

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT DE METALLURGIE



**CENTRE DE RECHERCHE EN TECHNOLOGIE DES SEMI
CONDUCTEURS POUR L'ÉNERGETIQUE**

Mémoire de Projet de fin d'Etudes pour l'obtention du Diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie des Matériaux

**Fabrication et caractérisation des supports
membranaires céramiques à faible coût à base
d'argile kaolinitique et du sable naturel**

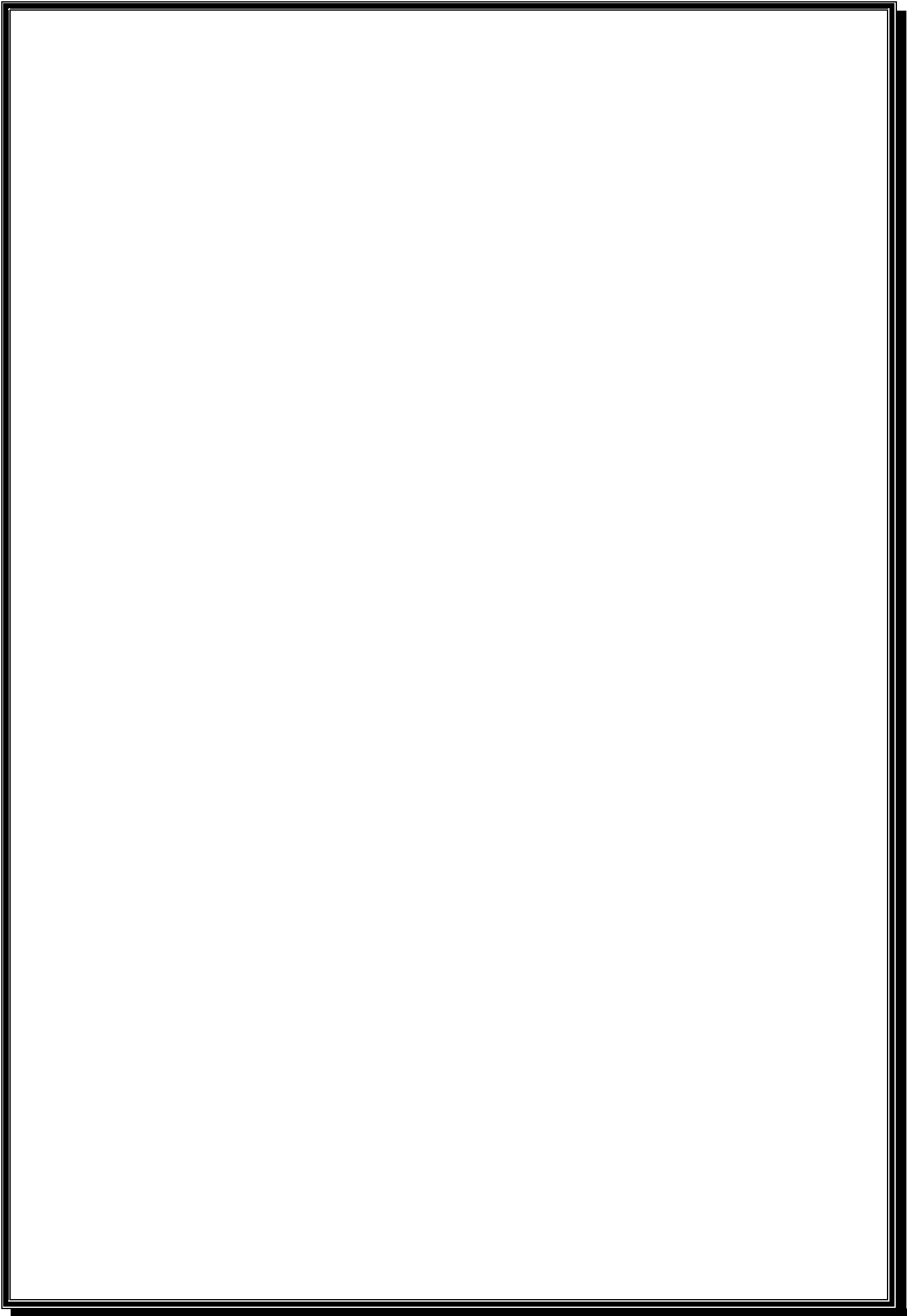
Réalisé et présenté par : **Kenza AYAD et Aicha AZZOUZ RACHED**

Sous la direction de **Dr.Mouna HECINI et Pr. Nadir MESRATI**

Présenté et soutenu publiquement le : **30/06/2025**

Composition de jury:

- Président : Pr.Hamid YOUSFI (ENP EL-HARRACH)
- Examineur : Dr.Bilel CHENITI (CRTI)
- Examinatrice : Dr.Chafia ALOUANE (ENP EL-HARRACH)



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE METALLURGIE

**CENTRE DE RECHERCHE EN TECHNOLOGIE DES SEMI
CONDUCTEURS POUR L'ÉNERGETIQUE**

Mémoire de Projet de fin d'Etudes pour l'obtention du Diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie des Matériaux

**Fabrication et caractérisation des supports
membranaires céramiques à faible coût à base
d'argile kaolinitique et du sable naturel**

Réalisé et présenté par : **Kenza AYAD et Aicha AZZOUZ RACHED**

Sous la direction de **Dr.Mouna HECINI** et **Pr. Nadir MESRATI**

Présenté et soutenu publiquement le : **30/06/2025**

Composition de jury:

- Président : Pr.Hamid YOUSFI (ENP EL-HARRACH)
- Examineur : Dr.Bilel CHENITI (CRTI)
- Examinatrice : Dr.Chafia ALOUANE (ENP EL-HARRACH)

الملخص

تتناول هذه الدراسة تصنيع دعامات غشائية خزفية منخفضة التكلفة، مصنوعة من الطين الكاوليني والرمل الطبيعي. تم استخدام إضافات مثل كربونات الكالسيوم، كربونات الصوديوم، ميتاسيليكات الصوديوم وحمض البوريك لتعزيز التلبيد في المرحلة السائلة وخلق المسامية. وقد أعطت تركيبتين نتائج جيدة: 10% كربونات الكالسيوم (مسامية 28٪، كثافة 1.49، إجهاد 2.216 ميجا باسكال) و 5% كربونات الكالسيوم (مسامية 25٪، كثافة 1.69، إجهاد 5.032 ميجا باسكال). تم توصيف الدعامات بطرق مختلفة: المسامية/الكثافة (طريقة أرخميدس)، حيود الأشعة السينية (DRX)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، التحليل الطيفي بالأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDAX)، التحليل المجهرية بالمسبار الإلكتروني (EPMA)، التحليل الطيفي رامان (RAMAN)، التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري التفاضلي (ATG/ATD)، الاختبارات الميكانيكية، مما سمح بتقييم أدائها وتأثير معلمات التلبيد والمواد المضافة.

الكلمات المفتاحية: غشاء سيراميكي، دعامة الغشاء، الكاولين، الرمل الطبيعي، الإضافات وعوامل تشكيل المسام

Abstract

This work focuses on the manufacture of low-cost ceramic membrane supports based on kaolinitic clay and natural sand. Additives such as calcium carbonate, sodium carbonate, sodium metasilicate, and boric acid were used to promote liquid-phase sintering and create porosity. Two compositions yielded good results: 10% calcium carbonate (porosity 28%, density 1.49 g, stress 2.216 MPa) and 5% calcium carbonate (porosity 25%, density 1.69, stress 5.032 MPa). The supports were characterized using various methods: porosity/density (Archimedes method), XRD, SEM, EDX, EPMA, RAMAN, DTA/TGA, and mechanical testing, allowing their performance and the impact of sintering parameters and additives to be evaluated.

Key words : Ceramic Membrane, Membrane Support, Kaolin Clay, Natural Sand, Additives and Pore Forming Agent

Résumé

Ce travail porte sur la fabrication de supports membranaires céramiques à faible coût, à base d'argile kaolinitique et de sable naturel. Des additifs comme le carbonate de calcium, le carbonate de sodium, le métasilicate de sodium et l'acide borique ont été utilisés pour favoriser le frittage en phase liquide et créer la porosité. Deux compositions ont donné de bons résultats : 10 % de carbonate de calcium (porosité 28 %, densité 1,49 g, contrainte 2,216 MPa) et 5 % de carbonate de calcium (porosité 25 %, densité 1,69, contrainte 5,032 MPa) Les supports ont été caractérisés par différentes méthodes : porosité/densité (méthode d'Archimède), DRX, MEB, EDX, EPMA, RAMAN, DTA/TGA et essais mécaniques, permettant d'évaluer leurs performances et l'impact des paramètres de frittage et des additifs.

Mots clés : Membrane Céramique, Support membranaire, Kaolin, Sable naturel Additifs et Agents porogènes.

Remerciements

Louange à Allah, le sage, le miséricordieux, qui nous a accordé la force, la persévérance et l'inspiration nécessaires pour franchir cette étape de notre vie académique.

Nous exprimons toute notre gratitude à madame HECINI Mouna, la promotrice de ce projet, pour son accompagnement rigoureux et bienveillant, pour sa disponibilité et pour les efforts qu'elle a consacré pour la réussite de ce travail.

Nos remerciements vont également à monsieur MESRATI Nadir, notre Co-promoteur, qui a accepté de nous encadrer et de nous guider avec patience et générosité. Ses remarques constructives et ses orientations claires ont été d'une grande aide.

Nous souhaiterions dédier une reconnaissance particulière à madame PALAHOUANE Baya, dont l'implication lors de notre stage a été d'un grand soutien. Par son engagement et son attention constante à nos avancées, elle a largement facilité notre intégration et permis le bon déroulement de notre travail.

Nous remercions avec considération l'ensemble des enseignants de notre département, pour les connaissances transmises et la qualité de leur encadrement tout au long de notre formation.

Un grand merci à toute l'équipe du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs et de l'énergétique (CRTSE), pour l'accueil chaleureux et les moyens mis à notre disposition pour mener à bien notre projet.

Nous remercions sincèrement les membres de jury, notamment monsieur Hamid YOUSFI, monsieur Bilel CHENITI et madame Chafia ALOUANE, pour l'intérêt porté à notre travail et leur remarques enrichissantes, ainsi que nos familles pour leur soutien indéfectible et leur présence bienveillante.

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réussite de ce projet, nous adressons notre gratitude la plus sincère.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à ma chère famille
Pour leur soutien et amour inconditionnel, leur
patience et confiance
Merci d'avoir toujours cru en moi, même dans les
moments les plus difficiles
A mon amie et copine de chambre
Pour les fous rires, les encouragements et tous les
moments partagés qui ont fait de cette aventure plus
belle et légère

Kenza

A mon père
A ma mère
A toute ma famille
Et à toute personne qui a cru en moi
Je dédie ce mémoire

Aicha

Table des matières

RESUME

REMERCIEMENTS

DEDICACE

INTRODUCTION GENERALE 12

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION	16
I.1. CERAMIQUES.....	16
<i>I.1.1. Différents types de céramiques.....</i>	<i>17</i>
I.1.1.1. Les céramiques traditionnelles.....	17
I.1.1.2. Les céramiques techniques	17
<i>I.1.2. Propriétés générales des céramiques.....</i>	<i>17</i>
I.2. ARGILE.....	18
<i>I.2.1. Structure des minéraux argileux</i>	<i>18</i>
I.3. KAOLIN	19
<i>I.3.1. Structure du kaolin</i>	<i>19</i>
<i>I.3.2. Morphologie du kaolin</i>	<i>21</i>
<i>I.3.3. Propriétés physico-chimiques de la kaolinite</i>	<i>21</i>
I.4. MEMBRANES	21
<i>I.4.1. Procédés de séparation membranaire</i>	<i>22</i>
<i>I.4.2. Classification des membranes</i>	<i>23</i>
I.4.2.1. Selon leur porosité	23
☐ Membranes poreuses	23
☐ Membranes denses.....	23
I.4.2.2. Selon leur mode de fabrication	23
☐ Membrane asymétrique ou anisotrope.....	23
☐ Membrane symétrique	23
I.4.2.3. Selon leur nature chimique	24
☐ Les membranes organiques	24
☐ Les membranes composites	24
☐ Les membranes inorganiques	25
<i>I.4.3. Module des membranes</i>	<i>25</i>
I.5. LES MEMBRANES CERAMIQUES	25
<i>I.5.1. Structure des membranes céramiques.....</i>	<i>25</i>
<i>I.5.2. Propriétés des membranes céramiques.....</i>	<i>26</i>
I.6. SYNTHÈSE DES TRAVAUX	26

PARTIE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

II. INTRODUCTION	31
II.1. MATERIAUX UTILISES.....	31
II.1.1 Le kaolin	31
II.1.2. Additifs de frittage	33
II.1.2.1. Les produits chimiques	33
II.1.2.2. Les déchets inorganiques	33
II.1.3. Agents porogènes	34
II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	34
II.2.1. Caractérisation des matières premières	34
II.2.1.1. Analyses thermiques	34
II.2.1.2. Granulométrie Laser	34
II.2.2. Elaboration des supports membranaires céramiques	35
II.2.2.1. Préparation de la pâte argileuse	35
II.2.2.2. Mise en forme de la membrane	36
II.2.2.3. Séchage et frittage des membranes	37
II.2.3. Méthodes de caractérisations des supports élaborés	38
II.2.3.1. Porosité	38
II.2.3.2. Densité apparente	39
II.2.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)	39
II.2.3.4. Spectroscopie RAMAN	40
II.2.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
II.2.3.6. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)	40
II.2.3.7. Analyse EPMA	41
II.2.3.8. Analyse mécanique par Essai de Flexion quatre points	41

PARTIE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III. CARACTERISTIQUES DES MATIERES PREMIERES.....	44
III.1. Caractéristiques du kaolin.....	44
III.1.1. Fiche technique du kaolin brut	44
III.1.2. Analyse thermique ATD/ATG du kaolin brut.....	44
III.1.3. Analyse Granulométrique du kaolin brut	45
III.2. Caractéristiques des additifs et des agents porogènes	46
III.2.1. Analyse granulométrique du sable naturel.....	46
III.2.2. Analyse granulométrique des additifs.....	47
III.3. Caractéristiques des supports membranaires élaborés	49
III.3.1. Porosité et densité apparente	49
III.3.2. Analyse EDS/EDAX.....	51
III.3.3. Analyse EPMA	52
III.3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	55

III.3.5. Analyse RAMAN	60
III.3.6. Analyses MEB	63
III.3.7. Analyse mécanique par essai de flexion quatre points	67
<i>III.4. Synthèse des résultats</i>	<i>69</i>
<i>III.5. Principes de l'économie circulaire dans ce projet</i>	<i>70</i>
CONCLUSION	72
BIBLIOGRAPHIE	74

Liste de figures

Figure I.1. Microstructure typique d'une surface céramique polie	16
Figure I.2. Exemples de céramique technique (a) et traditionnelle (b)	18
Figure I.3. Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argile	18
Figure I.4. Image représentative du kaolin blanc	19
Figure I.5. Structure cristallographique du kaolin	20
Figure I.6. Structure de feuillets du kaolin	20
Figure I.7. Schéma d'une plaquette de kaolinite	21
Figure I.8. schéma de la membrane	22
Figure I.9. Structure de membrane inorganique (a) poreuse ;(b) dense ; (c)asymétrique et (d) symétrique	24
Figure I.10 Représentation schématique d'une membrane composite	14
Figure II.1. Localisation du gisement de kaolin de Jijel, El Milia	31
Figure II.2. Kaolin après broyage (a) et séchage (b)	32
Figure II.3. Tamiseuse (a) et (b) différents tamis utilisés pour le tamisage du kaolin	32
Figure II.4. Echantillon 1 après pesé du kaolin et des additifs.....	36
Figure II.5. Presse hydraulique avec moule rectangulaire de flexion	37
Figure II.6. Cycle de frittage des membranes.....	38
Figure II.7. Echantillons M1 (a) et M2 (b) immergés dans l'eau.....	39
Figure III.1. Analyse thermique ATD et ATG du kaolin brut.....	44
Figure III.2. Analyse granulométrique du kaolin brut.....	45
Figure III.3. Analyse granulométrique du sable naturel	46
Figure III.4. Analyse granulométrique de l'acide borique.....	47
Figure III.5. Analyse granulométrique de carbonate de calcium	47
Figure III.6. Analyse granulométrique de Métasilicate de sodium	48
Figure III.7. Analyse granulométrique de carbonate de sodium.....	48
Figure III.8. Résultats de l'analyse EDS des différents échantillons	51
Figure III.9. Analyse EPMA de l'échantillon M1 (0% de CaCO_3) fritté à 950°C obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille.	52
Figure III.10. Analyse EPMA de l'échantillon M2 (5% de CaCO_3) fritté à 950°C , obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille	53
Figure III.11. Analyse EPMA de l'échantillon M3 (10% de CaCO_3) fritté à 950°C obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille	54
Figure III.12. Analyse EPMA de l'échantillon M4(15% de CaCO_3) fritté à 950°C obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille.	54
Figure III.13. Analyse EPMA de l'échantillon fritté à 900°C destiné à l'étude de l'effet de la température de frittage, obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille.	55
Figure III.14. Diffractogramme de DRX de l'échantillon M3 (10% de CaCO_3) avant et après frittage à 950°C	56
Figure III.15. Diffractogramme de DRX de l'échantillon fritté à 950°C destiné à l'étude de l'effet de la température de frittage, avant et après cuisson	58
Figure III.16. Diffractogramme de DRX de l'échantillon M4 (15% de CaCO_3) après frittage à 950°C	59
Figure III.17. Spectres RAMAN des membranes (a) M3 (10% de CaCO_3) et (b) M4 (15% de CaCO_3), frittées à 950°C	61
Figure III.18. Spectres RAMAN des membranes frittées à (a) 900°C et (b) 950°C destinées à l'étude de l'effet de la température de frittage.....	62

Figure III.19. Microstructure de l'échantillon fritté à 900°C destiné à l'étude de l'effet de la température de frittage	63
Figure III.20. Microstructure de l'échantillon fritté 950°C destiné à l'étude de l'effet de la température de frittage.....	64
Figure III.21. Microstructure du support M1 contenant 0% de CaCO ₃ , fritté à 950°C	65
Figure III.22. Microstructure du support M2 contenant 5% de CaCO ₃ , fritté à 950°C.....	65
Figure III.23. Microstructure du support M3 contenant 10% de CaCO ₃ , fritté à 950°C.....	66
Figure III.24. Microstructure du support M4 contenant 15% de CaCO ₃ , fritté à 950°C	66
Figure III.25. (a) Courbe force-traverse d'un essai de flexion 4 points sur les échantillons frittés à 900°C et à 950°C, destinés à l'étude de l'effet de la température de frittage avec (b) leur aspect après rupture	67
Figure III.26. Courbe force-traverse d'un essai de flexion 4 points sur les échantillons M1 (0% de CaCO ₃), M2(5% de CaCO ₃), M3(10% de CaCO ₃) et M4(15% de CaCO ₃) frittés à 950°C. (b) leur aspect après rupture	67

Liste des tableaux

Tableau I.1. Différents procédés de séparation membranaire.....	22
Tableau I.2. Comparaison des différents modules de membranes	25
Tableau II.1. Caractéristiques des additifs de frittage	33
Tableau II.2. Masses et proportions de matières utilisées pour la fabrication des échantillons destinés à l'étude de l'effet de la température de frittage	35
Tableau II.3. Masses et proportions de matières utilisées pour la fabrication des échantillons destinés à l'étude de l'effet de carbonate de calcium (en %).....	36
Tableau II.4. Masses et proportions des composantes de la troisième étude.	36
Tableau III.1. Composition chimique du kaolin brut.....	44
Tableau III.2. Composition minéralogique du kaolin brut.....	44
Tableau III.3. Résultats de l'analyse granulométrique des différents additifs.....	49
Tableau III.4. Etude de l'effet de la température de frittage	49
Tableau III.5. Etude de l'effet du pourcentage de carbonate de calcium	50
Tableau III.6. Résultats de l'analyse mécanique par essai de flexion des membranes (M1, M2, M3, M4 et celles frittées à 900°C, 950°C)	68
Tableau III.7. Principaux résultats obtenus par les différentes caractérisations	70

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est le principal constituant des êtres vivants, sans lequel aucune forme de vie ne peut exister. Cette substance essentielle, constitue 72% de la surface de la terre, et représente un volume d'environ 1.4 milliard de kilomètres cubes. Malgré son abondance, seul 2,5% de ce volume est constitué d'eau douce [1], propre pour la consommation humaine et végétale, un pourcentage faible comparé aux besoins croissants en eau douce.

Le traitement des eaux, notamment l'eau de mer, constitue une solution efficace pour répondre aux besoins d'eau propre dans le monde, qui se fait à travers les procédés de dessalement. Bien que cette technologie soit une alternative intéressante, elle est très coûteuse en raison de plusieurs facteurs parmi lesquels : l'énergie élevée requise pour les procédés tels que l'osmose inverse et la distillation, ainsi que l'utilisation des membranes polymériques dans les procédés de filtration membranaire [2]. Il convient de connaître que ces dernières sont réponsues, en raison de leurs caractéristiques particulières comme leur porosité élevée nécessaire pour la filtration et leur coûts relativement faible de fabrication. Cependant, elles ne sont pas toujours les plus adaptées à cause de leur dégradation rapide due à leur réactivité chimique élevée avec les sels lors de la filtration conduisant au phénomène de colmatage [3]. Ce problème nécessite leur changement régulier, augmentant ainsi les dépenses nécessaires pour la réparation.

Il est recommandé alors d'opter pour des solutions à moindre coût, tout en tenant compte des exigences spécifiques du domaine, à savoir : la stabilité chimique, la résistance mécanique et thermique et en particulier, une porosité adaptée.

Ces propriétés sont toutes englobées dans les céramiques, des matériaux inorganiques, inertes chimiquement avec des bonnes performances mécaniques, thermiques : ils sont réfractaires, et des isolants électriques [4]. La seule contrainte qu'elles posent c'est leur coût de fabrication élevé qui est dû essentiellement aux matières premières utilisées ainsi que les procédés de fabrication tels que les pressions élevées de compactage, les températures de frittage intenses, etc.

Des études ont été réalisées sur le principe d'avoir une membrane céramique avec les caractéristiques souhaitées tout en optimisant le coût. Ils ont donc proposé d'utiliser essentiellement des matières premières disponibles et facilement manipulées et avec des caractéristiques améliorées. De même, opter pour la valorisation des déchets à travers le principe de l'économie circulaire.

Dans ce cadre, le kaolin a attiré une attention particulière, pas seulement en raison de sa disponibilité, mais aussi grâce à ses propriétés intéressantes qui ont fait d'elle un matériau souhaité pour ce domaine. Le kaolin est un type

d'argile, disponible dans de nombreux minerais dans le monde, il a une composition différente selon la température et les conditions dans lesquelles il est formé. Il est réfractaire, avec une température de fusion dépassant 1800°C, isolant électriquement et avec une excellente stabilité chimique. La seule contrainte de cette argile est sa porosité relativement faible, mais qui peut être améliorée par l'ajout des additifs et des agents porogènes [5].

Sachant que la température élevée de frittage du kaolin est considérée comme une contrainte économique. Ainsi, nous avons proposé comme solution d'effectuer un frittage en phase liquide, dans lequel les additifs vont fondre à des températures moyennement faibles et constituent donc un matériau d'apport pour le soudage des particules. Ces particules vont ensuite s'évaporer à travers des réactions chimiques laissant derrière elles des places vides qu'on appelle « les pores ».

Dans la même intention de rendre le processus moins onéreux, nous avons opté à utiliser les coquilles d'œufs comme additifs de frittage, c'est le principe de la valorisation des déchets, ces derniers sont constitué de 95% de carbonate de calcium, connues d'après plusieurs études par leur effet porogène.

Afin de fabriquer des supports de microfiltration, nous avons ajouté des quantités de carbonate de sodium qui agissent comme un modificateur des pores, à des pourcentages inférieurs à 10%, avec l'augmentation de la température de frittage. Les carbonates se combinent avec la silice présente dans le kaolin, formant ainsi un silicate fondu, qui agit comme un ciment, et comble les interstices ce qui peut réduire la taille des pores et stabiliser la structure mécanique. Le dioxyde de carbone libéré crée des vides dans la structure contribuant ainsi à la formation de la porosité. Afin d'assurer la résistance mécanique de la membrane, nous avons ajouté de faibles quantités d'acide borique et de métasilicates de sodium, car l'ajout de quantités élevées fait diminuer la porosité [6]. Aussi, ces derniers agissent comme des réducteurs de la température de frittage, ce qui permet d'économiser de l'énergie.

Notre but dans ce projet est alors de fabriquer des supports membranaires céramiques à faible coût, pour ce faire, notre stratégie expérimentale s'est fondée sur deux axes principaux :

- L'étude de l'effet de la température de frittage : dans laquelle on a réalisé un nombre d'échantillons de même composition chimique et on a mis chacun dans une température différente.
- L'étude de l'effet du pourcentage de carbonate de calcium : dans ce cas, on a réalisé des échantillons avec des pourcentages différents de carbonates de calcium disponible au laboratoire ; ensuite, on a fait la même chose avec les carbonates de calcium disponibles dans les coquilles d'œufs en vue d'établir une comparaison entre les différentes approches.

- Par ailleurs, on a préparé des échantillons avec le kaolin auquel on a ajouté uniquement du sable naturel sans additifs, pour suivre l'effet de ce dernier comme agent porogène.

Ce projet, commence donc par une étude bibliographique comme une première partie, dans laquelle des notions essentielles sont entamées afin de mieux comprendre le principe. Par la suite, une synthèse des travaux menés dans ce domaine est présentée, afin de mettre en évidence l'apport spécifique de notre étude. La partie suivante sera consacrée aux études expérimentales, dans lesquelles les matériaux, et les principales méthodes utilisées seront détaillés. La dernière partie concerne les résultats obtenus suite aux différentes caractérisations effectuées, leur interprétation et une conclusion générale

Partie I : Etude Bibliographique

I. Introduction

Les céramiques, un type de matériaux inorganiques, non métallique, avec des propriétés uniques, utilisé depuis l'antiquité dans un large éventail d'applications allant de la poterie aux briques de construction. De nos jours, leur rôle a connu une forte expansion, jusqu'à atteindre des domaines de haute technologie comme le traitement des eaux. On distingue généralement deux catégories de céramiques : les céramiques techniques et traditionnelles, la différence entre ces deux réside essentiellement dans leur structure cristalline, stabilité chimique et leur résistance thermique, etc. En particulier, les argiles constituent une famille des céramiques traditionnelles, caractérisée par sa disponibilité ; les nouvelles études portent sur la possibilité de les utiliser pour fabriquer des membranes céramiques à faible coût destinées au domaine de traitement des eaux.

Cette première partie sera consacrée à la présentation des notions fondamentales, notamment les céramiques, les argiles ainsi que les membranes afin d'assurer une meilleure compréhension du contexte scientifique de ce travail.

I.1. Céramiques

Le terme « céramique » tire son origine du mot grec « keramos », qui signifie « argile », une matière première employée depuis l'Antiquité pour réaliser divers objets. À ses débuts, ces créations étaient fabriquées à partir d'argiles naturelles, riches en alumine et en silice, donnant ainsi naissance aux céramiques aluminosilicatées, que l'on appelle communément traditionnelles.

En science des matériaux la céramique est définie comme un matériau inorganique et non métallique, à structure polycristalline, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) et pores, à liaisons ioniques et/ou covalentes, comme illustré en figure I.1 [7].

La céramique est obtenue grâce à un processus de mise en forme, de séchage et de cuisson de matières premières, subissant des transformations irréversibles qui lui confèrent des qualités telles que la rigidité, la dureté, la résistance et une faible conductivité électrique.

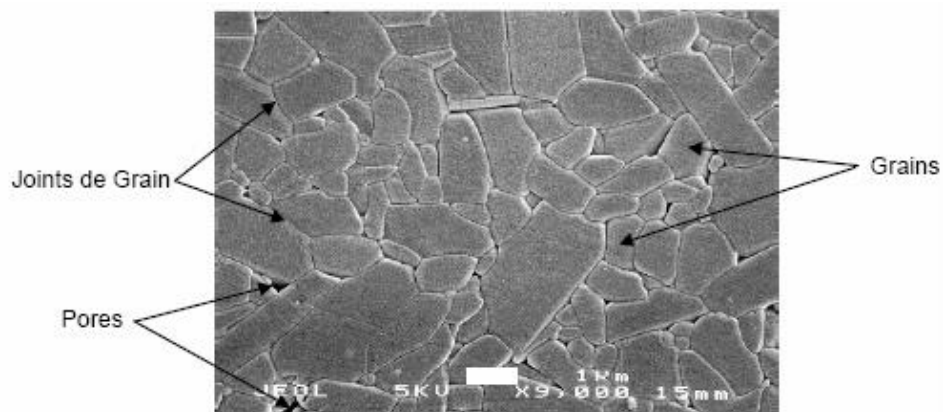


Figure I.1. Microstructure typique d'une surface céramique polie [8]

I.1.1. Différents types de céramiques

On distingue deux grandes catégories de céramiques, classées selon leur composition, leurs propriétés et leurs applications.

I.1.1.1. Les céramiques traditionnelles

Elles sont réalisées à partir de matières premières naturelles telles que l'argile, le feldspath, le kaolin et le quartz. Leur fabrication s'effectue généralement par coulée. Parmi les exemples, on trouve la faïence, les terres cuites (comme les briques de construction) et la porcelaine (utilisée pour la vaisselle et les objets décoratifs). Ces céramiques sont peu coûteuses, faciles à produire, mais offrent des performances limitées en termes de résistance mécanique et thermique [9].

I.1.1.2. Les céramiques techniques

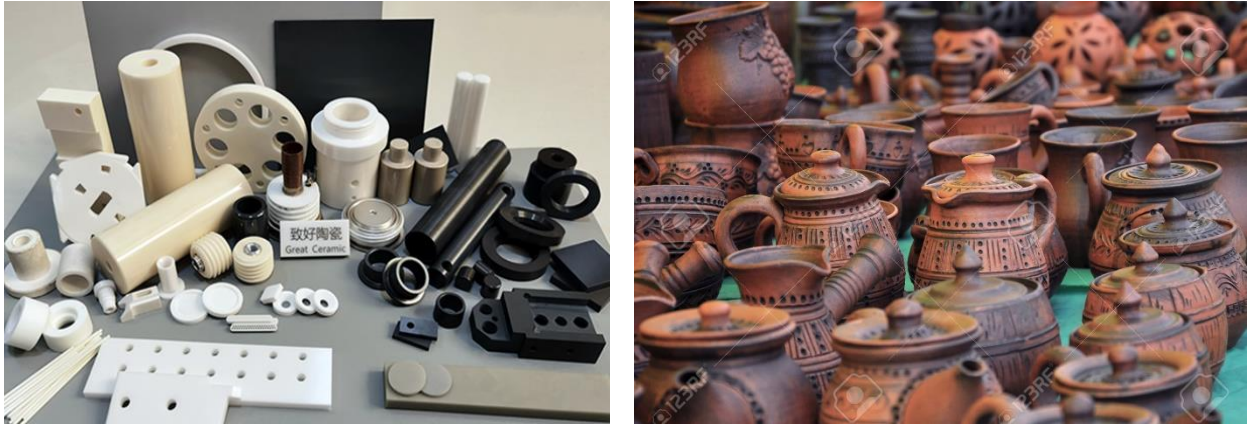
La céramique technique est un matériau fabriqué à partir de poudres très pures, comme les oxydes (ex. alumine, zircone), les carbures ou les nitrures. Ces poudres sont généralement compactées à froid puis chauffées à haute température selon un procédé appelé frittage, ou fondues directement dans un moule par électrofusion. Elle est conçue pour des usages industriels exigeants grâce à ses propriétés élevées : une grande résistance à la chaleur, à l'usure, à la corrosion, ainsi qu'une excellente tenue mécanique et électrique [10].

I.1.2. Propriétés générales des céramiques

Les céramiques sont caractérisées par différentes propriétés [11], on distingue :

- Un fort pouvoir isolant, ce qui les rend un choix attrayant pour les applications électroniques nécessitant une isolation efficace. Les céramiques peuvent aussi se comporter comme des semi-conducteurs utilisés dans les capteurs et les composants électroniques spécialisés, grâce aux variations des différents paramètres comme la température, la tension, etc.
- Leur dureté exceptionnelle supérieure à celle de quelques aciers, ce qui leur confère une excellente résistance à l'usure.
- Leur rigidité élevée se traduisant par une faible déformation élastique sous contrainte.
- Leur fragilité, généralement considérée comme un inconvénient des céramiques, qui se traduit par une faible absorption de choc mécanique en raison de la nature de ses liaisons chimiques (iono-covalentes).
- Leur densité, relativement faible par rapport à celle des métaux en raison de sa structure poreuse.
- La porosité, qui désigne la proportion de vides existants à son intérieur, et qui influence plusieurs de ses propriétés tels que la résistance mécanique, la densité, la perméabilité, etc.
- Leurs excellentes propriétés thermiques : les céramiques sont conçues pour résister à des températures extrêmement élevées, ce qui les rend parfaites pour l'environnement thermique extrême.

La figure I.2 représente des exemples de céramiques techniques et traditionnelles.



(a) (b)
Figure I.2. Exemples de céramique technique (a) et traditionnelle (b)
[12,13]

I.2. Argile

L'argile est une roche sédimentaire fine, essentiellement composée de minéraux argileux tels que les silicates ou aluminosilicates hydratés, appartenant à la famille des phyllosilicates et caractérisés par une structure cristalline lamellaire. L'argile se distingue par sa granulométrie très fine, sa plasticité à l'état humide, ainsi que par ses propriétés de rétention d'eau, d'absorption, de dessiccation et de réfractarité [14]

I.2.1. Structure des minéraux argileux

La structure des minéraux argileux est formée par un empilement de couches cristallines appelées feuillets, composées de couches tétraédriques et octaédriques, séparées par un espace appelé espace interfoliaire [14] :

- Les feuillets tétraédriques sont organisés en mailles hexagonales. Chaque tétraèdre est constitué d'un atome de silicium (Si^{4+}) entouré de quatre atomes d'oxygène (O^{2-}), formant une structure en réseau plan. Les tétraèdres sont liés entre eux par les sommets (atomes d'oxygène partagés).
- Les feuillets octaédriques, quant à eux, sont constitués de cations tels que Al^{3+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Mg^{2+} , Li^+ , entourés par deux plans d'oxygène et/ou d'hydroxyles (OH^-) (figure I.3).

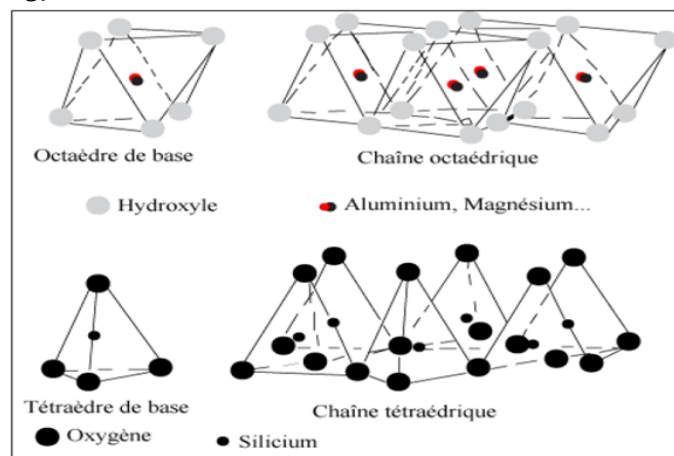


Figure I.3. Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argile [15]

I.3. Kaolin

Le kaolin (figure I.4) est une argile blanche, douce au toucher, généralement très pure et peu plastique. Il est principalement composé de kaolinite, un silicate d'aluminium hydraté dont la formule est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Cette argile se caractérise par sa blancheur intense, sa faible dureté, et sa bonne résistance à la chaleur. C'est pourquoi on l'utilise beaucoup dans la fabrication de céramique, de porcelaine, et même dans certains types de peintures. Dans la nature, le kaolin n'est jamais totalement pur ; il est souvent mélangé avec d'autres minéraux comme le quartz ou le mica, ce qui donne des sables kaoliniques. Grâce à sa structure en lamelles, sa finesse, et sa richesse en alumine, le kaolin possède une excellente opacité et des propriétés réfractaires, ce qui en fait un matériau précieux aussi bien comme support en céramique que comme charge dans diverses industries [16].



Figure I.4. Image représentative du kaolin blanc [17]

I.3.1. Structure du kaolin

Le kaolin est composé principalement de kaolinite, de formule chimique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, elle est constituée de 39,5% en masse d'alumine ' Al_2O_3 ', 46,5% en masse de silice ' SiO_2 ' et 14% en masse d'eau ' H_2O '. Elle appartient au groupe d'argile 1 :1 dioctaédrique (minéraux à 7 Å), qui fait partie de la famille des phyllosilicates [18].

Sa structure cristalline se compose d'empilements réguliers de feuillets identiques, chacun étant formé de deux couches principales :

- La première est une couche tétraédrique, faite de tétraèdres SiO_4 . Dans chaque tétraèdre, un atome de silicium (Si^{4+}) est entouré de quatre atomes d'oxygène. Trois de ces sommets sont partagés avec les tétraèdres voisins, créant ainsi un réseau hexagonal plan.
- La seconde est une couche octaédrique composée d'octaèdres $\text{AlO}(\text{OH})_4$, où deux tiers des sites occupés par des ions aluminium (Al^{3+}). C'est pour cette raison que la kaolinite est dite dioctaédrique.

Ces deux couches sont reliées entre elles par un plan commun d'oxygènes et d'hydroxyles internes. Cela donne à chaque feuillet une épaisseur variant de 7,1 à 7,4 Å.

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique (Figure I.5). Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele [19] sont les suivants :

$$a=5.155 \text{ \AA} \quad b=8.945 \text{ \AA} \quad c=7.405 \text{ \AA}$$

$$\alpha=91.70^\circ \quad \beta=104.86^\circ \quad \gamma=89.82^\circ$$

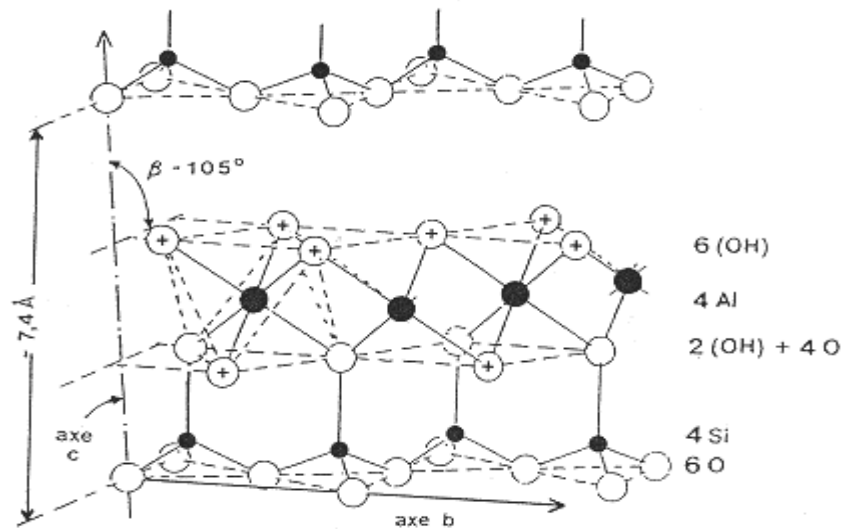


Figure I.5. Structure cristallographique du kaolin [20]

La kaolinite est composée de feuillets neutres empilés les uns sur les autres. Entre ces feuillets, il n'y a pas de cations grâce à l'équilibre des charges. Les couches sont liées entre elles par des liaisons hydrogène, ce qui stabilise la structure (figure I.6). Dans les feuillets, les liaisons entre atomes sont de type iono covalente : les liaisons Si–O sont plutôt covalentes, tandis que les liaisons Al–O sont plus ioniques. Entre les feuillets, les liaisons sont plus faibles (hydrogène et Van der Waals) [18]. La composition de la kaolinite varie peu, avec parfois des traces de fer, magnésium, sodium, potassium ou titane.

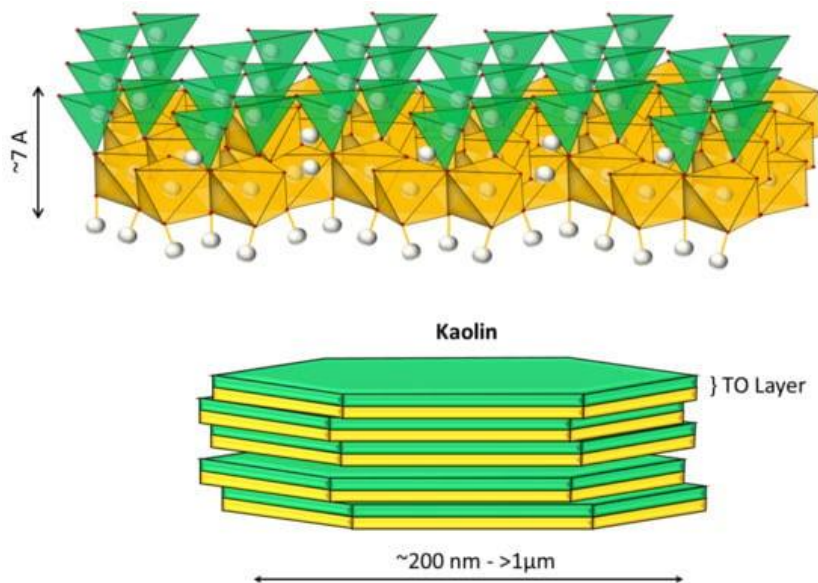


Figure I.6. Structure de feuillets du kaolin [21]

I.3.2. Morphologie du kaolin

La morphologie de la kaolinite est effectivement caractéristique et permet de la distinguer des autres minéraux argileux. Les cristaux de kaolinite se présentent généralement sous forme de plaquettes hexagonales (figure I.7), souvent allongées ou parfois réduites à des losanges, avec un diamètre de l'ordre du micromètre et une épaisseur de quelques centaines d'Angströms [22].

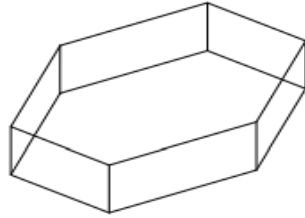


Figure I.7 Schéma d'une plaquette de kaolinite [23]

I.3.3. Propriétés physico-chimiques de la kaolinite

Ces propriétés ont été largement étudiées par Cases et al. 1982 et Murray, 1991. La kaolinite est considérée comme :

- Un minéral non gonflant.
- Faiblement biréfringente, l'indice de réfraction moyen est de 1.56 (Bundy, 1993).
- Les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.
- Elle présente des pH neutres ou basiques.
- Chimiquement inerte dans un domaine relativement large de pH (4 à 9).
- Blancheur élevée.
- Bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment).
- Douce et non abrasive.
- Plastique, réfractaire.
- Faiblement conducteur à la fois de chaleur et d'électricité.
- La surface de contact de la kaolinite est de 5 à 20 m²/g, donc peu réactive.

I.4. Membranes

Une membrane est un matériau, généralement sous forme de film mince, qui agit comme une barrière sélective entre deux milieux, permettant le passage préférentiel de certaines espèces chimiques (molécules, ions, particules) tout en en retenant d'autres. Le transfert à travers la membrane s'effectue sous l'effet d'une force motrice telle qu'un gradient de pression (cas de l'ultrafiltration ou de la nanofiltration), de concentration, ou de potentiel électrique. Le fluide qui traverse la membrane est appelé perméat, tandis que celui qui reste du côté initial est le retentât (figure I.8) [19].

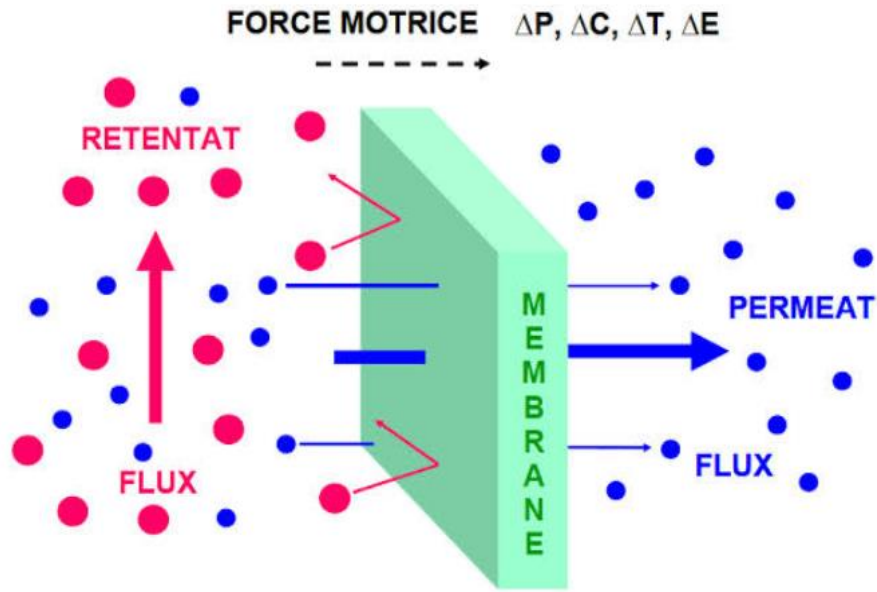


Figure I.8. Schéma de la membrane [24]

I.4.1. Procédés de séparation membranaire

Il existe plusieurs techniques de séparation membranaire, chacune avec ses caractéristiques et applications.

Le tableau I.1 ci-dessous présente un aperçu des principales techniques de séparation membranaire [19,25].

Tableau I.1. Différents procédés de séparation membranaire.

Procédé	Taille des pores	Pression (bar)	Type de membrane	Utilisation	Avantage/Inconvénients
Osmose Inverse	< 1 nm	30 - 100	Dense (semi-perméable)	Dessalement, eau pur	Efficace mais coûteux
Nanofiltration	1 nm	10 - 40	Poreuse	Adoucissement	Bon compromis coût/performance
Ultrafiltration	1 nm-100 nm	1 - 10	Poreuse	Protéines colloïdes	Bonne sélectivité, colmatage possible
Microfiltration	0,1-10µm	0,1 - 5	Poreuse	Prétraitement	Simple, Peu coûteux, moins sélectif

I.4.2. Classification des membranes

Les membranes peuvent être classées selon trois critères principaux : leur nature chimique, leur porosité et leur mode de fabrication

I.4.2.1. Selon leur porosité

❖ Membranes poreuses

Les membranes poreuses sont caractérisées par la présence de pores dont la taille peut varier du nanomètre à plusieurs micromètres (Figure I.9.a). Selon la classification de l'IUPAC, on distingue les membranes à :

- Macropores (diamètre des pores supérieur à 50 nm).
- Mésopores (diamètre compris entre 2 nm et 50 nm).
- Micropores (diamètre des pores inférieur à 2 nm).

❖ Membranes denses

Une membrane dense est une membrane sans pore apparent, car les espèces chimiques apparaissent dans un premier temps par dissolution puis diffusion sélective. En cela, elle ne se distingue pas des membranes poreuses, mais elle ne filtre pas par taille mais par affinité chimique. Elle est plus utilisée en osmose inverse et nanofiltration, pour la séparation des sels et des petites molécules dissoutes, et sa performance dépend de la solubilité et de la diffusivité des espèces dans la membrane [26] (Figure I.9.b).

I.4.2.2. Selon leur mode de fabrication

❖ Membrane asymétrique ou anisotrope

Ce genre de membranes se caractérise par une structure interne hétérogène, dont la porosité et la morphologie varient selon l'épaisseur. Elles sont généralement constituées de deux couches distinctes : une couche active très fine qui assure la sélectivité de la séparation, et une sous-couche poreuse plus épaisse, jouant un rôle de support mécanique [27] (Figure I.9.c).

❖ Membrane symétrique

Une membrane symétrique est constituée d'un seul matériau dont la porosité est uniforme sur toute son épaisseur. Contrairement à une membrane asymétrique, elle ne possède pas de couche plus fine spécifique pour la séparation ; la filtration se fait donc de manière homogène dans toute la membrane [27]. Ce type de membrane est souvent utilisé en microfiltration ou ultrafiltration et offre une bonne résistance mécanique, mais un flux généralement plus faible (Figure I.9.d).

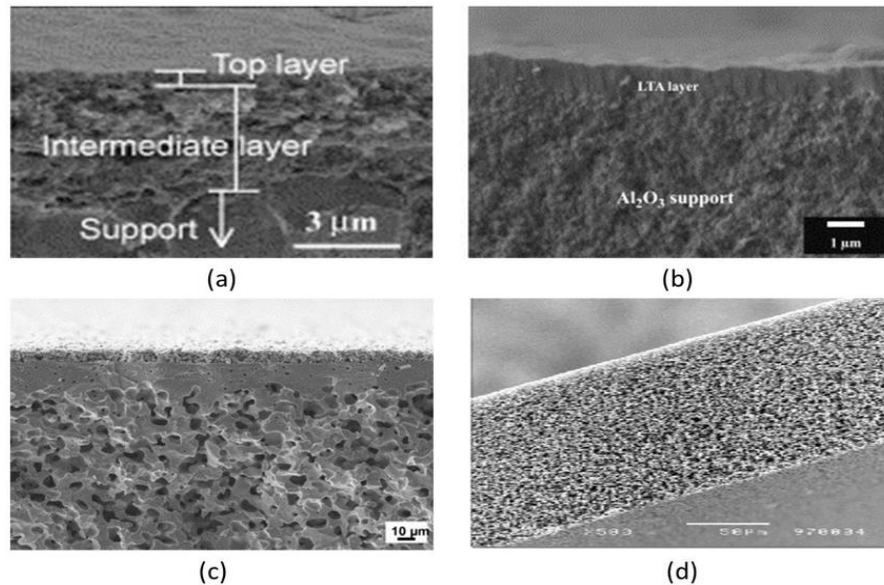


Figure I.9. Structure de membrane inorganique (a) poreuse ; (b) dense ; (c) asymétrique et (d) symétrique [28]

I.4.2.3. Selon leur nature chimique

❖ Les membranes organiques

Ces membranes sont fabriquées à partir de polymères tels que l'acétate de cellulose, les polysulfones ou les polyamides. Elles sont généralement hydrophobes, possèdent une bonne perméabilité et couvrent une large gamme de seuils de coupure. Elles représentent environ 90 % des membranes utilisées en microfiltration et ultrafiltration, en raison de leur faible coût et de leur facilité de fabrication.

Toutefois, certaines limites persistent, notamment une sensibilité à la température, au pH extrême, et parfois une faible résistance aux agents chimiques agressifs [29,30].

❖ Les membranes composites

Les membranes composites (figure I.10) sont une membrane constituée de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles sont caractérisées par une structure asymétrique où la couche active, très fine, est déposée sur un support plus épais. Cette couche active est responsable de la sélectivité de la membrane, tandis que le support assure la résistance mécanique.

A l'origine ces membranes ont été développées pour la nanofiltration et l'osmose inverse [29].

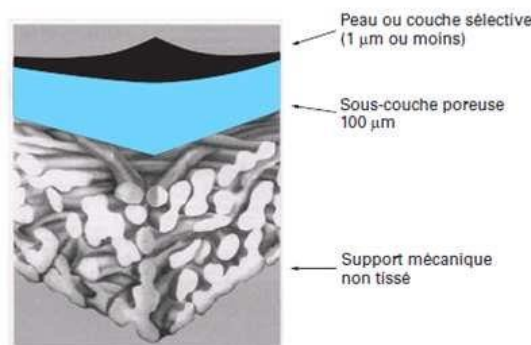


Figure I.10. Représentation schématique d'une membrane composite [31]

❖ Les membranes inorganiques

Les membranes inorganiques sont fabriquées à partir de matériaux minéraux tels que les oxydes métalliques (comme Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2), les céramiques ou les métaux frittés. Elles sont connues pour leur grande résistance à la température, aux produits chimiques et à la pression.

Elles offrent une meilleure durabilité, une performance plus stable et peuvent fonctionner dans des conditions où les membranes organiques échouent.

Elles sont utilisées dans les processus de microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et d'osmose inverse [29,30].

I.4.3. Module des membranes

Afin de mieux comprendre les caractéristiques et les usages des différents types de modules membranaires, le tableau I.2 ci-dessous présente une synthèse de leurs descriptions, avantages et principales applications industrielles [30].

Tableau I.2. Comparaison des différents modules de membranes

Type de module	Description	Avantages	Applications
Module plan	Membrane plate en feuilles plates	Facile à nettoyer	Traitement de l'eau, laboratoires
Module tubulaire	Tubes avec membrane poreuse sur paroi	Résistant aux eaux chargées	Eaux industrielles, eaux sales
Fibres creuses	Faisceaux de fibres creuses	Grande surface, compact	Eau potable, dialyse, filtration fine
Module spiralé	Membrane enroulée en spirale autour d'un tube	Compact, haute surface	Osmose inverse, nanofiltration

I.5. Les membranes céramiques

Les membranes céramiques sont des filtres artificiels fabriquées à partir de matériaux inorganiques non métalliques, principalement des oxydes métalliques comme l'alumine (Al_2O_3), le dioxyde de titane (TiO_2) ou le dioxyde de zirconium (ZrO_2), ainsi que parfois du carbure de silicium (SiC).

Elle permet la séparation sélective de substances entre deux milieux, par passage ou arrêt de certaines molécules ou particules. Les membranes céramiques peuvent être poreuses, utilisées en microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration, ou denses, employées notamment pour la séparation de gaz [26,32].

I.5.1. Structure des membranes céramiques

Une membrane céramique est généralement constituée d'une structure multicouche coaxiale comprenant trois couches principales [5], chacune jouant un rôle spécifique dans la filtration et la résistance mécanique :

- Couche extérieure (support poreux) : cette couche est la plus épaisse et sert de support mécanique à la membrane. Elle est fabriquée à partir de matériaux céramiques poreux, souvent par frittage, et assure la rigidité et la résistance à la pression. Sa porosité est relativement élevée pour permettre un bon passage du fluide tout en supportant les couches supérieures.
- Couche intermédiaire (microfiltration) : placée entre le support et la couche active, cette couche intermédiaire a une porosité plus fine que le support. Elle agit comme un pont facilitant la transition entre la porosité élevée du support et la couche active très fine, tout en renforçant la stabilité mécanique de l'ensemble.
- Couche inférieure (couche active de filtration) : c'est une couche très fine, généralement en ultrafiltration ou microfiltration, où se déroule la séparation proprement dite des particules selon leur taille. Cette couche possède des pores très petits, adaptés à la rétention des contaminants ciblés.

I.5.2. Propriétés des membranes céramiques

Les propriétés générales des membranes céramiques sont [33] :

- Résistance élevée à la chaleur, aux produits chimiques et à la corrosion.
- Grande robustesse mécanique.
- Bonne stabilité dans des conditions extrêmes (pH acide ou basique, températures élevées).
- Longue durée de vie grâce à leur solidité.
- Capacité de filtration précise, de la microfiltration à la nanofiltration.
- Facilité de nettoyage, même avec des agents agressifs.

I.6. Synthèse des travaux

La fabrication des membranes céramiques à base de kaolin à moindre coût a fait l'objet de plusieurs recherches. Beaucoup d'idées ont été posées et une variété d'expériences a été réalisée dans le même but d'élaborer des supports ou des membranes ayant des performances concurrentes sans dépenses importantes.

Dans ce contexte, Hajer Aloulou et al [34] ont élaboré deux types de supports membranaires à base de kaolin tunisienne. Pour cela, ils ont utilisé la méthode d'extrusion pour élaborer des supports tubulaires à base de kaolin mélangé avec du sable naturel et de kaolin mélangé avec de la zéolite. Les supports ont été frittés à des températures de 1250°C et 900°C pour le kaolin/sable et kaolin/zéolite respectivement. Ils ont ensuite été nettoyés par l'eau chaude et ultérieurement par ultrasons pour éliminer les particules résiduelles. Un séchage à 100°C a été effectué pour les deux pendant 24h. Les supports ont montré des propriétés différentes, celui de kaolin/sable a donné les meilleurs résultats de filtration, en raison de sa porosité élevée, son excellente perméabilité ainsi que ses performances mécaniques intéressantes. Celui de kaolin/zéolithe présente une faible porosité et de moindres caractéristiques mécaniques. Dans un autre temps, une couche de revêtement a été réalisée, cette dernière est composée de kaolin avec un diamètre des particules ne dépassant pas 53 µm, d'une quantité d'eau distillée et de Polyvinyle Alcohol (PVA) comme additif. Les pourcentages de ces matières ont été différents pour les deux supports : (8% de kaolin, 62% d'eau et 30% de PVA), (2% de kaolin, 68% d'eau et 30% de PVA) pour le kaolin/sable et kaolin/zéolite de manière respective. Cette couche a été effectuée par la méthode de coulage en barbotine. Par ailleurs, les échantillons ont été séchés à l'air durant 24h puis frittés dans un four à moufle. Le

cycle de frittage a été composé de deux paliers : un recuit à 250°C pour une durée de 3h dans le but d'éliminer les particules indésirables et les additifs organiques suivi d'un frittage à 900°C pour le support en sable et à 850°C pour celui en zéolite pendant 3h. Les propriétés des membranes ont été déterminées par observation au MEB (microscope électronique à balayage) et EDX (analyse dispersive en énergie des rayons X). L'étude de la résistance à l'encrassement a été faite par l'utilisation des membranes obtenues dans un processus de filtration des eaux usées provenant de l'industrie et de les nettoyer ultérieurement. Les supports en sable ont été rincés par eau chaude, tandis que ceux en zéolite par des procédés chimiques. Les résultats de caractérisation de l'eau salée et celle filtrée ont été plus satisfaisants pour le kaolin/sable, sa facilité de nettoyage, ses excellentes caractéristiques mécaniques et performances de filtration ont fait de lui le support idéal. L'étude économique a également révélé son faible coût de fabrication par rapport au kaolin/zéolite. En conclusion, le support kaolin/sable a été choisi comme meilleur support en termes de caractéristique et de valeur économique.

L'année suivante, une autre recherche a été réalisée par Camila Silveira et al [35], sur la fabrication des membranes céramiques à base de kaolin et de quartz brésiliens ; dans le but de produire des membranes céramiques à moindre coût tout en gardant des propriétés intéressantes pour application dans la microfiltration des eaux usées. Dans cet article, trois principales expériences ont été réalisées : l'étude de l'effet des pourcentages de kaolin et de quartz, l'effet de la température de frittage et des pourcentages des agents porogènes. Pour cela, la matière première a été préparée et caractérisée ; il s'agissait d'un mélange de différents teneurs en kaolin, quartz, Polyméthacrylate de méthyle ou le graphite comme agents formateurs de pores, Polyméthacrylate d'ammoniac comme dispersant, émulsion de latex styrène-acrylique comme liant auxquels ils ont ajouté un tensioactif : diéthanolamine et l'émulsion de silicate comme agent antimousse. Les caractérisations usuelles sont effectuées (DRX, MEB, ATD/ATG) afin de déterminer les différentes caractéristiques des matières premières utilisées. Ces dernières ont révélé une composition de 46,93% de silice, 37,92% d'alumine ainsi que la présence d'autres oxydes de métaux comme le MgO, Fe₂O₃, etc. La kaolinite était le composant le prédominant avec 86%. Le quartz était caractérisé par une pureté élevée (99,99%). Neuf échantillons ont été donc préparés avec une proportion volumique de solide de 50%, auxquels ils ont ajouté des quantités d'eau distillée. Ces échantillons contiennent différents taux de kaolin et de quartz. Une teneur additive fixée à 30% a été additionnée. Les poudres céramiques ont été désagglomérées dans de l'eau déionisée avec 1,5% en poids de dispersant par broyage à billes pendant 18h. Ensuite, des pourcentages respectifs de 20% et 0,5% de liant, tensioactif et d'antimousse. Les suspensions sont de nouveau broyées à billes pour une durée de 1h. Après, les barbotines sont laissées reposer une heure afin d'éliminer les bulles d'air. Par ailleurs, elles ont été coulées sur un film transporteur mobile en polyéthylène téréphtalate recouvert de silicone, à l'aide d'un doctor blade avec un espace de 1mm et une vitesse de coulée de 6 cm/min. Le séchage des rubans a été effectué dans une chambre climatique à 25°C à une humidité relative de 70% pendant 48h. Ils sont par la suite découpés en échantillons de 1,5×1,5 cm puis placés entre deux plaques d'alumine plates en vue d'obtenir une planéité requise pour les membranes céramiques finales. Le frittage a été fait de la manière suivante :

- Un déliage par chauffage à 600°C pour les échantillons contenant PMMA et à 1100°C pour ceux en graphite avec une vitesse de chauffe de 1°C/min et un palier d'une heure dans l'optique d'éliminer le solvant et brûler les additifs polymériques.
- Frittage à 1300°C ou 1400°C pendant 2h à 5°C/min

L'identification des propriétés des formateurs des pores a été faite par ATG, qui a révélé une décomposition de PMMA à des températures relativement faibles (250°C/400°C) raison pour laquelle ils ont gardé la vitesse de chauffe à 1°C/min en vue d'éviter la formation de fissures. Par contre, le graphite a montré une lente perte en poids qui a commencé à des températures de 600°C-700°C. L'analyse de la barbotine a également permis de déduire la nécessité de contrôler la quantité des dispersants et des liants ajoutés pour augmenter la porosité, de même pour pouvoir étudier l'effet des additifs et des agents porogènes car, les liants jouent le rôle d'un agent formateur de pores.

Les caractérisations ont été également faites pour les membranes à travers la mesure de la densité apparente et la porosité par la méthode d'Archimède qui s'agit de l'immersion des échantillons dans l'eau pure à 22°C. Les phases cristallines et la microstructure sont déterminées par les méthodes mentionnées auparavant. Tandis que la rugosité de la surface et la topographie de la membrane ont été analysées par la microscopie à force atomique (MFA). Ces derniers ont donné des résultats très intéressants :

- Lorsque aucun agent formateur de pore n'a été ajouté, de légères augmentations de la porosité et donc de la perméabilité d'eau ont été observées juste en ajustant le pourcentage de quartz dans la membrane.
- L'ajout des agents porogènes a augmenté la porosité de la membrane même avec de faibles teneurs en quartz.
- L'utilisation du graphite comme agent porogène a donné les meilleurs résultats de porosité en raison de sa température de décomposition élevée par rapport au liant, raison pour laquelle la migration de ce dernier a été arrêtée et la densification a diminué. Cependant, les résultats d'observation de la surface ont montré une rugosité élevée pour une température de frittage de 1300°C ce qui peut augmenter l'encrassement de la membrane. Une température de 1400°C a été recommandée pour avoir une surface lisse.

Cette étude a montré qu'il est possible d'obtenir une membrane céramique de bonnes performances en ajustant le pourcentage de quartz et la température de frittage même sans ajout d'agent porogène, en utilisant le kaolin comme matière première qui est écologique et constitue l'option la plus avantageuse pour avoir les moindres dépenses économiques.

Ces recherches aboutissent à une conclusion évidente : la production des membranes céramiques à base de kaolin, un matériau écologique, facilement exploitable et disponible, constitue une stratégie idéale pour l'amélioration des procédés de traitement des eaux de mer. Ces études montrent que les céramiques, peuvent surmonter leurs limitations initiales, grâce à une programmation rigoureuse et un ajustement précis des différents paramètres tels que les teneurs des additifs, des liants et des agents porogènes, qui peuvent être des déchets valorisés dans le but de rester dans le principe de l'économie circulaire, ou des minéraux peu exploités comme le quartz et le sable naturel. Le contrôle des

températures et du cycle de frittage ainsi que l'adaptation des méthodes de fabrication économiques tels que le pressage, l'extrusion et le coulage en barbotine.

Partie II : Matériaux et Méthodes Expérimentales

II. Introduction

Cette étude a pour but fondamental d'élaborer des supports membranaires résistants à base d'argile kaolinitique, disponible dans de nombreux pays dans le monde, à laquelle un ensemble d'additifs a été ajouté afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques et de porosité, ainsi de diminuer la température de frittage à travers le frittage en phase liquide. Par la suite, une étude comparative en ajoutant uniquement du sable naturel est effectuée. Par ailleurs, dans le cadre de l'économie circulaire, des supports ont été élaborés à l'aide du kaolin mélangé avec des déchets minéraux (coquilles d'œufs) en vue de remplacer les carbonates de calcium.

Dans cette partie, une description des différentes matières premières utilisées, leurs origines, les propriétés qu'elles offrent à la membrane, ainsi que la démarche expérimentale suivie sont décrits

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1 Le kaolin

Le kaolin blanc, composé essentiellement de kaolinite a été utilisé comme matière première dans ce travail, il a été obtenu à partir de la société SOALKA, unité El Milia, qui se trouve dans la wilaya de Jijel au nord-est de l'Algérie, à 17 km au nord de la daïra d'El Milia (figure II.1).



Figure II.1. Localisation du gisement de kaolin de Jijel, El Milia

L'argile a été d'abord broyée (figure II.2.a), afin d'assurer une distribution fine de particules. Par la suite, elle a été séchée dans une étuve à une température de 105°C pendant 24h dans le but d'éliminer toutes les particules d'eau (figure II.2.b) puis tamisée (figure II.3). Une distribution granulométrique de 40µm et 63µm a été utilisée dans cette étude.



(a)



(b)

Figure II.2. Kaolin après broyage (a) et séchage (b)



(a)



(b)

Figure II.3. Tamiseuse (a) et (b) différents tamis utilisés pour le tamisage du kaolin

Une quantité de cette poudre de kaolin a été conservée dans des emballages en plastique en vue de les effectuer une microanalyse par sonde électronique (Electron Probe Micro-Analyzer désigné par EPMA).

II.1.2. Additifs de frittage

II.1.2.1. Les produits chimiques

Dans le cadre de ce projet, quatre différents additifs ont été ajoutés au kaolin, chacun ayant pour effet de modifier ou d'améliorer une certaine performance du matériau.

- **L'acide borique (H_3BO_3)** : utilisé sous forme de poudre, il améliore l'homogénéité de la structure de la membrane et lui offre une résistance mécanique en formant des méta borates métalliques à des hautes températures [6].
- **Métasilicate de sodium (Na_2SiO_3)** : utilisée comme un liant car, il forme des liaisons silicatées entre les particules, conduisant à une augmentation de la résistance mécanique des membranes [6].
- **Carbonate de sodium (Na_2CO_3)** : utilisé comme un modificateur des pores, en se décomposant à une température de 800°C , elle réagit avec la silice présente dans le kaolin pour libérer le dioxyde de carbone. Ce dégagement gazeux génère des vides communément désignés sous le nom des « pores » augmentant ainsi la porosité. En parallèle, des silicates de sodium se forment et se stabilise à l'intérieur des pores, réduisant leur taille [6].
- **Carbonate de calcium (CaCO_3)** : c'est un agent porogène, sa décomposition une température de 650°C , considérée plus rapide que celle de carbonate de sodium, est à l'origine de la formation de dioxyde de carbone qui conduit à la génération des pores [6].

Dans le tableau II.1, les noms, formules chimiques détaillées, ainsi que l'origine de chaque additif sont présentés.

Tableau II.1. Caractéristiques des additifs de frittage

Produit	Formule détaillée	pureté	Fabricant
Acide borique	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{B}-\text{OH} \end{array}$	99,5%-100,5%	Merck
Métasilicate de sodium	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Na}^+ \text{Si} \text{Na}^+ \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	95%-99%	Sigma-Aldrich
Carbonate de sodium	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Na}^+ \text{C} \text{Na}^+ \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	99,5%-100,5%	Sigma-Aldrich
Carbonate de calcium	$\text{Ca}^{2+} \quad \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$	98,5%-100,5%	Sigma-Aldrich

II.1.2.2. Les déchets inorganiques

- **Les coquilles d'œufs** : considérées comme des déchets inorganiques malgré leur origine organique en raison de leur constitution composée principalement de carbonates de calcium avec un pourcentage de 95%.

II.1.3. Agents porogènes

- **Le sable naturel** : constitué d'un pourcentage élevé en silice (SiO_2), le sable naturel est considéré comme un matériau minéral, qui se distingue par sa granulométrie, sa composition, et ses propriétés uniques. C'est un matériau réfractaire, avec une température de fusion de 1670°C .

II.2. Techniques expérimentales

II.2.1. Caractérisation des matières premières

II.2.1.1. Analyses thermiques

L'analyse thermique est une technique qui permet de mesurer la variation d'un paramètre ou d'une grandeur physique ou chimique d'un matériau (minéral ou organique) en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée.

Les deux analyses thermiques effectuées pour nos matières premières sont les suivantes :

- **Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)** : elle consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon, en fonction du temps pour un profil de température donné et dans une atmosphère contrôlée. Les changements de masse de l'échantillon nous permettent d'avoir des informations sur les transformations structurelles qui se produisent à l'intérieur de la matière.
- **Analyse thermique différentielle (ATD)** : elle consiste à mesurer la différence de température ΔT entre un échantillon donné (T_e), et un échantillon de référence (T_r) en fonction du temps, les deux sont soumis à la même loi de chauffage et de refroidissement. L'échantillon de référence doit être inerte et ne subir aucune transformation lors de l'augmentation de la température afin de pouvoir calculer la différence ΔT .

L'enregistrement de la différence de température (ΔT) en fonction de la température ou du temps, nous permet de représenter les pics de l'ATD. Ces derniers nous renseignent également sur les transformations structurelles de la matière lors d'un cycle de température donné.

II.2.1.2. Granulométrie Laser

La granulométrie laser est une technique de mesure de la granulométrie comme son nom l'indique à travers un faisceau de lumière monochromatique (Laser). C'est une technique plus puissante que le tamisage, la microscopie et le coulter, car elle donne des résultats précis dans les moindres durées.

Principe : lorsqu'un faisceau de laser traverse un échantillon de particules dispersées, ces dernières dispersent de la lumière avec une variation angulaire d'intensité dépendante de leurs tailles : les grosses particules diffractent de la lumière aux petits angles, tandis que les petites particules diffractent de faibles intensités et donc de grands angles.

La lumière diffractée est recueillie et collectée par un détecteur afin d'être analysée par la théorie de Mie. Le résultat est donné sous forme de graphe.

II.2.2. Elaboration des supports membranaires céramiques

II.2.2.1. Préparation de la pâte argileuse

Dans ce projet, trois paramètres ont été sélectionnés afin d'évaluer leur impact sur les performances du support obtenu : La température de frittage (première étude), le pourcentage de carbonate de calcium (deuxième étude) et la teneur en sable naturel (troisième étude).

26 échantillons ont été donc préparés, avec des teneurs variées en kaolin, agents porogènes et additifs de frittage. Les échantillons préparés pour l'étude de l'effet de la température de frittage ont tous la même composition pour un frittage à des températures variées de 850°C, 900°C, 950°C et 1000°C, tandis qu'une variation des teneurs de kaolin, des carbonates de calcium et de sable naturel a été faite pour la deuxième et la troisième étude pour un frittage à 950°C.

La pâte argileuse a été préparée en suivant ces étapes :

- Pesé du kaolin et des additifs pour une masse totale de 5 grammes : Les différentes fractions massiques des composants ont été calculés à partir des pourcentages respectifs à l'aide de la règle de trois.

Exemple : pour un pourcentage de 75% de kaolin, la masse correspondante est donnée comme suit :

$$m_K = \frac{75 \times 5}{100} = 3,75 \text{ grammes de kaolin}$$

De la même manière, on calcul les autres masses.

La figure 14 montre le mélange du kaolin et des additifs à sec.

- Mélange à sec
- Ajout de l'eau distillée et malaxage
- Séchage à l'air pendant 24h

Les différentes compositions sont données dans les tableaux **II.2**, **II.3**, **II.4**. Ci-après

Tableau II.2. Masses et proportions de matières utilisées pour la fabrication des échantillons destinés à l'étude de l'effet de la température de frittage

Matière	Pourcentage (%)	Masse (gramme)
Kaolin	75	3,75
Acide borique	2,5	0,125
Métasilicate de sodium	2,5	0,125
Carbonate de sodium	10	0,5
Carbonate de calcium	10	0,5

Tableau II.3. Masses et proportions de matières utilisées pour la fabrication des échantillons destinés à l'étude de l'effet de carbonate de calcium (en %)

Echantillon	M1		M2		M3		M4		M5	
	Teneur(%)	Masse (g)	Teneur(%)	Masse (g)	Teneur(%)	Masse (g)	Teneur(%)	Masse (g)	Teneur(%)	Masse (g)
Kaolin (%)	92	4,6	87	4,35	82	4,1	77	3,85	72	3,6
Acide borique (%)	2	0,1	2	0,1	2	0,1	2	0,1	2	0,1
Métasilicate de sodium (%)	2	0,1	2	0,1	2	0,1	2	0,1	2	0,1
Carbonate de sodium (%)	4	0,2	4	0,2	4	0,2	4	0,2	4	0,2
Carbonate de Calcium (%)	0	0	5	0,25	10	0,5	15	0,75	20	1

Tableau II.4. Masses et proportions des composantes de la troisième étude.

Echantillon	M1		M2		M3	
	Teneur(%)	Masse(g)	Teneur(%)	Masse(g)	Teneur(%)	Masse(g)
Kaolin	90	4,5	80	4	70	3,5
Sable Naturel	10	0,5	20	1	30	1,5

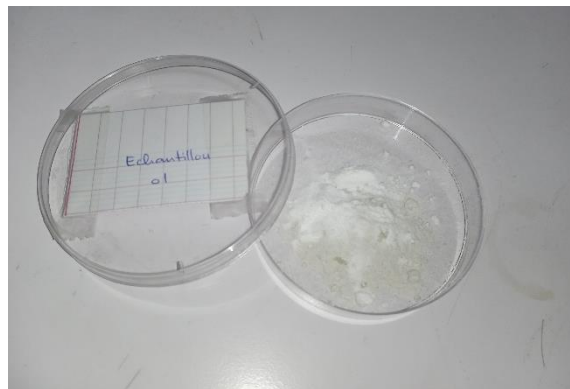


Figure II.4. Echantillon 1 après pesé du kaolin et des additifs

II.2.2.2. Mise en forme de la membrane

La mise en forme des différents échantillons a été réalisée par une presse hydraulique à pressage uniaxial avec une charge de 40,6 KPa, à l'aide d'un moule de forme circulaire, pour obtenir des disques de 4mm d'épaisseur et de 28mm de diamètre. Avant de retirer l'échantillon du moule, il a été laissé sous charge pendant 10 min pour assurer la cohésion des particules entre elles.



Figure II.5. Presse hydraulique avec moule rectangulaire de flexion

La force exercée par la presse est convertie en pression par le biais de l'équation suivante :

$$P = \frac{F}{S} \dots\dots\dots (1)$$

Où :

F : Charge appliquée (Tons)

P : Pression (MPa)

S : Air de la surface circulaire du moule (m²)

II.2.2.3. Séchage et frittage des membranes

Après pressage, les membranes ont été séchées à l'air pendant 24h jusqu'à 48h, un dégazage à vide a été effectué afin d'éliminer toutes les impuretés contenues dans la membrane, puis elles ont été frittées à des températures variées (850°C, 900°C, 950°C et 1000°C) pour la première étude et à 950°C pour la deuxième et la troisième. Le cycle de frittage a été choisi en tenant compte des transformations qui se produisent dans la matière et qui ont été révélés par l'ATD/ATG. Ainsi, le cycle de cuisson est le suivant :

- Chauffage de la température ambiante ou de 0°C jusqu'à 250°C à une vitesse de chauffe de 1°C/min
- Maintien à cette température pendant 1h
- Chauffage de 250°C jusqu'à la température de frittage souhaitée avec une vitesse de 2°C/min
- Maintien à la température de frittage pendant 5h
- Refroidissement dans le four

Le graphe suivant représente un exemple de cycle de frittage pour une température de 1000°C.

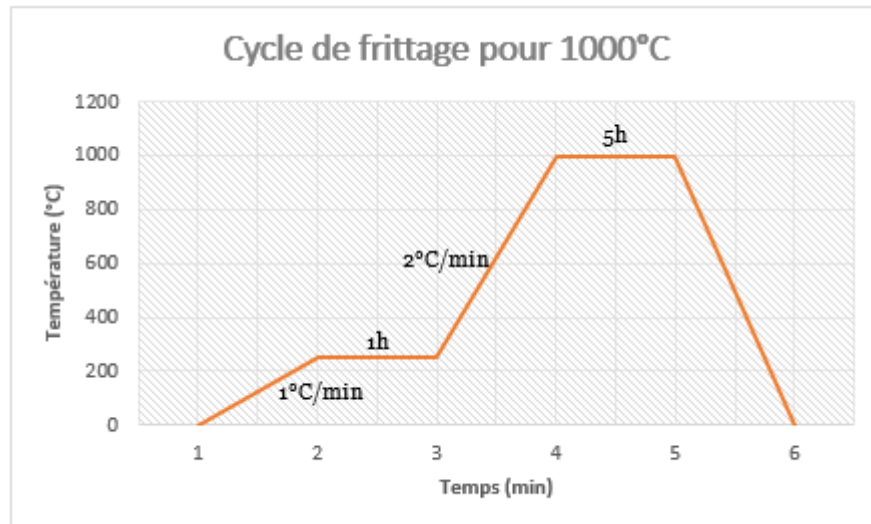


Figure II.6. Cycle de frittage des membranes

Les mêmes étapes sont suivies pour préparer des échantillons rectangulaires de 10 cm de longueur et 4mm d'épaisseur, destinés aux analyses mécaniques de flexion.

II.2.3. Méthodes de caractérisations des supports élaborés

II.2.3.1. Porosité

La porosité est une mesure sans dimensions qui représente le rapport entre le volume des vides (pores) et le volume total d'une substance tel qu'une membrane. Dans cette expérience, la porosité a été déterminée par la méthode d'Archimède. Celle-ci consiste à la mesure successive des masses à sec, dans l'eau et humide après saturation d'un échantillon. Ces données permettent d'évaluer la porosité et la densité apparente des membranes préparées. La pesée a été réalisée selon les étapes suivantes :

- Pesé de l'échantillon à sec : Après frittage, la membrane a été séchée à l'air pendant 24h puis pesée, soit m_1 sa masse sèche.
- Immersion de l'échantillon dans un fluide : La membrane sèche est placée sur le support de pesé, lui-même complètement immergé dans un récipient rempli de liquide (généralement l'eau), de façon à ce que l'eau pénètre bien tous les pores ouverts. La température de l'eau lors de la pesée est notée.
- Pesée de l'échantillon immergé : L'échantillon saturé en eau est ensuite placé en suspension dans une balance analytique. Soit m_2 la masse apparente de la membrane complètement immergée dans l'eau.
- Pesée de l'échantillon imbibé (humide) : La membrane est extraite du liquide après un vieillissement de 24h. Elle est essuyée rapidement à l'aide d'un papier humide afin d'éliminer le film d'eau superficiel, sans toutefois retirer le liquide des pores. Soit m_3 la masse humide de l'échantillon.
- Utiliser la formule suivante pour évaluer la porosité de l'échantillon :

$$P (\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

Avec :

m_1 : La masse de l'échantillon à sec

m_2 : La masse de l'échantillon dans l'eau

m_3 : La masse de l'échantillon imbibé

II.2.3.2. Densité apparente

La densité apparente désigne le rapport entre la masse volumique de la céramique et celle d'un autre corps pris comme référence (l'eau). Elle est mesurée à l'aide de la méthode d'Archimède en suivant les étapes citées auparavant. Le calcul de la densité est effectué à partir de l'équation ci-dessous

$$D = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{eau} \dots\dots\dots (3)$$

Tel que : ρ_{eau} est la densité de l'eau à la température de pesé, dans notre cas :

- $\rho_{eau} (18^\circ\text{C}) = 0,998596$
- $\rho_{eau} (19^\circ\text{C}) = 0,998406$

m_1 : La masse de l'échantillon à sec

m_2 : La masse de l'échantillon dans l'eau

m_3 : La masse de l'échantillon imbibé

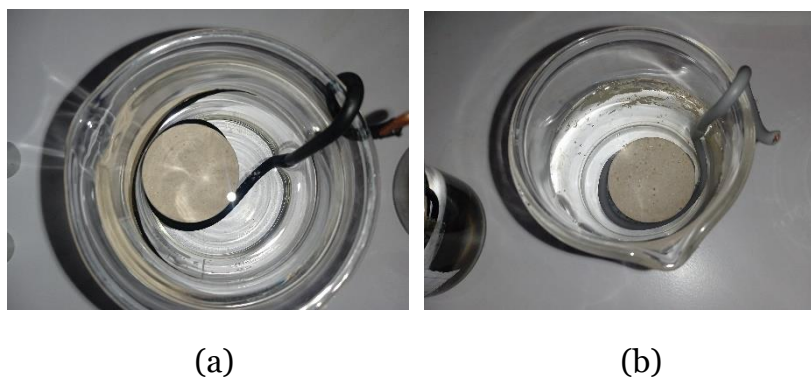


Figure II.7. Echantillons M1 (a) et M2 (b) immergés dans l'eau

II.2.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique d'analyse non destructive qui permet d'avoir des informations sur la structure cristalline des matériaux, leur composition chimique, etc.

Principe : lorsqu'un faisceau de rayons X rentre en contact avec la matière, ces derniers sont diffractés par les plans atomiques qui composent le réseau cristallin, ils sont donc émis dans certaines directions précises, et captés par un détecteur. Ce dernier tourne autour de l'échantillon selon un angle bien précis, à chaque angle, l'intensité des rayons diffractés est mesurée. Le résultat est donné sous forme d'un graphique présentant la variation de l'intensité en fonction de l'angle. Ce phénomène obéit à la loi de Bragg donnée par la formule suivante :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \dots\dots\dots (4)$$

où : n est l'ordre de diffraction

λ : La longueur d'onde du rayonnement incident

d : Distance interatomique (entre les plans atomiques)

θ : Angle de diffraction (angle de Bragg)

Cette relation permet de déterminer les différents paramètres du matériau.

En plus de la structure cristalline, la DRX permet de donner différentes informations sur le matériau, tels que les phases cristallines présentes, le taux de cristallinité ainsi que la taille des cristallites.

II.2.3.4. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN est une technique d'analyse non destructive qui permet d'accéder aux niveaux vibrationnels des molécules, elle est utilisée pour identifier la structure des molécules présentes dans un échantillon donné.

Principe : lorsqu'on excite un échantillon par une source de lumière monochromatique (Laser), une interaction entre la matière et les photons est à l'origine de plusieurs phénomènes :

- La réflexion : L'onde incidente ne traverse pas la matière et ne diffuse pas
- La diffusion : L'onde rentre en contact avec la matière ensuite elle diffuse
- La traversée de la matière : L'onde traverse la matière
- Dans le cas de la diffusion, on parle de :
 - Diffusion élastique : Si la lumière diffusée ne change pas de longueur d'onde et d'énergie. C'est la diffusion de Rayleigh
 - Diffusion inélastique : Dans le cas où la lumière monochromatique change de longueur d'onde et d'énergie. Ce phénomène est désigné par l'effet RAMAN

Les photons réfractés (diffusés) sont renvoyés vers le détecteur placé au même endroit que le laser, avec différentes énergies et longueurs d'onde pour former le spectre RAMAN

L'étude de la différence entre la longueur d'onde du faisceau incident et celle du faisceau diffusé, nous renseigne sur les différentes propriétés vibrationnelles liées à la structure moléculaire.

II.2.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la surface d'un échantillon. Elle permet d'obtenir des images très détaillées à des grossissements beaucoup plus élevés qu'un microscope optique. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un matériau sous l'effet d'un faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée.

Le MEB permet d'étudier la morphologie de la surface, la microstructure, la composition chimique (avec un détecteur EDS ou EDX) ainsi que l'identification des défauts.

II.2.3.6. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

L'EDS est une technique d'analyse courante utilisée pour déterminer la composition élémentaire des matériaux au Microscope Electronique à Balayage (MEB) ou à transmission (MET).

Principe : un échantillon de matière est bombardé par un faisceau d'électrons dans le vide, cette interaction peut provoquer l'éjection d'un électron d'une couche interne de l'atome, ce qui crée une lacune. Dans le but de retrouver son état stable, un électron d'un niveau supérieur décent pour combler ce vide. Cette transition se fait avec perte d'énergie sous forme de rayon X caractéristique. Le rayonnement émis possède une énergie caractéristique de l'élément chimique. L'analyse de ces rayonnements par un détecteur EDS nous permet d'identifier la nature et la concentration des éléments chimiques présents dans la matière : La position des pics dans le spectre identifie l'élément, tandis que l'intensité du signal correspond à sa concentration.

II.2.3.7. Analyse EPMA

L'analyse par Electron Probe Micro Analysis connu sous le nom de microsonde de Castaing, est une technique d'analyse in situ non destructive permettant de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon solide avec une haute résolution spatiale. Elle permet de détecter des volumes de l'ordre de de micromètre cube avec une sensibilité d'environ 100ppm.

Principe : un faisceau d'électrons accéléré à une tension donnée est focalisé sur un échantillon. La microsonde électronique analyse l'émission X produite par l'interaction entre les électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser. Cette émission X est analysée par quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy) ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon.

II.2.3.8. Analyse mécanique par Essai de Flexion quatre points

L'essai de flexion est un type d'analyse effectuée en utilisant une machine de flexion universelle ou une machine de fatigue dynamique, permettant d'évaluer le comportement des matériaux (polymères, céramiques, métaux ou composites) sous une charge appliquée.

Différentes propriétés sont évaluées par cet essai :

- Module d'élasticité en flexion
- Contrainte de flexion
- Déformation en flexion
- Module de flexion

Principe : il s'agit de placer une éprouvette normalisée sur deux enclumes de support afin d'assurer un alignement correct, puis d'appliquer progressivement une force à une région désignée de l'échantillon, induisant une flexion. Les résultats de l'essai sont présentés sous forme de graphe généré par un logiciel associé à la machine d'essai.

Il existe deux types d'essai de flexion

- **Essai de flexion 3 points :** appliquée préférentiellement aux matériaux ductiles et plastiques comme les polymères et certains métaux, les composites, etc.
Cet essai, enclume une éprouvette entre deux enclumes inférieures, tout en appliquant la force d'une seule enclume supérieure centrée sur le milieu de l'éprouvette. Dans cet essai, la zone de contrainte est assez petite et concentrée sous le point de charge centrale, raison pour laquelle son application provoque la

formation de fissure et donc la rupture brutale des matériaux fragiles comme les céramiques.

- **Essai de flexion 4 points** : cet essai est plus recommandé pour les céramiques, car ils sont très fragiles, son principe est le même avec l'essai 3 points mais, avec application de force de deux enclumes supérieures. Cela nous permet d'avoir une meilleure observation des résultats ; car, la contrainte est distribuée uniformément entre les deux points de milieu et pas en un seul point seulement.

Le module de flexion est donné par la formule suivante :

$$MDF = \frac{3F(L-l)}{2bh^2} \dots\dots\dots (5)$$

Tels que :

- F : La force appliquée
- b : La largeur de l'échantillon
- h : L'épaisseur de l'échantillon
- L : La distance entre les appuis inférieurs
- l : Distance entre les appuis supérieurs.

Partie III : Résultats et Interprétations

III. Caractéristiques des matières premières

III.1. Caractéristiques du kaolin

III.1.1. Fiche technique du kaolin brut

La fiche technique du kaolin utilisé fournie par la société SOALKA indique les informations présentées dans les tableaux **III.1** et **III.2**

Tableau III.1: Composition chimique du kaolin brut

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	PAF
Pourcentage (%)	70-73	17-18	1,2-1,7	0,14-0,9	0,32	0,06	3,5-4,5	0,5	0,07	0,36	4,4

Tableau III.2: Composition minéralogique du kaolin brut

Composé	Quartz	Albite (Feldspath sodique)	Orthoclase (Feldspath potassique)	Muscovite	Kaolinite	Autre
Pourcentage (%)	43	/	12-20	12	25	5

III.1.2. Analyse thermique ATD/ATG du kaolin brut

La figure III.1 représente les courbes ATD/ATG du kaolin brut obtenue à partir de la littérature [36].

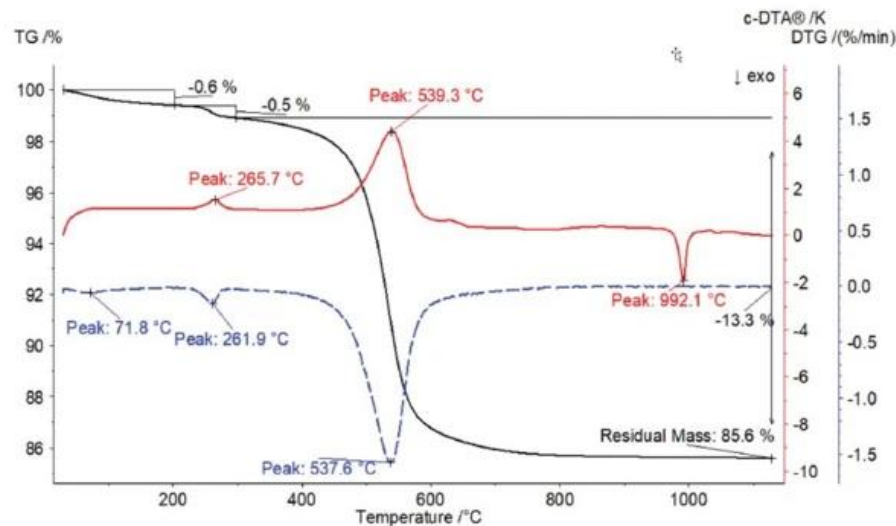


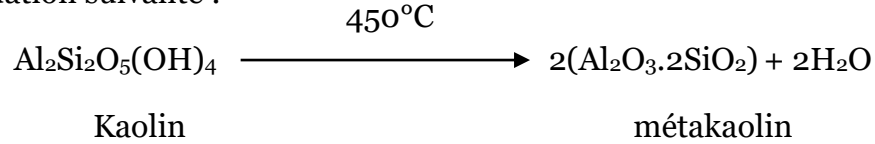
Figure III.1. Analyse thermique ATD et ATG du kaolin brut

La courbe ATG montre une perte de masse de 0,6% vers 200°C qui correspond à un pic à 71,8°C sur la courbe ATD, ce qui est expliqué par le phénomène de déshydratation de l'eau physiosorbée : une transformation qui ne modifie pas la structure cristalline de l'argile, il s'agit du départ de l'eau d'hydratation ou d'humidité.

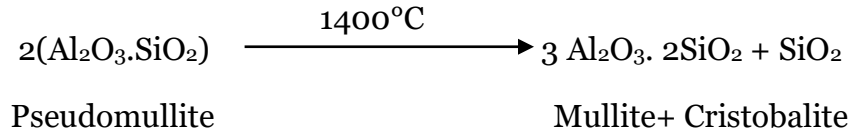
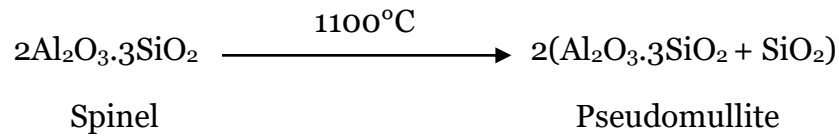
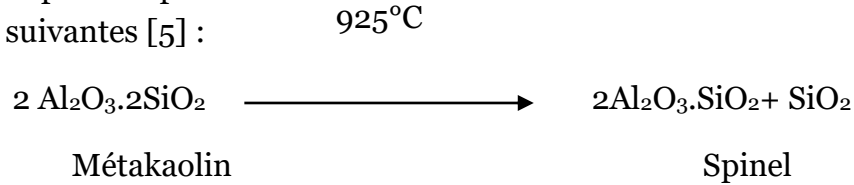
Au fur et à mesure que le chauffage poursuit, la courbe ATD montre deux pics endothermiques, observés à 265,7°C et 539,3°C, ces derniers sont en rapport avec la perte en masse de 0,5% enregistrée dans la courbe ATG vers 200°C et 300°C, qui

correspond à un pic de taux de changement de masse à 261,9°C, ce qui est dû à la libération de l'eau de cristallisation.

Une perte remarquable en masse de 13,3% est notée sur la courbe ATG, associée à un pic ATD vers 537,6°C, correspondant à la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite, suivant l'équation suivante :



A 992,1°C, un pic ATD exothermique (exo sur la courbe correspond à la courbe DTG) est observé, qui correspond au changement de phase de métakaolinite en mullite (cristalline), en passant par une série de transformations intermédiaires montrées par les équations suivantes [5] :



III.1.3. Analyse Granulométrique du kaolin brut

Le résultat de l'analyse granulométrique du kaolin brut utilisé est montré dans la figure (figure III.2)

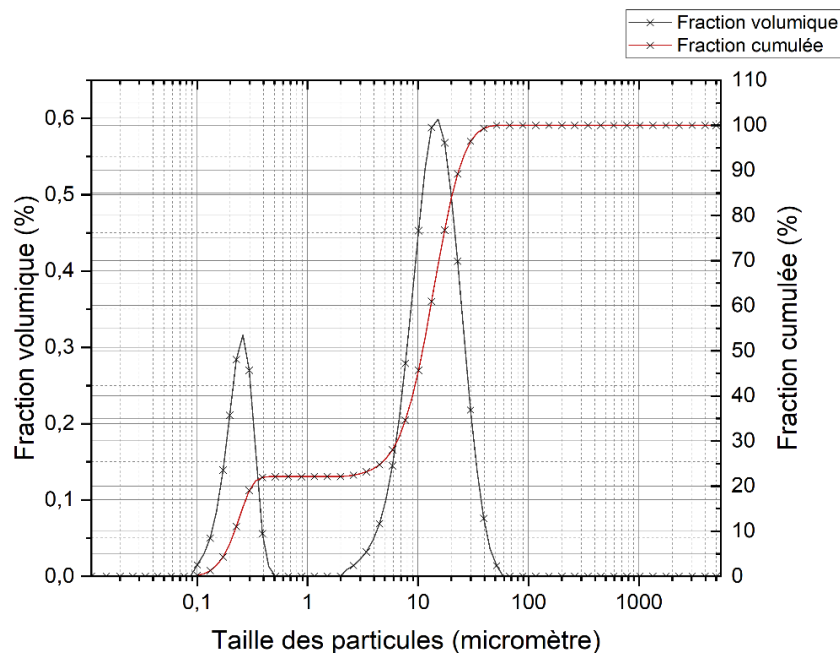


Figure III.2. Analyse granulométrique du kaolin brut

L'analyse granulométrique du kaolin est effectuée à l'aide d'un appareil HORIBA LA-960 par voie liquide. La courbe donne la distribution en volume sur l'axe gauche des ordonnées en fonction de la taille des particules, et sur l'axe droit, une représentation de la fraction cumulée.

D'après la courbe, la poudre est constituée de deux distributions granulométriques comprises entre $0,08\mu\text{m}$ et $0,5\mu\text{m}$ et entre $2\mu\text{m}$ et $60\mu\text{m}$ respectivement.

Les valeurs de D_{10} , D_{50} et D_{90} sont respectivement $0.2177\mu\text{m}$, $10.94324\mu\text{m}$ et $23,3845\mu\text{m}$, ce qui signifie que 10%, 50% et 90% des particules ont un diamètre inférieur à ces valeurs.

L'analyse granulométrique révèle que 90% des particules ont une taille inférieure à $23,3845$ microns, ceci indique la prédominance des particules fines dans l'échantillon, ce qui est généralement favorable à l'optimisation des propriétés du matériau, notamment la densité et l'homogénéité.

III.2. Caractéristiques des additifs et des agents porogènes

III.2.1. Analyse granulométrique du sable naturel

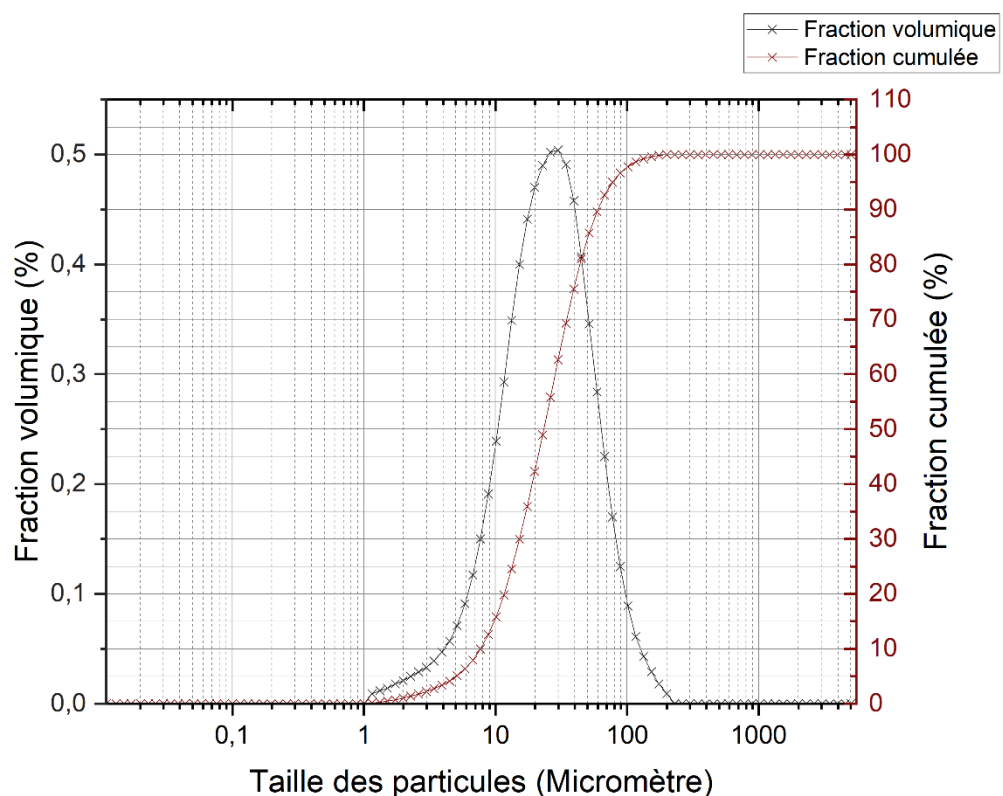


Figure III.3. Analyse granulométrique du sable naturel

La courbe montre que les fractions granulométriques sont comprises entre $1\mu\text{m}$ et $220\mu\text{m}$. 10%, 50% et 90% des particules ont une taille respectivement inférieure à $7,7100\mu\text{m}$, $23,26805\mu\text{m}$ et $60,06544\mu\text{m}$.

La valeur de D_{90} montre que la majorité des particules constituant l'échantillon sont de taille relativement fine, avec 10% de ces dernières dépassant $60\mu\text{m}$.

III.2.2. Analyse granulométrique des additifs

L'analyse granulométrique des différents additifs est montrée dans les figures ci-après, les résultats sont tous rassemblés dans le tableau III.3.

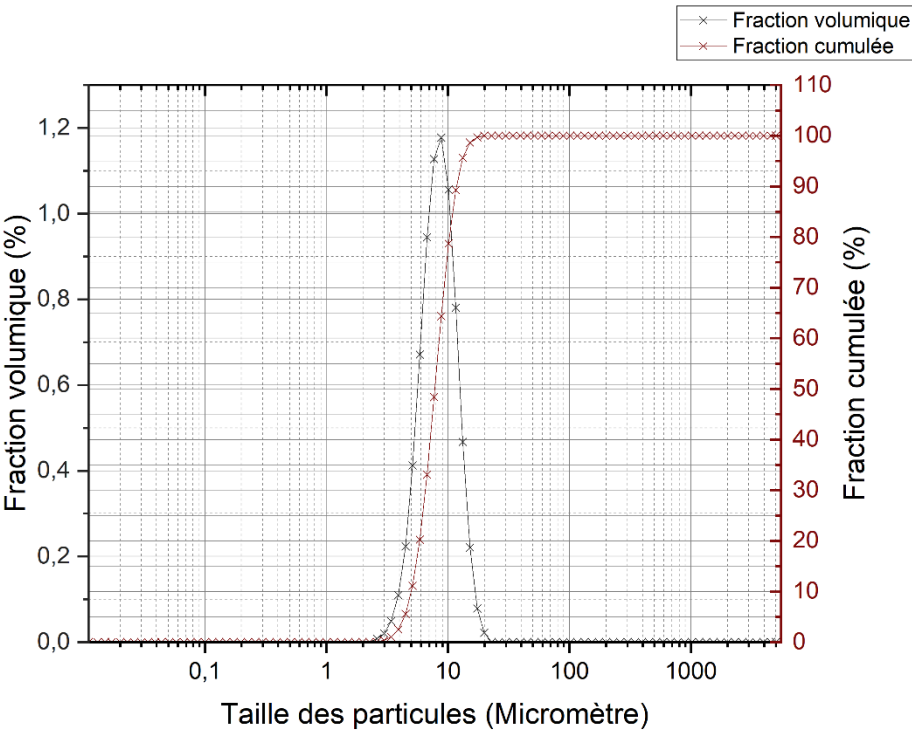


Figure III.4. Analyse granulométrique de l'acide borique

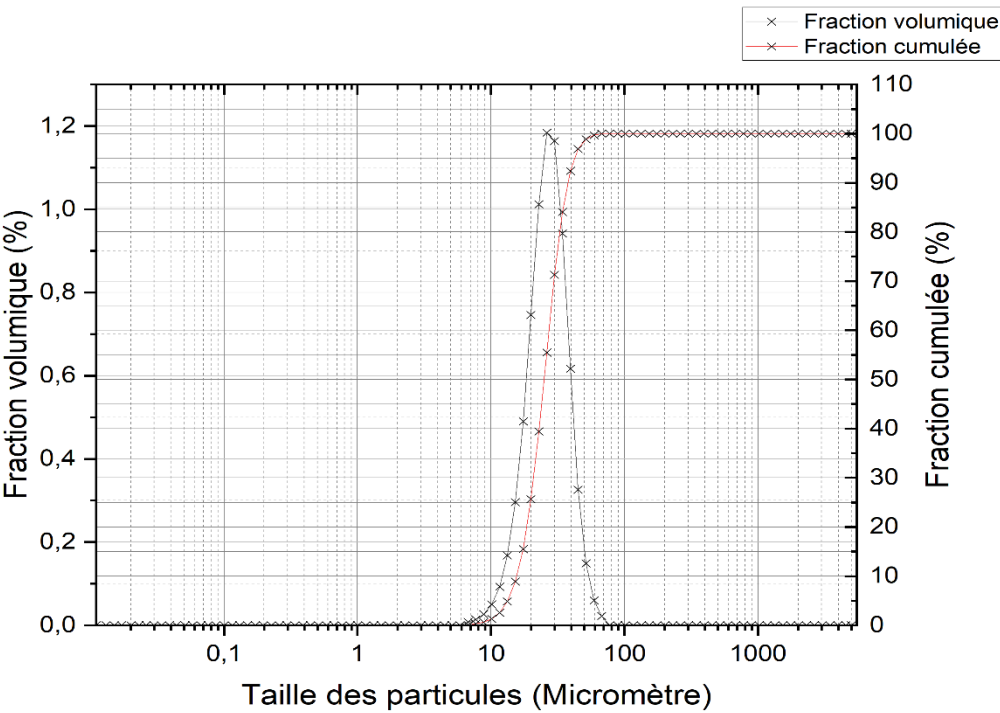


Figure III.5. Analyse granulométrique de carbonate de calcium

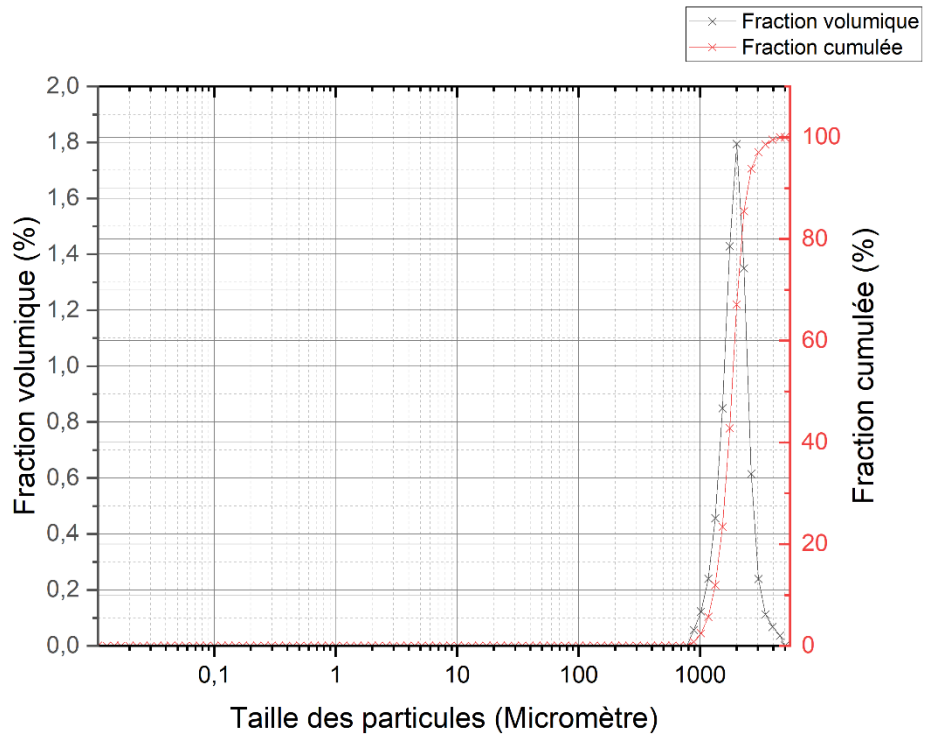


Figure III.6. Analyse granulométrique de Métasilicate de sodium

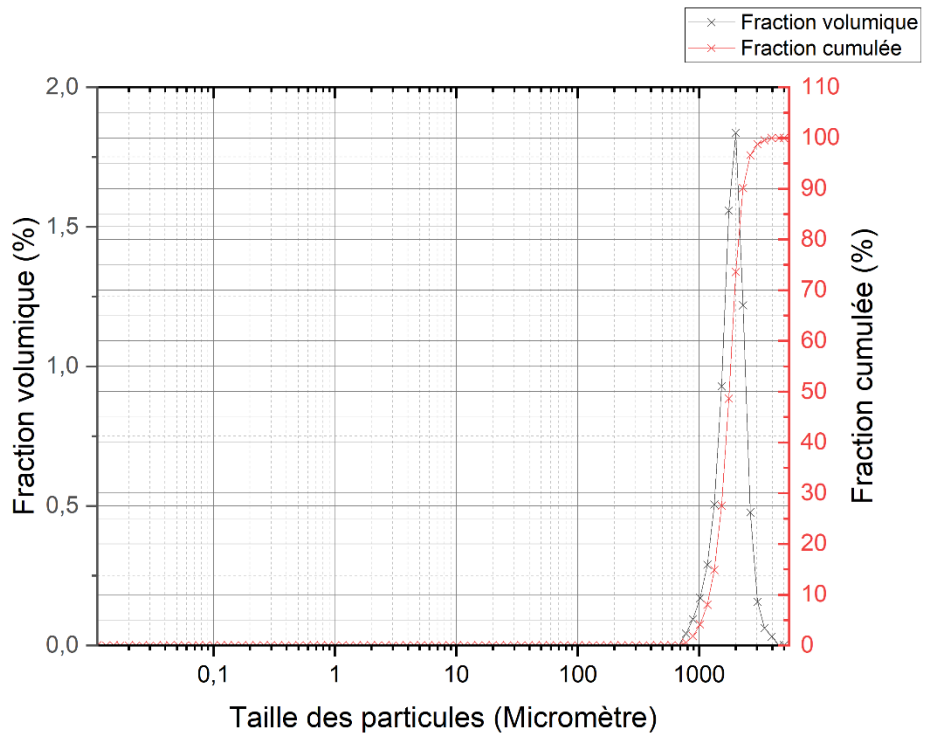


Figure III.7. Analyse granulométrique de carbonate de sodium

Tableau III.3. Résultats de l'analyse granulométrique des différents additifs

Additif	Distribution (µm)	D10 (µm)	D50(µm)	D90(µm)	Résultat
Acide borique	2-22	4.9788	7.80255	11,7397	Prédominance des particules fines
Métasilicate de sodium	800-5000	1283.5950	1826.54163	2478,153	Particules grossières
Carbonate de calcium	6-80	15.5182	24.93172	37,7223	Prédominance des particules fines
Carbonate de sodium	700-5000	1213.2606	1767.41687	2299,162	Particules grossières

III.3. Caractéristiques des supports membranaires élaborés

Les différentes caractérisations ont été effectuées aux supports membranaires exempts de fissures.

III.3.1. Porosité et densité apparente

Les résultats de calcul de la porosité et la densité apparente des échantillons élaborés ainsi que leur aspect physique obtenu après frittage sont montré dans les tableaux (III.4) et (III.5) suivants :

Tableau III.4. Etude de l'effet de la température de frittage

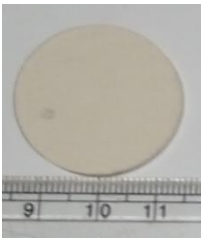
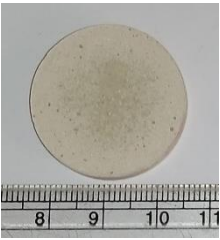
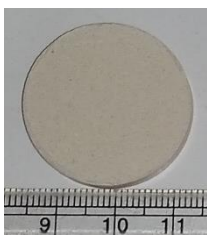
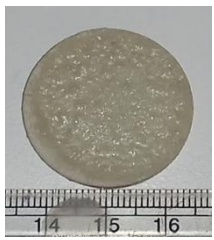
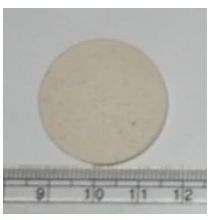
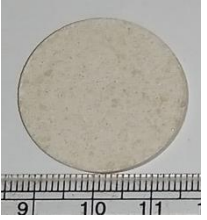
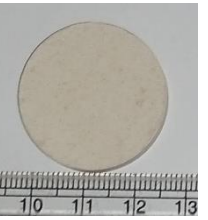
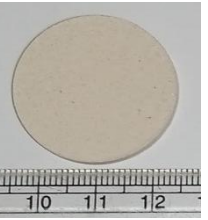
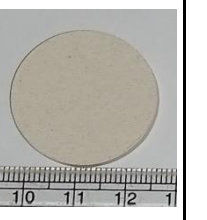
Echantillon	850°C	900°C	950°C	1000°C
Masse sèche (g)	4,0198	4,0617	4,041	4,0433
Masse humide (g)	4,8704	4,9155	4,8103	4,6465
Masse dans l'eau (g)	2,1339	2,8393	2,1053	2,152
Porosité (%)	31,083501	41,123206	28,439926	24,181199
Densité	1,4666152	1,9531961	1,4918027	1,6186102
Aspect physique du support obtenu après frittage				

Tableau III.5. Etude de l'effet du pourcentage de carbonate de calcium

Echantillon	M1	M2	M3	M4	M5
CaCO ₃ (%)	0	5	10	15	20
Masse sèche (g)	4,4081	4,2758	4,1921	4,1148	4,0346
Masse humide (g)	4,9396	4,9164	4,9348	4,9362	4,9235
Masse dans l'eau (g)	2,4359	2,3933	2,3708	2,2776	2,3306
Porosité (%)	21,22858	25,389402	28,966459	30,89596	34,282078
Densité	1,757828	1,69196	1,6323782	1,5452648	1,5535381
Aspect physique des supports élaborés après frittage					

- Il ressort du tableau (III.4) que la membrane frittée à 900°C a donné le meilleur compromis entre la porosité et la densité (41,12 % et 1,95). Les membranes frittées à 950°C et à 1000°C ont donné les plus faibles valeurs de porosité (28,44% et 24,18% respectivement), tandis que l'échantillon fritté à 850°C a donné une bonne valeur (31,084%). Cependant, les échantillons cuits à 850°C et à 1000°C ont présenté des macro-fissures.
- L'augmentation de la température de frittage entraîne une diminution de la porosité, tandis que la densité évolue dans le sens inverse et s'accroît progressivement avec la température.
- Le tableau (III.5) montre que la membrane M5 a la meilleure porosité (34,28%) et densité (1,55). Les supports M1 et M2 ainsi que M3 et M4 montrent des valeurs proches de porosité (21,23% et 25,38%, 28,97% et 30,89% respectivement)
- La valeur élevée de la porosité du support M5 est due à l'ajout de 20% de carbonate de calcium considéré comme un agent formateur de pores, mais cela peut altérer les propriétés mécaniques de la membrane en diminuant sa densité.
- La membrane M5 a également présenté des macro-fissures observées directement après frittage.
- L'ajout des carbonates de calcium avec des pourcentages ne dépassant pas 10% avec une température de frittage de 900°C a donné le meilleur résultat de porosité et de densité.

III.3.2. Analyse EDS/EDAX

Les résultats de l'analyse EDS des échantillons élaborés sont représentés dans les figures ci-dessous

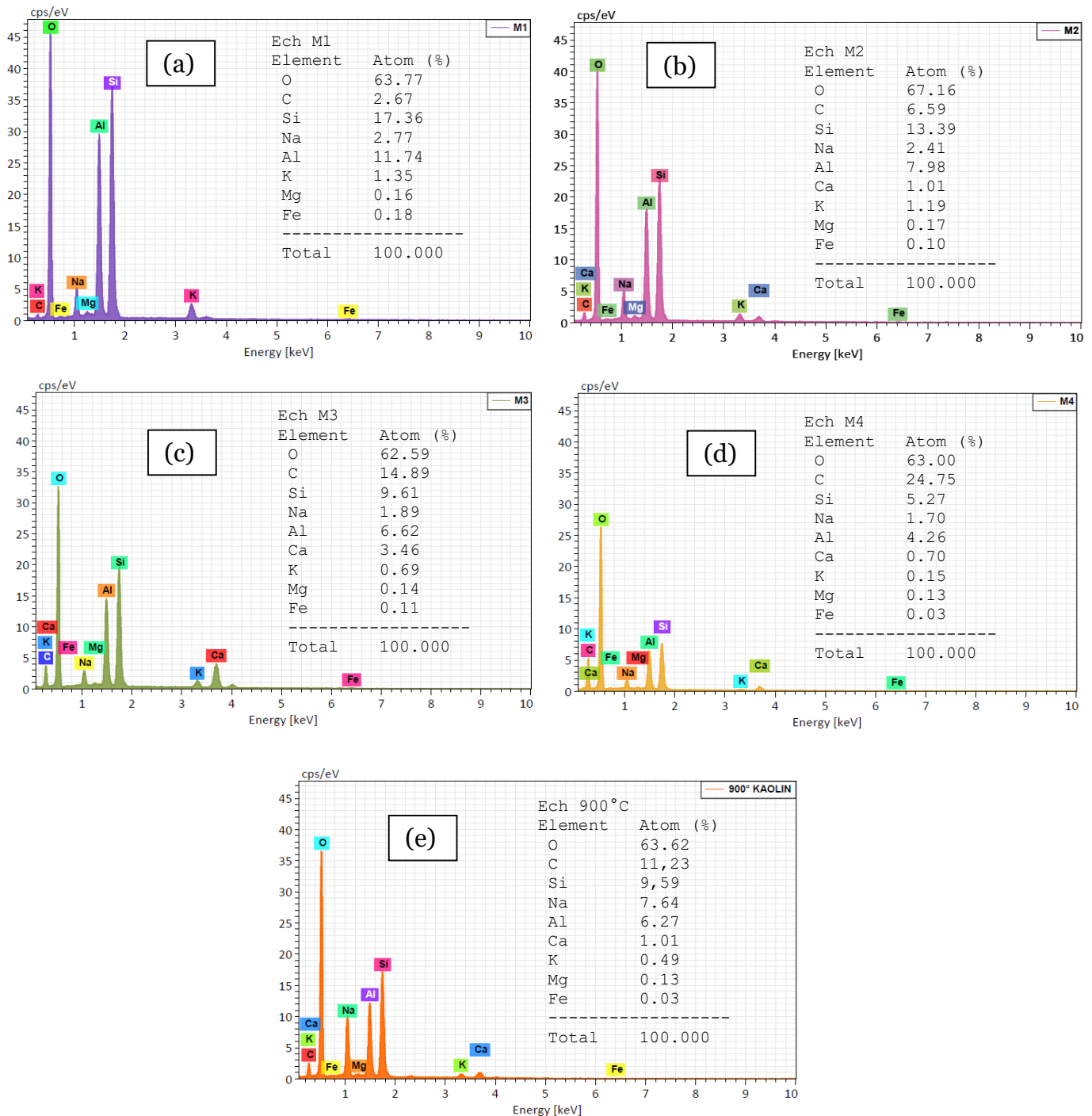


Figure III.8. Résultats de l'analyse EDS des échantillons (a) M1 contenant 0% de CaCO_3 , (b) M2 (5% de CaCO_3), (c) M3 (10% de CaCO_3), (d) M4 (15% de CaCO_3) frittés à 950°C et (e) le support fritté à 900°C destiné à l'étude de l'effet de la température de cuisson

A partir du tableau, les membranes sont principalement constituées d'oxygène et de silicium, suggérant la présence d'oxydes de silicium, qui peut se présenter sous forme de quartz (SiO_2), la présence des autres éléments tels que l'aluminium, le sodium et le potassium marque la présence des feldspaths tels que l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et l'orthoclase

(KAlSi_3O_8). Elle sert également d'indice de la présence des micas comme la muscovite ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), ainsi que l'argile kaolinitique ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et la métakaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Le calcium est absent dans la première membrane, tandis que sa teneur la plus élevée dans la troisième associée au carbone, indique l'existence possible de la calcite (CaCO_3) ou l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Les traces de fer à une teneur $< 0,6\%$ peuvent constituer un indice permettant d'identifier l'hématite (Fe_2O_3) ou la magnétite (Fe_3O_4).

Ces résultats sont en accord avec les résultats de la fiche technique du kaolin brut

III.3.3. Analyse EPMA

L'analyse EPMA est effectuée dans le but de confirmer les résultats de l'analyse EDS/EDX, grâce à sa précision plus élevée ainsi que sa bonne résolution, elle permet d'avoir des meilleurs résultats dans des temps prolongés.

Les figures ci-dessous, représentent les résultats de l'analyse EPMA des échantillons M1, M2, M3, M4 et l'échantillon fritté à 900°C

Echantillon M1

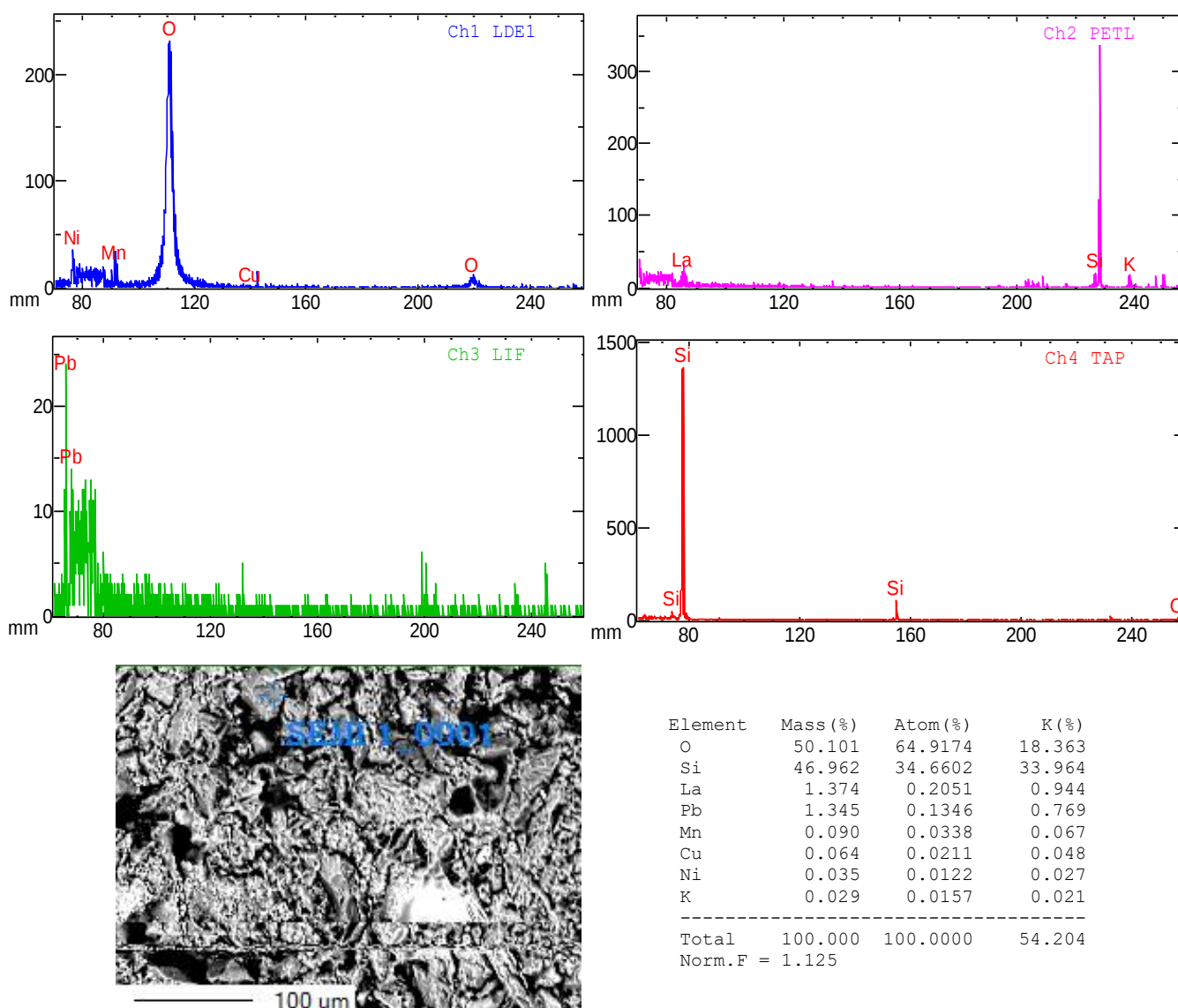


Figure III.9. Analyse EPMA de l'échantillon M1 (0% de CaCO_3) fritté à 950°C obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille.

Echantillon M2

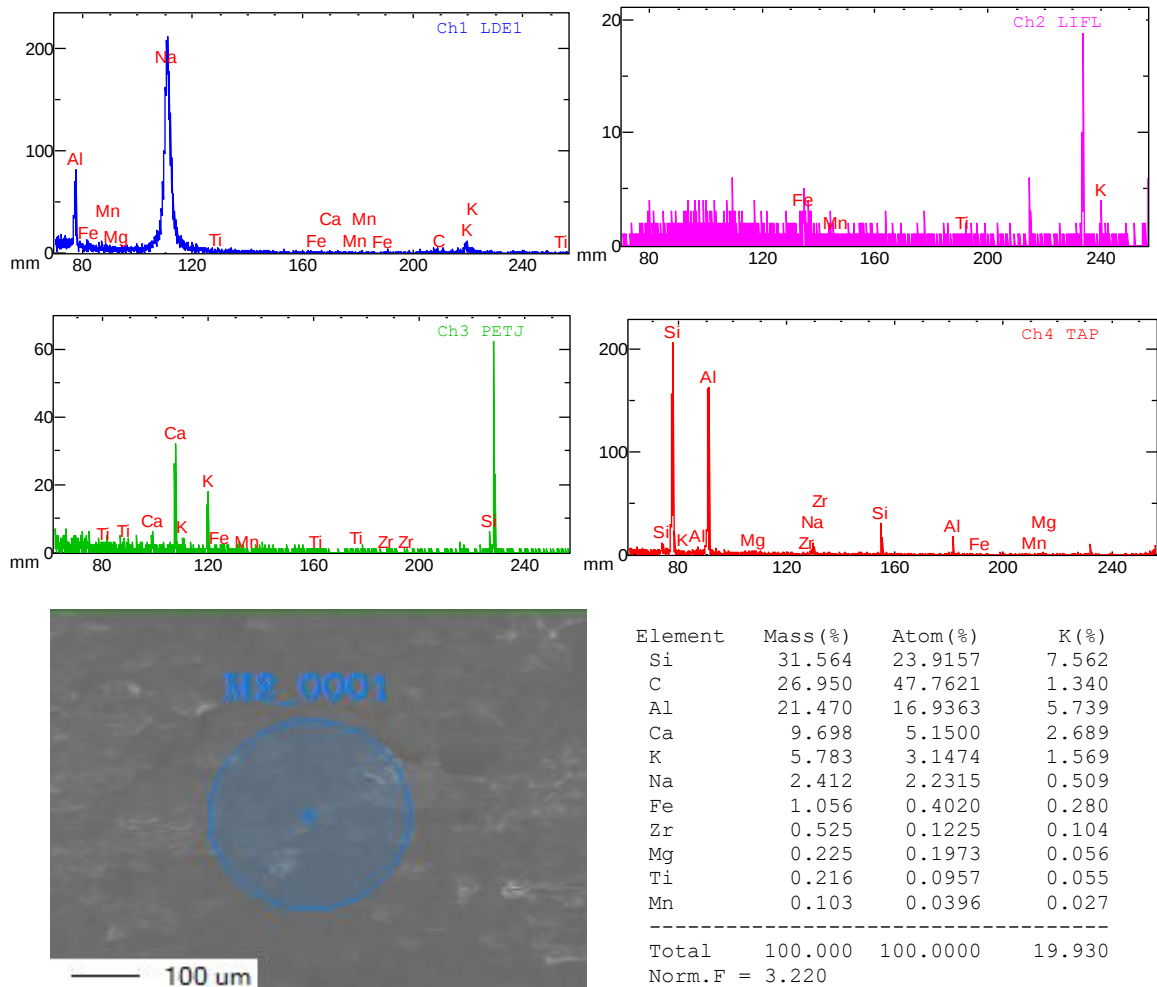
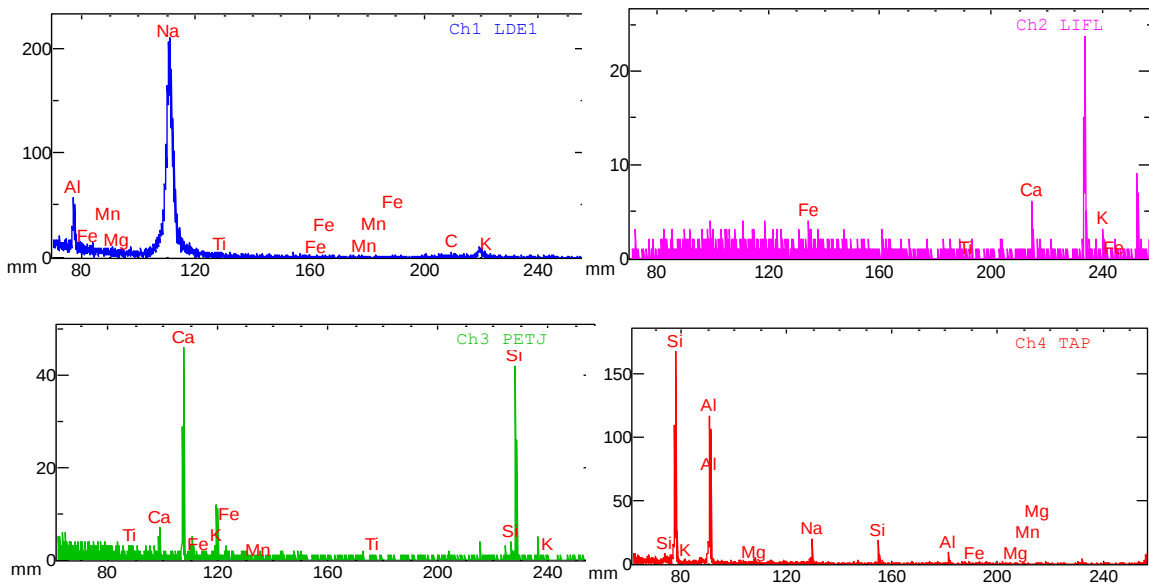
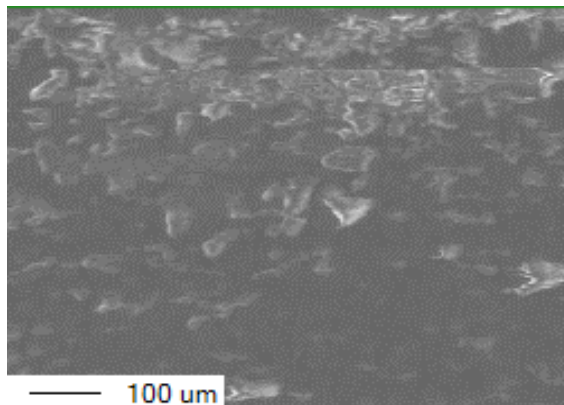


Figure III.10. Analyse EPMA de l'échantillon M2 (5% de CaCO_3) fritté à 950°C , obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille.

Echantillon M3





Element	Mass (%)	Atom (%)	K (%)
C	31.407	53.2675	1.501
Si	26.415	19.1557	5.270
Al	16.588	12.5235	3.489
Ca	15.148	7.6990	3.499
Na	5.411	4.7932	0.914
K	3.509	1.8275	0.797
Fe	0.493	0.1796	0.107
Mg	0.469	0.3932	0.090
Zr	0.364	0.0815	0.061
Ti	0.106	0.0457	0.023
Mn	0.090	0.0336	0.019
Total	100.000	100.0000	15.769
Norm.F = 3.912			

Figure III.11. Analyse EPMA de l'échantillon M3 (10% de CaCO_3) fritté à 950°C obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille.

Echantillon M4

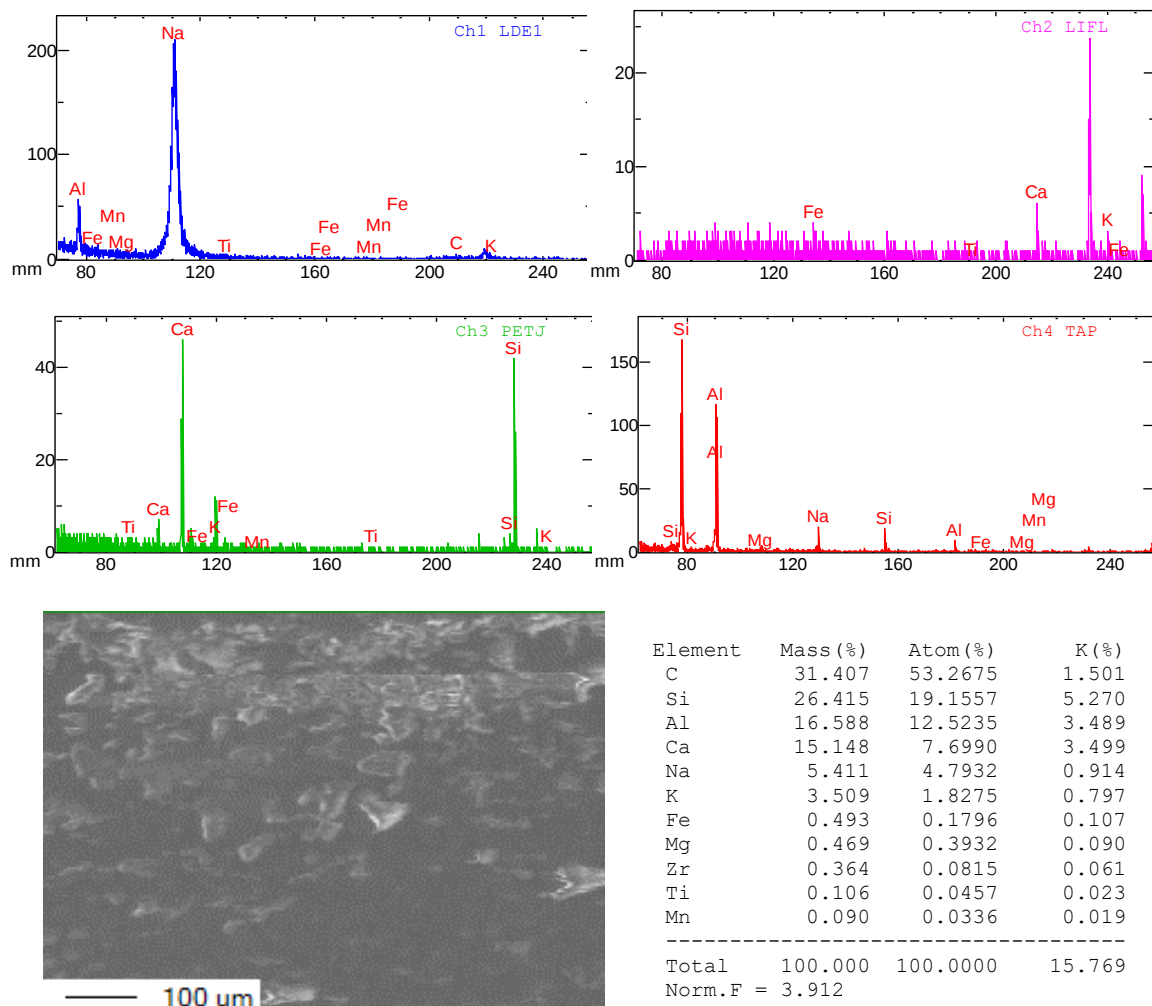


Figure III.12. Analyse EPMA de l'échantillon M4 (15% de CaCO_3) fritté à 950°C obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille.

Echantillon M4

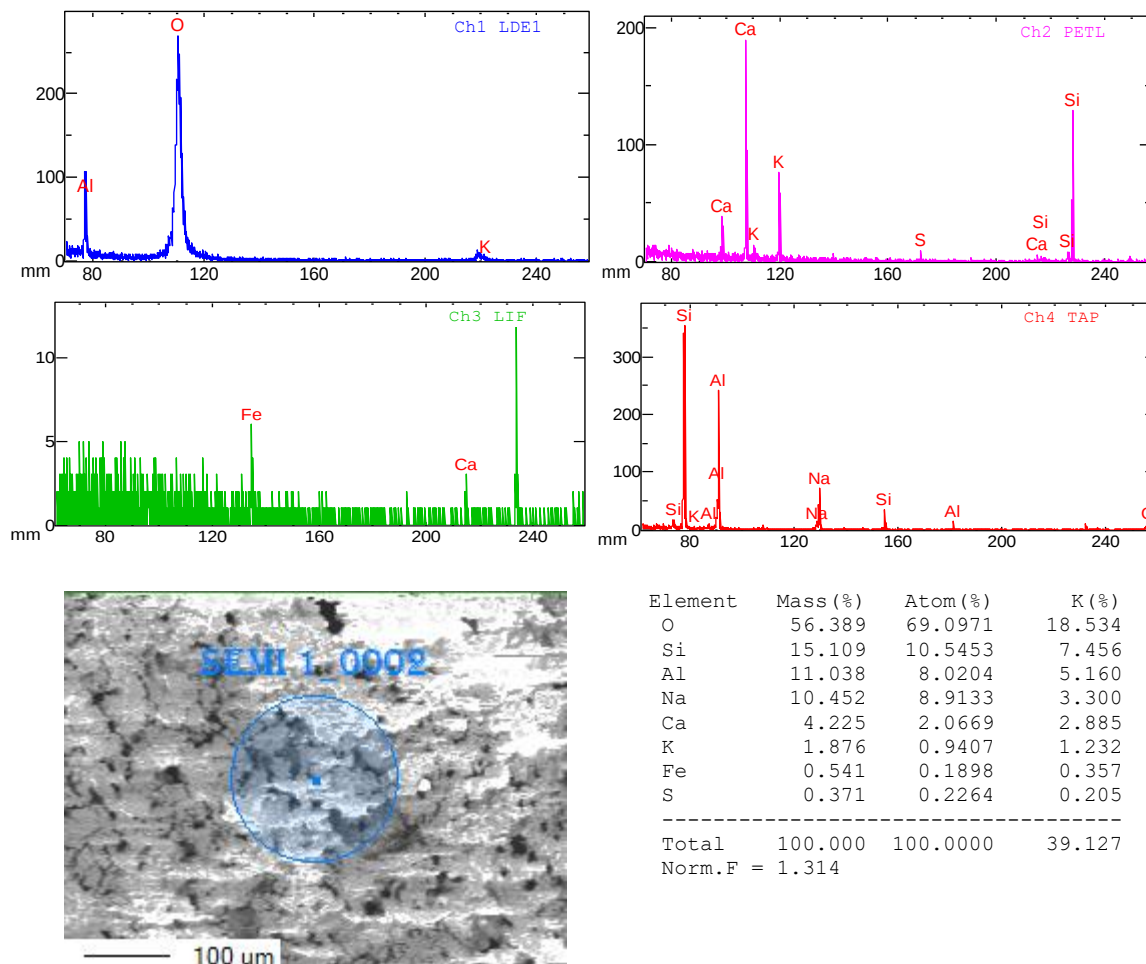


Figure III.13 Analyse EPMA de l'échantillon fritté à 900°C destiné à l'étude de l'effet de la température de frittage, obtenu après variation de trois paramètres : le temps, l'intensité du courant du faisceau et sa taille.

III.3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX a été faite pour les échantillons M3 et celui fritté à 950 avant et après frittage ainsi que pour l'échantillon M4 après frittage, dans le but d'analyser qualitativement la composition minéralogique de ces membranes avant et après cuisson à 950°C.

La figure III.14 à III.16 montrent les spectres obtenus après l'analyse des différentes membranes avant et après frittage.

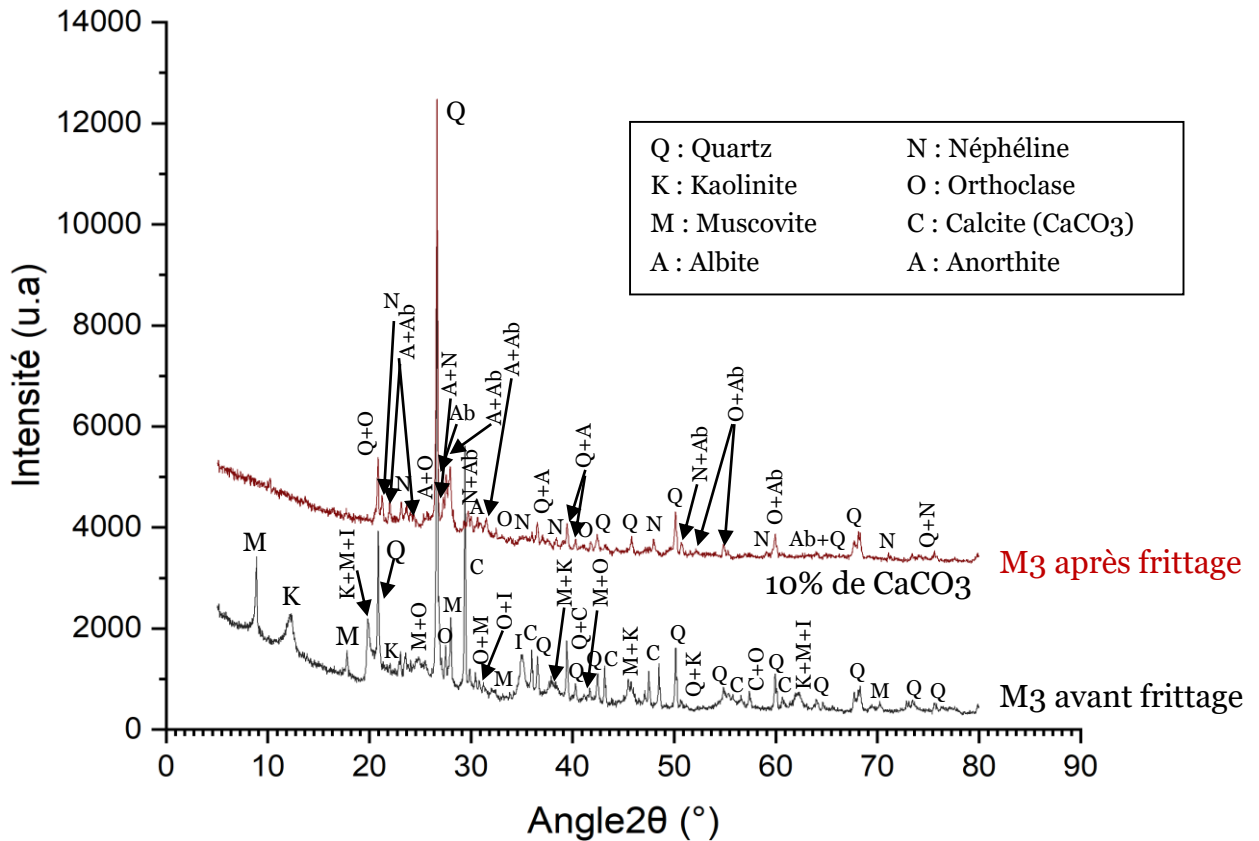


Figure III.14. Diffractogramme de DRX de l'échantillon M3 (10% de CaCO_3) avant et après frittage à 950°C

L'analyse minéralogique de la membrane M3 avant frittage, c'est-à-dire le mélange du kaolin et des additifs, par la diffraction des rayons X montre qu'elle est constituée de :

- Quartz (SiO_2) (ICOD 01-079-1910) : avec les trois principales raies $3,34 \text{ \AA}$; $4,25 \text{ \AA}$ et $1,81 \text{ \AA}$
- Carbonate de calcium (calcite : CaCO_3) : avec ses trois principales raies : $3,035 \text{ \AA}$; $2,28 \text{ \AA}$; $1,88 \text{ \AA}$ (ICOD 01-083-1762)
- Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$) : représentée par ses pics caractéristiques : $7,2 \text{ \AA}$; $3,59 \text{ \AA}$ et $2,34 \text{ \AA}$ (ICOD 00-001-0527)
- Muscovite ($\text{KAl}_2 (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$) : ses principales raies sont : $2,558 \text{ \AA}$; $4,451 \text{ \AA}$ et $3,345 \text{ \AA}$ (ICOD 01-074-0345)
- Néphéline ($\text{Na}_3\text{K} (\text{Si}_{0.56}\text{Al}_{0.44})_8\text{O}_{16}$) représentée par les raies observées à $3,026 \text{ \AA}$; $3,865 \text{ \AA}$ et $3,289 \text{ \AA}$ (ICOD 01-076-2465)
- Illite ($\text{K}_{0.7}\text{Al}_2 (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2$) avec pics caractéristiques suivants : $4,43 \text{ \AA}$; $2,56 \text{ \AA}$ et $1,496 \text{ \AA}$ (ICOD 00-029-1496)
- Orthoclase : ($\text{K} (\text{AlSi}_3) \text{O}_8$) qui est représenté par ses raies principales : $3,310 \text{ \AA}$; $3,774 \text{ \AA}$ et $4,217 \text{ \AA}$ (ICOD 01-075-1190)

Ces résultats montrent que le quartz présente des pics caractéristiques de plus grande intensité par rapport aux autres minéraux. La kaolinite et les carbonates de calcium ainsi que la muscovite apparaissent par la suite avec des pics également intenses.

A partir de ces analyses, il découle que le quartz et la kaolinite sont les minéraux majoritairement présents dans la membrane M3 avant frittage, avec une dominance marquée de carbonate de calcium. Ces résultats sont en accord avec la composition minéralogique fournie par la fiche technique du kaolin ainsi qu'avec la composition formulée de la membrane avant frittage.

L'analyse par diffraction des rayons X de la membrane M3 après cuisson montre la présence des composés minéraux suivants, avec leurs trois pics les plus intenses :

- Quartz (SiO_2) (ICOD 01-079-1910) : 3,34 Å ; 4,25Å et 1,81Å
- Anorthite ($\text{Ca (Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) (ICOD 01-076-0948) : 3,188 Å ; 3,20Å et 3,869Å
- Albite ($\text{Na (AlSi}_3\text{O}_8)$) (ICOD 01-083-1610) : 3,236Å, 4,07Å et 3,22Å
- Orthoclase ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$) (ICOD 00-002-0475) : 3,29Å ; 2,9Å et 2,16Å
- Néphéline ($\text{Na}_3\text{K (Si}_{0.56}\text{Al}_{0.44})_8\text{O}_{16}$) (ICOD 01-070-1582) : 3,008Å ; 3,844Å et 2,884Å

Ces résultats mettent en évidence un phénomène notable à savoir la disparition de la kaolinite du spectre final après frittage, cela est dû à sa transformation en métakaolinite amorphe (déshydroxylation) durant le processus de frittage comme le confirme l'analyse thermique.

On constate également l'apparition de l'albite, absente dans le spectre initial (comme le confirme la fiche technique du kaolin). Sa formation résulte principalement de l'ajout des carbonates et de métasilicates de sodium, qui ont peut-être réagi avec la silice et l'alumine présentes dans la matière première [37]. Par ailleurs, la disparition de la muscovite du spectre suggère sa transformation probable en orthoclase lors du cycle de frittage [38].

La formation de l'anorthite est due principalement à l'ajout des carbonates de calcium [37], qui peuvent réagir avec la silice et l'alumine présents dans le kaolin initial.

La membrane M3 est donc constituée principalement de quartz, néphéline et albite.

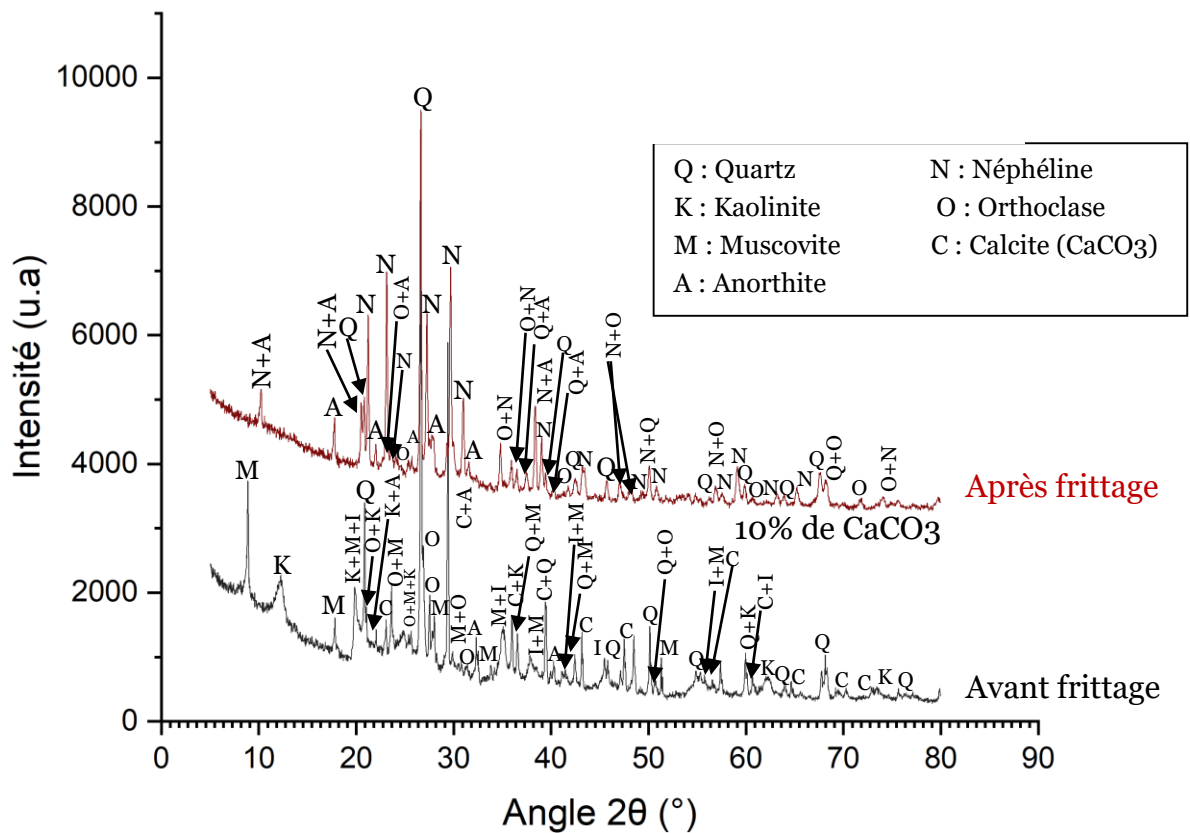


Figure III.15. Diffractogramme de DRX de l'échantillon fritté à 950°C destiné à l'étude de l'effet de la température de frittage, avant et après cuisson

Les résultats de l'analyse du spectre de DRX de la membrane frittée à 950°C, avant frittage montre la présence de :

- Carbonate de calcium (ICOD 01-086-2334) avec ses pics les plus intenses marqués à : 3,03507Å ; 2,28402Å et 1,87498Å
- Quartz (ICOD 01-085-0504) : (3,34294Å ; 4,25461Å et 1,81761Å)
- Kaolinite (ICOD 00-001-0527) : (3,59Å ; 4,45Å et 7,2Å)
- Muscovite (ICOD 00-001-1098) : (2,56Å ; 9,9Å et 4,47Å)
- Orthoclase (ICOD 00-019-0931) : (3,29Å ; 3,77Å et 4,22Å)
- Anorthite (ICOD 01-078-2330) : (3,19558Å ; 3,17709Å ; 3,20546Å)
- Illite (ICOD 00-002-0050) : (4,9Å ; 4,46Å et 2,56Å)

Comme pour l'échantillon M3 avant frittage, ces résultats confirment que le quartz est le minéral présent majoritairement dans la matière première (kaolin), identifié par ses pics les plus intenses cités auparavant. La kaolinite et les carbonates de calcium présentent également des pics de forte intensité après ceux de quartz, ce qui révèle leur présence significative dans l'échantillon. On note aussi une quantité non négligeable de muscovite ce qui est cohérent avec la composition minéralogique indiquée sur la fiche technique du kaolin.

Le spectre montre également la présence de l'illite avec les pics moins intenses. La membrane est donc constituée essentiellement de quartz, kaolinite, muscovite avec une présence marquée de carbonate de calcium.

Le diffractogramme de DRX de l'échantillon après frittage mets en évidence une présence significative de néphéline (ICOD 01-076-2469) avec les pics intenses marqués à $3,00896\text{\AA}$; $3,84420\text{\AA}$ et $3,27098\text{\AA}$ juste après ceux de quartz (ICOD 01-083-0539), marqués à $3,34924\text{\AA}$; $4,26171\text{\AA}$ et $1,82111\text{\AA}$ alors qu'elle ne figurait pas dans le spectre avant frittage. Cela suggère que la néphéline s'est formée durant le traitement thermique, probablement en raison de l'ajout des carbonates de sodium et de Métasilicate de sodium au mélange initial [39].

Le spectre montre également la présence d'orthoclase présenté par les pics observés à $3,31833\text{\AA}$; $3,23152\text{\AA}$; $3,77950\text{\AA}$ (ICOD 01-086-0437), déjà détecté dans l'échantillon initial. Son existence après frittage indique qu'il n'a pas subi de transformation durant le traitement thermique. On note également la présence de l'anorthite (ICOD 01-075-1587) avec les pics observés à $3,20833\text{\AA}$; $3,17715\text{\AA}$ et $4,03766\text{\AA}$ d'intensité modérée par rapport à ceux de quartz et néphéline.

L'ensemble des résultats confirme que la membrane frittée à 950°C est essentiellement constituée de quartz et de néphéline, avec la disparition des carbonates de calcium du spectre, ce qui est dû à sa décomposition pour donner le dioxyde de carbone qui s'évapore à des températures élevées conduisant à la formation de la porosité.

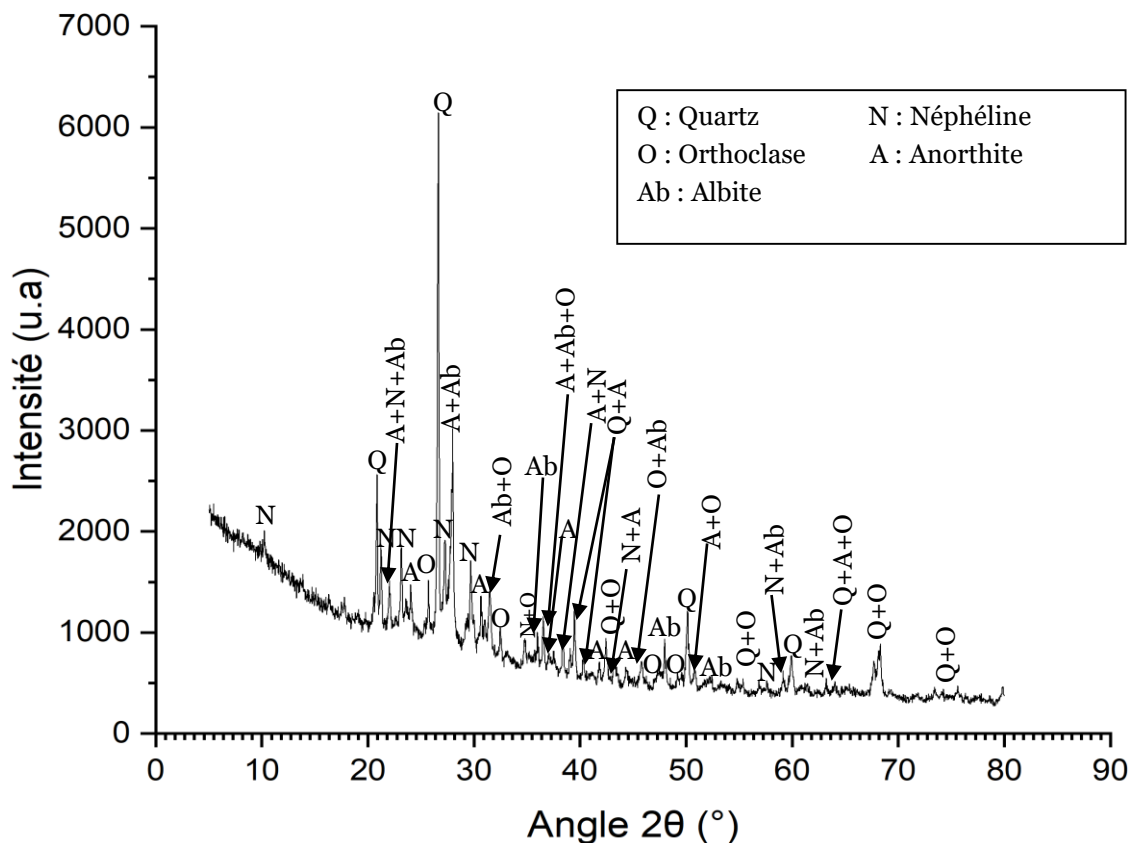


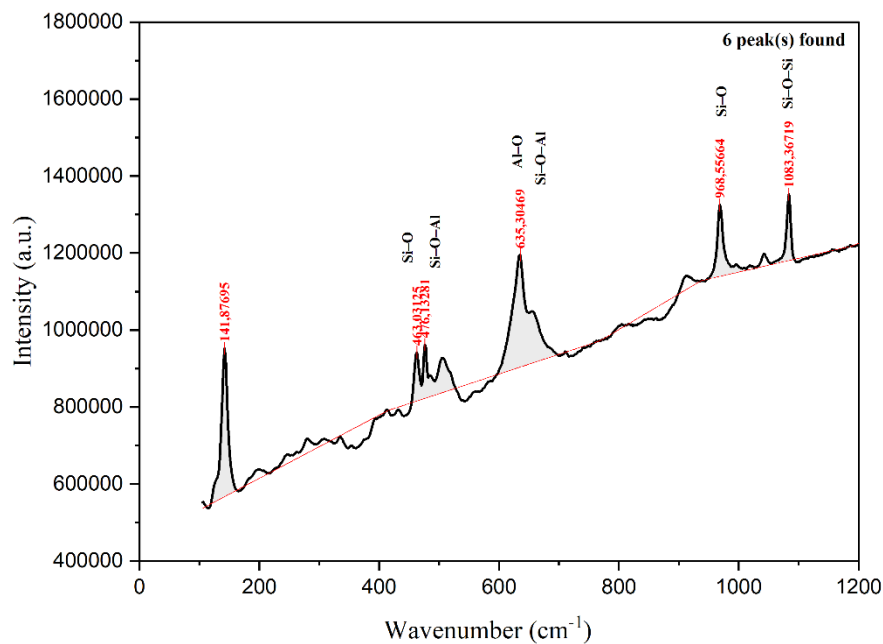
Figure III.16. Diffractogramme de DRX de l'échantillon M4 (15% de CaCO_3) après frittage à 950°C

En comparaison avec la membrane M3 avant traitement thermique on constate que la membrane M4 est principalement constituée de quartz (ICOD 01-079-1910) représenté par les pics observés à 3,34387Å ; 4,25565Å et 1,81812Å, et de néphéline (ICOD 01-076-2469) avec les pics apparus à 3,00896Å ; 3,84420Å et 3,27098Å. Quant à la kaolinite, elle a disparu du spectre initial de tous les échantillons, ceci est expliqué par sa transformation en métakaolinite (phase amorphe) au cours du traitement, suivant l'équation mise en évidence par l'analyse ATD/ATG. On note également l'apparition de l'albite (ICOD 01-076-0758) avec les pics plus intenses à 3,18802Å ; 3,19357 Å; 4,02717 Å, une phase absente dans le kaolin. Sa présence suggère sa formation durant le frittage à des températures inférieures à 950°C [37]. La disparition de la muscovite peut aussi être due à sa transformation vers une autre phase (orthoclase [38] (ICOD 01-086-0437) observé à 3,31833Å ; 3,23152Å ; 3,77950Å).

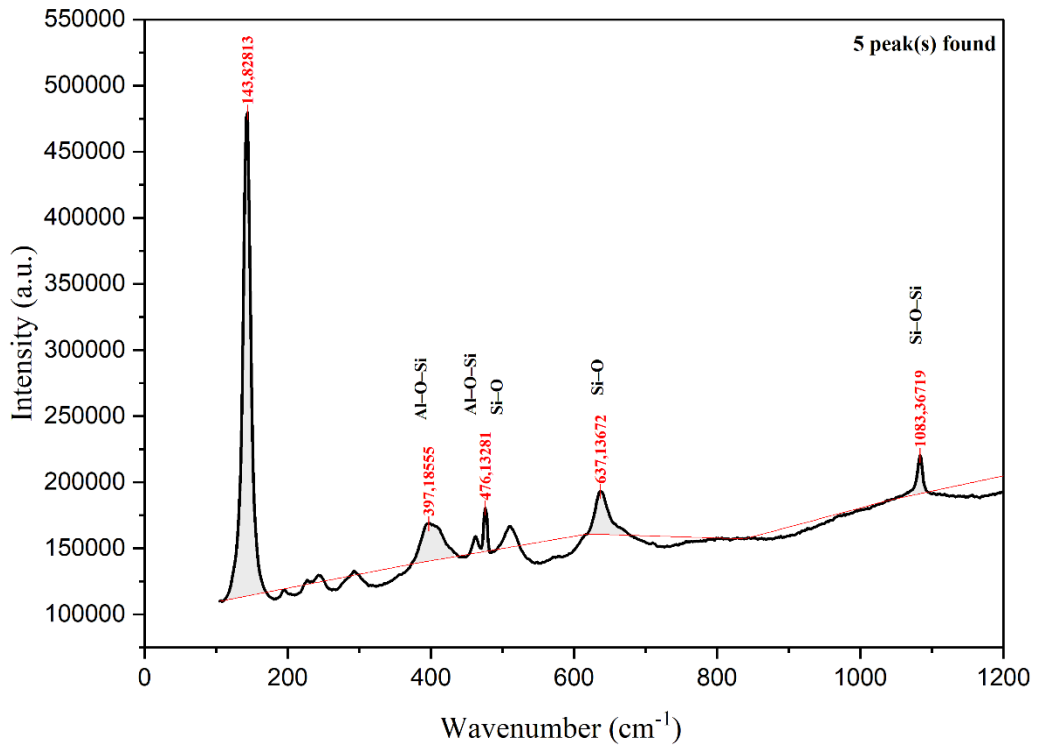
Bien que ses pics soient relativement de faible intensité, des traces d'anorthite ont été détectées, ce qui peut être le résultat de l'ajout de carbonate de calcium au mélange initial.

III.3.5. Analyse RAMAN

Les résultats de l'analyse de spectroscopie RAMAN des échantillons M3 et M4 ainsi que ceux frittés à 900°C et 950°C sont donnés dans les figures ci-dessous.



(a)



(b)

Figure III.17. Spectres RAMAN des membranes (a) M3 (10% de CaCO_3) et (b) M4 (15% de CaCO_3), frittées à 950°C

Le spectre Raman de la membrane M3, frittée à 950°C , met en évidence plusieurs pics distincts à $141,87695$; $463,03125$; $476,13281$; $635,30469$; $968,55664$ et $1083,36719$ cm^{-1} . Cela indique une structure silicatée désorganisée qui conserve néanmoins des unités structurales héritées de la kaolinite. Le pic marqué à $1083,36719$ cm^{-1} est associé à l'étirement asymétrique des liaisons Si-O-Si dans les tétraèdres SiO_4 , ce qui est typique d'un réseau silicaté amorphe. Les pics repérés entre 463 et 479 cm^{-1} correspondent aux modes de déformation des liaisons Si-O et Al-O-Si tandis que celui situé à $635,30469$ cm^{-1} indique des vibrations Al-O dans un cadre désordonné. Quant à la membrane M4, dotée d'une composition similaire en matière première mais contenant davantage de carbonate de calcium, elle présente cinq pics notables à $143,82813$; $397,18555$; $476,13$; $637,13672$ et $1083,36719$. Bien que le pic à $1083,36719$ cm^{-1} soit également présent, les autres pics sont moins nets et plus élargis, indiquant une désorganisation plus poussée. Le pic à $397,18555$ cm^{-1} témoigne d'un environnement fortement perturbé autour des liaisons Al-O-Si, tandis que le pic à $637,13$ cm^{-1} semble résulter d'une altération des vibrations Si-O par l'effet du calcium. Ainsi, M3 conserve une organisation structurale plus marquée que M4, dont le spectre plus appauvri traduit une amorphisation plus importante du réseau en raison de la présence accrue de CaCO_3 , qui favorise la formation de silicates calciques désordonnés et altère davantage la structure du kaolin initial [40].

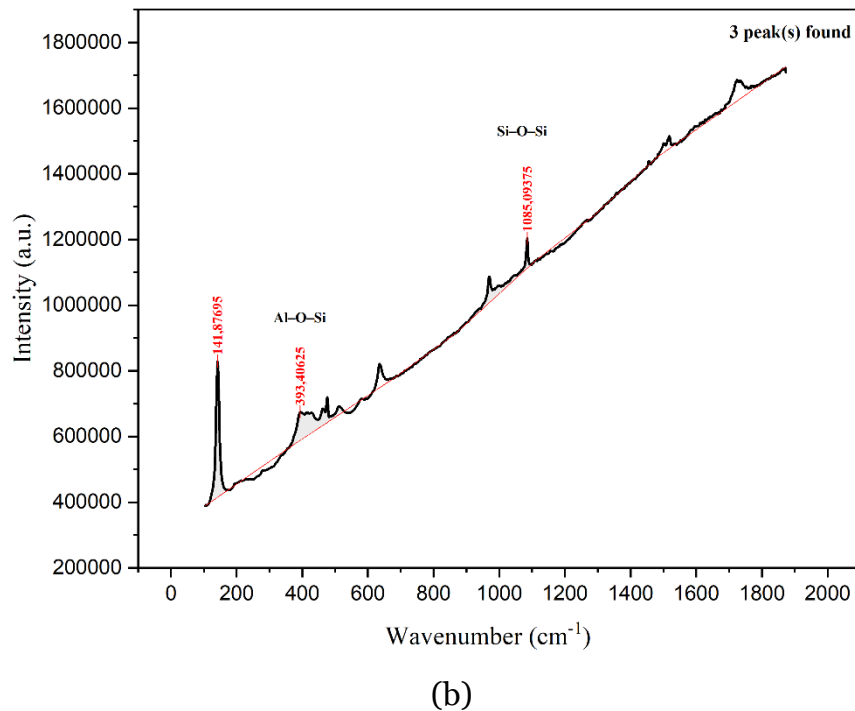
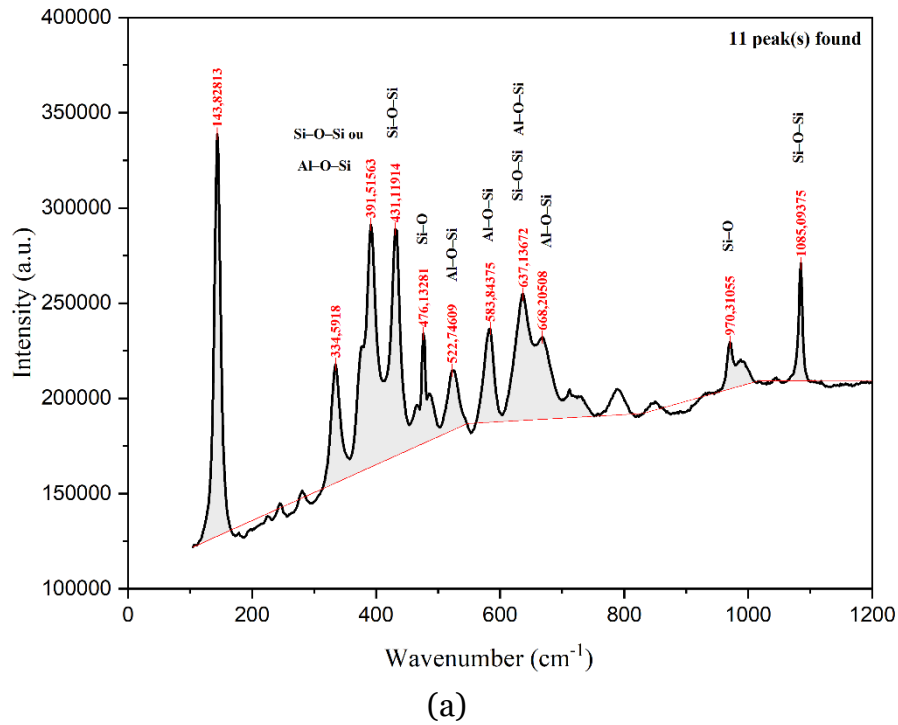


Figure III.18. Spectres RAMAN des membranes frittées à (a) 900°C et (b) 950°C destinées à l'étude de l'effet de la température de frittage

- Le spectre Raman de la membrane frittée à 900 °C présente plusieurs pics caractéristiques des phases silicatées. Le pic intense à 1085.09375 cm⁻¹ est associé à l'étirement asymétrique des liaisons Si-O-Si, tandis que celui à 476.13281 cm⁻¹ correspond à l'étirement symétrique des liaisons Si-O dans les tétraèdres SiO₄.
- D'autres pics dans la région 334–522 cm⁻¹ (notamment à 334,5918 - 391,51563-431,11914 et 522,74609 cm⁻¹) sont attribuées à des modes de déformation des liaisons Si-O-Si et Al-O-Si, caractéristiques d'un réseau désorganisé mais

contenant encore des unités structurales héritées de la kaolinite. Le pic à $668,20508\text{ cm}^{-1}$ renforce cette interprétation, puisqu'il est le plus couramment trouvé dans des structures amorphes et correspondent aux vibrations mixtes impliquant Al et Si dans un cadre désordonné. À très basse fréquence, le pic à $143,82813\text{ cm}^{-1}$ est très raisonnablement attribuable aux vibrations collectives du réseau, fortement conservées malgré la désorganisation cristalline. Le pic à $970,31055\text{ cm}^{-1}$ est associé à l'étirement asymétrique des liaisons Si–O.

- Cette évolution spectrale suggère une transformation progressive de la kaolinite en métakaolin, une phase amorphe. Ce changement se manifeste par l'élargissement de certains pics et l'apparition de bandes moins définies, typiques des matériaux désordonnés.
- Ainsi, à cette température, la membrane est constituée essentiellement de silicates désorganisés, issus de la kaolinite transformée, sans formation de nouvelles phases cristallines.
- Le spectre Raman de la membrane frittée à 950 °C montre seulement trois pics principaux, dont un à $1085.09375\text{ cm}^{-1}$, associé à l'étirement asymétrique des liaisons Si–O–Si
- La réduction du nombre de pics et l'augmentation du fond signalent une désorganisation plus avancée de la structure, liée à une déshydroxylation plus poussée de la kaolinite. Cela confirme la présence dominante d'une phase amorphe de type métakaolin, sans formation de nouvelles phases cristallines [41].

III.3.6. Analyses MEB

Les résultats de l'analyse par microscope électronique à balayage sont montrés dans les figures suivantes

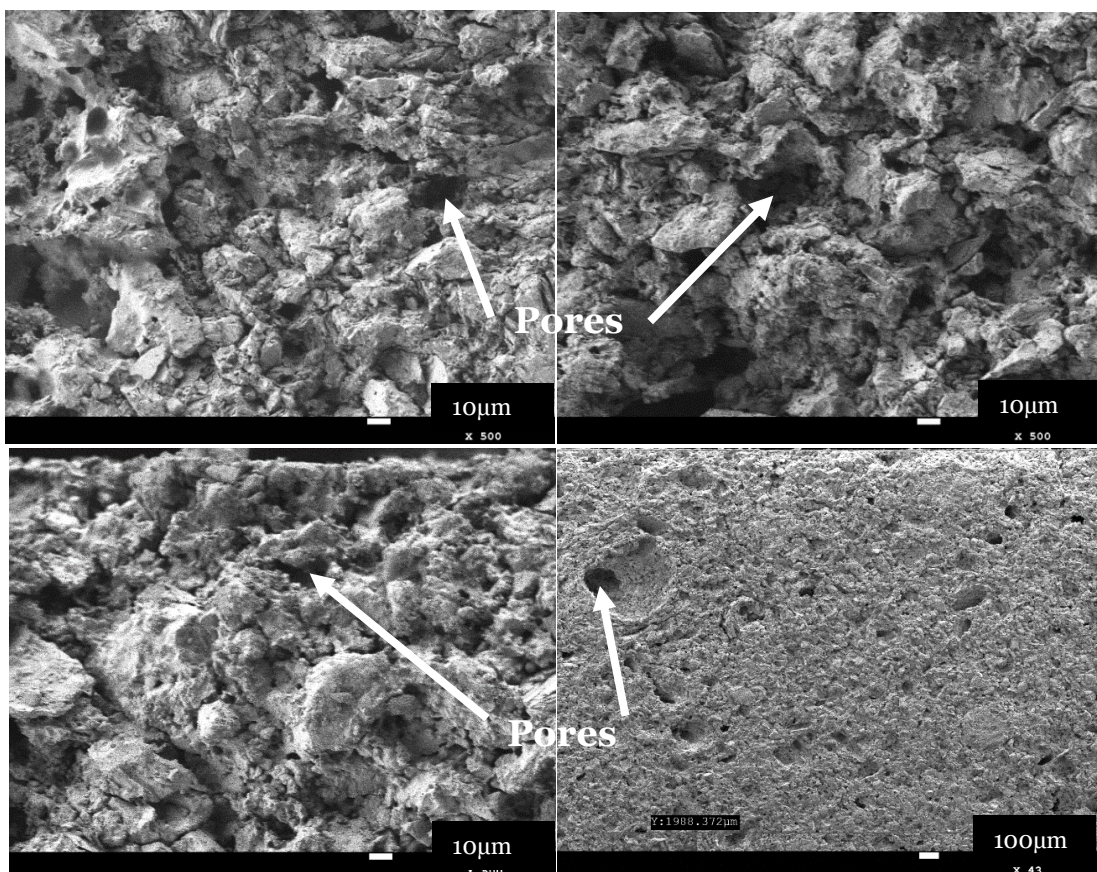


Figure III.19. Microstructure de l'échantillon fritté à 900 °C destiné à l'étude de l'effet de la température de frittage

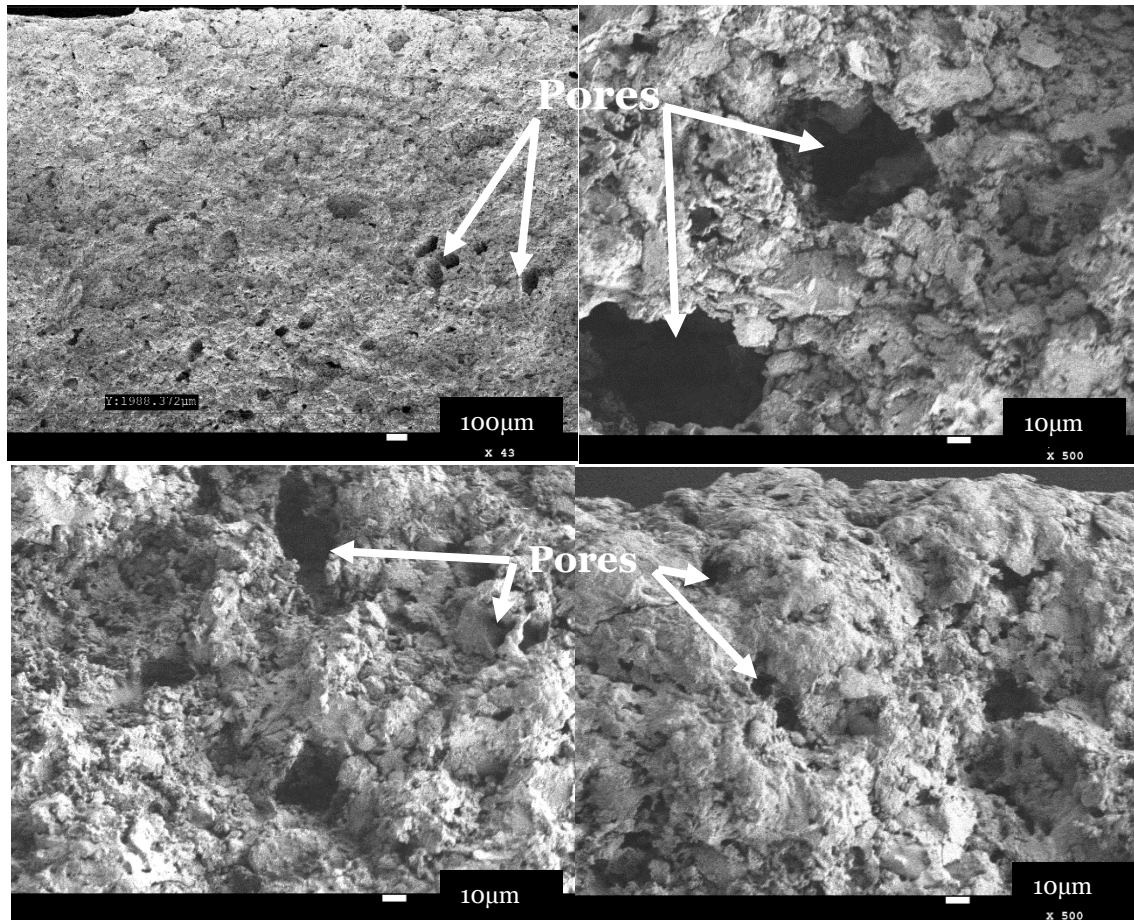


Figure III.20. Microstructure de l'échantillon fritté 950°C destiné à l'étude de l'effet de la température de frittage

Les figures III.19 et III.20 montrent les microstructures des membranes ayant la même composition chimique et frittées à 900°C et à 950°C respectivement, ces dernières indiquent que le frittage a marqué son effet, notamment dans l'obtention d'une structure dense des membranes avec une distribution de pores de différentes tailles. La formation de ces derniers, indique la transformation des phases initiales en d'autres phases durant le frittage en réagissant avec les additifs, tels que le carbonate de calcium, qui se décompose à des températures proches de 650°C, donnant l'oxyde de calcium avec le dioxyde de carbone qui s'évapore laissant des pores derrière lui [6]. De même pour le carbonate de sodium qui se décompose à 800°C pour donner des silicates de sodium et du dioxyde de carbone responsable de la porosité [6].

La structure amorphe observée de la membrane indique la transformation de la kaolinite (cristalline) en métakaolinite (la déshydroxylation), ce qui confirme les résultats de diffraction des rayons X.

En comparant les deux membranes, celle frittée à 900°C présente la porosité la plus élevée, principalement grâce à l'ajout des carbonates (de calcium et de sodium). Cependant, sa densité plus faible pourrait altérer sa résistance mécanique. Ainsi, on peut dire que la membrane frittée à 950°C, offre le meilleur compromis entre la porosité et la densité

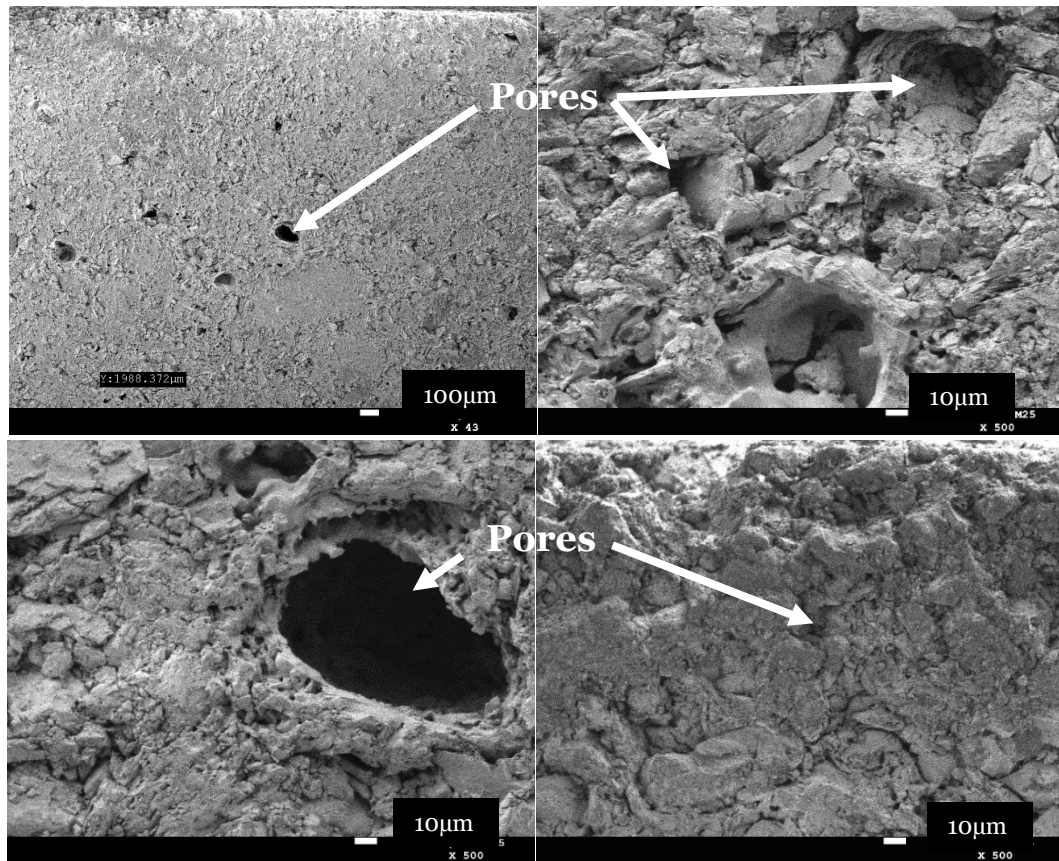


Figure III.21. Microstructure du support M1 contenant 0% de CaCO_3 , fritté à 950°C

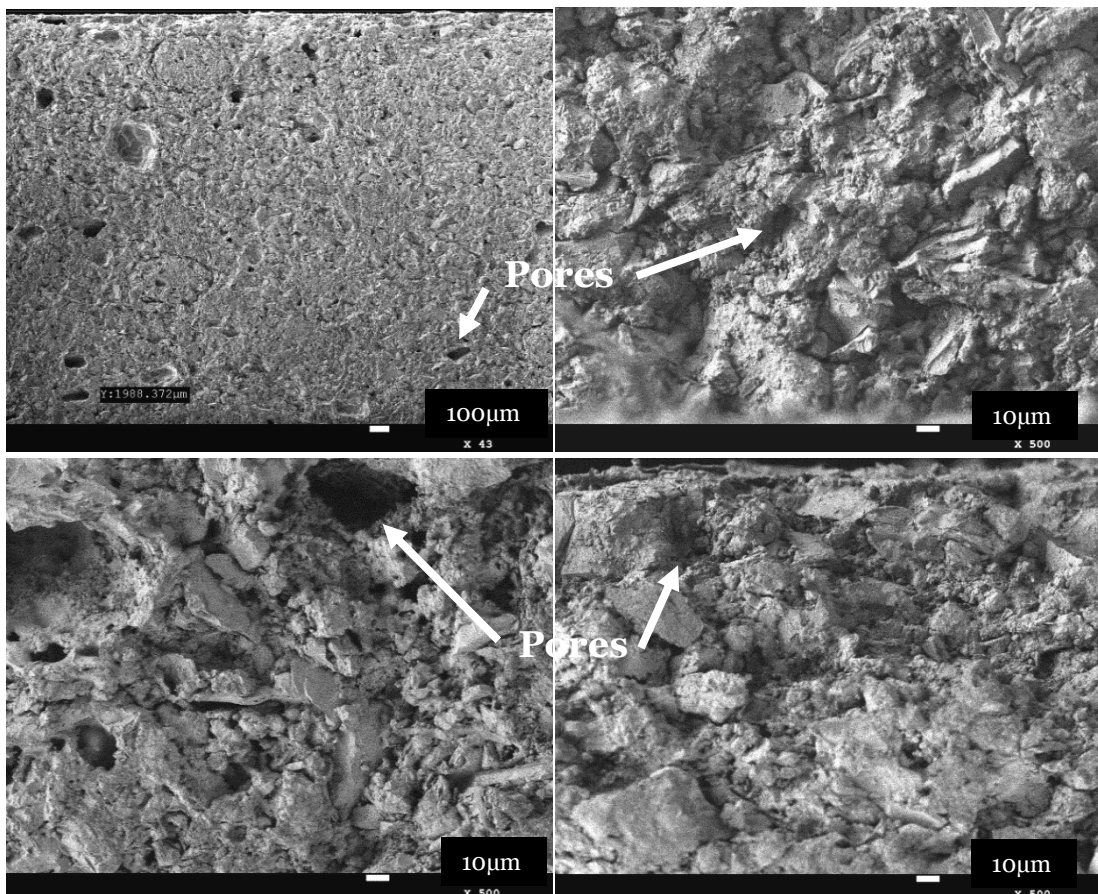


Figure III.22. Microstructure du support M2 contenant 5% de CaCO_3 , fritté à 950°C

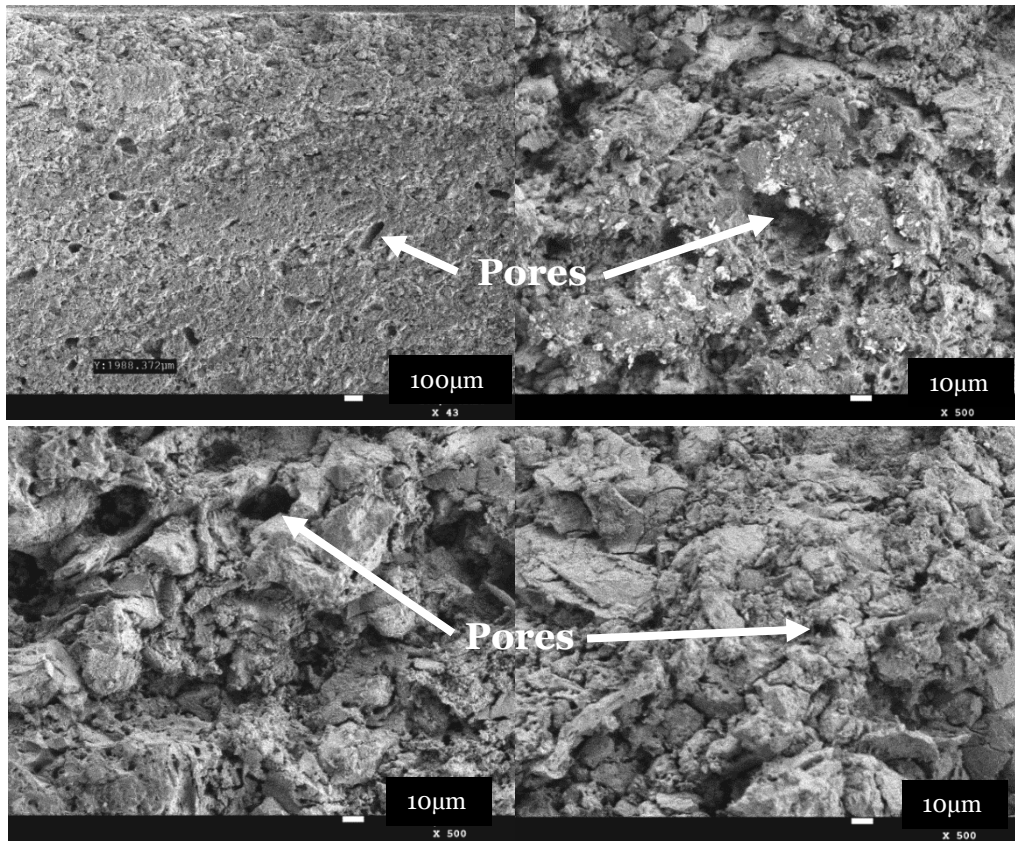


Figure III.23 Microstructure du support M3 contenant 10% de CaCO_3 , fritté à 950°C

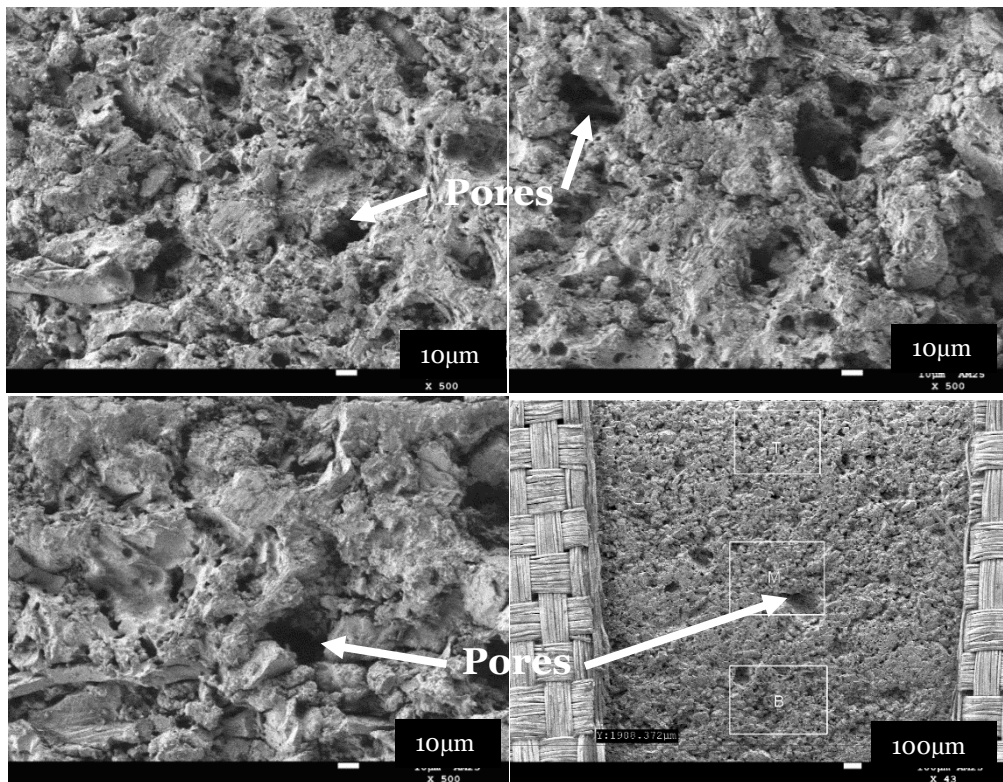
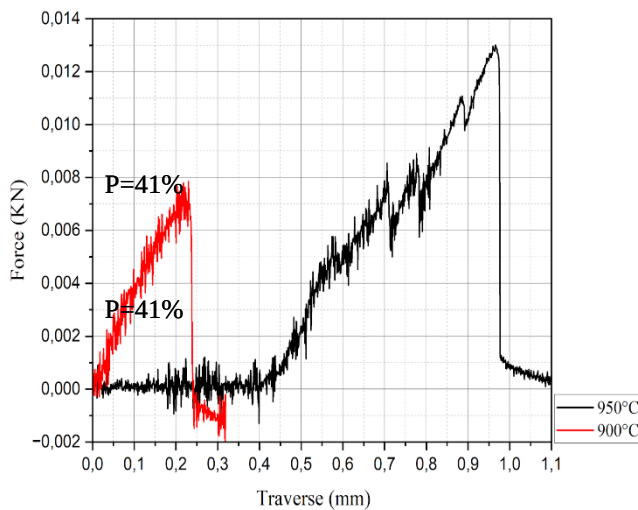


Figure III.24 Microstructure du support M4 contenant 15% de CaCO_3 et fritté à 950°C

Les figures (III.21-III.24) illustrent les microstructures respectives des échantillons M1 (0% de CaCO_3), M2 (5% de CaCO_3), M3 (10% de CaCO_3) et M4 (15% de CaCO_3). Les échantillons M1 et M2 présentent une structure dense. M1 montre une répartition aléatoire de quelques pores de grande taille, ceci est expliqué par l'absence de carbonates de calcium dans sa composition. En revanche, M3 et M4 montrent des structures avec des porosités modérées. M4 se distingue par la meilleure porosité. Par ailleurs, toutes les membranes présentent une structure amorphe, traduisant la formation de métakaoline par hydroxylation. A partir de ces résultats, on peut dire que l'augmentation de la porosité des supports est due à la présence cumulée de carbonate de calcium.

III.3.7. Analyse mécanique par essai de flexion quatre points

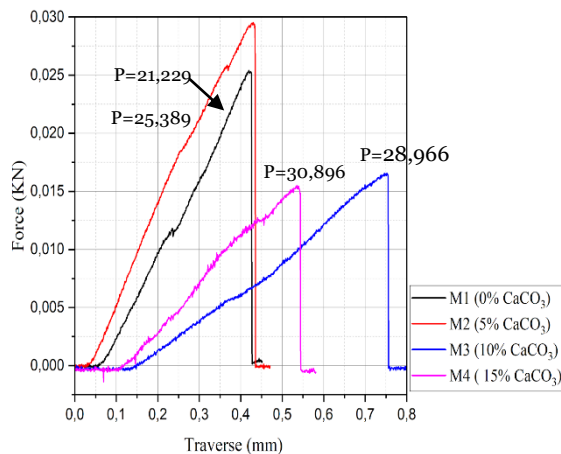
Le comportement mécanique des échantillons M1, M2, M3 et M4 ainsi que ceux frittés à 900°C et à 950°C est étudié par essai de flexion quatre points, illustrée dans les figures ci-dessous. Les résultats sont tous rassemblés dans le tableau récapitulatif (III.6).



(a)

(b)

Figure III.25. (a) Courbe force-traverse d'un essai de flexion 4 points sur les échantillons frittés à 900°C et à 950°C , destinés à l'étude de l'effet de la température de frittage avec (b) leur aspect après rupture



(a)

(b)

Figure III.26 Courbe force-traverse d'un essai de flexion 4 points sur les échantillons M1 (0% de CaCO_3), M2(5% de CaCO_3), M3(10% de CaCO_3) et M4(15% de CaCO_3) frittés à 950°C .
(b) leur aspect après rupture

Tableau III.6. Résultats de l'analyse mécanique par essai de flexion des membranes (M1, M2, M3, M4 et celles frittées à 900°C, 950°C)

Échantillons	Force maximale (KN)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de flexion (MPa)	Module d'Young (MPa)
M1 (0% CaCO ₃)	0,025	4,33	10,65	2165
M2 (5% CaCO ₃)	0,03	5,032	12,78	50320
M3 (10% CaCO ₃)	0,017	2,822	7,24	28220
M4 (15% CaCO ₃)	0,016	2,645	6,81	26450
900°C	0,008	1,339	3,4	6695
950°C	0,013	2,216	5,54	22160

Le module de Young est donné par la formule suivante :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \dots\dots\dots 6$$

Tels que :

- σ représente la contrainte à la rupture (MPa).
- ε représente la déformation à la rupture (%).

➤ **Analyse de la figure III.25.a**

- L'analyse de la courbe de flexion à 4 points montre que l'échantillon fritté à 950°C atteint une force maximale plus élevée (0,013 kN) que celui fritté à 900°C (0,008 kN). La courbe de 950°C présente également une pente plus raide, traduisant un module d'Young plus élevé (22160 MPa), contre seulement 6605 MPa pour l'échantillon à 900°C. De plus, la contrainte à la rupture est nettement supérieure pour 950°C (2,216 MPa) par rapport à 900°C (1,339 MPa), ce qui reflète une meilleure résistance mécanique du support fritté à 950°C.
- Ces résultats montrent que le frittage à 950°C permet une meilleure densification de la structure, améliorant la cohésion entre les particules. Par conséquent, l'échantillon fritté à 950°C présente une résistance mécanique nettement supérieure à celui traité à 900°C

➤ **Analyse de la figure III.26.a**

- L'analyse conjointe de la courbe de flexion (figure 2.a) et du tableau des valeurs mécaniques montre que l'échantillon M2 (5 % CaCO₃) présente les meilleures performances mécaniques.
- Sur la courbe, M2 atteint la force maximale la plus élevée, avec une pente plus raide, ce qui indique qu'il est plus rigide. Ces résultats sont confirmés par le tableau, où M2 affiche la contrainte à la rupture la plus importante (5,032 MPa) ainsi que le module

d'Young le plus élevé (50320 MPa). En comparaison, les autres échantillons (M1, M3, M4) présentent des performances inférieures, notamment en termes de résistance et de rigidité.

- L'excellente résistance mécanique de l'échantillon M2 peut être attribuée à sa composition équilibrée. L'ajout de 5 % de carbonate de calcium favorise une légère porosité, suffisante pour améliorer le frittage sans affaiblir la structure. Cela permet une meilleure cohésion entre les grains, limitant les défauts internes et augmentant la densité. En revanche, des teneurs plus élevées en CaCO_3 , comme dans M3 et M4, entraînent une porosité excessive. Cette structure plus ouverte affaiblit le matériau et diminue sa résistance mécanique [42].

III.4. Synthèse des résultats

A partir des résultats issus des différentes caractérisations, nous avons pu confirmer la transformation de la kaolinite en métakaolinite à partir de 400°C. Cette transformation a été corroborée par les analyses de diffraction de rayons X ainsi que par la spectroscopie RAMAN. L'observation au microscope électronique à balayage a révélé une porosité marquée des échantillons frittés à 900°C et à 950°C, notamment pour M2, M3 et M4. Ces derniers ont présenté des comportements distincts lors de l'essai de flexion quatre points. A partir desquels nous avons pu prouver qu'à un certain seuil, la porosité peut affaiblir mécaniquement le support et qu'un pourcentage contrôlé de carbonate de calcium peut assurer une structure à la fois poreuse et résistante mécaniquement.

Sur la base de ces résultats, les échantillons frittés à 950°C _en particulier l'échantillon correspondant à l'étude de l'effet de la température de frittage ainsi que l'échantillon M2 (5% de CaCO_3) _ ont été proposé comme les plus performants, car ils offrent un bon compromis entre porosité et résistance mécanique. Cette hypothèse reste toutefois à confirmer par essai de perméabilité.

Pour mieux comparer les résultats, nous avons résumé dans le tableau III.7 les principales propriétés mesurées : porosité, densité, contrainte à la rupture, module d'Young et structure observée au MEB.

Tableau III.7. Principaux résultats obtenus par les différentes caractérisations

Echantillons	M1 (0% CaCO ₃)	M2 (5% CaCO ₃)	M3 (10% CaCO ₃)	M4 (15% CaCO ₃)	900°C	950°C
Porosité (%)	21,22858	25,389402	28,966459	30,89596	41,123206	28,439926
Densité	1,757828	1,69196	1,6323782	1,5452648	1,9531961	1,4918027
Contrainte à la rupture (MPa)	4,33	5,032	2,822	2,645	1,339	2,216
Module d'Young (MPa)	2165	50320	28220	26450	6695	22160
Structure (MEB)	Dense, quelques grande pores isolés	Dense, homogène	Poreuse, Pores modérés	Plus poreuse, plus désorganisée	Très poreuse, moins dense	Plus homogène, bonne cohésion

III.5. Principes de l'économie circulaire dans ce projet

Dans notre projet de fabrication de membranes céramiques, nous nous sommes inspirés des principes fondamentaux de l'économie circulaire, qui visent à réduire l'impact environnemental tout en optimisant l'utilisation des ressources. D'abord, nous avons privilégié l'utilisation de matières premières locales, comme l'argile kaolinique et le sable naturel, afin de limiter les coûts liés au transport et de valoriser les ressources disponibles en Algérie. Ensuite, nous avons cherché à diminuer la consommation énergétique grâce au frittage en phase liquide, rendu possible par l'ajout d'additifs comme le carbonate de calcium et le métasilicate de sodium. Cette méthode permet de réduire la température de cuisson tout en maintenant les propriétés mécaniques et la porosité nécessaires aux performances des membranes, ce qui correspond parfaitement à l'objectif d'efficacité énergétique défendu par l'économie circulaire.

Parallèlement à cela, l'économie circulaire encourage la restriction et la valorisation des déchets : nous avons donc prévu, à l'occasion de notre enquête, de recycler quelques restes et pertes résultant des étapes de broyage ou de mise en forme, les réintégrant dans de nouvelles formules, en recyclant ainsi le gaspillage de matières premières.

Enfin, nous avons payé un grand soin à la durée de vie et à la longévité des membranes complexes : leur bonne résistance mécanique et stabilité chimique permettent d'élargir leur durée de vie, ce qui réduit la fréquence de remplacement et l'importance de déchets formés à long terme [43].

CONCLUSION

CONCLUSION

Le but de cette étude est d'élaborer et de caractériser des supports membranaires à faible coût économique, en utilisant l'argile kaolinitique en faisant un frittage en phase liquide dans le but de diminuer la température de traitement. Ceci est mis en œuvre par l'ajout de proportions variables de quelques additifs et agents porogènes (Carbonate de calcium, carbonate de sodium, métasilicate de sodium, acide borique et sable naturel).

Deux études ont été menées dans ce projet : l'une portant sur l'effet de la température de frittage et l'autre sur l'impact du pourcentage de carbonate calcium sur les propriétés des supports élaborés.

Différentes analyses ont été effectuées dans le but de comprendre le comportement des échantillons dans diverses conditions. L'analyse thermique (ATD/ATG) a confirmé la transformation de la kaolinite en métakaolinite autour de 538°C, ce que la diffraction des rayons X (DRX) a également confirmé. Parallèlement, l'analyse RAMAN a détecté des liaisons Si-O-Si et Al-O-Si témoignant de cette transformation structurale. La granulométrie a révélé une structure fine de kaolin et plus grossière pour le sable.

Les mesures de densité apparente ont indiqué qu'une température de frittage plus élevée augmente la porosité et réduit la densité des supports, effet renforcé par l'ajout de carbonate de calcium.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a mis en évidence une microstructure poreuse des supports frittés à 900°C et à 950°C, notamment pour M3 et M4 contenant des pourcentages respectifs de 10% et 15% de carbonate de calcium.

Enfin, l'essai mécanique de flexion quatre points [44,45] a montré que M2 (5% de CaCO_3) et l'échantillon destiné à l'étude de l'effet de la température de cuisson, frittés à 950°C ont montré un meilleur compromis porosité/résistance mécanique, ce qui reste à confirmer par l'essai de perméabilité.

Ces résultats sont globalement très satisfaisants et confirment le potentiel des membranes céramiques élaborées dans ce travail pour des applications de filtration, tout en maintenant un coût de fabrication réduit grâce à l'utilisation de matières premières locales et à un procédé de frittage optimisé.

Dans le but d'approfondir cette recherche, il serait intéressant de compléter la caractérisation mécanique par des essais d'indentation afin de déterminer les propriétés de surface comme la dureté.

Une étude tribologique est également recommandée pour évaluer le comportement à l'usure des matériaux en fonction de leur composition.

Bibliographie

Références bibliographiques

- [1]. P.H. Gleick, C. Heather, **Freshwater Scarcity**, Annual Review of Environment and Resources, 46 (2021) 319-348
- [2]. A.Abdullayev, M.Bekheet, D.A.H. Hanaor, A.Gurlo, Materials and Application for Low-Cost Ceramic Membranes, **Membranes**, 9 (2019) 1-31
- [3]. A.K. Avornyo, S.W. Hasan, F.Banat, C.V. Chrysikopoulos, Preparation, characterization, and application of kaolin-based composite membranes in oily wastewater treatment: Recent developments, challenges and opportunities, **Journal of Environmental Management**, 370 (2024) 1-15
- [4]. Y.M.Kouotou, A.Njoya, I.C.Mountapbeme, S.Njuhou, P.S.Kamgang, M.Mouafon, D.Njoya, D.Njopwouo, Properties of ceramic membranes obtained from kaolinitic clay mixed with palm and mango wastes from Cameroon: Application to wastewater treatment from breweries, **Ceramic Engineering & Science**, 5 (2024) 1-14
- [5]. S.K.Hubadillah, M.H.D.Othman, T.Matsuura, M.A.Rahman, Z.Harun, J.Jaafar, M.Nomura, Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin : A comprehensive review, **CERAMICS International**, 44 (2017) 1-67
- [6]. H.Kaur, V.K.Bulasara, R.K.Gupta, Preparation of kaolin-based low-cost ceramic supports using different amounts of carbonates, **Desalination and water treatment** 57 (2016) 1-10
- [7]. L.Boussouf, "Synthèse et caractérisation d'une céramique électrotechnique du type: $\text{CAO Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ", Mémoire de Magister, UBMA (2009)
- [8]. A.AYDI, "Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MnSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M=Ba,Ca)", Thèse de doctorat, FSS (2005)
- [9]. K.Benzida, I.Benkahla, "Effet de Dopage par le Lanthane sur Les Propriétés Morphologique d'Une Solution Solide de Type PZT", Mémoire de Master, FSES NV (2020)
- [10]. M.Mokhtari, O.Bessad, "Fabrication et contrôle de qualité de carreaux céramiques de l'entreprise SARL-TOUGRES-CERAMIC", Mémoire de Master, USDB (2021)
- [11]. I.Madaci, M.Zelmati, "Elaboration et caractérisation d'une céramique technique à base d'alumine Al_2O_3 ", Mémoire de fin d'étude, ENPA (2018)
- [12]. Great Ceramic, "Advanced ceramic machining", **Great Ceramic**, Jan. 2022. [Online]. Available: <https://great-ceramic.com/fr/advanced-ceramic-machining/>
- [13]. Y.Kazakova, Céramique russe traditionnelle faite main (vaisselle, choses, articles, cruches, pots) sur le shopboard, [photographie], Dreamstime
- [14]. K.SYAPNJEU.Pelagie, "Membranes céramiques à base d'argiles kaolinitiques, de coques de noix de coco et de coquilles d'oeufs: Elaboration, caractérisation et mise en oeuvre pour la désinfection des eaux destinées à la consommation", Thèse de doctorat, UF (2022)
- [15]. M. CHOUAFA, « Comportement du kaolin à l'enrichissement par flottation. Cas de la mine de Tamazert-Jijel », Thèse de doctorat, UBMA (2016)

- [16]. A.Darmouni, A.Gattaf, “Elaboration d’un composite à base de la phase MAXTi₃SiC₂/kaolinite”,Mémoire de fin d’études, USDB(2024)
- [17]. Amazon, "Argile comestible en morceaux – grumeaux naturels", [En ligne]. Disponible :<https://www.amazon.ca/-/fr/Morceaux-comestibles-grumeaux-naturels-aliments/dp/Bo7CZK5XYL>
- [18]. M.BLANCHART Philippe, “Transformation thermique, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite”, Thèse de doctorat,EDSTS (2004)
- [19]. I.BENAMOR, “Elaboration des membranes céramiques de microfiltration”, Mémoire de fin d’étude,ENP (2016)
- [20]. Djellali Brahim, “Elaboration et caractérisation d’une céramique dielectrique à base palygorskite”, Thèse de Master,UMBB (2015/2016)
- [21]. S.Nieto, N.Toro, P.Robles, E.Gálvez S.Gallegos, R.I.Jeldres, « Flocculation of clay based Tailings : Differences of Kaolin and Sodium Montmorillonite in Salt-Medium », **Minerals**, 13(5) (2023), 630
- [22]. Hamou BOUNIB, “Elaboration et caractérisation microstructurale et mécanique des réfractaires à base de kaolin DD3et la dolomite (5-20%poids)”, Thèse de doctorat, IOMP (2013)
- [23]. G.Varga, « The structure of kaolinite and metakaolinite, Epitoanyag-Journal of Silicate Based and Composite Materials, 59 (2007), 6-9
- [24]. F.Benmallem, “Elaboration de nouvelle classe de membranes composites hybrides à base de la cellulose modifié:Application à la rétention de vert malachite”, Mémoire de Master,UBFT (2023/2024)
- [25]. Khelidja KHIDER, “Elaboration de supports membranaires à base d’argile Algérienne et étude comparative de membranes minérales en ultrafiltration”, Thèse de doctorat, UMBB (2005)
- [26]. M.Brahmia, I.Belhaoues, “Préparation et caractérisation physique et mécanique des membranes céramiques à base des kaolins DD1 et DD3. Application dans le traitement d’une solution du colorant textile Rouge FBB”, Mémoire de Master, Université 8 mai 1945 de Guelma (2024)
- [27]. M.Abderrahmane, A.Zerglaine, “Etude d’un procédé de filtration membranaire: application aux traitements d’un effluent de raffinerie”, Mémoire de fin d’étude,UT(2021)
- [28]. A.Kayvani Fard, G.Mckay, A.Buekenhoudt, H.Sulaiti, F.Motmans, M.Khraisheh, M.Atieh, Inorganic Membranes:Preparation and Application for Water Treatment and Desalination, **Materials**,11 (2018) 1-47

[29]. I.Saadou,I. Belkhir, “Elaboration de nouvelles membranes à partir des polymères commerciaux modifiés par des bases de Schiff pour l’élimination et la récupération des métaux de transition”, Mémoire de fin d’étude,UAMOB (2020)

[30]. M.Mouafon, “Membranes céramiques à base d’argiles, d’amidon de manioc et d’os de bovins: élaboration, caractérisation et utilisation dans la filtration des eaux”,Thèse de doctorat,UY (2021)

[31]. M.Marie Hatat-Fraile, “ Etude des méthodes d’élaboration et de la mise en oeuvre de photocatalyseurs pour le traitement de la micro-pollution bio-réfractaire dans l’eau”,Thèse de doctorat, UMSTL (2013)

[32]. O.Samhari, “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”, **Thèse de doctorat**,UR (2021)

[33]. F.Azaman, M. A.Muhamad Nor, W.R.W.Abdullah, M.H.Razali, R.Che Zulkifli, M.A.A.Zaini, A.Ali, “Review on natural clay ceramic membrane: Fabrication and application in water and wastewater treatment”, **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**. 17(1) 2021 ,pp. 62-78. DOI:[10.11113/mjfas.v17n1.2169](https://doi.org/10.11113/mjfas.v17n1.2169)

[34]. H.Aloulou, W.Aloulou, J.Duplay, L.Baklouti, L.Dammak, R.Ben Amar, Development of Ultrafiltration Kaolin Membranes over Sand and Zeolite Supports for the treatment of Electroplating Wastewater, **Membranes**, 12, (2024), 1-18

[35]. C.Silveira, J.Mulinari, A.D.N.Junior, A.Ambrosi, D.Hotza, M.Di Luccio, Low Cost Ceramic Membranes Prepared From Kaolin and quartz via tipe casting using different pore formers, **Open Ceramics**, 22 (2025) 1-10

[36]. H. Elsner, Kaolin in Deutschland. Hannover, Deutschland : Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 2017

[37]. F. Rouabhia , A. Nemamcha , H. Moumeni, *Elaboration and characterization of mullite-anorthite-albite porous ceramics prepared from Algerian kaolin*, **Cerâmica (SciELO Brazil)**, 64 (2018) 126-132

[38]. J. Icenhower, D. London, An experimental study of element partitioning among beotite, muscovite and coexisting peraluminous silicis melt at 200MPa (H₂O), **American mineralogist**, 80 (1995) 1229-1251

[39]. V. I. Varlamov & V. S. Komarov, High-temperature synthesis of nepheline and sodalite based on kaolin, **Vestsi Akad. Navuk Belarus. SSR, Ser. Khim**, 1 (1971) 113-115

[40]. M.Boussemghoune, " Procédé membranaire et traitement des eaux", **Thèse de doctorat**, USBC (2021)

[41]. B.J.Saikia, G.Parthasarathy, R.R.Borah, R.Borthakur, Raman and FTIR Spectroscopic Evaluation of Clay Minerals and Estimation of Metal Contaminations in Natural Deposition of Surface Sediments from Brahmaputra River, **International Journal of Geosciences**. 2016, 873-883

[42]. B.J.Saikia, G.Parthasarathy, R.R.Borah, R.Borthakur, Raman and FTIR Spectroscopic Evaluation of Clay Minerals and Estimation of Metal Contaminations in Natural Deposition of Surface Sediments from Brahmaputra River, **International Journal of Geosciences**. 2016, 873-883

[43]. Économie circulaire : définition, avantages, mise en place en entreprise,” Big média

[44]. A.Halimi, " Interface et adhérence des multimatéri aux à base d'alliage d'aluminium", Mémoire de Magister, ENPA (2014)

[45]. D. Leguillon, E.Martin, M.C.Lafarie-Frenot, Fluxural vs. Tensile strength in brittle materials, **Compte Rendu. Mécanique**, 343(4) (2015) 275–281.