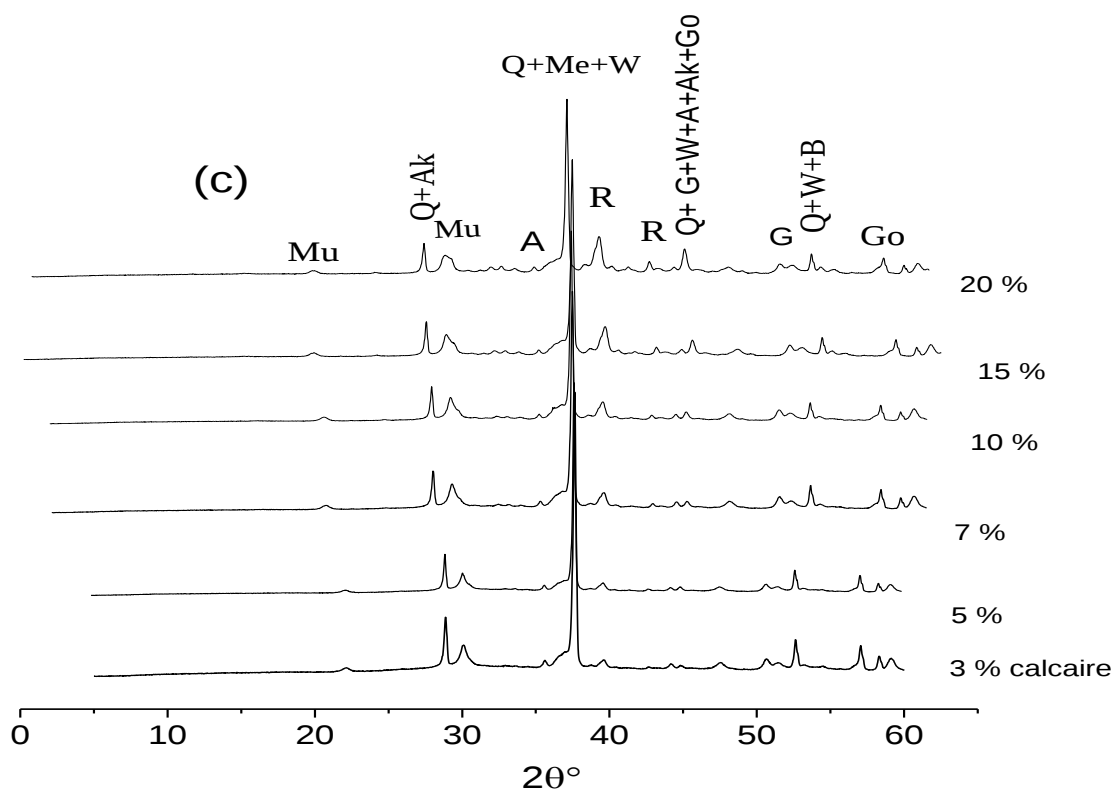


Figure 47: Diffractogrammes des membranes au calcaire naturel (a), calciné à 700°C (b) et 800°C (c)

Mu: Mullite, R: Rutile, G: Gehlenite, Ak: Akermanite, Me: Merwinite, W: Wollastonite, A: Anorthite, B: Biotite, Go: Goethite.

III.7.9 Résistance chimique

Lors de la filtration, le colmatage des membranes peut être un problème sérieux, qui nécessite un nettoyage périodique. Généralement, le nettoyage chimique est effectué à l'aide de solutions alcalines et/ou acides. Par conséquent, la membrane doit avoir une bonne stabilité chimique pour éviter sa dégradation lors de l'application de solutions de nettoyage ou de désinfection. Les résultats sur la résistance chimiques des membranes élaborées sont présentés sur la Figure 48.

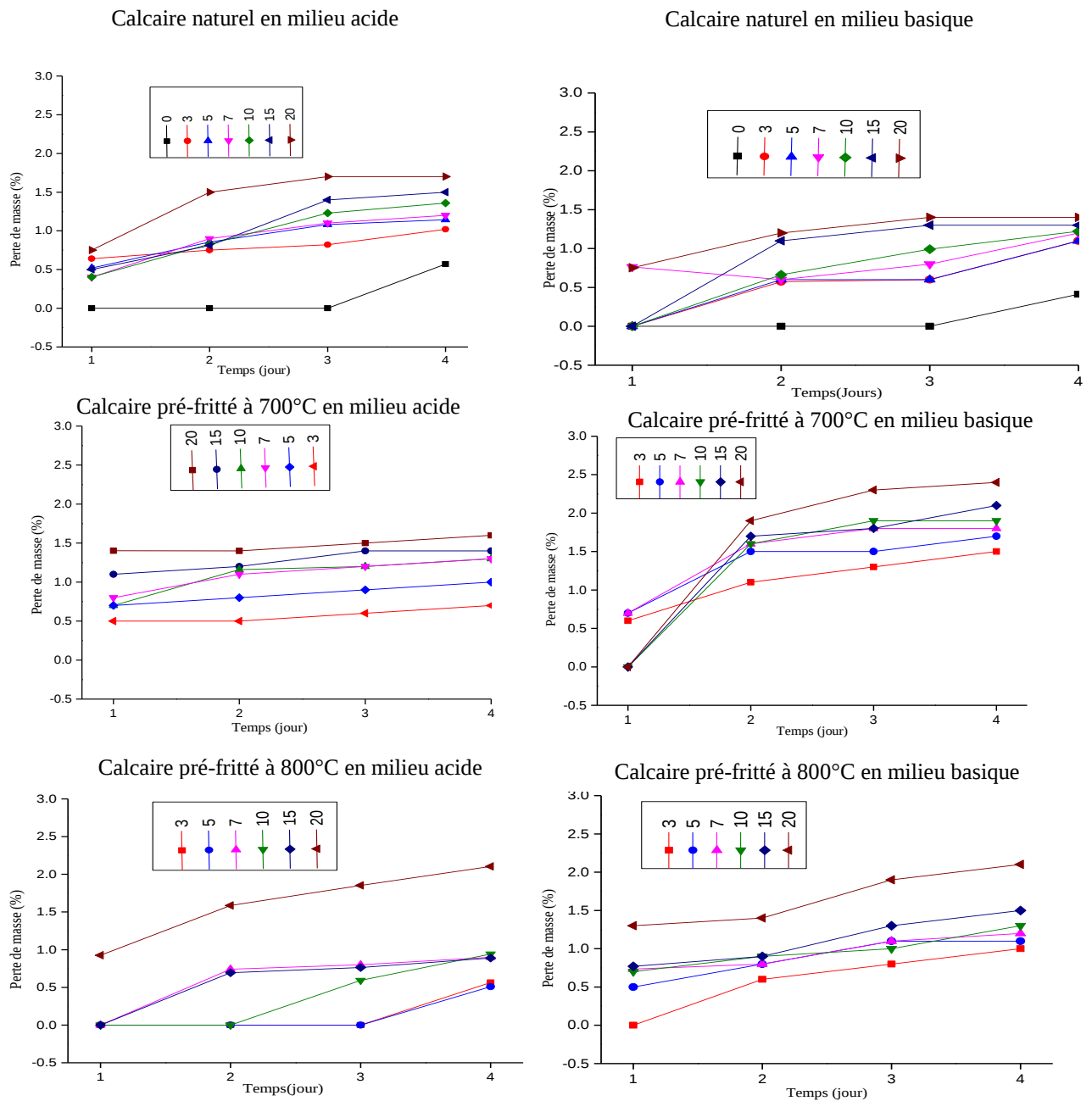


Figure 48: Résistance chimique des membranes

La Figure 48 montre une dégradation en milieu acide et basique pour toutes les membranes élaborées. Cette dégradation s'explique de manière générale par la présence des espèces acide (SiO_2) ou basique (CaO) qui réagissent en milieu acide ou basique pour contribuer à la dégradation des membranes. Les membranes au calcaire naturel sont beaucoup plus résistantes en milieu acide et basique que celles au calcaire calciné à 700 °C qui sont plus résistantes que celles avec le calcaire calciné à 800°C. Cela se justifie par le fait que les solutions acides et basiques circulent plus facilement dans les membranes au calcaire préfritté car au

regard des résultats sur la porosimétrie par intrusion de mercure, elles sont un peu plus poreuses que les membranes au calcaire naturel. Ce résultat est encore confirmé par la diffraction des rayons X (DRX) où les pics des minéraux présents dans les membranes au calcaire naturel sont plus intenses que les pics des minéraux présents dans les membranes au calcaire préfrit. Les membranes sont beaucoup plus résistantes en milieu acide qu'en milieu basique probablement à cause de la présence des minéraux acides comme le quartz, la mullite, l'akermanite et la merwinite qui ont les pics les plus intenses. La dégradation en milieu acide est liée à la présence des minéraux basiques comme le rutile (TiO_2) et la wollastonite (CaSiO_3) et en milieu basique cette dégradation est liée à la présence des minéraux acides comme le quartz (SiO_2) et la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A partir du troisième jour, les solutions acides et basiques ont peu d'effet sur les membranes céramiques, cela pourrait s'expliquer probablement par l'équilibre chimique qui s'établit lors des réactions acido-basiques qui ont lieu dans les membranes. On peut donc comprendre la forte dégradation des membranes au premier jour car avec le temps, l'équilibre s'établit et la dégradation diminue pour s'annuler. Il ressort de la figure 48 que la dégradation des membranes augmente avec le taux de calcaire qui favorise la création des pores au sein des membranes, ce qui permet aux solutions acides et basiques de circuler beaucoup plus rapidement dans les membranes céramiques favorisant ainsi la réaction entre les différentes espèces acides et basiques (Mouafon et al., 2020). Les membranes contenant 15 et 20 % de calcaire sont beaucoup plus dégradées car elles contiennent une forte porosité qui a été relevée par les résultats sur la porosimétrie par intrusion de mercure (MIP, Figure 44) alors que les membranes contenant 3 et 5 % de calcaire subissent très peu la dégradation puisqu'elles contiennent peu de calcaire qui produit moins de pores empêchant ainsi la circulation fluide des solutions acides et basiques. Les membranes contenant le calcaire pré-frit (M700, M800) sont beaucoup plus dégradées avec la perte de masse qui atteint 2 % pour 20 % de calcaire. Majouli et al., 2011 et Mouafon et al., 2020 ont obtenu dans leurs travaux une perte de masse inférieure à 6% en utilisant respectivement comme agent porogène l'amidon de maïs et l'os de bovin. En considérant les résultats obtenus par ces auteurs, nous pouvons affirmer que les membranes élaborées dans ce présent travail ont une bonne résistance chimique et peuvent être utilisées en milieu acide et basique.

III.2.10 Perméabilité

La perméabilité de l'eau est le paramètre le plus utilisé pour caractériser une membrane céramique (Lorente et al., 2010). Elle dépend de la taille des pores, de la porosité et de l'épaisseur de la membrane (Barrouk et al., 2015). Le test de perméabilité a été fait en procédant à la filtration d'une eau collectée dans la rivière de Tam (Bangourain, Région de l'Ouest Cameroun). La Figure 49 présente les résultats des tests de perméabilité effectués sur les membranes. Comme observé sur cette figure, la perméabilité des membranes augmente avec le taux de calcaire utilisé lors de leur fabrication. Ce résultat est en corrélation avec l'augmentation de la taille des pores et de la porosité révélée par la porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) (Figure 44, Tableau XV). Les membranes au calcaire naturel (M25) possèdent les valeurs relativement faibles par rapport à la perméabilité des membranes fabriquées à base de calcaire pré-fritté à 700°C et 800°C. Les membranes aux calcaire pré-frittés sont plus poreux et possèdent par conséquent une meilleure perméabilité mais présentent une faible résistance à la flexion (Figure 46). Les membranes contenant 3% de calcaire naturel, calciné à 700 °C et 800°C ont respectivement une perméabilité très variable de 357 ; 440 et 523 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ et à 20 % de calcaire, ces membranes ont respectivement des valeurs de perméabilité de 755 ; 762 et 765 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ qui ne présentent pas une différence considérable. Cela se justifie par les résultats de la porosité où les membranes contenant 3 % de calcaire naturel, calciné à 700 °C et 800 °C ont respectivement 38, 38 et 39 % alors que à 20 % de calcaire, ces membranes ont une porosité de 44 %.

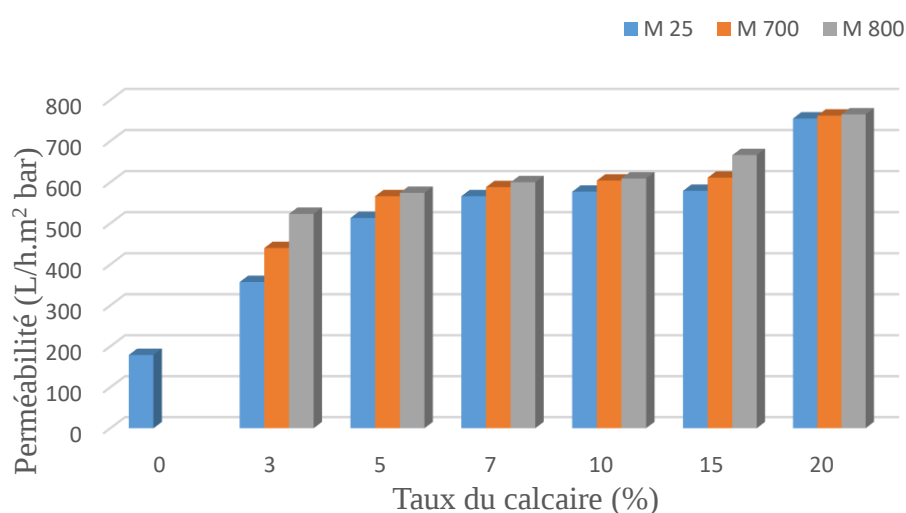


Figure 49 : Flux de perméabilité des membranes élaborées

Pendant le processus de frittage, la combustion du calcaire conduit à la création des pores. Une grande quantité du calcaire ajoutée cause une grande interconnexion entre les pores. Les interconnexions entre les pores deviennent accessibles au fluide conduisant ainsi à une forte perméabilité. La perméabilité de l'eau, la résistance à la flexion et le diamètre des pores sont des caractéristiques effectives à prendre en compte dans le choix de la membrane optimale (Samhari, 2021). La membrane optimale doit avoir une meilleure perméabilité de l'eau et une bonne résistance à la flexion mais pas forcément la taille des pores la plus élevée. La membrane contenant 20 % de calcaire calciné à 800 °C a la plus forte perméabilité alors que la membrane contenant 0 % de calcaire naturel à une meilleure résistance à la flexion avec une faible perméabilité comparativement à la membrane contenant 7 % de calcaire naturel qui a une bonne résistance à la flexion avec une perméabilité un peu élevée. Au regard des résultats sur la résistance à la flexion, la porosité et la perméabilité, la membrane contenant 7 % de calcaire naturel est donc optimale. Le Tableau XV ressort la comparaison de nos membranes optimales avec celles retrouvées dans la littérature.

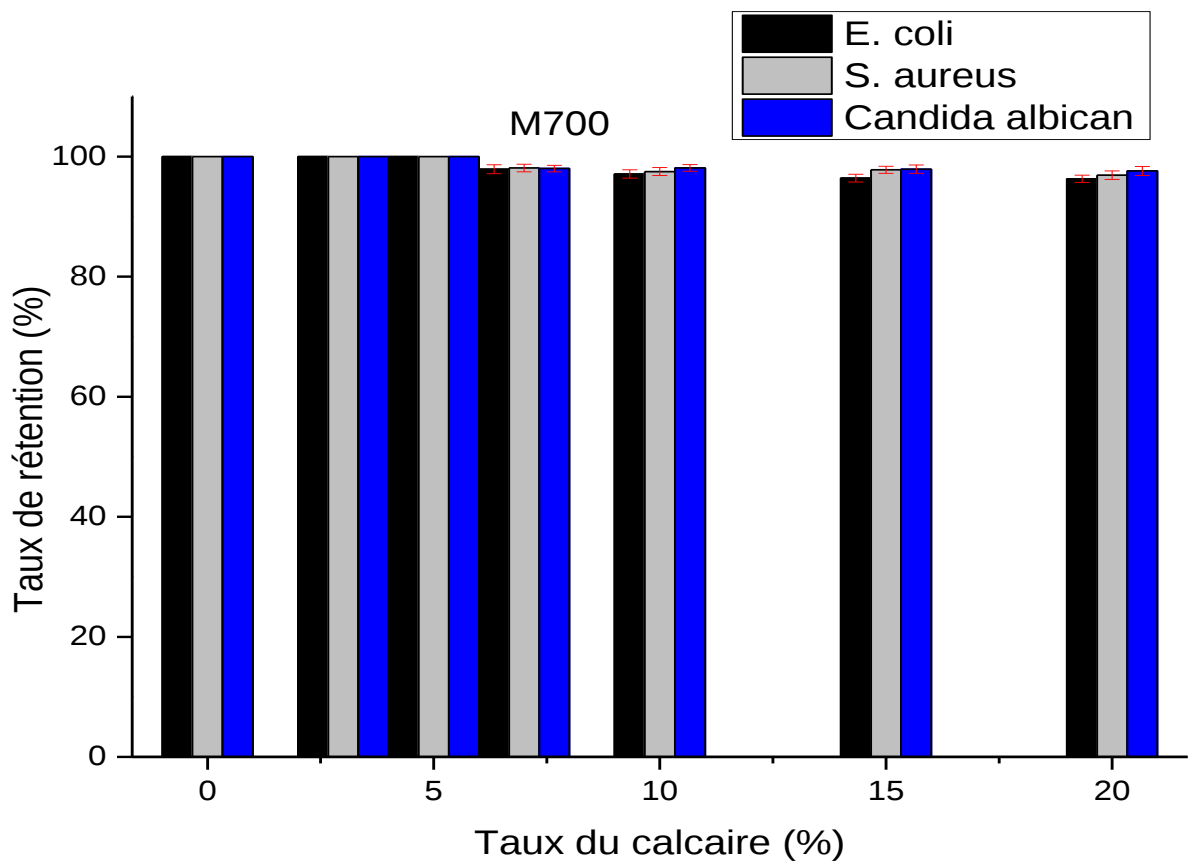
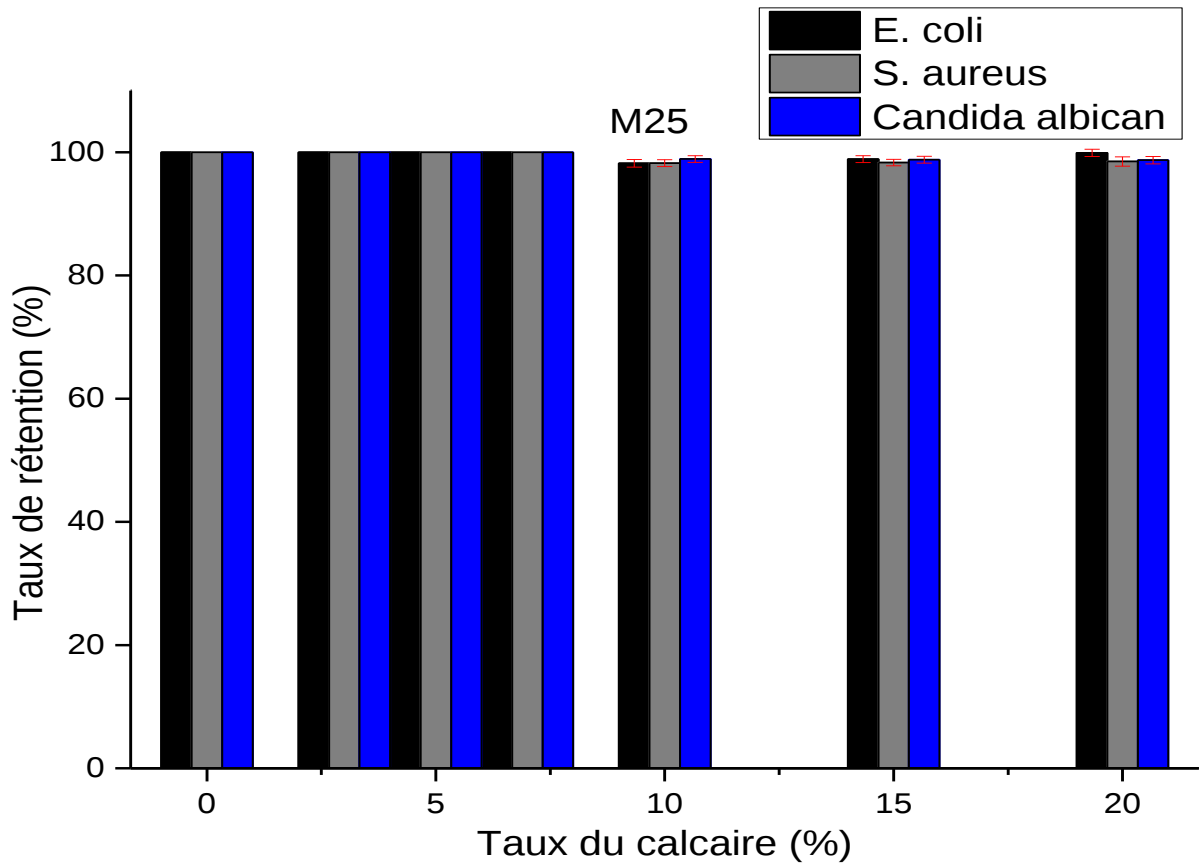
Tableau XV : Comparaison entre membrane optimale et membranes retrouvées dans la littérature

Matériaux	Température de cuisson (°C)	Perméabilité de l'eau (L.h ⁻¹ .m ⁻² . bar ⁻¹)	Résistance mécanique (MPa)	Porosité (%)	Références
Présent travail (7%)	1150	566	1,96	40	
Kaolin + Amidon (10%)	1100	2129	20.2	40	Samhari, 2021
Kaolin+ phosphore+ acide+ amidon (10%)	1100	31-39	11	36	Sahnoun et Baklouti, 2013
Quartz + calcite (15%)	1375	16000	17	42	Khattab et al., 2012
Aluminium+amidon de maïs (8%)	1400	-	15.47	46	Bazin et al., 2014
Argile plastique + amidon de maïs (15%)	1200	0	27	24	Elomari et al., 2017
Argile + Amidon de maïs (10%)	1200	620	14	35.8	Saffaj et al., 2006

III.3- Retention des bactéries

La Figure 50 montre la capacité de rétention des bactéries en fonction du taux de calcaire contenu dans les supports membranaires. Il est à noter que nous avons souillé de l'eau avec une

concentration en bactérie de 10^5 UFC/mL. La capacité de rétention des supports membranaires diminue avec l'ajout du calcaire, ce qui est en lien avec les résultats sur la porosité. Plus le calcaire est ajouté, plus la porosité est grande et la capacité de rétention des bactéries est faible. Les membranes contenant jusqu'à 7% de calcaire naturel ont une capacité totale de rétention (100 %) alors que pour les membranes au calcaire pré-fritté, on a une rétention de 100% avec un taux de calcaire n'excédant pas 5 % (M700) et 3 % pour les membranes contenant du calcaire pré-fritté à 800°C. Nous constatons que les membranes à base du calcaire pré-fritté retiennent moins les bactéries que les membranes au calcaire naturel, ce qui est en accord avec les résultats sur la porosité. Les membranes avec une masse de calcaire supérieure à 10% ont une capacité de rétention entre 98,2-99,99 %. Ces membranes au calcaire naturel (10 ; 15 ; 20 %) ont la capacité de retenir les bactéries en dessous de la limite indétectable qui est de 0 CFC/100mL (Biron et al., 2016). Les supports membranaires contenant plus de 5 % de calcaire calciné à 700 °C (M700) ont une capacité de rétention comprise entre 96.4 et 98.1 % alors que les membranes au calcaire pré-fritté à 800 °C (M800) ont entre 96,2 et 99,9 % avec un taux de calcaire n'excédant pas 3 %. Ces membranes ne sont donc pas recommandées pour la rétention des bactéries ; ils présentent moins de 100 % de rétention (0 CFC/100 mL). Biron et al., 2016 ont obtenu 66 % et 98 % de rétention de la bactérie E. coli en utilisant un filtre de membrane céramique à base de mullite avec la même température de cuisson de 1150 °C que ce présent travail. La principale différence dans ce travail réside dans les matières premières naturelles moins coûteuses et les matières premières synthétiques qui produisent les filtres céramiques moins efficaces mais coûteux dans le traitement de l'eau. Cette comparaison renforce encore l'intérêt pour l'utilisation de matières premières naturelles moins coûteuses comme les argiles dans la fabrication d'outils de purification d'eau.



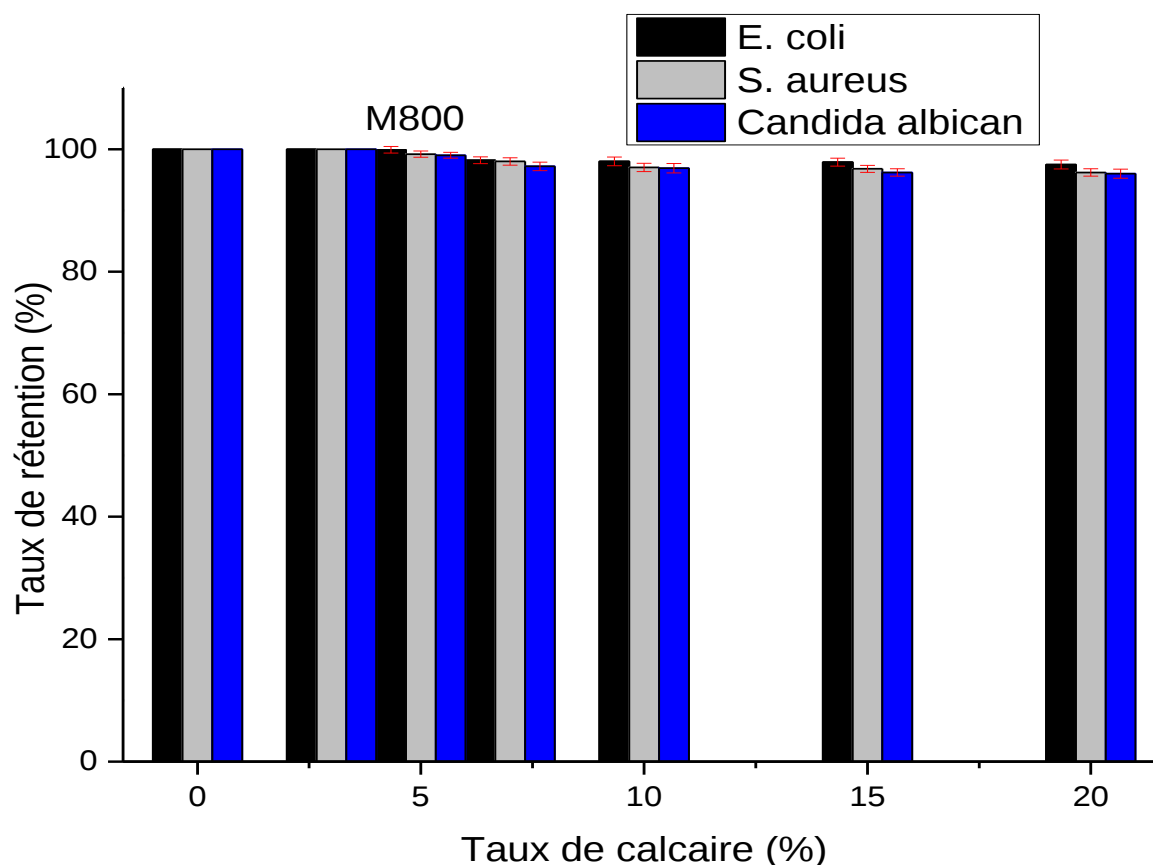


Figure 49: Capacité de rétention des membranes en fonction du taux du calcaire naturel (M25) et pré-fritté à 700°C (M700) et 800°C (M800)

Le faible taux de rétention (moins de 100 %) de certaines membranes peut être dû à la différence de structure membranaire des bactéries. Les bactéries Gram-positives (*S. aureus*) et Gram-négatives (*E. coli*) ont des structures membranaires différentes, dont la plus distinctive réside dans l'épaisseur de la couche de peptidoglycane. La couche de peptidoglycane des parois cellulaires des bactéries Gram-positives (environ 20-80 nm) est généralement plus épaisse que celle des bactéries Gram-négatives (environ 7-8 nm) (Kim et al., 2007). Sous réserve d'analyses sur les charges de surface, on peut dire que la rétention par les membranes régie par la taille des pores et la sorption sont les principaux mécanismes primaires de rétention bactérienne (Chaukura et al., 2020). Le T-ableau XVI présente la performance des membranes élaborées en comparaison aux membranes trouvées dans la littérature.

Tableau XVI : Comparaison de la performance des membranes élaborées avec les membranes trouvées dans la littérature

Description des membranes	Bactéries	Taux de rétention (%)	Remarque	Référence
Filtre céramique d'argiles, noix de coco, coquille d'eau	<i>E. coli</i>	90	Basé sur une solution saline tamponnée au phosphate avec 10 ² CFU/ml	Dubreuil et al., 2016
Argile, sciure céramique décorée avec AgNP	<i>E. coli</i>	100	Etude qualitative	Chaukura et al., 2020
Six filtres commerciaux de 60% d'argile kaolinique et 40% de sciure	<i>E. coli</i>	3.8–4.5 log	Appliqué sur les filtres commerciaux	Visa et Duta, 2013
Filtre céramique imprégné avec les AgNPs	<i>E. coli</i>	92	Testé pour les 12-23mois avec la participation de la communauté	Erin et al., 2011
Filtre à disque en céramique de balle de riz décoré par nano-TiO ₂	<i>E. coli</i>	68.61	Filtration de l'eau souillée	Xin et al., 2017
Filtres en oxyde de graphène (GO), AgNP,	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	51.9(GO), 100(AgNP) 61.3(GO) 87.6(AgNP)	Basé sur le lot expériences	Bao et al., 2011
Kaolin, bentonite (10%) calcaire (0-20%)	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i> <i>C. albican</i>	98-100 98.2-100 98.71-100	Filtration de l'eau souillée avec 10 ⁵ CFU/ml	Current study
Filtre céramique en cendres volantes de charbon de déchets solides, minéral de bauxite	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	100 100	Filtration de l'eau souillée avec 9 x 10 ⁹ et 6.4 x 10 ⁶ CFU/ml	Hammache et al., 2020



CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif de développer de nouveaux supports membranaires à base d'argiles kaolinitiques, bentonitiques et calcaire, pouvant être utilisés comme un outil de potabilisation de l'eau dans les ménages au Cameroun. La stratégie élaborée au cours de cette thèse a été de tenter de développer différentes sortes de membranes en abordant la gamme d'intérêt pour le traitement d'eau avec pour dénominateur commun l'incorporation du calcaire dans différentes matrices membranaires.

L'analyse granulométrique des matières premières montre une distribution unimodale avec une allure croissante jusqu'à 100 μm et 80% de particules ayant une taille inférieure à 100 μm . Les compositions chimiques et minéralogiques de ces trois matières premières ont été déterminées à partir des résultats d'ATG/DSC, de DRX, et de spectrométrie IR. L'analyse chimique montre que la bentonite a une teneur en SiO_2 et en Al_2O_3 plus élevée (67,52 %, 15,08 % respectivement). Le kaolin a une faible teneur en Fe_2O_3 (1,51%) par rapport à la bentonite (15,08%) et le calcaire a 56,04 % de CaO . Les thermogrammes ont révélé des pics endothermiques et exothermiques qui sont des transformations subies par les minéraux présents dans les matières premières. L'analyse spectrométrique IR a révélé les bandes de vibrations des groupes fonctionnels caractéristiques des minéraux entrant dans la composition des matières premières. Le diffractogramme montre qu'il est pur, et ne contient que de la calcite. La composition minéralogique des matières premières montre que la kaolinite est le minéral principal du kaolin, la montmorillonite est celui de l'argile bentonitique et la calcite représente l'unique minéral du calcaire. Pour la fabrication des supports membranaires, nous avons utilisé le calcaire naturel et le calcaire calciné à 700 et 800 °C. Différents pourcentages (0-20 % en poids) de calcaire naturel et calciné à 700 et 800 °C ont été utilisés pour optimiser les caractéristiques de la membrane. La masse de la bentonite a été fixée à 10 % et les membranes moulées ont été calcinées à une température de 1150 °C avec une vitesse de chauffe de 2 °C/min.

Les supports membranaires élaborés ont un aspect physique sans fissure avec une coloration blanc rosâtre. La formulation M25 (calcaire naturel) perd moins de masse au feu par rapport aux membranes à base du calcaire calciné. Les membranes à base du calcaire pré-fritté à 800 °C (M800) ont une grande perte de masse. Pour toutes les formulations, la perte en poids est inférieure à 18 %. Les membranes M25 et M700 avec un taux de calcaire inférieur à 7 % présentent les valeurs plus élevées du retrait linéaire. A 20% de calcaire, les membranes contenant du calcaire calciné à 700 °C et 800 °C possèdent les plus faibles valeurs du retrait (0.5 %). L'absorption d'eau augmente avec le taux de calcaire jusqu'à 19.3 % pour les

membranes à base du calcaire naturel et ces dernières sont beaucoup moins absorbante que celles élaborées avec le calcaire calciné. Les membranes contenant jusqu'à 7 % de calcaire présente un faible taux d'absorption d'eau mais celles ayant du calcaire naturel ont un taux d'absorption d'eau beaucoup plus faible (16.9 %). La porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) a montré la présence des pores qui augmentent avec la teneur en calcaire. Les supports à base de calcaire calciné sont beaucoup plus poreux (39-44 %) que ceux à base du calcaire naturel (36-44 %). Les membranes présentant le calcaire naturel (M25) ont les meilleures valeurs de masse volumique contrairement à celles qui contiennent le calcaire calciné à 700°C (M700) et 800 °C (M800) et qui présentent les valeurs relativement faibles. Les membranes contenant jusqu'à 5 % de calcaire, présentent les valeurs élevées de la résistance supérieure à 3 MPa. Les membranes au calcaire calciné à 700 (M700) et à 800 °C (M800) présentent les plus faibles valeurs de la résistance à la flexion et celles contenant jusqu'à 7% de calcaire ont les meilleures résistances à la flexion (supérieure à 1MPa). L'analyse diffractométrique aux rayons X a révélé dans les membranes élaborées la présence des nouveaux : mullite, rutile, gehlenite, akermanite, merwinite, wollastonite, anorthite, biotite, goethite. Les membranes à base de calcaire naturel sont beaucoup plus performantes face aux attaques chimiques que celles à base de calcaire calciné. Les membranes contenant le calcaire calciné (M700, M800) sont beaucoup plus dégradées avec une perte de masse qui atteint 2 % pour 20 % de calcaire utilisé. La dégradation de ces supports dans les solutions acides et basiques est inférieure à 3 % et diminue avec le temps. La perméabilité des supports membranaires augmente avec la teneur en calcaire et atteint 755, 762 et 765 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ avec 20 % de calcaire naturel, calciné à 700 °C et 800 °C respectivement. Les membranes à base de calcaire naturel ont 100% de rétention bactérienne et un taux de calcaire n'excédant pas 7% alors que pour les membranes à base du calcaire calciné, le taux de calcaire ne doit pas excéder 5 % (M700) et 3 % (M800). Au regard des résultats obtenus, il apparaît que les supports membranaires à base de l'argile kaolinitique et bentonitique (10 %) peuvent être utilisés pour la purification des eaux mais avec un taux de calcaire naturel n'excédant pas 7 et 5 % ; 3 % pour le calcaire calciné à 700 et 800 °C respectivement.

La sorption et la taille des membranes étant les principaux mécanismes qui ont régi la rétention des bactéries, nous comptons faire l'analyse des charges surfaciques qui pourrait expliquer davantage le principe de rétention.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adriana B. A.; Guevara, M. G.; Wolski, E. A.; Daléo, G. R.; Caldiz, D.O. Enhancement of natural disease resistance in potatoes by chemicals. *Pest Management Science*, **2006**, 62 ; 162-170.
- Ahoulé, G.M.D. Performances comparatives des techniques de nanofiltration et d'osmose inverse pour le traitement d'eau de consommation contaminée à l'arsenic au Burkina Faso. These, *Université de Montpellier (UM)*. **2016**, 36-37.
- Akin, O.; Araus, K.; Temelli, F. Separation of lipid mixtures using a coupled supercritical CO₂ – membrane technology system. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, 156, 691–698, 2015.
- Alanazi, F. Electric vehicle: Benefits challenges and potential solutions for widespread adaptation. *Appl. Clay. Sci.* **2023**, 13, 10.
- Alia, J.M.; Edwards, H.G.M.; García Navarro, F.J.; Parras Armenteros, J.; Sánchez Jiménez, C.J. Application of FT-Raman spectroscopy to quality control in brick Clays firing process. *Talanta*. **1999**, 50, 291–8
- Andreola, F.; Siligardi, C.; Manfredini, T.; Carbonchi, C. Rheological behaviour and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clays added with bentonites. *Ceramics International*. **2009**, 35, 1159–1164
- Arib, A.; A Sarhiri.; Moussa R.; Remmal T.; Gomina M. Caractéristiques structurales et mécaniques de céramiques à base d'argiles : influence de la source de feldspath. *C. R. Chimie*. **2007**, 10, 502-510
- Arzate, A. Revue de littératures procédées de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire. Thèse. **2008**, 59.
- Asano, T. Wastewater reclamation and reuse. *Water quality management library*. **1998**, 10, 1528.
- Ashbolt, N.J. Microbial contamination of drinking water and disease outcomes in developing regions. *Toxicology* **2004**, 198, 229–238.
- Ashbolt, N.J. Microbial Contamination of Drinking Water and Disease Outcomes in Developing Regions. *Toxicology* **2004**, 198, 229–238.
- Aumaître, H.; Lecaillon, E.; Ollivier, S.; Bouchaud, O. Diarrhées bactériennes. *EMC-Chirurgie*. **2004**, 1, 437–454.

- Bacchin, P. Principes de base des Technologies à Membranes. **2005**, 39, 7-8.
- Bain, R. E. S.; Wright, J. A.; Christenson, E.; Bartram, J. K.; Rural : Urban in Equalities in Post 2015 Targets and Indicators for Drinking-water. *Sci. Total Environ.* **2014**, 490, 509–513.
- Balek, V.; Murat, M. The emanation thermal analysis of kaolinite clays minerals. *Thermochimica Acta.* **1996**, 282, 385-397.
- Bao, Q.; Zhang, D.; Qi, P. Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection. *Colloid. Interface. Sci.* **2011**, 360, 463–470.
- Barrouk, I.; Alami Younssi, S.; Kabbabi, A.; Persin, M.; Albizane, A.; Tahiri, S. Elaboration and characterization of ceramic membranes made from natural and synthetic phosphates and their application in filtration of chemical pre-treated textile effluent. *J. Mater. Environ. Sci.* **2015**, 6, 2190-2197.
- Berland, J.M; Juer, C. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. *Office International de l'Eau.* **2002**, 71, 10-20.
- Biron, D.D.S.; Bortoluz, J.; Zeni, M.; Bergmann, C. P.; Santos, V.D. Characterization of mullite ceramic membranes and their application in the removal Escherichia Coli", *Materials Research.* **2016**, 19, 513-519.
- Bish, D. L.; Von dreele, R. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays and Clay Mineralogy.* **1989**, 37, 289-296.
- Boch, P. et M. Lejeune. Le feu et l'argile : Physico-chimie des céramiques. In T. Hackens et M. Schvoerer (eds) *Datation-caractérisation des céramiques anciennes* : **1984**, 223-236.
- Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society, London.* **1980**, 154, 379.
- Brunet F. Les argiles et leur pouvoir d'absorption. Thèse, *Université de Paris XI* **1986**, 106.
- Cabrera-González, M.; Ahmed, A.; Maamo, K.; Salem, M.; Jordan, C.; Harasek, M. Evaluation of Nanofiltration Membranes for Pure Lactic Acid Permeability. *Membranes.* **2022**, 12, 302.

- Caillère, S.; Hénin, S.; Rautureau, M. Minéralogie des argiles. Inra Actualités scientifiques et agronomiques. *Masson Paris* **1982**, 2, 184.
- Cardot. C. Les traitements de l'eau: procédés physico-chimiques et biologiques. *Paris, Ellipse Edition*. **2002**, 5, 71-87.
- Carroll, D. L.; Kemp, T. H.; Bastow, T. J.; Smith, M. E. Solid-state NMR characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. **2005**, 28, 31-43.
- Chaukura, N.; Katengeza, G.; Gwenzi, W.; Mbiriri, C. I.; Nkambule, T.T.; Moyo, M.; Kuvarega, A. T. Development and Evaluation of a Low-cost Ceramic Filter for the Removal of Methylorange, Hexavalent Chromium, and Escherichia Coli From Water. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, 249, 122965.
- Chay. L. Etude comparative des membranes utilisées en production d'eau potable : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Note technique, **2005**, 29, 5-9.
- Chea, D.; Campèse, C.; Jarraud, S : Légionelles et légionellose : qu'a-t-on découvert depuis 30 ans ? *Pathologie Biologie*. **2011**, 59, 134–136.
- Cheng, H.; Yang, J.; Liu, Q.; Zhang, J.; Frost, R.L. A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite—A mid-infrared and near-infrared study. *Spectrochimica. Acta A*. **2010**, 77, 856–861.
- CNRS. Filtration sur membranes, un procédé d'avenir : L'eau douce. *Dossier Scientifique*. <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/douseau/decouv/Potable/filtrMem.html>. **2005**.
- DeBenedetto, G. E.; Laviano, R.; Sabbatini, L.; Zambonin, P. G. Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery. *J. Cult Heritage*. **2002**, 3, 177–186
- Deng, Z. Y.; Fukasawa, T.; Ando, M. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 485-491.
- desclaux. S. Techniques séparatives à membranes. *Technique de l'Ingénieur*. **2003**, 3, 8.

- Drits, V. A.; Tchoubar, C. X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons. Berlin: *Springer-Verlag* **1990**, 371.
- Dubreuil, M.F.S.; Servaes, K.; Ormerod, D.; Van Houtven, D.; Porto-Carrero, W.; Vandezande, P.; Vanermen, G.; Buekenhoudt, A. Selective membrane separation technology for biomass valorization towards bio-aromatics. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, 178, 56-65.
- Echajia, M.; Hajjaji, M.; Kacim, S. Minéralogy, technological properties and firing structural changes of a clay pottery of safi. *Sil. Ind.* **2003**, 68, 61-66.
- Echallier, J.-C. Elements de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archéologiques. *Lambesc : D.A.M.* **1984**, 1, 39
- Elimbi, A. Etude du comportement thermique et des propriétés des produits de cuisson (1000-1450°C) des argiles kaolinitiques de Bomkoul (Cameroun). Effet de l'incorporation des adjuvants minéraux locaux. Thèse, **2003**, 128-191.
- Elomari,; Achiou, B.; Karim, A.; Ouammou, M.; Albizane, A.; Bennazha, J.; Alami Younssi, S.; Elamrani, I. Influence of starch content on the properties of low cost microfiltration membranes. *Journal of Asian Ceramic Societies.* **2017**, 5, 313–319.
- ElYakoubi, N.; Aberkan, M.; Ouadia, M. Potentialité d'utilisation d'argiles marocaines d eJbelKharrou dans l'industrie céramique. *C. R. Geoscience.* **2006**, 338, 693–702
- Elzea, J. M.; Murray, H.H. Variation in the mineralogical, chemical and physica properties of the Cretaceous Clay Spur Bentonite in Wyoming and Montana (USA). *Appl. Clay. Sci.* **1990**, 5, 229-248.
- Erin, N.K.; Oyanedel-Craver, V.A.; Smith, J.A.; Ceramic filters impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment in rural Guatemala. *J. Environ. Eng.* **2011**, 137, 407–415.
- Faby, J.A. L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation, *Document technique, FNDAE*, **1997**, 11, 80.

- Farcas, F.; Touzé, P. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments. *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*. **2001**, 4350, 77-88.
- Freyburg, S.; Schwarz, A. Influence of the clay type on the pore structure of structural ceramics. *Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 1727–1733.
- García, A. R., Domínguez-Ríos, C.; Bocanegra-Bernal, M.H.; Aguilar-Elguézabal, A. Use of thermally treated bentonitic clay in the formulation of ceramic tiles. *Appl. Clay. Sci.* **2009**, 46, 271–276
- German, R. M. *Liquid phase sintering*. Plenum Press, New York, **1985**, 262.
- Gibson, A.; Woods, A. Prehistoric pottery for the archaeologist. Leicester: Leicester University. Press. **1990**
- Gosselain, O. P. Identités techniques. Le travail de la poterie au Cameroun méridional. Thèse, *Université Libre de Bruxelles, Bruxelles*. **1995**, 240
- Gouali, M. F. X. Enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC): Topical enterobacteriaceae, *Presse Med.* **2013**, 42, 6875.
- Grim R. E. *Appl Clay Min*, McGraw Hill, New York. **1962**
- Grim, R. E.; Bradley, F.W. Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. *Amer. Cer Soc.* **1940**, 23, 242-248.
- Grim, R. E.; Guven, H. Bentonites geology, mineralogy, properties and uses. *Developments' in Sedimentology*, **1978**, 24.
- Grim, R. E.; Rowland, R. Differentiel thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. Part 1 and Part 2. *American mineralogist*. **1942**, 27, 801-818.
- Guggenheim, S. ; Martin, R.T. Definition of clays and clay mineral: joined report of the AIPEA and LMS nomenclature committees. *Clay Minerals* **1995**, 30, 453-465.
- Hajjaji, M. Minéralogie et transformation thermique des minéraux argileux de la région de Marrakech. *European Journal of Engineering Research and Science (EJERS)*. **2014**, 101, 5-80.
- Hajjaji, M.; Mezouari, H. A calcareous clay from Tamesloht (Al Haouz, Morocco): Properties and thermal transformations. *Appl. Clay. Sci.* **2011**, 51, 507-510

- Hammache, Z.; Bensaadi, S.; Berbar, Y.; Audebrand, N.; Szymczyk, A. Recovery of rare earth elements from electronic waste by diffusion dialysis Biosensors and Bioelectronics. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, 254, 117641.
- Haul, A.W ; Heystek, H. Differential thermal analysis of dolomite decomposition. *American mineralogist.* **1952**, 37, 166-179.
- Houmba. P. Etude d'un matériau céramique industriel : Transformation physiques et minéralogiques en fonction de la température et de l'atmosphère de cuisson. Thèse, *Université de Louis Pasteur de Strasbourg, France*, **1987**, 5-6, 146
- Hsieh, H. P. Membranes Materials and Processes. *Membr. Mater. Proc.* 1990, 84, 1-18.
- Iborra, C. V.; Cultrone, G.; Cerezo, P.; Aguzzi, C.; Baschini, M. T.; Vallés, J.; López Galindo, A. Characterisation of northern Patagonian bentonites for pharmaceutical uses, *Appl. Clay. Sci.* **2006**, 31, 272–281.
- James, E.; Joyce, M. Assessment and Management of Watershed Microbial Contaminants. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* **2004**, 34, 109-139.
- Jona, S.; Purkait, M.K.; Mohanty, K. Preparation and characterization of low-cost ceramic microfiltration membranes for the removal of chromate from aqueous solutions. *Appl. Clay. Sci.* **2009**, 47, 317–324.
- Kamgang-Syapnjeu, P., Njoya, D.; Kamseu, E.; Cornette de Saint Cyr, L.; Marcano-Zerpa, A.; Balme, S.; Bechelany, M., Soussan, L. Elaboration of a new ceramic membrane support from Cameroonian clays, coconut husks and eggshells: Application for Escherichia coli bacteria retention. *Appl. Clay. Sci.* **2020**, 198, 105836.
- Kanchapogu, s. Development and characterization of fly ash based on ceramic membranes for the separation of oil-in-water emulsions. These, *Guwahati.* **2016**, 303.
- Kauffmann-Lacroixa, C.; Costaa, D.; Bousseauc, A.; Imbert, C. Les champignons de l'eau : maîtrise du risque d'infection fongique lié à l'eau, *revue francophone des laboratoires.* **2014**, 459, 69.
- Kecili, K. Etude et caractérisation de membranes synthétiques organiques immergées de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) employées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine : Intensification des opérations de

- déconditionnement et de nettoyage. Thèse, *Université Marie Curie*. France, **2006**, 431.
- Khattab, R. M.; Wahsh, M.M.S.; Khalil, N.M. Preparation and characterization of porous alumina ceramics through starch consolidation casting technique. *Ceram. Inter.* **2012**, 38, 4723–4728.
- Khemakhema, S.; Larbot, A.; Amar, R. B. New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: Application for the cuttlefish effluents treatment. *Ceram. Int.* **2009**, 35, 55–61.
- Kim, E.; Kuk, K.N.; Yu, J.H.; Kim, S.J.; Park, H.J.; Lee, S. H.; Kim, Y.K.; Park, Y.H.; Konan K. L. Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse, Université de Limoges. **2006**, 32, 143.
- Kumar, R. composite water management, Ganges River Summer drying. *Scientific Report.* **2018**, 8, 1-9.
- Lannoy, G. Mon grand livre d'expériences. *Chantecler*. **1977**, 84.
- Lanson, B. ; Bouchet, A. Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons x, apport du traitement numérique. *Bull. Centre Pech. Explor. Elf. Aquitaine* **1995**, 1, 91-118.
- Lefort, P. Analyse élémentaire d'une argile. ENSCI, Limoges, France, **1988**, 11–12.
- Lion, M.; Skoczylas, F. Influence des traitements thermiques sur les comportements hydraulique et mécanique d'un calcaire. *Revue française de génie civil*. **2004**, 8, 219-234.
- Livingstone, A. S. (2001) Chaîne opératoire de la poterie, Thèse, **2001**, 461.
- Livingstone. A. S. Processing clay for pottery in Northern Cameroon: social and technical requirements. *Archaeometry*. **2000**, 42, 21-42.
- Lorente-Ayza, M. M.; Sánchez, E.; Sanz, V, Mestre. S. Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes. *Ceram. Inter.* **2015**, 41, 13064.

- M. Hajjaji, S. Kacim, Boulmane, M. Mineralogy and firing characteristics of clay from the valley of Ourika (Morocco). *Appl. Clay. Sci.* **2001**, 21, 203-212.
- MacGovern, P. E. Ancient ceramic technology and stylistic change: contrasting studies from southwest and southeast Asia. In W. D. Kingery (ed.) *Ceramics and technology. Amer Cer Soc.* **1986**, 2, 33-52.
- Mache, J.R. Minéralogie et propriétés physico-chimiques des smectites de bana et sabga (cameroun). Thèse, *Université de Liège* **2013**, 145.
- Maggetti, M. Phase analysis and its significance for technology and origin. In J. S. Olin et A. D. Franklin (eds) *Archaeological ceramics: Smithsonian Institution Press.* **1982**, 121-133.
- Majouli, A.; Younssi, S.A., Tahiri, S.; Albizane, A.; Loukili, H.; Belhaj, M. Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. *Desalination.* **2011**, 277, 61-66.
- Masmoudi, A.; Larbot, H.; ElFeki, R. Ben, A. Elaboration and characterisation of apatite based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes. *Ceram. Int.* **2007**, 33
- Maurel. A. Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce. Paris, Tec et Doc. **2001**.
- Maurel. A. Techniques séparatives à membranes : Considérations théoriques. *Art de technique de l'ingénieur.* **1993**, 2790, 3-4.
- McConville, C. J.; Lee, W.E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite. *Amer. Cer. Soc.* **2005**, 88, 267-276
- Metaiche, M. Technologie membranaire. **2014**, 80, 3-6.
- Millot, G. Géologie des argiles, Altérations, sédimentologie, géochimie. *Edition Masson et Cie.* **1964**, 13-44.
- Modesto, O.C.; Bernardin, A. M. Determination of clay plasticity: Indentation method versus Pfefferkorn method. *Appl. Clay. Sci.* **2008**, 40, 15–19.

- Mohamed Bazin, M.; Ahmat, M.A.; Zaidan, N.; Ismail, A.F.; Ahmad, N. Effect of Starch Addition on Microstructure and Strength of Ball Clay Membrane. *Jurnal Teknologi*. **2014**, 69, 117-120.
- Monteiro S.N. ; Vieira C.M.F. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from *Campos dos Goytacazes, Brazil*, **2004**, 27, 229– 234.
- Monteiro S.N., Vieira C.M.F. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil, **2004**, 27, 229– 234.
- Monteiro, S.N.; Pecanha, L.A.; Vieira, C.M.F. Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations. *Eur. Ceram Soc.* **2004**, 24, 2349–2356.
- Morillon, M. ; Garnotel, E. Choléra. EMC-Maladies Infectieuses. **2004**, 1, 67–80.
- Moroccan clay: application to the filtration of textile effluents. *Desal. Water. Treat.* **2019**, 143, 111–117.
- Mouafon, M.; Njoya, D.; Hajjaji, M.; Njoya, A.; Lecomte-Nana, G. L.; Njopwouo, D. Effect of porogenic agent type and firing temperatures on properties of low-cost microfiltration membranes from kaolin. *Ind. Cer. Soc.* **2020**, 79, 1-12.
- Munsell Soil Color Sharts. New Windsor, N.Y.: Munsell Color, **2000**.
- Murray, H.H. Clay mineral applications. *Appl. Clay. Sci.* **1991**, 5, 379- 395.
- Najet, E. Formulation de liant aluminosilicaté de type geopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes. These, *Université de Limoges, France*, **2013**, 9-10. 182.
- Neilson, N. E.; Macquillan, M. F.; Campbell, J. J. The enumeration of thermophilic bacteria by the plate count method. *Can. J. Microbiol.* **1957**, 3, 939–943.
- Nicolas, X.; Granier, H. ; Le Guen. P. Shigellose ou dysenterie bacillaire. **2007**, 36, 1606–18
- Nicolet, J.P ; Vernet, J.P. Analyse thermique différentielle : application au problème des carbonates. *Bull. SOC. VAUD. SC. NAT.* **1965**, 69, 1965-1967.
- Njoya, A.; Ekodeck, G.E.; Nkoumbou, C.; Njopwouo D.; Tchoua, M.F. Matériaux argileux au Cameroun : gisement et exploitation, acte de la première conférence sur la valorisation des matériaux au, Yaoundé, **2001**, 13-30.

- OMS. Quantification De Certains Risques Majeurs Pour La Santé. Rapport Sur La Santé Dans Le Monde - Réduire Les Risques Et Promouvoir Une Vie Saine. N. Unies. Genève, *Organisation mondiale de la Santé*. **2002**, 51-104.
- Park, C. Y.; Hwang, Y. K.; Kim, Y.S.; Lee, D.H.; Jeong, M.H.; Cho, N. Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanotechnol. Biol. Med.* **2007**, 3, 95–101.
- Park, R. Experience and lesson in managing water from Cape Town. *Grantham Institute Briefing*. **2019**, 29, 18.
- Pauling, L. Nature de la liaison chimique. Paris : *Presses Universitaires de France*, **1949**.
- Pelletier, G. Physiopathologie des diarrhées tropicales. Service des maladies du foie et de l'appareil digestif. **2007**, 36, 4.
- Peñate, B.; Castellano, F.; Bello, A.; García-Rodríguez, L. Assessment of a stand-alone gradual capacity reverse osmosis desalination plant to adapt to wind power availability: A case study, *Energy*. **2011**, 36, 4372–4384.
- Peter, D.K.; Mineralogy and chemistry of bentonite deposits at Minjingu, Lake Manyara, North Tanzania. *Journa lof African Earth Sciences*. **2005**, 35, 523.
- Peter-Borie, B., Aubie, S. Caractérisation du complexe marno-calcaire du Crétacé supérieur et altéré associées sur la côte Basque (64)-Observatoire de la côte Aquitaine-Rapport BRGM/RP-57055-FR. **2009**, 49.
- Pialy , P. Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun): minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse, *Université de Limoges*, **2009**, 100-144.
- Pinelo, G.; Jonsson, A.; Meyer, S. Membrane Technology for Purification of Enzymatically Produced Oligosaccharides: Molecular and Operational Features Affecting Performance. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, 7, 1-11.
- Pountouenchi, A., Njoya, D., Njoya, A., Rabibisao, D., Mache, J.R., Yongue, R.F., Njopwouo, D., Fagel, N., Pilate, P., Van Parys, L. characterization of clays from the Fouban region (west Cameroon) and evaluation for refractory brick manufacture. *Clay minerals*. **2018**, 53, 447-457.

- Ptáčka, P.; Kubátová, D.; Havlica, J.; J.Brandstetr, F. Soukal, T. Opravil, The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis. *J. Power. Technol.* **2010**, 204, 222–227.
- Ptáčka, P.; Kubátová, D.; Halica, J.; Brandstetr, J.; Soukal, F.; Opravil, T. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica. Acta* **2010**, 501 (2010) 24–29.
- Qacimi, N.E.; Baraka, N. E.; Safaj, N.; Mamouni, R.; Laknifi, A.; Younssi, S. A.; Faouzi, A.; Rhodes, D. Terre et Glaçure, éd. Dessain et Tolra, *Chiltoncompagny*, Etats Unis **1999**, 223.
- Rice, P. R. Pottery Analysis. Chicago: University of Chicago Press. **1987**, 394.
- Romdhane, A. Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation. Thèse, *Université de grenoble*. **2006**, 67-68
- Ross, C. S.; Shannon E.V. Minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **1926**, 9, 77-96.
- Saffaj, N.; Persin, M.; Younsi, S.A.; Albizane, A.; Cretin, M.; Larbot, A. 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.* **2006**, 31, 110–119.
- Saffaj, N.; Persin, M.; Younsi, S.A.; Albizane, A.; Cretin, M.; Larbot, A. 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.* **2006**, 31, 110–119.
- Sahnoun, R.D.; Baklouti, S. Characterization of flat ceramic membrane supports prepared with kaolin-phosphoric acid-starch. *Appl. Clay. Sci.* **2013**, 83–84, 399–404.
- Said, A. Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumina : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux. Autre. *Université de Haute Alsace-Mulhouse; Université libanaise*, Liban. **2015**, 202-240

- Saikia, B. J.; Parthasarathy, G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *J. Mod. Phys.* **2010**, 12, 206-210
- Samhari, O. Membranes Céramiques et Polymères Modifiées par de l'Oxyde de Graphène pour la Rétention de Molécules Organiques et le Dessalement d'Eaux Saumâtres et d'Eau de Mer. PhD thesis, Université de Rennes 1 (France) and Université Hassan II (Morocco), **2021**, 125-196.
- Samhari, O. Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer. Ph.D. Thesis, Université de Rennes1, Rennes, France and Université Hassan II, Casablanca, Morocco, **2021**, 201-268.
- Sekulic, J.; Ten Elshof, J.E.; Blank, D.H.A. A microporous titania membrane for nanofiltration and pervaporation. *Advanced materials*. **2004**, 16, 1546-1550.
- Shepard, A. Rio Grande Glaze-Paint pottery: a test of petrographic analysis. In F. R. Matson (ed.) *Ceramic and man*: **1965**, 32-87.
- Shujing, L. ; Nan, L. Effects of composition and temperature on porosity and poresize distribution of porous ceramics prepared from $\text{Al}(\text{OH})_3$ and kaolinite gangue. *Ceram. Inter.* **2007**, 33, 551–556
- Sorlini, S.; Palazzini, D.; Sieliechi, J. M.; ngassoum, M. B. Assessment of physical chemical drinking water quality in the Logone Valley (Tchad-Cameroun). *Appl. Clay. Sci.* **2013**, 5, 3060-3076.
- Soulaiman, I.; Messaoudi, L. "Preparation of new ceramic supports macro-porous for microfiltration and ultrafiltration membranes based Moroccan clay. *J. Mater. Environ. Sci.* **2014**, 5, 1808-1815.
- Strathmann, H.; COSTA, C.; CABRAL, J. Chromatographic and Membrane Process in Biotechnology, **1991**, 153-175.
- Sukanyah, D.; Jayo Kandassany.; Nguyen, T.V.; Ratnaweera, H.; Saravanamuthu, V. W. Membranes in water redamtion: Treatment, reuse and concentrate management. *Membranes*. **2023**, 6, 103390.

- Talidi, A.; Saffaj, N.; Kacem, E.K.; Younssi, S.A.; Albizane, A.; Chakir, A. Processing and characterization of tubular ceramic support for microfiltration membrane prepared from pyrophyllite clay. *St. Cerc. St.* **2011**, 12, 263 – 268.
- Ternes, T.A.; Janex-Habibi, M.; Knacker, T.; Kreuzinger, N.; Siegrist, H. Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse. *Contrat Poseidon n°EVK1-CT-2000-00047*. **2005**, 58.
- Tiffo, E.; Bike Mbah, J.B.; Belibi Belibi, P. D.; Yankwa. Djobo, J.N.; Elimbi, A. Physical and mechanical properties of unheated and heated kaolin based-geopolymers with partial replacement of aluminium hydroxide. *Mat. Chem. Phys.* **2020**, 239, 122103.
- Tite, M. S. ; Maniatis, Y.; Scanning electron microscopy of fired calcareous clay. *Transactions of the British Ceramic Society*. **1975**, 74:19-22.
- Tite, M. S.; Freestone, I. C.; Meeks, N. D.; Bimson. M. 1982. The use of scanning electron microscopy in the technological examination of ancient ceramics. In J. S. Olin et A. D. Franklin (eds) *Archaeological ceramics: Smithsonian Institution Press* **1982**, 109-120.
- Trindade, M.J., Dias, M.I.; Coroado, J.; Rocha, F. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Appl. Clay. Sci.* **2009**, 42, 345–355.
- Valanciene, V.; Siauciunas, R.; Baltusnikaite, J. The influence of mineralogical composition on the colour of clay body. *Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 1609–1617
- Ven-Gen, L.; Ting-Hao.; Y. Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics. **2008**, 485, 5–13
- Vignes, J. Modélisation de l'étape de façonnage des tuiles en terre cuite. Thèse, Matériaux, *Ecole des Mines d'Albi-Carmaux*, France. NNT : 2014EMAC0014. Tel - 01415330, **2014**, 193.
- Visa, M.; Duta, A. Methyl-orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-Fenton systems. *J. Hazard Mater.* **2013**, 244, 773–779.

Viseer, H.C.; Reinhoudt, D.N. Carrier-mediated transport through liquid membranes. *Chem. Soc. Review*. **1994**, 23, 75-81.

WHO. Drinking-water Fact Sheet. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/en/> **2015**

Wieckowski, T.; Wiewova, A. New approach to the problem of interlayer bonding in kaolinite. *Appl. Clay. Sci.* **1976**, 24, 219-223.

Xin, X.; Huang, G.; Xia, L.; An, C.; Yao, Y.; Weger, H.; Zhang, P; Chen, X. Molecular toxicity of triclosan and carbamazepine to green algae *Chlorococcum* sp: a single cell view using synchrotron-based Fourier transform infrared spectromicroscopy. *Environ. Pollut.* **2017**, 226, 12–20.

Y. Li.; S. Zhang.; H Sun. Application of ceramic in wastewater. *Advances in Engineering Research (AER)*. **2024**, 143, 4-9.

Zamma, M. Contribution à l'étude structurale de la dickite et de la kaolinite par spectrométrie d'absorption infrarouge. Thèse, *l'Université de Nancy*, **1984**, 431.

Zhu, L; Puttaswamy, K. R; Xu, M.; Dong, Y. Ceramic-Based Composite Membrane with a Porous Network Surface Featuring a Highly Stable Flux for Drinking Water Purification. *Membranes*. **2019**, 9, 5.

.