

REPUBLIQUE ALGERNIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE TISSEMSILT
INSTITUT DES SCIENCES & TECHNOLOGIES

des
Visa du chef de département
Sciences et Technologies

Signature :.....

Date :.....

**SYNTHESE DE NOUVEAUX MATERIAUX PAR
LE PROCEDE SOL GEL ET LEUR APPLICATION
EN ULTRAFILTRATION.**

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De master académique
en « **Génie du raffinage** »

Encadreur M. AISSAT. Miloud

Signature :.....

Date :.....

Réalisé par :

BERKANE Malika

Signature :.....

BOUKAFHA Khadidja

Signature :.....

Date :.....

Membres du jury

KAAS Sid Ahmed
CHELLALI Rachid
AISSAT Miloud

MAA
MCB
MAA

Président
Examineur
Encadreur

Année Universitaire : 2017/2018

Sommaire



Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE 1 : LA POLLUTION PAR LES COLORANTS	
1.1. Introduction	04
1. a .généralité sur la pollution	04
1. a.1.Définition	04
1. a.2.Classification de pollution	04
1.1.Classification selon le type de polluant	04
1.1.1. Pollution physique	04
1.1.2. Pollution chimique	04
1.1.3. Pollution biologique	04
1.2.Classification selon l'origine de la pollution	04
1. 2.1.Pollution domestique	05
1. 2.2.Pollution urbaine	05
1.2.3. Pollution agricole	05
1.2.4. Pollution industrielle	05
1. b. Description succincte de l'industrie textile	05

Sommaire

1 .c .les colorants	06
1. c.1. Définition	06
1. c.2.Les colorants synthétiques	07
1. c.3.Classification	07
1.1. Classification selon la nature chimique	07
1.3.Classification tinctoriale	09
Conclusion	11
CHAPITRE 2 : FILTRATION PAR MEMBRANAIRES CERAMIQUES	
2. 1. Introduction	13
2. 2 .Généralités	13
2. 3. Définition de la membrane	14
2.3. Les inconvénients et les avantages	14
2. 4.Caractéristiques des matériaux membranaires	14
2. 5. Classification des membranes	15
2. 5.1. Les membranes minérales (ou inorganique)	15
2.5.2 .Les membranes organiques	15
2. 5.3.Les membranes. Céramiques	16
2. 6.Les différents procédés membranaires.	17
2. 6.1.La microfiltration	17
2. 6.2.L'ultrafiltration	17
2. 6.3.La nano-filtration	17
2.6.4. L'osmose inverse	17
2. 7.Classification des membranes	18
2. 7.1.Classification d'après Leur porosité	18

Sommaire

2.7.2. Classification d'après la morphologie.	18
2.7.3. Classification d'après la géométrie	18
CONCLUSION	19

CHAPITRE 3 :

LES MINERAUX ARGILEUX –LE KAOLIN

3.1. Introduction	21
3.2. Définition	21
3. 3.Les kaolins	21
3.3.1. Compositions chimiques et minéralogiques	21
3.3.2. Structure cristalline	21
3.3.3. Transformations de la kaolinite pendant le traitement thermique	22
3.3.4. Minéraux accessoires au kaolin	22
3.3.5. Morphologie Du Kaolin	22
Conclusion.	24

CHAPITRE 4 :

CERAMIQUE –COUCHE MINCE-SOL GEL-DRX

4. Méthode sol-gel	26
4. 1.Généralités sur les couches minces	26
4.2. Introduction	26
4.3. Définition	27
4.3.1. Définition de sol	27
4. 3.2. Définition de gel	27
.4.3.3. Gel physique	27
4.3.4 Gel chimique	27

Sommaire

4.4. Principe de la méthode sol-gel	27
4.5. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel	28
4.6. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	28
4.6.1. Les avantages du procédé sol-gel	28
4.6.2. Les inconvénients du procédé sol-gel	29
4.7. Les limites du procédé sol-gel	29
4.8.1. Diffraction des rayons X	29
4.8.2. Principe des mesures de diffraction des rayons X	29
Conclusion	31
Partie pratique	
1.1. Introduction	33
1.2. Définition de la viscosité	33
1.3.1.3. Rhéologie et la viscosité	33
1.4. Mesure de la viscosité	33
1.4.1. Le viscosimètre à tube capillaire	33
1.4.2. Principe de viscosimètre à tube capillaire	33
2. membranes céramiques	33
2.1. Caractéristiques physico-chimique du matériau	33
2.2. Elaboration des supports membranaires	34
2.2.1. Les matérielles et les produits	34
2.2.2. Mode opératoire	34
2.2.3. Les paramètres qui influencent sur le coulage	35
2.2.4. Viscosité de la barbotine	36
2.2.5. L'épaisseur des supports élaborés	37
2.2.6. Traitement thermique des supports membranaires	37
1. Le séchage	37
2. La cuisson	37
2.1. Programme thermique de cuisson	38
2.7. L'étude de retrait.	38
2.8. Taux d'absorption	39
2.8.1. La porosité	39
2.8.2. L'absorption	40
2.9. Caractérisation des tessons céramiques	41
2.10. Essais d'ultrafiltration	42
2.10.1. Choix du support membranaire adéquat	43
2.10.2. Variation de la conductivité	43
2.10.3. Variation du flux de l'eau de robinet	44

Sommaire

2.10.4. Variation de pH en fonction de temps	45
2.11. Essais de filtration des colorants	46
2.11.1. Généralité sur les deux colorants	46
1. Rouge de méthyle	46
1.2. Définition	46
1.3. Propriétés physico-chimiques du rouge de méthyle	46
2. Vert de malachite	47
2.1. Définition	47
2.2. Propriétés physico-chimiques du vert de malachite.	47
2.3. Utilisation du vert de malachite	47
2.11.2. Etablissement des courbes d'étalonnages des deux colorants.	47
1. Variation du flux des deux colorants	49
2. Variation du taux de rétention des deux colorants	49
3. Amélioration des supports céramiques	50
3.1. La méthode sol-gel	50
3.2. Mode Opérateur	51
3.3. Variation du flux en fonction de temps des deux colorants avec supports membranaires modifiés	51
3.4 Variation du taux de rétention en fonction de temps des R.M et V.M pour supports membranaires modifiés	52
conclusion générale	56

LISTES D'ABREVIATIONS

PAN : Polyacrylonitrile.

PS : Polysulfone.

PVDF : Fluorure de polyvinylidène.

PTM : Pression Trans-Membranaire.

OI : Osmose Inverse.

P : Perméat.

PA : Pressions d'alimentation.

PP : Pression de perméat.

PR : Pressions de retentât.

Q_p : Débit de perméat.

S : Surface effective de la membrane.

TP : Taux de passage.

TR : Taux de rétention.

MF : Microfiltration.

UF : Ultrafiltration.

NF : Nanofiltration.

S : surface membranaire.

J : Productivité.

Q_P : Débit de perméation.

R : Sélectivité.

C_P : concentration dans perméat.

Y : Fraction de liquide qui traverse membrane.

DLC : la date limite de consommation.

L'IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry)

Introduction Générale :

INTRODUCTION GENERALE

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Les colorants organiques sont principalement utilisés dans le secteur du textile et de la teinture. Ces domaines figurent parmi les industries les plus consommatrices de l'eau. Ils génèrent une pollution importante à cause de leur immense diversité des effluents trop chargés de colorants acide ou basique [1,2]. L'élimination de ce genre de polluants est toujours un défi. De nombreuses études sont développées plus procédés de traitement afin de réduire les quantités de cette contamination des milieux aquatiques [3].

Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle environnemental important. Ces procédés permettent la production d'eau destinée soit à la consommation humaine (dessalement de l'eau) soit aux industries (réutilisation de l'eau) qui consomment de l'eau de pureté contrôlée dans leur chaîne de production (industries agroalimentaires, industrie pharmaceutique, etc.). L'utilisation des techniques membranaires connaît une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'application [4].

Pour présenter le travail réalisé, nous l'avons scindé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons des données concernant la pollution des eaux industrielles. Ensuite, une revue sur les caractéristiques des colorants industriels, leurs structures et leur constitution chimiques et leurs impacts sur l'environnement.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons des données concernant la filtration membranaire. Dans le troisième chapitre nous présentons des données concernant les minéraux argileux, leur importance dans l'industrie, leur composition surtout le kaolinite qu'il nous étudie dans notre thèse pour la production des membranes.

Le quatrième chapitre nous donne une idée générale sur la méthode sol gel et son utilisation pour la production des couches minces pour améliorer le rendement de la filtration.

Dans la partie expérimentale nous avons élaboré des supports membranaires et les utiliser dans l'élimination de colorants. Ces supports membranaires ont été ensuite améliorés par le dépôt de la couche inorganique. Les essais ont été refaits et les résultats ont été améliorés.

Introduction :

Les colorants de synthèse, toxiques pour la plupart, sont très employés dans l'industrie textile.

Ils engendrent une pollution difficile à contrôler et à mesurer. Les colorants solubles dans l'eau sont difficilement éliminés par des traitements classiques lorsqu'ils proviennent des eaux des bains de teinture [5]. La biodégradation ne permet pas une élimination satisfaisante des colorants textiles [6] à cause de la présence des noyaux aromatiques dans leurs molécules [7].

1. a .Généralités sur la pollution :**1 .a .1.Définition :**

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains. Cette modification peut être causée par l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère. On peut utiliser divers critères classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...), ou selon d'autres critères [8].

1. a.2.Classification de la pollution :**1.1. Classification selon le type de polluant :**

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique [9].

1.1.1. Pollution physique :

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [10].

1.1 .2. Pollution chimique :

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables [11].

1.1 .3. Pollution biologique :

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, Champignons, efflorescences planctoniques, etc.) [11].

1.2. Classification selon l'origine de la pollution :

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

1.2.1. Pollution domestique :

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.) [12].

1.2.2. Pollution urbaine :

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité [12].

1.2.3. Pollution agricole :

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [13].

1.2.4. Pollution industrielle :

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes. A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte [14].

1. b. Description succincte de l'industrie textile :

L'industrie textile rassemble de très nombreux métiers tout au long d'une chaîne de transformation partant de matières fibreuses jusqu'à des produits semi-ouvrés ou entièrement manufacturés [15]. Elle présente l'avantage de représenter une filière complète qui va de la matière brute au produit fini livrable au consommateur [16]. Les fibres textiles sont des substances susceptibles d'être transformées en fil, puis en tissu, bonneterie, dentelle, corde et ficelle. Elles peuvent provenir du règne animal, végétal, minéral ou chimique [17]. La figure 1 présente un aperçu synoptique des différentes matières textiles avec leur origine et leurs appellations [16].

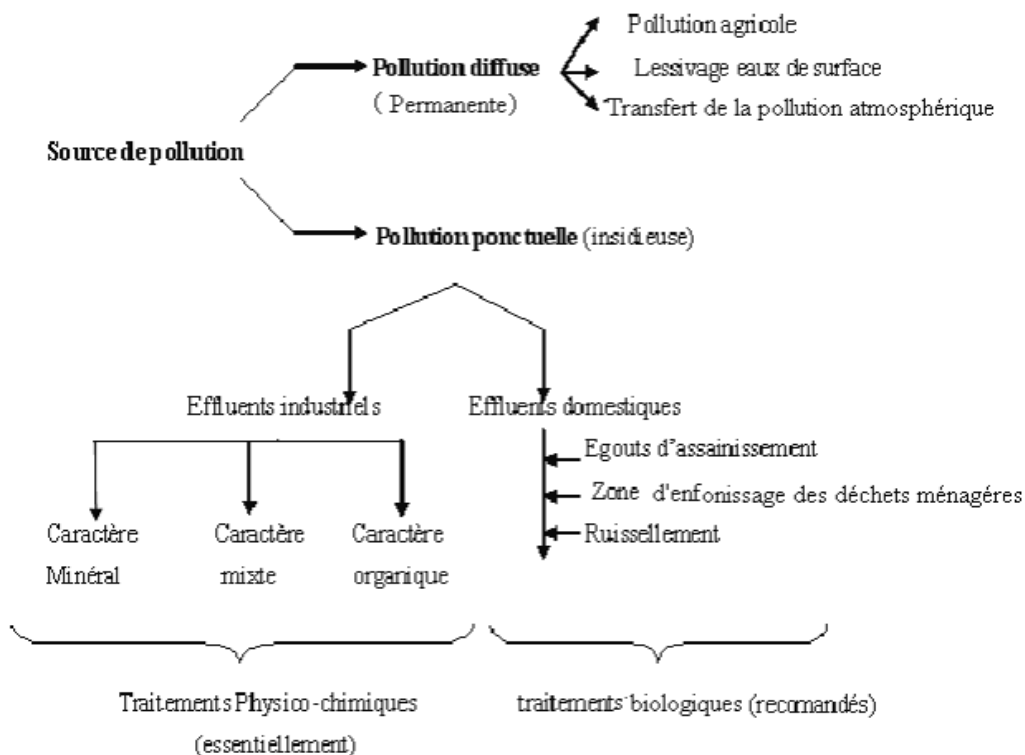


Figure 1.1 : Synoptique des principales sources de pollution [18].

1. c. les colorants :

1. c.1.définition :

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [19 ; 20]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [21]. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau I.1) [22]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires,... etc.

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [23].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
A azo (-N=N-)	A amino (-NH ₂)
N nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
C carbonyl (=C=O)	D diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
V vinyl (-C=C-)	H hydroxyl (-HO)
N nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
S sulfure (>C=S)	Ggroupes donneurs d'électrons

1. C.2. Les colorants synthétiques :

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules. La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants [24 ; 25 ; 26].

1. c.3. Classification :

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale). Le classement d'après la structure chimique (Tableau I.2) s'appuie

Principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale (Tableau I.3). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines [27].

1.1. Classification selon la nature chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

Tableau 1.2: Classification chimique des colorants [28 ; 29 ; 30 ; 31].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel AZO ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pur former les diazoïques, trisazoïques, ... etc.; - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ... etc.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques; - Forme générale dérivée de l'anthracène; - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino; - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge; - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage; - faible solidité à la lumière.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanites).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés); - Structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher.

Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence; -Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre; - Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles

1.2. Classification tinctoriale :

Colorants	caractéristiques et propriétés générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> -Capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres; -Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton); - Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> - Insolubles dans l'eau; - Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines; - Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres; - Solubles dans l'eau.
Colorants à mordants	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner

	différents complexes colorés avec le textile.
basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques); - Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres; - Faible résistance à la lumière.
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates; - Affinité élevée aux fibres textiles; - Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu solubles dans l'eau; - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

Tableau 1.3 : Classification tinctoriale des colorants [32; 33 ; 34].

Conclusion :

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physicochimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [35] et kurbus et al [36] se divisent en trois types : Physique, Chimique et Biologique.

2.1 .Introduction :

La filtration membranaire est une technologie essentielle pour la clarification, la concentration, la purification, la séparation de sels et le recyclage dans l'industrie agro-alimentaire, pharmaceutique et de traitement de surface. De plus, l'aspect économique implique la mise au point de procédés peu consommateurs de réactifs et demandant des installations peu encombrantes et peu coûteuses. Pendant longtemps, les membranes utilisées étaient de nature polymère vu la facilité de synthèse et le prix relativement bas. Cependant, ces membranes ont une durée de vie limitée et ne peuvent pas résister aux conditions extrêmes de température et de pH. De récents travaux ont montré la possibilité d'utiliser des argiles pour synthétiser des membranes céramiques performantes à de faibles coûts [37].

2.2. Généralités:

Les membranes minérales dites céramiques sont développées depuis environ 50 ans, en 1980 leur utilisation sera développée surtout dans l'industrie. La première utilisation des membranes céramiques en nano filtration, en séparation de gaz, en distillation par membrane. Malgré cela, les membranes organiques sont les plus utilisées au départ car elles sont moins chères et moins résistantes à la chimie et à la microbiologie. Les membranes minérales composées d'un support qui généralement mis en forme par extrusion puis par consolidation par frittage. Sur ce support, on dépose une membrane qui peut être utilisée pour la microfiltration puisque si on dépose une suspension de poudre par coulage les membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration est obtenue par des procédés sol-gel qui représente relativement une méthode récente de la chimie minérale et de la chimie du solide [38]. Les membranes inorganiques dites céramiques sont appliquées dans différents activités comme le traitement des polluants industriels, pharmaceutiques, la biotechnologie et la production d'eau potable, etc ,offrent plusieurs d'avantages sur leur homologues organiques dans les procédés de séparation, comme la résistance mécanique sous haute pression ,la stabilité chimique.[39; 40]. D'une façon générale, une membrane peut être décrite comme une barrière sélective (figure II-1) permettant le passage préférentiel d'une espèce par rapport aux autres, sous l'effet d'une force de transfert [41]. Les procédés membranaires permettent donc de concentrer, de purifier ou de fractionner une solution.

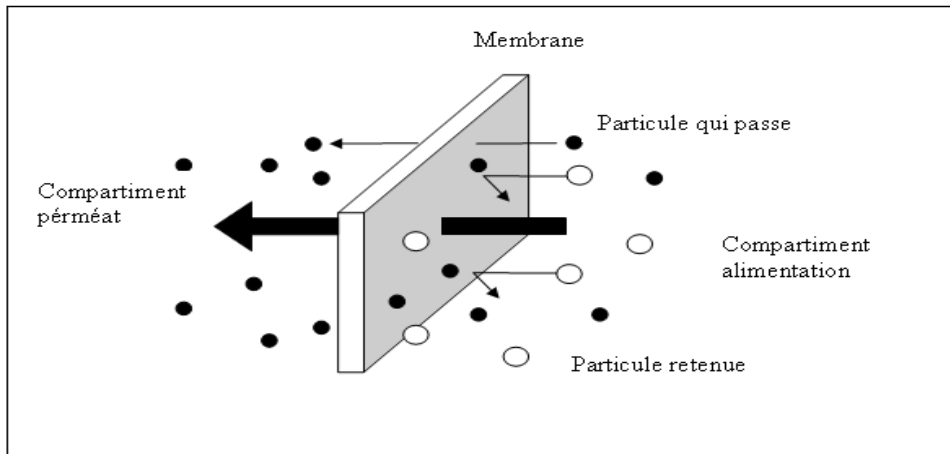


Figure 2.1: Schéma d'une membrane sélective [42].

2.3. Définition de la membrane :

Une membrane est définie comme une couche mince, ne permettant pas le passage de substance dissoute sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration) ou physique (pression).

.Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être :

- La dimension et la forme ;
- La nature chimique ;
- L'état physique ;
- La charge électrique etc. [43].

2.4. Les inconvénients et les avantages:

Avantage:

- Grande qualité du produit final obtenu:
- performances de séparation.
- traitement doux (basse température).
- Facilité d'emploi: automatisation, compacité, conception.
- Economies d'énergie (par rapport aux procédés thermiques).

Inconvénients :

- Niveau d'investissement et temps de retour en amortissement élevé avec un coût de fonctionnement "membrane" important,
- Limitations technologiques, en général liées aux caractéristiques du fluide traité et à la non-disponibilité de membranes [44].

2.5. Caractéristiques des matériaux membranaires :

Selon le type de matériaux les caractéristiques physico-chimique et mécanique des membranes peuvent être différentes.

	Membranes céramique			Membranes organiques			
	Alumine	Zircone	Oxyde De titan	acétate	PAN	PS	PVDF
pH	0-14	0-14	0-14	3-8.5	3-9	1-13	1-12
Température	Pas de limite-stréilisable			<35 ⁰ C	<35 ⁰ C	80 ⁰ C	80 ⁰ C
Solvant	Très bonne résistance			Faible résistance			

Tableau 2.1: Caractéristiques générales des membranes [45 ; 46 ; 47].

2.6. Classification des membranes :

Les membranes sont des matériaux composés de matière minérale ou organique ou hybride. Il existe différents types de membrane :

2.6.1. Les membranes minérales (ou inorganique) :

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO₂, TiO₂...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à P=40 bar, T=120°C et pH=1-14[48 ; 49].

2.6.2. Les membranes organiques :

Les membranes à base de polymères comptent parmi les utilisées dans les installations de dessalement. Elles sont préparées à partir d'acétate de cellulose ou de polymères de synthèse (poly sulfones, polyamides, aromatiques...etc.). Le polyester c'est le polymère qui présente une structure macroporeuse l'utilisé comme support et forme une couche active de la membrane. Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré que leurs résistances thermiques et chimiques sont limitées car elles sont moins chères que les membranes minérales. Elles ont ainsi permis d'étendre la technologie de la filtration membranaire à différents secteurs industriels et par conséquent d'augmenter significativement le nombre des applications des procédés membranaires [50; 51].

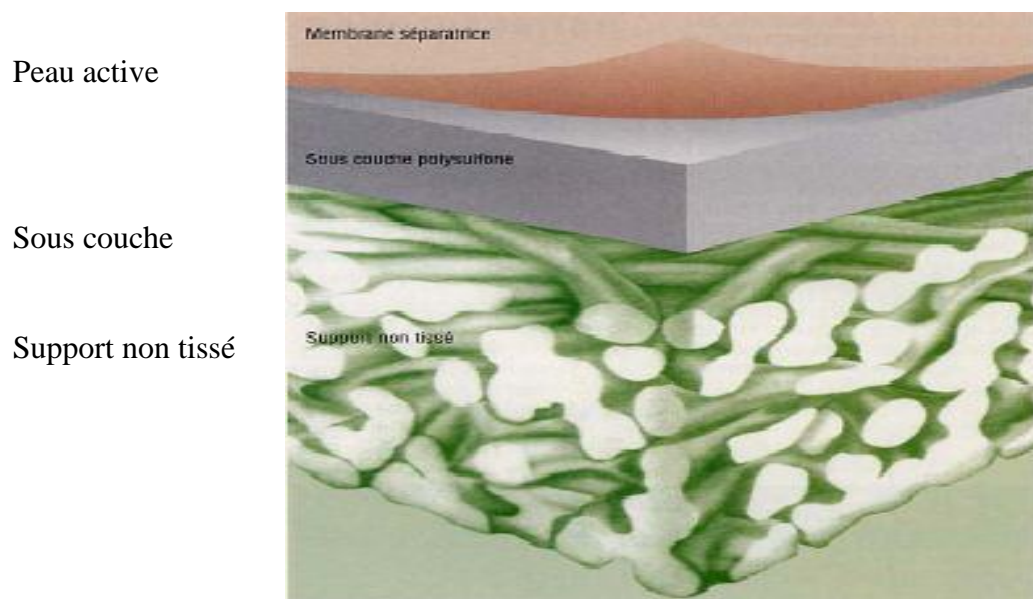


Figure 2: Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique [52].

2.6.3. Les membranes céramiques :

Sont les plus utilisées en microfiltration du lait , surtout les céramiques à configuration tubulaire sont dans l'ensemble associées à des coûts de pompage élevés et une faible surface membranaire .les membranes céramiques permettent de satisfaire les exigences des applications laitières, telles que la forte résistance mécanique permettant de grande vitesse de recirculation et de grande tolérance aux procédés de nettoyage [53].

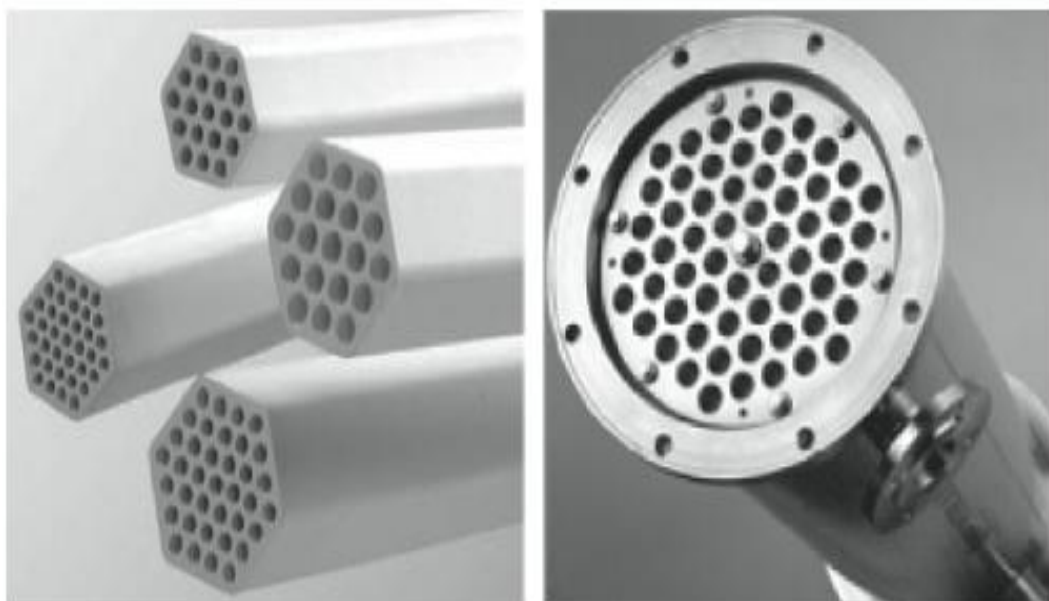


Figure 2.3 : coupes transversales de membranes céramiques tubulaires [54].

2.7. Les différents procédés membranaires :

Selon le gradient de pression et la taille des pores nous avons :

2.7.1. La microfiltration :

La microfiltration (MF) est une méthode de séparation membranaire par laquelle les microparticules, les macromolécules (polymères), les micro-organismes et quelques virus et les colloïdes sont séparés de mélanges liquides. La taille de ces matières varie entre 10^4 - 10^2 nanomètre (nm). La microfiltration a lieu sous l'effet de la pression. Cette pression est inférieure à 2 bars. Le mécanisme de séparation se fait par tamisage : le transfert a lieu dans une membrane poreuse et résulte de la différence de la taille des composants par rapport à celle des pores de la membrane. Les pores d'une membrane de nano filtration sont supérieurs à 50 nm. Ils sont appelés des macropores [55 ; 56].

2.7.2. L'ultrafiltration :

L'ultrafiltration est un procédé membranaire utilisé dans différents secteurs industriels : agro-alimentaire, médical et traitement de l'eau. Elle est appliquée comme prétraitement de l'eau avant une nano filtration ou une étape d'osmose inverse. L'ultrafiltration est un procédé baro-membranaire car le transfert a lieu sous l'effet de la pression. Cette pression transmembranaire (PTM) est entre 1 et 10 bars. Les pores d'une membrane d'ultrafiltration sont entre 2 et 50 nm. Ils sont appelés des mésopores [57 ; 58 ; 59 ; 60].

2.7.3. La nano-filtration :

Elle est très intéressante de séparer des composés de faible poids moléculaire à des pressions qui sont faibles. Elle arrête les sels ionisés (calcium, magnésium,...) et les composés organiques de masse molaire inférieurs à 300 daltons. Elle est utilisée pour la déminéralisation, généralisation de bains usés de dépôts de cuivre [61].

2.7.4. L'osmose inverse :

La membrane d'osmose inverse fait intervenir des membranes denses. Elle permet de séparer le soluté du solvant bien qu'ils aient des dimensions moléculaires très voisines. Elle retient les molécules et les sels monovalents sous une pression de travail pouvant atteindre 80 bars. Elle s'applique principalement pour le dessalement de l'eau, au traitement des eaux de chasse et de rinçage. La séparation entre les deux espèces se base sur un mécanisme de solubilisation-diffusion [62].

2.8. Classification des membranes :

2.8.1. Classification d'après Leur porosité :

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice.

a) Membranes poreuses :

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC distingue trois catégories de pores

- Micropores pour des diamètres inférieurs à 2 nm
- Mésopores pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- Macropores pour des diamètres supérieurs à 50 nm [63].

B) Membranes denses :

Le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane [64].

2.8.2. Classification d'après la morphologie :

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

a) Membranes asymétriques (ou anisotropes) :

Membranes composées d'une couche fine qui assure la sélectivité et d'un support (plus épais) qui assure la résistance mécanique (membranes composites, membranes hétérogènes). Les membranes symétriques n'ont pas cette caractéristique [65].

b) Membranes à structure symétrique :

Ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope) [66].

c) Membranes à charge électrique :

Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs ; d'où la séparation avec ces membranes est basée principalement sur la répulsion d'ion de même charge, mais aussi par la taille des pores.

2.8.3. Classification d'après la géométrie :

Les membranes peuvent être classées en fonction de la manière dont elles sont assemblées pour la fabrication des modules. Elles se présentent sous quatre formes prépondérantes ou modules : tubulaire / Multi-canal, spirale, plan et fibres creuses (figure II 6). Leurs descriptions et leurs [67].

Conclusion :

Les procédés membranaires désignent un ensemble de techniques qui peuvent être appliquées dans de nombreux domaines. Ils peuvent permettre, dans de nombreux cas, d'améliorer les systèmes de traitement conventionnels basés sur la précipitation, la distillation ou l'échange d'ions. Un procédé membranaire sera considéré comme une bonne application placée au cœur du procédé, la membrane est le facteur limitant. Elle doit cumuler de bonnes propriétés mécaniques, une bonne stabilité chimique et doit remplir sa fonction séparative tout en assurant des débits importants. Elle est évaluée en termes de flux, de taux de rétention, de sélectivité et de durée de vie. Ces propriétés dépendent en grande partie du choix du matériau et de la voie de synthèse [68].

3.1. Introduction :

Les argiles sont des minéraux très importants. Elles sont largement exploitées en industrie [69]. Ces minéraux sont constitués de terres grasses. Les argiles se plastifient en présence d'une quantité suffisante d'eau. Dans la plupart des cas, elles sont constituées de particules fines dont la taille est inférieure à 2 μm [70].

L'argile est un phyllosilicate (silicates en feuillets), hydro plastique. Elle durcit par séchage ou chauffage. En plus d'un certain pourcentage de matières organiques, l'argile contient également des minéraux secondaires tels que le quartz.

3.2 .Définition :

L'argile est un minéral d'origine d'un roche sédimentaire domine la fraction fine < 2 [71] n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches ; il désigne, selon les cas un ensemble d'espèces minérales, une famille de roche ou une catégorie de sols [72]. Il est formé de silicates d'alumines hydratés, présentant une structure feuilletée [73] de forme lamellaire ou fibreuse telles que les argiles sableuses, calcaires ou marranes et les argiles bitumeuses [74].

3.3. Les kaolins :

Son nom est dérivé du nom d'une ville chinoise Kao-ling par comparaison avec les matières premières de cette région de chine employées pour la fabrication de la porcelaine [75]. Elle s'utilise en premier lieu dans les céramiques domestiques comme elle est la source principale pour la fabrication de la plupart des matériaux réfractaires. Le garnissage des fours est une autre application du kaolin à cause de sa température relativement élevée [76, 77]. Le quartz et le mica sont les principales sources de ces impuretés. La réfractarité du kaolin est liée directement à la qualité et aux pourcentages des impuretés (donc à sa structure chimique) qui conduit fréquemment à des problèmes industriels [78]. La kaolinite et autres minéraux réfractaires sont formés par la décomposition des feldspaths par des processus géologiques [79].

3.3.1. Compositions chimiques et minéralogiques :

La composition chimique d'une kaolinite, en masse à l'état pur, est de 46.5% de silice, 39.5% d'alumine et 14% d'eau, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et sa densité est de 2.6 g/cm^3 [80]. La composition chimique d'un kaolin est principalement de la silice et l'alumine qui forment, en masse, plus de 80% de l'argile auxquelles s'ajoutent les impuretés tels que : MgO, CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 et les matières organiques.

3.3.2. Structure cristalline :

La kaolinite se trouve dans la nature sous forme de feuillets constitués par l'association d'une couche octaédrique Al sous- jacente à une couche hexagonale de tétraèdre de Si. Les sommets des octaèdres, qui ne sont pas reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par des ions hydroxydes (OH^-). (Figure III.2) Elle cristallise dans le système triclinique, dont les paramètres cristallins sont :

$$a = 5.119 \text{ \AA} \quad b = 8.932 \text{ \AA} \quad c = 7.391 \text{ \AA}$$

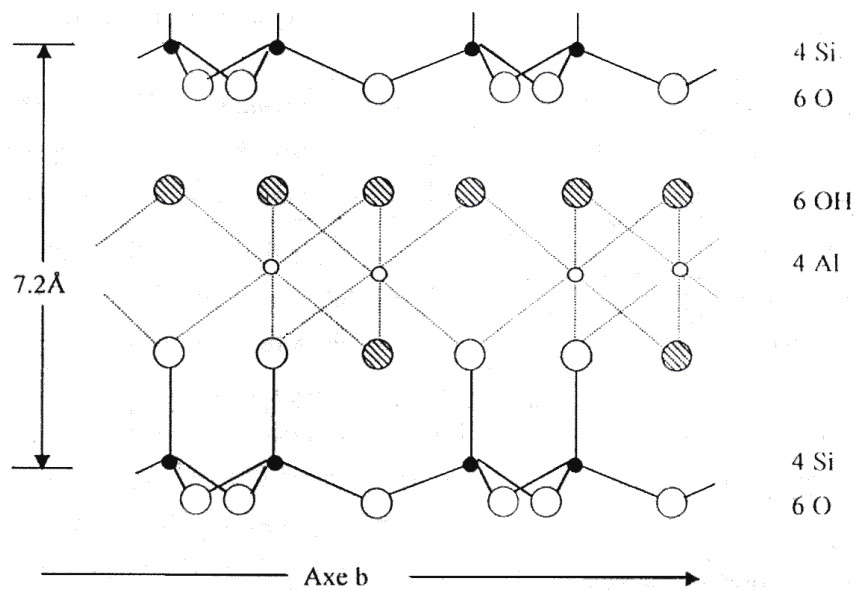
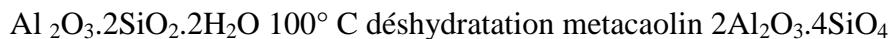


Figure 3.1: Structure cristalline de la kaolinite $((\text{OH})_8 \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10})$ [81].

3.3.3. Transformations de la kaolinite pendant le traitement thermique :

On peut résumer les transformations de la kaolinite pendant le traitement thermique selon le schéma suivant :



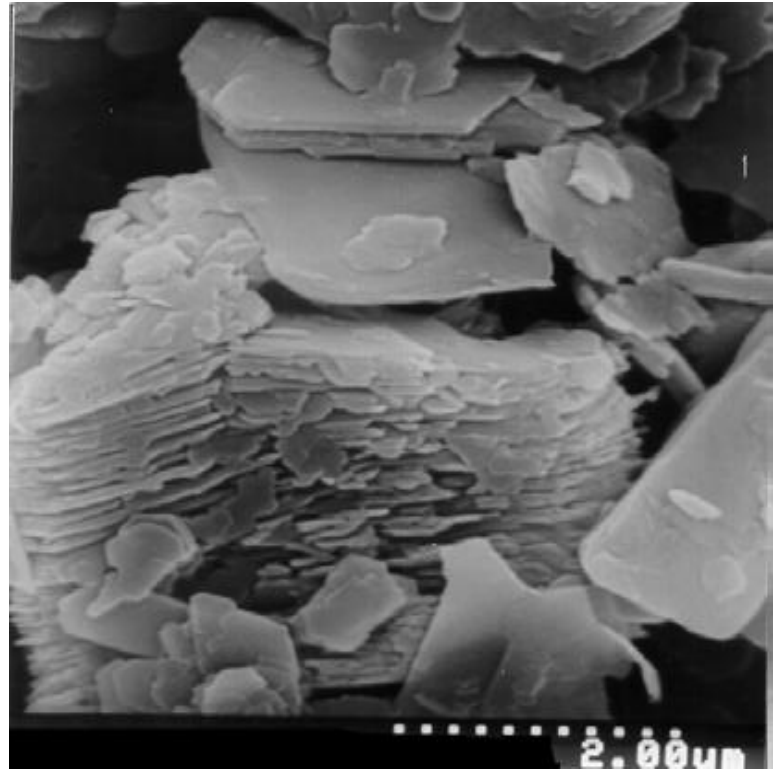
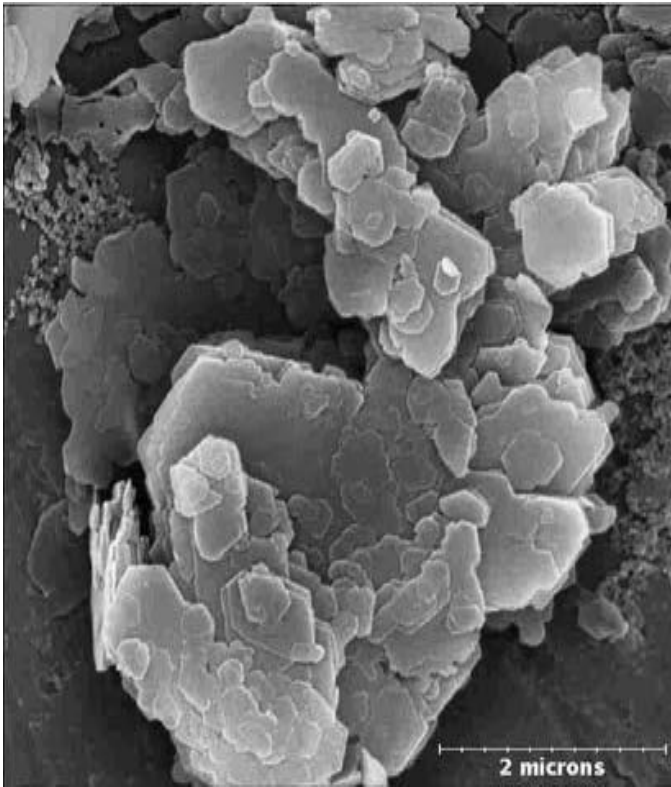
3.3.4. Minéraux accessoires au kaolin :

Les kaolins contiennent divers minéraux accessoires, en diverses proportions selon leur origine, parmi ceux-ci :

- a) les composés du fer
- b) le quartz
- c) le mica
- d) les oxydes de titane
- e) les feldspaths
- f) les matières organiques [83 ; 84].

3.3.5. Morphologie Du Kaolin :

La morphologie des cristaux du kaolin est généralement assez régulière. Ces cristaux se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, souvent allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angströms. Le kaolin à base d'halloysite est réputé par sa bonne réfractarité et sa bonne résistance aux chocs thermiques [85 ; 86].



a)

b)

Figure 3.2 : Micrographes de deux types de kaolins a) kaolinI, b) kaolinII [87].

Conclusion :

Minéraux argileux sont des silicates plus ou moins hydratés, constitués par un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiens. En raison des propriétés spécifiques des argiles notamment les kaolins, l'utilisation de ces matières est très vaste dans l'industrie céramique. L'étude décrite dans ce mémoire va donc concerner des kaolins locaux utilisés dans l'industrie céramique ce sont le kaolin de *Milia* (KT) [88].

4. Méthode sol-gel :

4.1. Généralités sur les couches minces:

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions [89].

Les méthodes d'élaborations des couches minces sont nombreuses et variées, à savoir la méthode Sol-Gel. Le choix d'une technique particulière de synthèse dépend de plusieurs facteurs [90]. Nous citons en autres : le matériau à déposer, la nature du substrat et l'application désirée. par exemple dans notre élaboration on utilise la méthode sol-gel, ci-dessous les différents étapes de cette méthode :

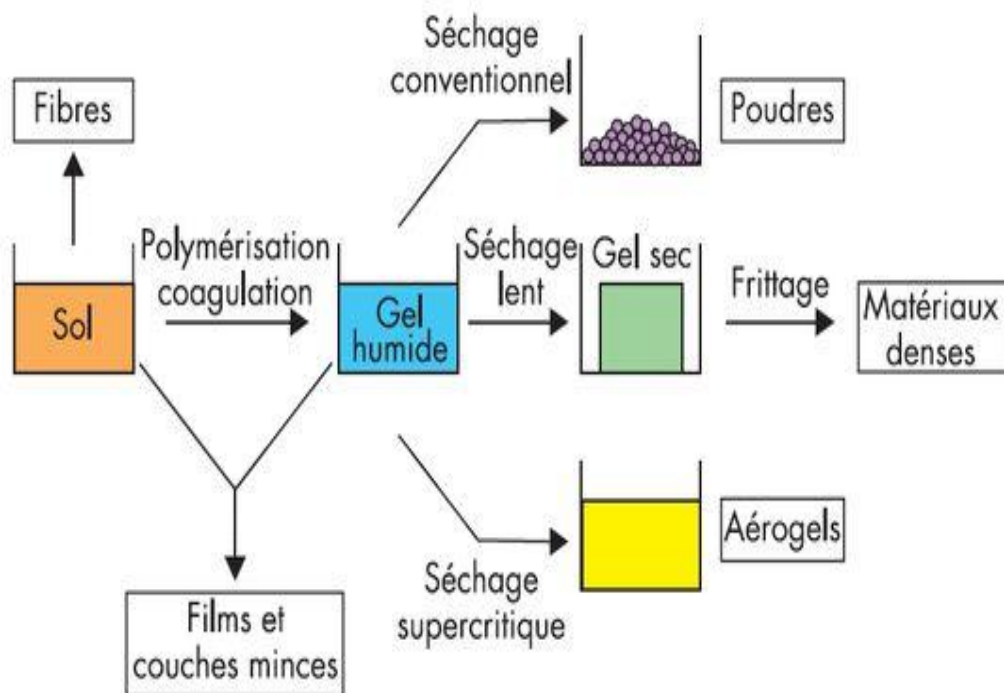


Figure 4.1 : La transition sol-gel et ses produits [91].

4.2. Introduction :

La technique sol-gel est une méthode d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux. Elle permet de réaliser des couches minces constituées de nanoparticules d'oxydes métalliques [92]. Ce procédé s'effectue à des températures plus basses. ces conditions offrent la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles famille de composés hybrides organo-minéraux. Ce procédé peut être utilisé dans des différents domaines tels que l'élaboration de matériaux de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couche mince qu'il trouve sa principale application. le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie .dans les années 1930, elle est utilisée la première fois pour la fabrication de récipients en verre [93].le procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation

d'une succession de réaction d'hydrolyse-condensation, à la température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alkoxydes métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications [94].

4.3. Définition :

4.3.1. définition de sol :

La synthèse du « sol » un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. Elle se fait à une température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs d'hydrolyse [95].

4.3.2. Définition de gel :

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau : hydrogel, alcogel) sont emprisonnées dans le réseau solide [96]. on définit deux types de gels :

4.3.3. Gel physique :

Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales (particules de l'ordre d'une certaine d'Å) [97].

4.3.4. Gel chimique :

Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques supracolloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique ou gel chimique. Les particules sont liées par des liaisons chimiques : l'état sol est alors irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alkoxydes. Ces composés ont été largement décrits par Bradley et al [97].

4.4. Principe de la méthode sol-gel :

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [98]. L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules [99]. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [100]. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [101]:

•Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère et difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

•Voie métalo-organique ou polymérique: obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

les deux voies de synthèse sont représentées sur la (figure 4.2).

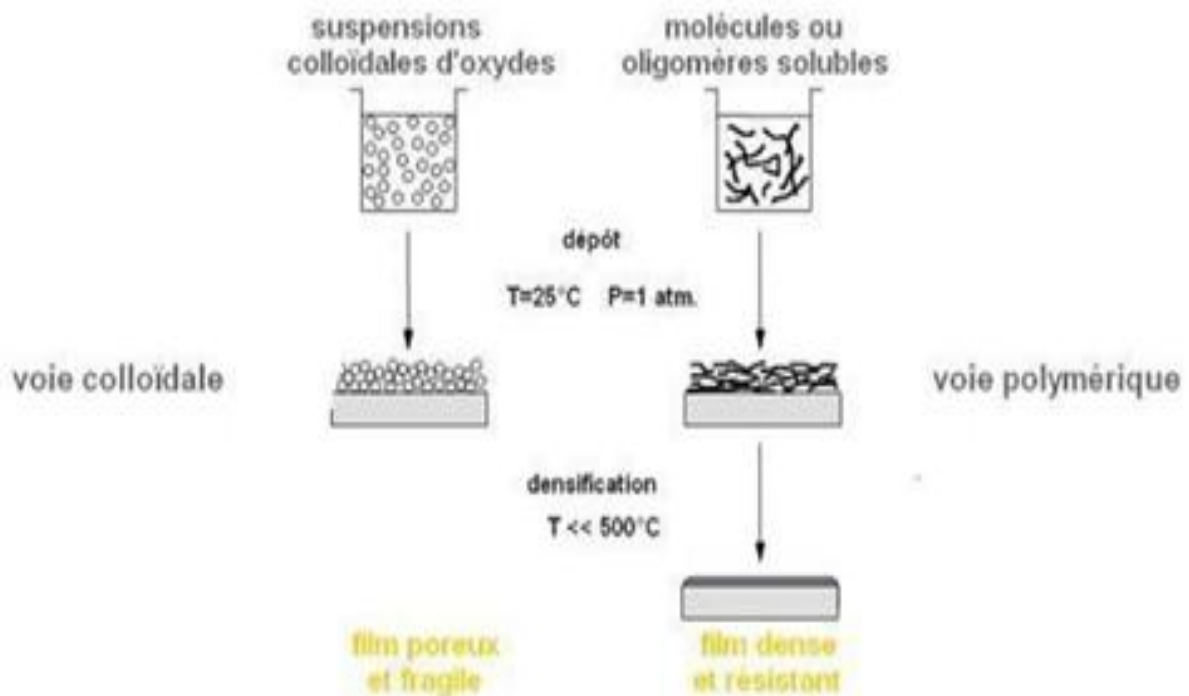


Figure 4.2 : Procédé sol-gel [102].

4.5. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel :

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné: le "spin-coating", le "drain-coating", et "le dip-coating".Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées [103].

4.6. Les avantages et les inconvénients du procédé sol - gel :

4.6.1. Les avantages du procédé sol-gel :

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.

- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs [104].
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

4.6.2. Les inconvénients du procédé sol - gel :

L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques [104].

4.7. Les limites du procédé sol - gel :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
 - Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
 - manipulation d'une quantité importante de solvants.
- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques [104].

4.8. Méthodes de caractérisation :

4.8.1. Diffraction des rayons X :

4.8.2. Principe des mesures de diffraction des rayons X :

On utilise un faisceau incident de raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h k l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que [105] :

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

Où $d_{(hkl)}$ est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l), θ_{hkl} l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans, n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

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

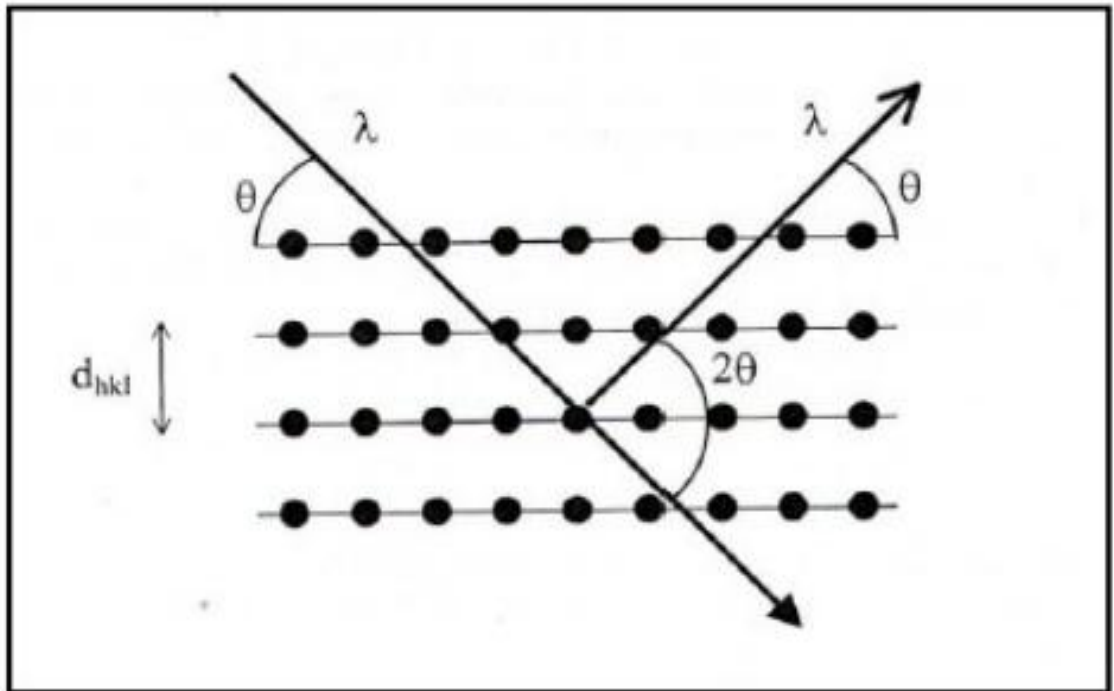


Figure 4.3: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [106].

Conclusion :

Les céramiques sont des matériaux plus utilisables de notre vie quotidienne. Elles sont obtenus à partir des matières naturelles (argile : kaolin). Elles sont préparées à une température de 1150°C. Mais le sol-gel c'est la méthode qui consiste à préparer des couches minces à pour but d'améliorer le travail de notre membranes céramiques pour obtenir un bon résultat (eau pur en temps plus court) [107].

Conclusion Générale :

Conclusion générale :

Cette étude a pour objectif le développement d'un procédé de séparation membranaire en vue de traiter des effluents liquides. L'application de ce procédé dans le traitement des effluents semble être prometteuse.

Nous nous sommes intéressés au traitement des effluents, en étudiant en particulier la rétention des colorants à partir de solutions aqueuses préparées au laboratoire.

Les résultats expérimentaux, ont prouvé que l'utilisation de supports céramiques, à base de kaolin comme membrane d'ultrafiltration, donne des résultats très encourageants dans le traitement de solutions colorées.

Nous avons observé que pour des concentrations de 10^{-4} M, l'élimination des deux colorants atteint les 100% pour le vert de malachite, et 96% pour le rouge méthyle. Les résultats les plus probants ont été obtenus avec les supports modifiés en raison de la charge du support et la diminution de la taille des pores.

Les eaux restituées par le système d'ultrafiltration sont conformes aux normes qui réglementent les rejets des eaux usées dans la nature.

Ce travail nous a permis de montrer qu'il est tout à fait possible d'utiliser des matériaux locaux comme alternative dans la fabrication des supports membranaires à un prix de revient tout à fait raisonnables et d'utilisation prometteuse.

Résumé

L'objectif de notre travail est de créer une nouvelle technologie pour le traitement des eaux . On a pris un Kaolin Algérien et on l'a utilisé dans l'élaboration des membranes céramiques. La première étape était de faire les essais de filtration sans faire aucune modification sur les supports préparés, puis on a refait ces essais avec des supports membranaires modifié par le dépôt de la couche inorganique. Des résultats meilleurs ont été obtenus.

Mots clés : colorants, kaolin, supports membranaires, filtration, couches minces.

المخلص

الهدف من مذكرتنا هو إيجاد طريقة جديدة من اجل تصفية المياه المستعملة في الصناعة النسيجية من اجل هذا قمنا بإجراء تجارب على الطين المعدنية, نأخذ كمثال الطين الأبيض الجزائري أو الطين الأبيض الخارجي. هذا الأخير ساعدنا في صناعة أغشية فخارية . في التجربة الأولى قمنا بالتصفية دون إجراء أي تغيير على الأغشية ثم قمنا بإنجاز التجربة الثانية مع إجراء تغييرات على الاغشية عن طريق وضع طبقات عضوية رقيقة. نتائج جيدة تم التحصل عليها.

الكلمات المفتاحية : الملونات, الطين الأبيض, الفخار, التصفية, الأغشية, طبقات رقيقة.

Abstract :

The objective of our study is to create a new technology for the waste water treatment of the textile industry. For it, We take by example the Kaolin Algerian for the elaboration of the ceramic membranes. The first try (essay) we made the filtration by these membranes without making any modification and we noted the result, then we made the second try with preparation of the thin coats inside membranes with the notation of the result and the observation of the difference between both results to choose the proper functioning of this method.

Keywords: Colorants, the kaolin, the ceramic, the filtration, the membranes, the thin coat.

Liste des figures



	Figure	Page
Figure 1.1 : Synoptique des principales sources de pollution.		06
Figure 2.1 : Schéma d'une membrane sélective.		14
Figure 2.2: Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.		16
Figure 2.3 : Coupe transversale d'une membrane céramique tubulaire		16
Figure 3.1 : structure cristalline de la kaolinite ((OH) ₈ Al ₄ Si ₄ O ₁₀).		22
Figure 3.2 : Micrographes des kaolins a) kaolin KF b) kaolin Bip		23
Figure 4.1 : La transition sol-gel et ses produits		26
. Figure 4.2 : procédé sol-gel.		28
Figure 4.3: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.		30
Partie Expérimentale		
Figure 2.1 : Kaolin LS.		34
Figure 2.2 : Broyeur Mécanique.		34
Figure 2.3 : préparation du mélange.		34
Figure 2.5: un diagramme schématique des principaux processus pour la préparation d'un support céramique		35
Figure 2.6 : graphe de la viscosité en fonction de la densité.		36
Figure 2.7 : programme thermique de cuisson.		38
Figure 2.8 : variation du taux de retrait en fonction de l'épaisseur des supports.		39

Figure 2.9 : variation du taux d'absorption en fonction du support pour chaque viscosité.	40
Figure 2.10 : Diffractogramme du Kaolin LS Cru.	41
Figure 2. 11 : Diffractogramme du Kaolin LS Cuit.	42
Figure 2.12 : schéma de l'unité pilote d'ultrafiltration tangentielle	43
Figure 2.13: variation de la conductivité en fonction de temps.	44
Figure 2.14 : variation du flux en fonction de temps.	45
Figure 2.15 : variation de pH en fonction de temps.	45
Figure 2.16 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite ($\lambda_{max}=663nm$).	48
Figure 2.17 : Courbe d'étalonnage du rouge de méthyle ($\lambda_{max}= 495nm$).	48
Figure 2.18: variation du flux des deux colorants en fonction du temps.	49
Figure 2.19 : Variation du taux de rétention des R.M et V.M. en fonction du temps.	50
Figure 2.20 : Variation du flux en fonction de temps des R.M et V.M pour supports membranaires modifiés.	52
Figure 2. 21: Variation du taux de rétention en fonction du temps des R.M et V.M pour supports membranaires modifiés.	53

Liste des tableaux



Tableau	Titre du tableau	Page
Tableau 1.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	06
Tableau 1.2	Classification chimique des colorants	08
Tableau 1.3	Classification tinctoriale des colorants	09
Tableau 2.1	Caractéristiques générales des membranes.	15
Partie Expérimentale		
Tableau 2.1	Composition physico-chimiques du kaolin importé(LS)	34
Tableau 2.2	Calcul de K, η et la viscosité dynamique	36
Tableau 2.3	Variation de la viscosité par apport à la densité	36
Tableau 2.4	Variation de l'épaisseur par apport le temps	37
Tableau 2.6	Variation de la conductivité en fonction de temps	43
Tableau 2.7	Variation du flux de l'eau de robinet en fonction de temps	44
Tableau 2.9	Propriétés physico-chimiques de R.M	47
Tableau 2.10	Variation du flux des R.M et V.M	49
Tableau 2.11	Le taux de rétention des R.M et V.M.	49
Tableau 2.12	variation du flux des R.M et V.M en fonction de temps pour supports membranaires modifiés.	51

1.Introduction :

La viscosité d'un fluide représente la résistance à la déformation sous l'effet d'un stress de cisaillement. Pratiquement, on associe la viscosité au comportement d'un fluide ou à sa résistance à l'écoulement. la viscosité traduit la résistance interne du fluide et peut être assimilée à la friction du fluide. En fait, la viscosité joue un rôle essentiel dans la phase de production d'un produit. Pour certains liquides, la viscosité ne dépend que de la température et de la pression : ces liquides sont dits newtoniens.

1.2. Définition de la viscosité :

La viscosité est un des principaux paramètres mesurés lors de l'étude de l'écoulement des fluides. Les mesures de viscosité sont en général liées à la qualité et aux performances d'un produit [108].

1.3. Rhéologie et viscosité :

La rhéologie est l'étude des changements de forme et de l'écoulement de la matière, comprenant l'élasticité, la viscosité et la plasticité [108].

1.4 .Mesure de la viscosité :

Il existe de nombreux appareils pour mesurer la viscosité. On distingue les viscosimètres utilisés pour les fluides newtoniens, qui font une mesure comparative et doivent donc être étalonnés, des rhéomètres qui mesurent directement les contraintes et les taux de déformation. on réalise en général des écoulements rhéologiques, c'est -à-dire des écoulements où un seul terme du tenseur des gradients de vitesse est non nul et il faut de plus qu'il soit constant en temps et homogène en espace [109].

1.4.1. Le viscosimètre à tube capillaire :

C'est un appareil destiné à mesurer la viscosité des fluides. Il existe deux types de viscosimètre : les viscosimètres de « process » et les viscosimètres de laboratoire [110]. Il mesure le temps d'écoulement d'un liquide visqueux à travers un tube mince. Ce temps est proportionnel à la viscosité [109].

1.4.2. Principe de viscosimètre à capillaire :

Le viscosimètre à capillaire est utilisé pour la durée d'écoulement supérieure à 100s, le régime d'écoulement doit être laminaire et il faut que le tube capillaire varie en fonction de la viscosité du liquide étudié [109].

2. Membranes céramiques :

2.1. Caractérisation physico-chimique du matériau :

Dans cette étude l'argile utilisée (kaolin LS) est destinée à la fabrication de supports membranaires. Sa composition est donnée par le tableau 2.1 Les résultats montrent que l'argile

est essentiellement constituée de silice (49.4%), et d'alumine (35.5%).cette argile contient des teneurs significatives en oxyde de fer et en oxyde de potassium.

Tableau 2.1 : composition chimique (en %massique) du kaolin LS.

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	PF
%oxydes	49.4	35.5	0.9	0.3	1.55	0.1	0.1	0.4	11.8

2.2. Elaboration des supports membranaires :

Les supports membranaires ont généralement une structure composite, composée au moins de deux couches, un macroporeux qui constitue le support et une couche active mince.

2.2.1. Matériels et produits utilisés :

- Balance, Mixer, moules, chronomètre, pH- mètre, conductimètre.
- Kaolin, Eau distillée, Silicate de sodium.

2.2.2. Mode opératoire :

L'élaboration du support céramique est passée à travers les étapes :
Préparation de la matière première à partir du kaolin LS.



Figure 2.1 : Kaolin LS.

Broyage du kaolin et mélange avec l'eau distillée.



Figure 2.2 : Broyeur Mécanique.



Figure 2.3 : préparation du mélange.

3- On ajoute trois gouttes de silicate de sodium (c'est un flocculant) pour éviter la présence d'agglomérat indésirables au sein de suspension, ce ci permet l'obtention membrane

4- On agite pendant quelques minutes jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène, puis on laisse reposer pendant quelques minutes.

-cinquième on coulé notre mélange dans des moules pour obtenir des supports membranaires [111].

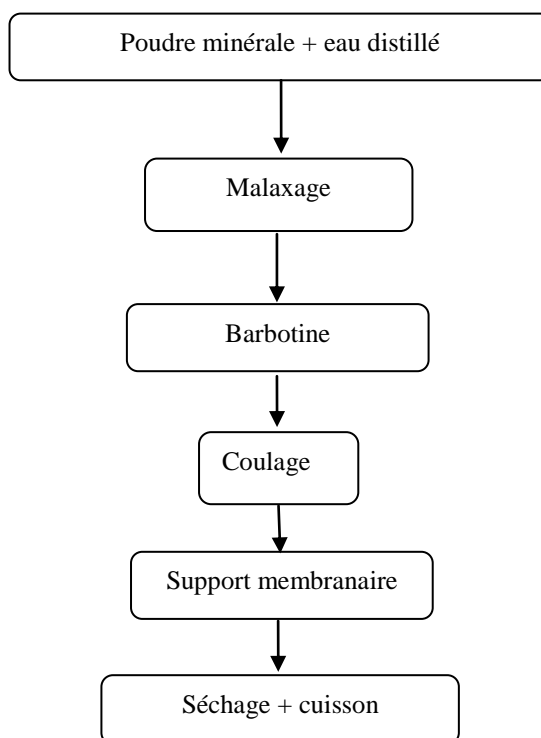


Figure 2.5: Diagramme de principales étapes de la préparation du support membranaire.

2. 2.3.les principaux paramètres qui influencent sur le coulage :

- La taille des grains.
- La viscosité.
- La densité du mélange préparé.

2.2.4. viscosité de la barbotine :

$$K = \left(\frac{\square R^4 g}{8v} \right) \quad \eta = \left(\frac{\square R^4 g}{8v} \right) \square \Delta t \quad \rho = \frac{m}{v}$$

$$K_1 = \left(\frac{\square R^4 g}{8v} \right) \quad k_1 = \left(\frac{3,4.(0,02)^4.9,81}{8(18.10^{-6})} \right) \quad k = 0.03$$

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \rho = \frac{0,05}{0,0001} \quad \rho = 500$$

$$\eta = \left(\frac{\square R^4 g}{8v} \right) \square \Delta t \quad \eta = \left(\frac{3,4.(0,02)^4.9,81}{8(18.10^{-6})} \right).500.30 \quad \eta = 4,5\text{cpo}$$

On fait les mêmes calculs pour chaque valeur.

Tableau 2. 2 : calcul de K, ρ et la viscosité dynamique.

K	0.03	0.06	0.06	0.08	0.1
ρ (kg/m ³)	500	800	875	960	1065
η (cpo)	4,5	14,4	15,7	23,04	31,95

Tableau 2.3 : variation de la viscosité en fonction de la densité.

Viscosité	4,50	14,4	15,75	23,04	31,95
Densité	0.5	0.8	0.875	0.96	1.065

Les résultats de la viscosité dynamique calculée en fonction de la densité sont représentée dans le graphe ci-dessous Figure. 2.6.

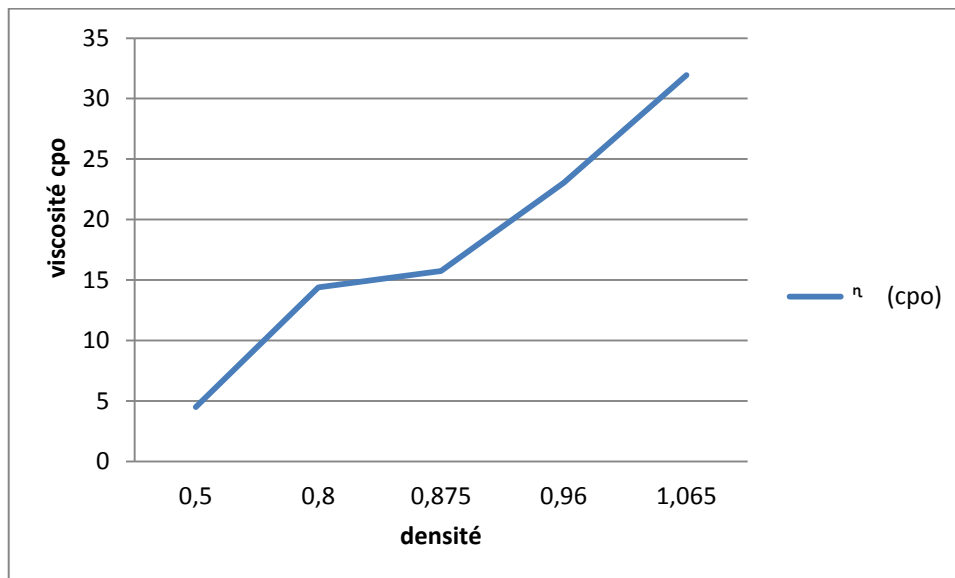


Figure 2.6: graphe de la viscosité en fonction de la densité.

Pour une densité qui varie entre 0.500 jusqu'à 0,800 la viscosité augmente rapidement (5 ; 10 ; 15 cpo), entre 0.800-0.875 (g/cm³) elle reste constante (η = 15 cpo) puis elle continue à augmenter jusqu'à atteindre une valeur de 32cpo.

2.2.5. L'épaisseur des supports élaborés :

Le tableau ci-dessous représente les épaisseurs par rapport au différents temps de coulage :

Tableau 2.4 : variation de l'épaisseur par rapport au temps.

Temps (min)	1	1.5	2	2.5	3
L'épaisseur (cm)	0.2	0.25	0.28	0.30	0.33

Remarque :

On observe que l'épaisseur des membranes augmente avec l'augmentation de temps.

2.2.6. Traitement thermique des supports membranaires :

1. Le séchage :

Le séchage des supports membranaires est généralement caractérisé par la mesure de la perte de masse en fonction du temps [112]. En générale le séchage correspond à l'élimination de l'eau présente en excès dans notre support membranaire.

La vitesse de séchage ne doit pas dépasser la vitesse de migration de l'eau dans le matériau. Pour cette raison, il est indispensable de contrôler l'humidité de l'atmosphère au séchage. Il est à noter que les étapes de séchage sont très importantes car c'est généralement au cours du séchage que se produisent les microfissures qui diminuent la solidité d'une céramique.

La vitesse de migration de l'eau dans la structure du matériau détermine la vitesse de montée en température. Une réduction du temps de séchage conduit à une proportion non négligeable de microfissures dans la structure du matériau ou de fentes sur les parois.

L'humidité de l'atmosphère au séchage doit être de 80% minimum jusqu'à 50°C si on veut éviter un dessèchement prématuré de la couche superficielle des tessons. Le taux d'humidité doit diminuer progressivement jusqu'à 35% par élévation de la température.

2. La cuisson :

La cuisson de nos supports membranaires est effectuée dans un four a moufle a haute température, le programme de cuisson entre 12h et 15h, est donné si dessous.

Ce traitement thermique des supports membranaires permet la consolidation définitive de la pièce façonnée après élimination par évaporation ou carbonisation des ajouts temporaires. La

cuisson confère aux supports céramiques leurs dimensions définitives. On parle de cuisson céramique lorsque le traitement thermique entraîne la formation d'une phase vitreuse qui enrobe et lie des cristaux dispersés.

La température maximale du traitement thermique influe sur la porosité des supports membranaires. En effet, à partir du moment où l'email commence à fondre, la consolidation intervient et augmente avec la température.

2.1. Programme thermique de cuisson:

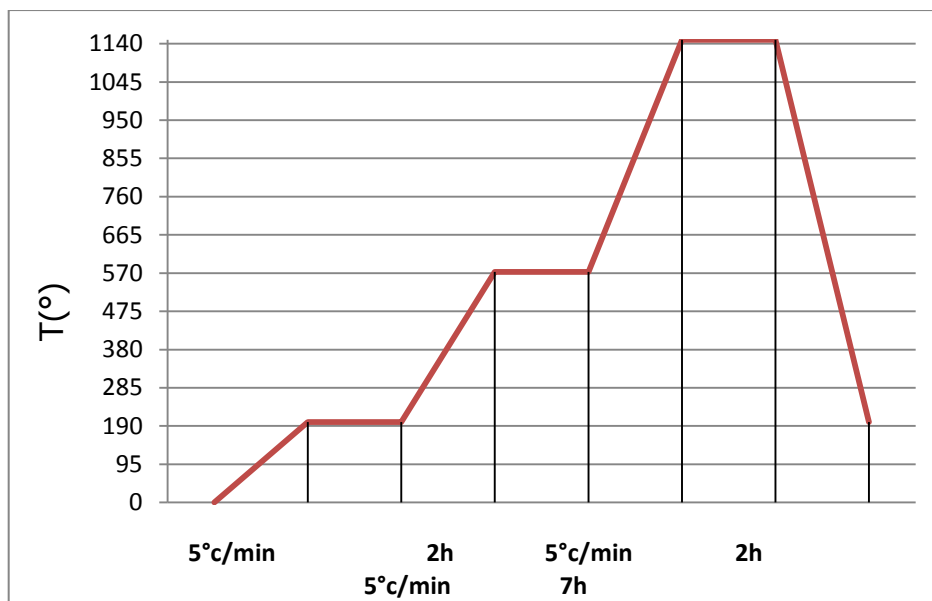


Figure 2.7 : programme thermique de cuisson.

Entre 0°C et 200°C, c'est la partie où la matière organique est détruite avec l'élimination de l'eau hygroscopique, un palier de deux heures est maintenu pour assurer la disparition totale de ces éléments. Pour éviter l'apparition de microfissure lors du dégazage provenant de la combustion de la matière organique, la vitesse de chauffage est fixée à 5°C/min ; Ensuite augmentation de la température jusqu'à atteindre 573°C qui correspond à la transformation du quartz de la forme α à la forme β . Enfin une dernière augmentation de la température jusqu'à 1145°C, avec un palier de 7 heures. C'est au cours de cette dernière phase que se passent les transformations importantes telles que la formation de l'alumine gamma et la mullite. Enfin un refroidissement lent du four permet d'éviter tout risque de fissuration des supports membranaires élaborés.

2.7. L'étude de retrait :

Le retrait n'apparaît qu'après un certain temps de séchage qui correspond à la perte de l'eau libre en contact avec l'extérieur. La mesure du volume d'eau évaporé donne

approximativement la porosité ouverte de l'échantillon à cru. Le volume apparent de l'échantillon permet d'estimer la porosité ouverte de l'échantillon à cru. Le choix de la mesure dépend des considérations pratiques, ainsi pour une baguette, le retrait linéaire est important, pour un carreau le retrait de surface serait plus approprié.

Cette valeur va nous permettre d'estimer la compacité des supports obtenus. Pour le calcul du retrait des supports, on utilise la formule suivante :

$$R_t = (\% \text{ retrait total}) = [(L_i - L_c) / L_i] * 100$$

Avec : L_i : longueur initiale

L_c : longueur après cuisson

La longueur de chaque support céramique est mesurée avant et après cuisson pour la détermination du retrait de chaque support. Les résultats sont représentés sur la figure.2.4 les viscosités sont données en cPo.

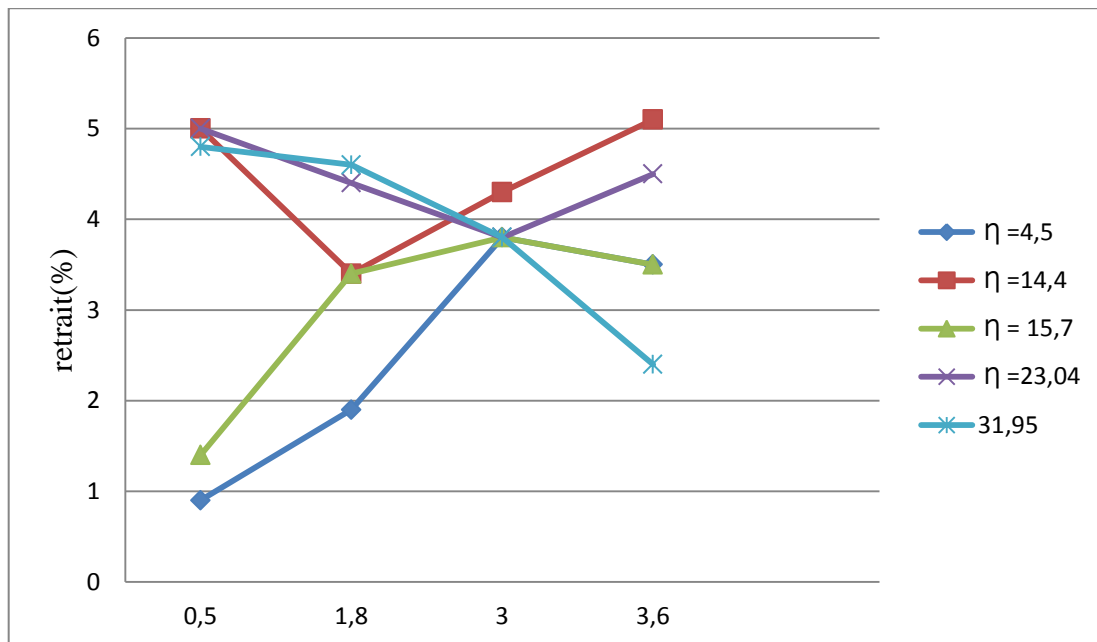


Figure 2.8 : variation du taux de retrait en fonction de l'épaisseur des supports.

On remarque que pour un temps de coulage de 2 minutes, il ya une superposition des valeurs de retraits pour les différentes viscosités. Le retrait le plus élevé est observé lorsque les viscosités sont de l'ordre de 14.4 cPo et 23.04 cPo.

2.8. Taux d'absorption :

2.8.1. La Porosité :

La technique de porosité permet la détermination des diamètres des pores ouverts et du volume des poreux des matériaux solides. Le principe de cette méthode s'appuie sur la

propriété de ces matériaux, pour que ce liquide pénètre l'échantillon, on le faut lui appliquer une pression qui est d'autant plus élevée que les pores de l'échantillon sont petit.

2.8.2. L'absorption :

L'absorption d'eau par les milieux poreux sous l'action des forces capillaire a fait l'objet de nombreuses modélisations par les lois de type [113] :

$$m = K_s t^{1/2}$$

m : masse d'eau absorbée.

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

Plusieurs modélisations de la formation d'un dépôt ont été proposées. Elles indiquent toutes que l'épaisseur de la couche formée est proportionnelle à $t^{1/2}$ [114]. Quand l'épaisseur voulue est atteinte, évacue la suspension et la couche restante est séchée et frittée. Après la cuisson on met les supports dans bouillante pendant deux heures, en ce moment les supports absorbent cette l'eau (phénomène d'absorption). Donc on peut déterminer le taux d'absorption par la formule suivante :

$$A (\%) = [(P_h - P_s)/P_h] . 100$$

P_h : poids du support humide (après ébullition)

P_s : poids du support sec

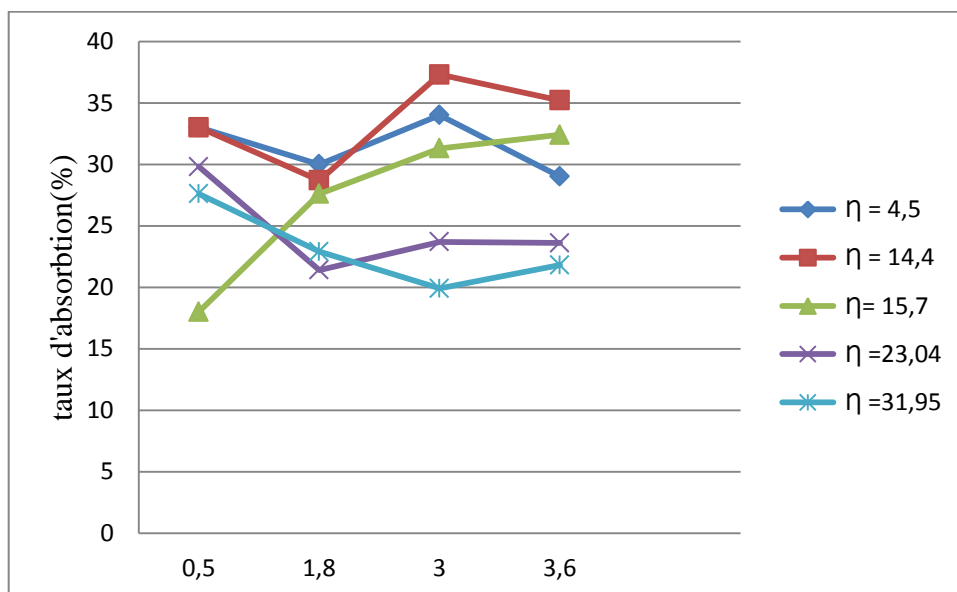


Figure 2.9: variation du taux d'absorption en fonction de l'épaisseur du support pour chaque viscosité.

On peut dit pour chaque graphe suivant :

On peut déduire, que les taux d'absorption les plus importants sont obtenus en utilisant une barbotine de viscosité de 14.4 pour des temps de coulage égaux à 2 min et 3 min, ce qui est en accord avec les densités utilisées.

2.9. Caractérisation des tessons céramiques

Les analyses radio cristallographiques ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre type Expert SW PRO à anticathode de cuivre ($\lambda_{k\alpha1} = 1,54056\text{\AA}$; $\lambda_{k\alpha2} = 1,54439\text{\AA}$) et sont représentés sur la Figure 23.

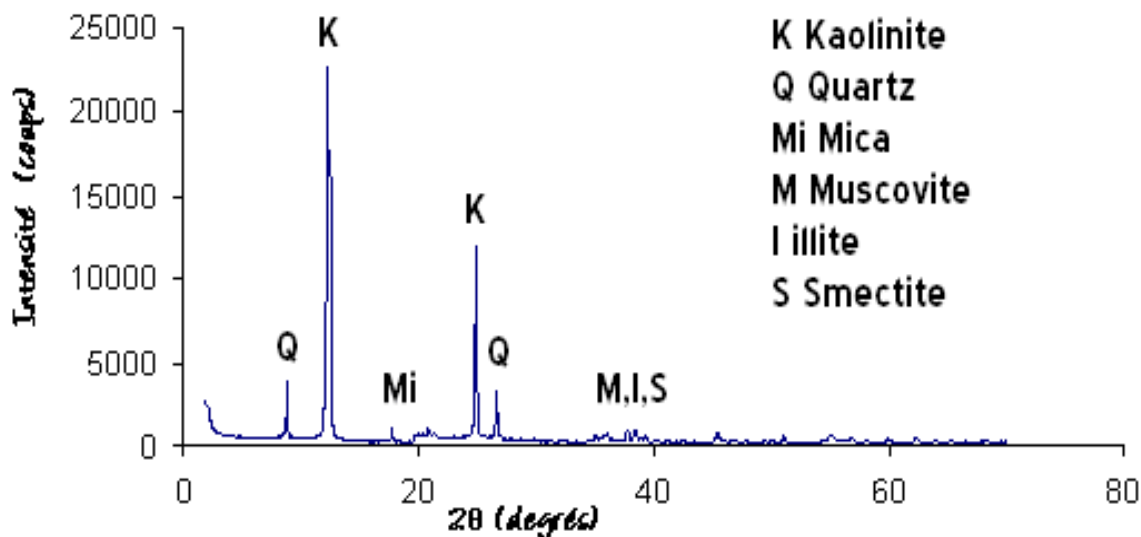


Figure 2.10 : Diffractogramme du Kaolin LS Cru.

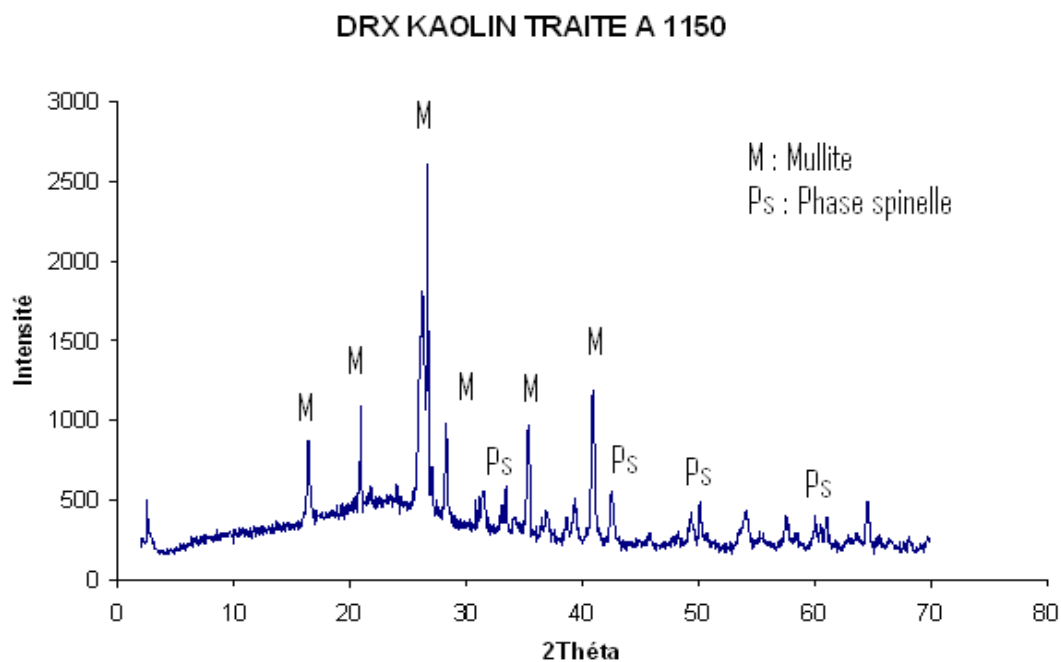


Figure 2. 11 : Diffractogramme du Kaolin LS Cuit.

Le diffractogramme du kaolin LS cru révèle la présence de kaolinite, de quartz et de mica. Les pics caractéristiques de la kaolinite sont principalement observés. En plus de ces principaux pics attribués à la kaolinite, celui du mica et du quartz.

D'autres composés présents en teneurs faibles présentent de faibles pics comme les carbonates, la cristalloalbite et la tridymite.

Le diffractogramme du kaolin cuit à une température de 1145°C, avec un palier de 7 heures (Figure 2.11), révèle des transformations importantes telles que la formation de l'alumine gamma (phase spinelle) et la formation de la mullite.

2.10. Essais d'ultrafiltration :

Des essais préliminaires d'ultrafiltration réalisés ont conduit au choix du support membranaire présentant les meilleures caractéristiques. On a ainsi opté pour le support établi à partir d'une barbotine de viscosité 14,4 cPo et une épaisseur de 3.6 mm avec un taux d'absorption de 35%.

Le support membranaire avec lequel les essais de filtration sont effectués présente les caractéristiques suivantes :

- longueur égale à $L = 30 \text{ cm}$;
- diamètre moyen intérieur égal à $d = 13\text{mm}$;
- surface de filtration égale à $0,012246 \text{ m}^2$

2.10.1. Choix du support membranaire adéquat :

Le choix du support membranaire pour ces essais dépend aux caractéristiques suivantes :

La longueur.

Diamètre moyen intérieur.

Surface de filtration.

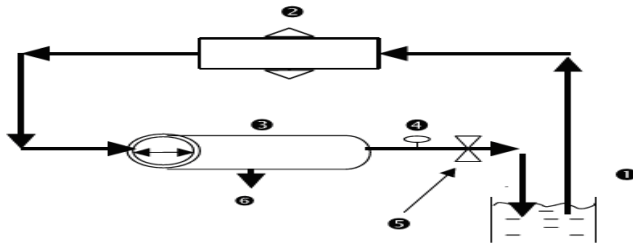


Figure 2. 12 : Schéma de l'unité pilote d'ultrafiltration tangentielle

1 : bac d'alimentation 2 : pompe. 3 : support membranaire 4 : Manomètre. 5 : Vanne 6 : Perméat

2.10.2. Variation de la conductivité :

Tableau 2.6 : variation de la conductivité en fonction de temps.

$\lambda(\mu\text{s/cm})$	1350	1307	1314	1316	1318	1320	1323	1326	1328
T(min)	0	5	10	20	30	40	50	60	80

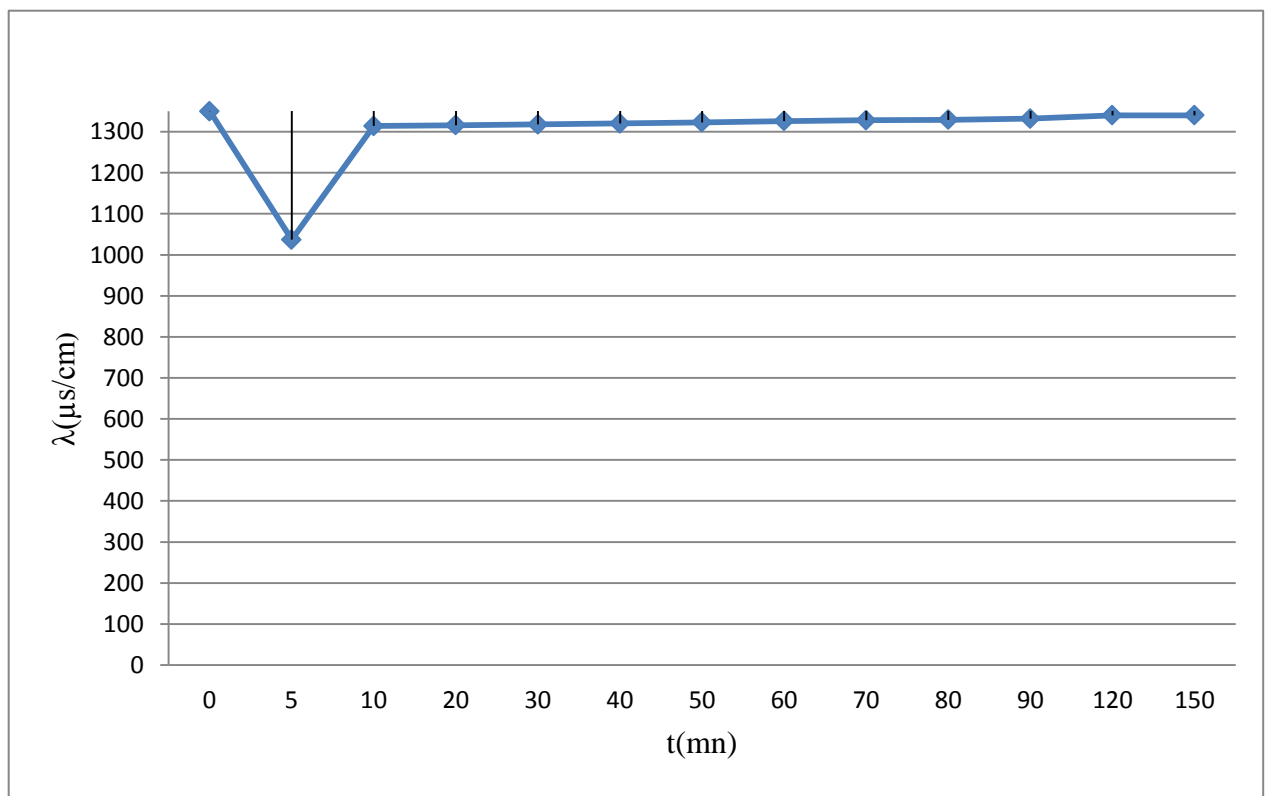


Figure 2.13 : variation de la conductivité en fonction de temps.

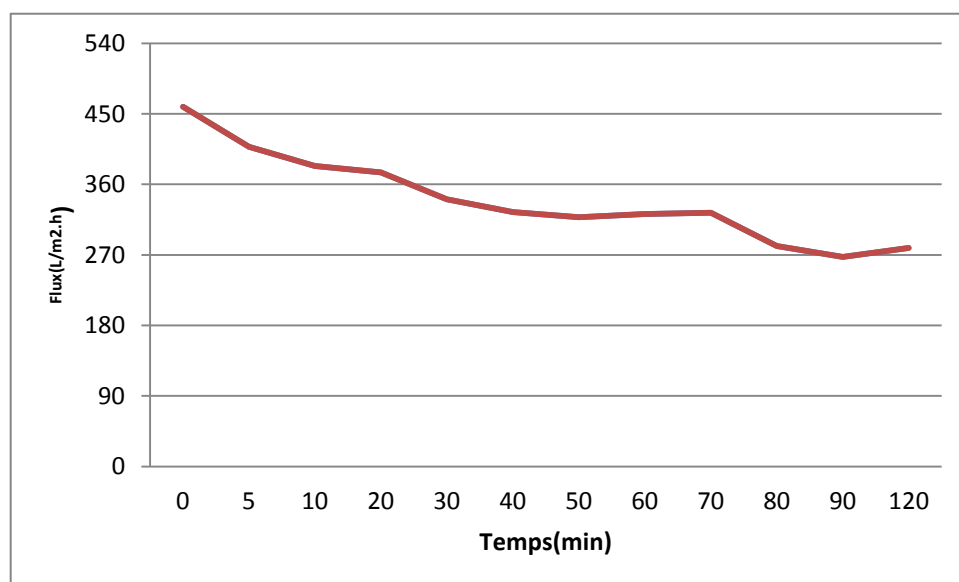
On observe que la variation de la conductivité est moins importante avec une faible élimination d'environ 2.2 %. La présence de sites chargés négativement à la surface de notre support en contact avec une solution électrolytique (l'eau) influence la distribution spatiale des ions au voisinage de la surface. On observe une légère diminution de la conductivité de l'eau due principalement à l'attraction des espèces cationiques par la surface du support.

2.10.3. Variation du flux de l'eau de robinet :

Le flux de perméation est défini par le débit de perméation, Q_p , divisé par la surface membranaire. Il représente aussi la vitesse du fluide perpendiculaire à la surface de la membrane. Le flux est donnée par la formule $J = Q_p/S$ (L/m².h). A chaque intervalle de temps on mesure le volume récupéré pour le calcul du flux de perméat. Les résultats de la variation de flux de perméat de l'eau de robinet en fonction du temps sont représentés par la figure 2.14.

Tableau 2.7 : variation du flux de l'eau de robinet en fonction de temps.

T(min)	0	5	10	20	30	40	50	60	80	90	120	150	180
F(L/m ² h)	459	408	383	375	340	324	318	322	323	281	267	278,7	/

**Figure 2.14**: variation de flux en fonction de temps.

On constate que la variation du flux en fonction du temps (figure 2.14) est nettement décroissante ayant une valeur moyenne de 316 L/h.m² ; ceci est dû à un colmatage au niveau de la surface filtrante ou à une polarisation de concentration sur la surface de la membrane.

Dans tous les cas lors d'une telle épuration, les particules que l'on souhaite éliminer se déposent sur le filtre par attraction électrostatique (ce qui provoque une saturation des sites chargés) ou bien sont repoussés par effets de charges opposés. Le dépôt qui en résulte modifie les caractéristiques du filtre. L'accumulation de particules tend à rendre le passage du fluide au travers de l'ensemble filtre-dépôt de plus en plus difficile et on assiste à une chute de perméabilité de l'ensemble.

1.10.4: variation de pH en fonction de temps :

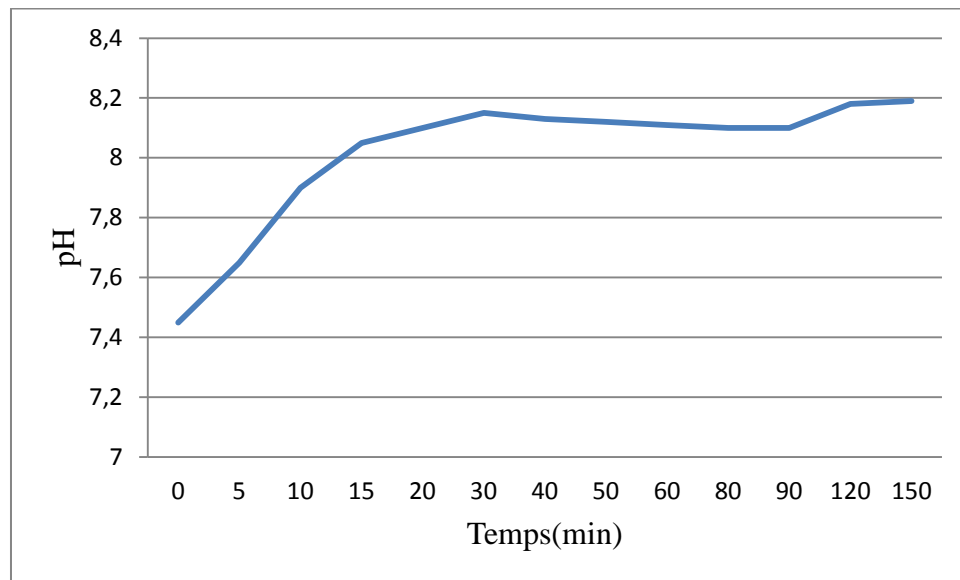


Figure 2.15 : variation de pH en fonction de temps.

L'augmentation du pH est attribuée aux échanges ioniques au niveau de la surface filtrante (gain d'ions hydrogènes et libération d'ions hydroxydes).

La plupart des matériaux membranaires acquièrent une charge de surface lorsqu'ils sont mis en contact avec un milieu aqueux. L'origine de cette charge dépend de la nature du matériau. Lors du passage de la solution au niveau de la surface il y'aura échanges des groupements de surface avec la solution, et c'est la cause de l'élévation du pH de perméat. Le pH est passé d'une valeur initiale de 7.4 jusqu'à atteindre une valeur de pH de 8.18.

2.11. Essais de filtration des colorants :

Dans notre recherche, on utilise deux solutions aqueuses des colorants (vert de malachite et le rouge de méthyle) à une concentration de 10^{-4} M à travers des supports membranaires à une pression de 3 bar. On fait les analyses des ces colorants dans chaque intervalle de temps. Cet essai a pour but de suivre l'efficacité de nos supports dans la rétention des colorants.

2.11.1. Généralité sur les deux colorants utilisés :

1. Rouge de méthyle :

1.2. Définition :

Le rouge de méthyle est un indicateur coloré de pH. Zone de virage : 4,4-6,2. Il est rouge violace à pH 4,4 et jaune pâle à pH 6,2, orange entre les deux. Sa formule est [115]:

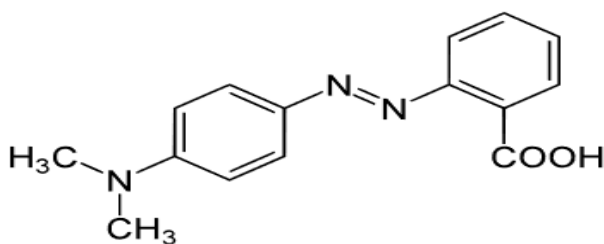


Schéma : La formule développée du rouge de méthyle.

1.3. Propriétés physico- chimiques du rouge de méthyle :

Le tableau ci- dessous ces propriétés :

Formule brute	$C_{15}H_{15}N_3O_2$
Masse moléculaire (molaire)	269,30
CAS Registry number	493- 52-7
Color Index	13020
Aspect	Poudre rouge à rouge foncé
Perte à la dessiccation à 80°C	≤ 5%
Virage pH	pH 4 : rouge pH 6,0 : jaune
Maximum d'absorption dans tampon pH=4,5	524nm 528 nm
Solution alcoolique à 0,02%	Rouge
Coefficient d'extinction spécifique sur sec	1225 - 1500

Tableau.2.9 : propriétés –physico-chimiques de R.M [116].

2. Vert de malachite

2.1. Définition :

Le vert de malachite est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu- vert. Le nom de « vert de malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la malachite. Sa formule est :

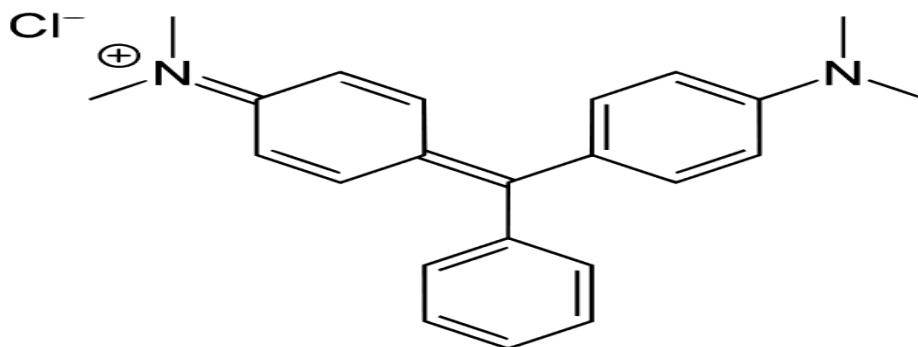


Schéma : La formule développée du vert de malachite.

2.2. Propriétés physico- chimiques du vert de malachite:

Formule brute : $C_{23}H_{25}ClN_2$.

Masse molaire : 364,911 g/mol.

Pka : 1,3.

2.3. L'utilisation du vert de malachite :

-La verte malachite est utilisée comme indicateur coloré pour mettre en évidence la présence de sulfites dangereux pour la santé [117].

- il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire,
- comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux
- comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment) et aussi en aquariophilie [118].

2.11.2. Etablissement des courbes d'étalonnages des deux colorants :

Etablissement des courbes d'étalonnage des trois colorants

A partir des deux solutions mères, nous avons préparé par dilutions successives une série de solutions filles de concentrations bien déterminées. L'analyse de ces concentrations est effectuée par spectrophotométrie visible à des longueurs d'ondes respectives de 663 nm pour le vert de Malachite, 495 nm pour le rouge de Méthyle. Les résultats de l'absorbance en fonction de concentration sont représentés graphiquement par les figures 2.16 et 2.17.

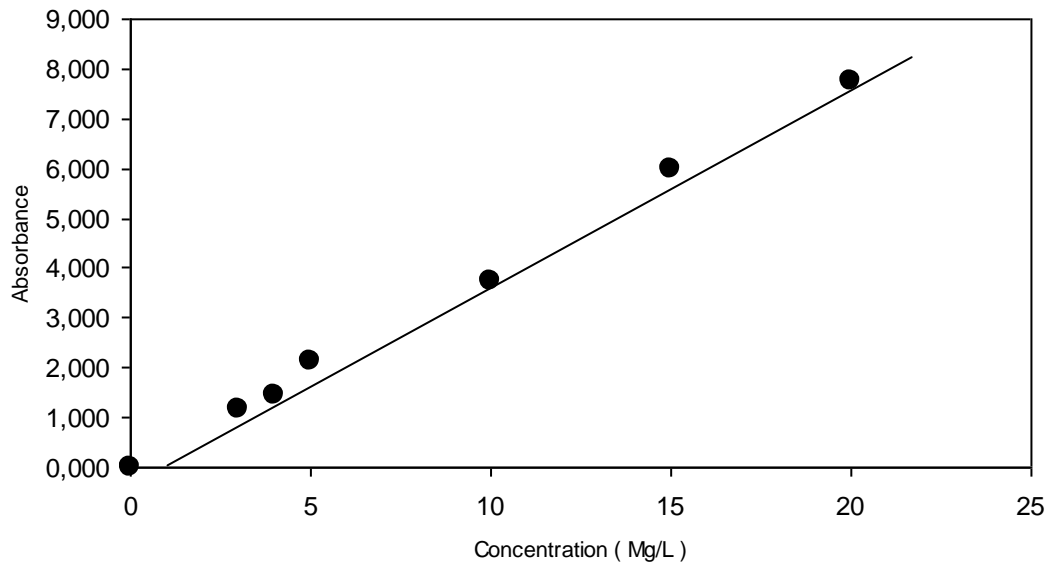


Figure 2.16 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite ($\lambda_{max}=663\text{nm}$).

Remarque.1 : L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du vert de malachite est : $A=0.0387*C$, avec un coefficient de régression $R^2=0.998$. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du perméat.

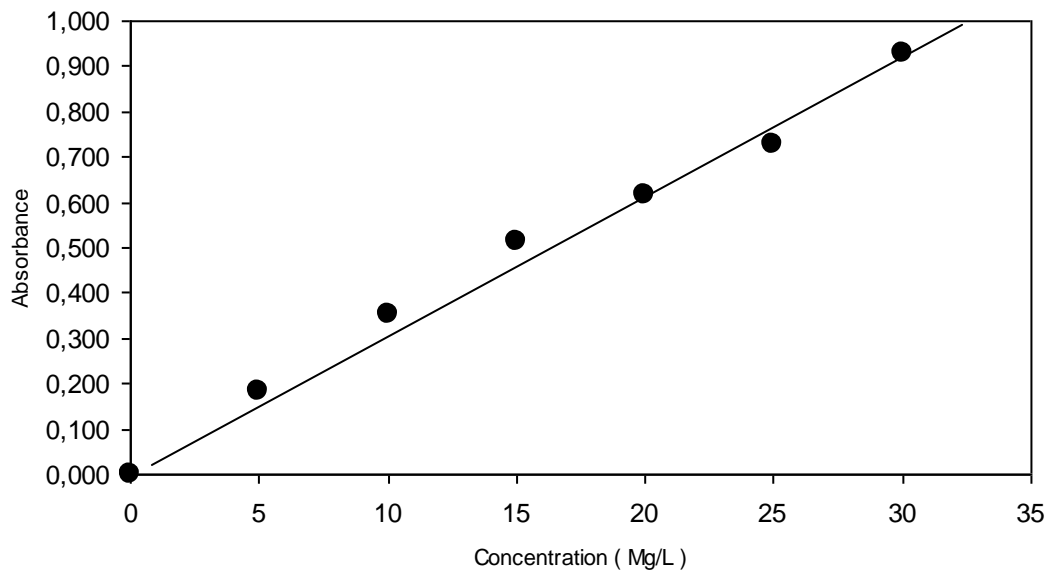


Figure 2.17 : Courbe d'étalonnage du rouge de méthyle ($\lambda_{max}=495\text{nm}$).

Remarque.2 : L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du Rouge de méthyle est : $A=0.0309*C$, avec un coefficient de régression $R^2=0.9995$.

1. Variation du flux des deux colorants :

Tableau 2.10 : variation du flux des R.M et V.M.

T(s)	5	10	20	30	40	50	60	90	120
1	163,32	158,52	136,1	135,55	130,41	115,11	112,69	129,55	126,84
2	438,92	437,12	408,3	395,23	359,54	342,38	335,62	334,62	345,69

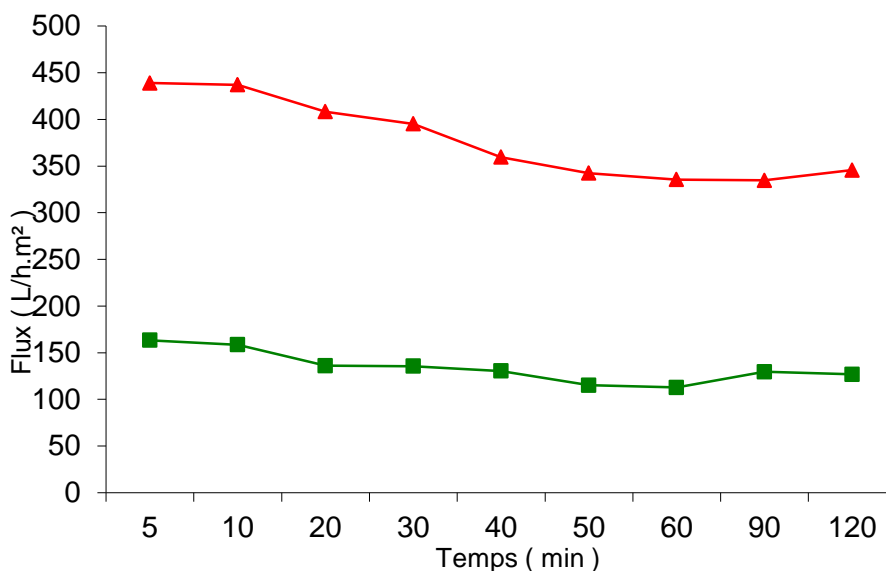


Figure 2. 18: Variation du flux des deux colorants en fonction du temps.

Pour la variation des flux des deux colorants V.M et R.M on constate une diminution en fonction du temps pour les deux colorants, ce qui confirme leur rétention. Le flux de perméation tend à devenir faible au cours du temps. Au fur et à mesure, qu'il y a un colmatage du support ce qui provoque une perméation de faible résistance. Cette diminution est associée, en partie, avec les interactions entre les appuis et la solution et notamment avec la réduction de la section de passage au cours du flux tangentiel.

2. Variation du taux de rétention des deux colorants :

Tableau 2.11 : Le taux de rétention des R.M et V.M.

temps	0	5	10	20	30	40	50	60	90
T .R1	0	7,50E+01	7,10E+01	7,00E+01	6,80E+01	55	41	3,80E+01	3,30E+01
T.R 2	2	9,89E+01	1,00E+02	1,00E+02	9,73E+01	9,69E+01	9,48E+01	89,6	7,50E+01

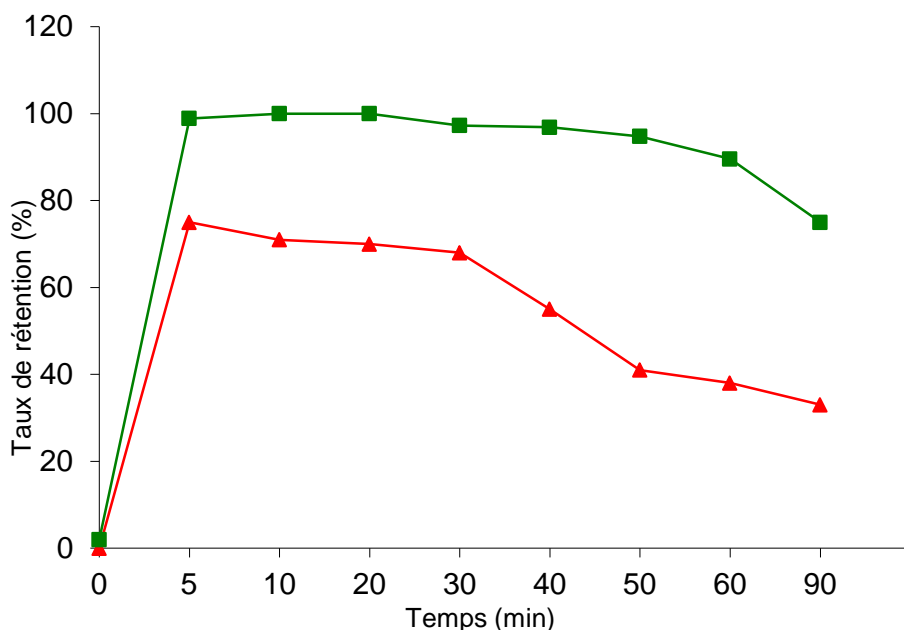


Figure 2.19 : Variation du taux de rétention des R.M et V.M. en fonction du temps.

On constate d'après les résultats de la variation du taux de rétention des deux colorants en fonction du temps que la rétention atteint 95% pendant les 20 premières minutes pour le vert de malachite. Ceci est dû principalement aux interactions électrostatiques entre le support chargé négativement et les contre ions des colorants chargés positivement.

Pour la solution du rouge de méthyle le support a atteint un taux de rétention de 73% ensuite une diminution due à un colmatage rapide du support.

Comme nous l'avons déjà expliqué, notre support présente une charge généralement négative. Il est donc clair qu'un soluté chargé négativement sera mieux retenu, par répulsion électrostatique (cas des colorants anioniques (rouge de méthyle)).

2.11.3. Amélioration des supports céramiques :

Dans le but d'améliorer les supports synthétisés à base du kaolin LS, on a essayé de modifier la texture du matériau en ajoutant une couche mince à base d'oxyde de silice par voie sol-gel.

3.1. La méthode sol-gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse

et condensation). Dans notre étude, le sol-gel de SiO₂ est préparé par hydrolyse en catalyse acide et condensation du tetraethylorthosilicate (TEOS) en présence de solvant.

3.2. Mode Opérateur

La préparation du sol SiO₂ se fait de la façon suivante :

Une quantité de HNO₃ (1 M) est versée dans de l'eau distillée fraîchement préparée. Cette dernière solution est ajoutée goutte à goutte au mélange constitué de tetraethylorthosilicate (TEOS) (99%), en respectant les rapports volumiques nécessaires.

Après la synthèse du gel, l'opération d'engobage a lieu.

Après l'engobage des supports céramiques, ils sont séchés à l'air libre pendant 24h avant traitement thermique à 700°C pendant 3h avec une montée de 5°/min. Les mêmes essais réalisés précédemment avec le support membranaire seul, sont répétés avec les supports engobés par la couche inorganique. Le support engobé de la couche inorganique est symbolisé par (S.M).

On utilise la méthode sol-gel pour améliorer ces supports à partir la préparation de couche mince à l'aide d'oxyde de silice. Cette méthode on a déjà expliqué dans la quatrième chapitre.

3.3. Variation du flux en fonction de temps des deux colorants avec supports membranaires modifiés :

Tableau 2.12: variation du flux des R.M et V.M en fonction de temps pour supports membranaires modifiés.

T(s)	5	10	20	30	40	50	60	90
Flux 1	234,77	244,98	200,44	179,65	147,47	122,98	115,14	111,06
Flux 2	265,39	254,58	232,61	215,58	202,32	180,04	184,55	168,76

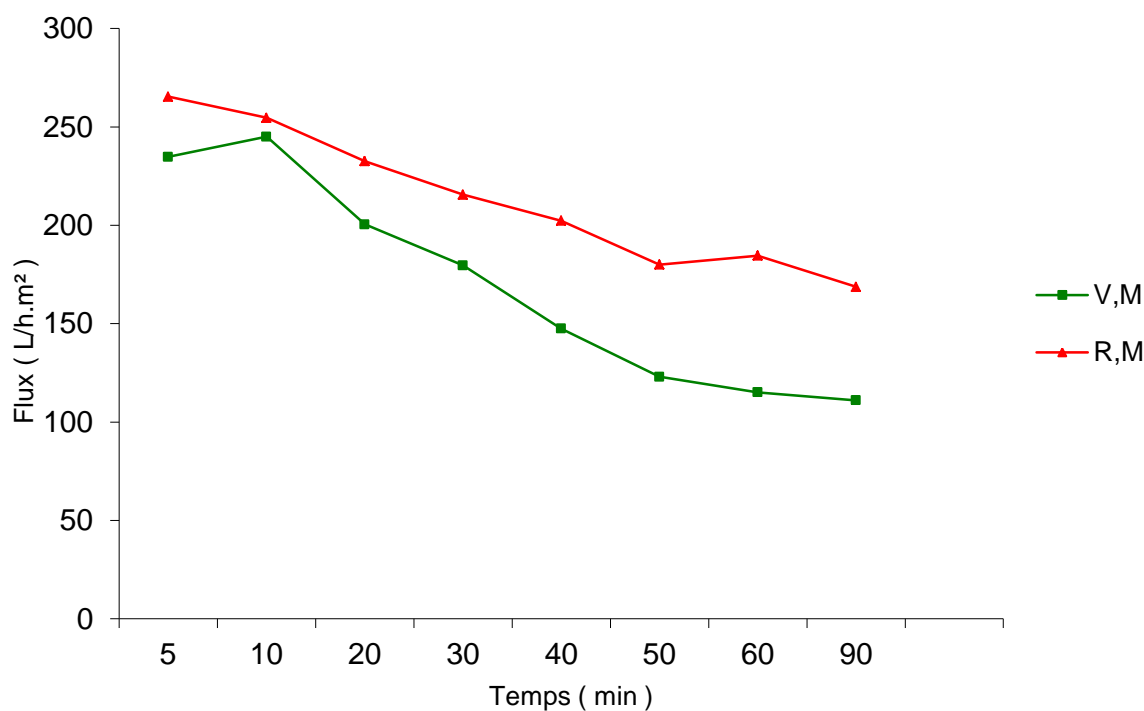


Figure 2.20 : Variation du flux en fonction de temps des R.M et V.M pour supports membranaires modifiés.

3.4 Variation du taux de rétention en fonction de temps des R.M et V.M pour supports membranaires modifiés

La filtration des deux solutions de colorants, de vert de malachite et rouge methyle de concentration de 10^{-4} M, à travers les supports membranaires modifiés est réalisée à une pression de 3 bar. L'analyse des échantillons récupérés à chaque intervalle de temps est faite par spectrophotomètre UV visible.

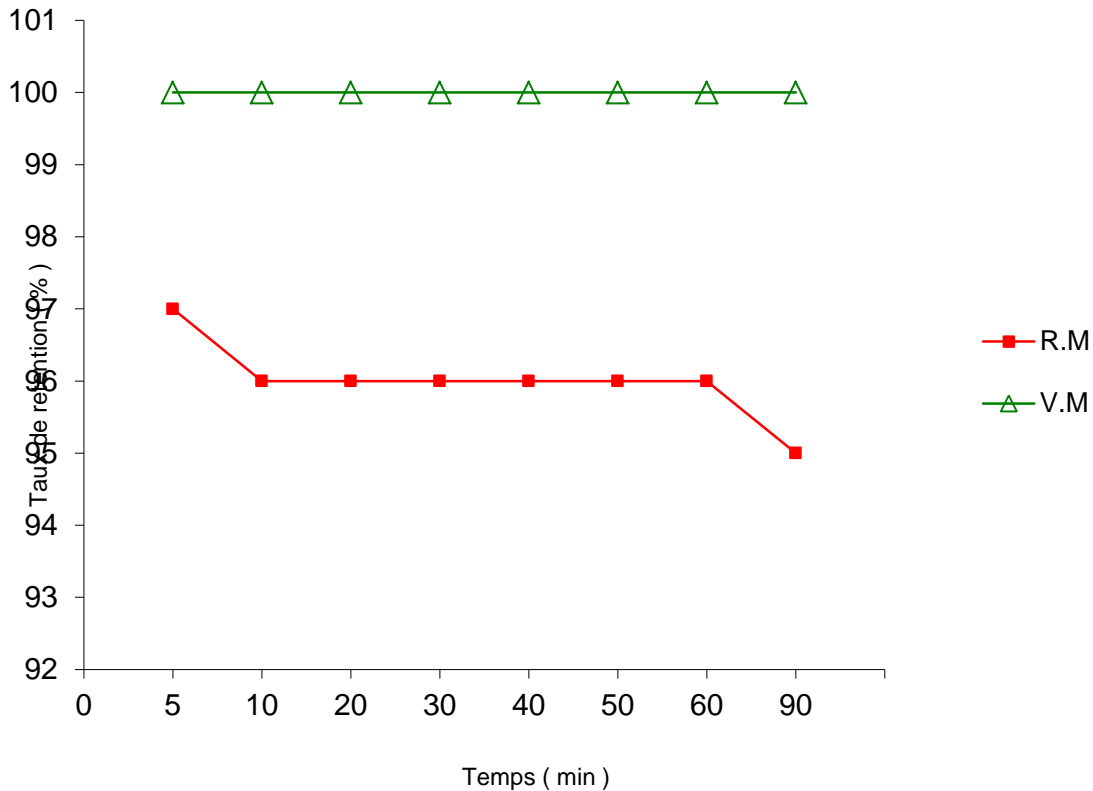


Figure 2. 21: Variation du taux de rétention en fonction du temps des R.M et V.M pour supports membranaires modifiés.

D'un point de vue macroscopique, la nature de la phase solide formée à partir de ces précurseurs moléculaires dépend principalement des cinétiques relatives des deux réactions qui affectent beaucoup les propriétés des matériaux développés par la méthode sol-gel. Il y a ainsi une forte relation entre les mécanismes de l'hydrolyse, de la condensation et de la croissance des particules et par la suite la structure de ces matériaux synt

hétisés ayant pour caractéristiques des diamètres de pores très petits après traitement thermique. La variation de la rétention des trois colorants en fonction du temps est représentée par la figure 2.21.

L'engobage des supports céramiques par la couche mince inorganique a augmenté d'avantage le taux d'élimination des colorants jusqu'à atteindre 100% pour le vert de malachite pendant un cycle de filtration de 90mn grâce à la réduction de la taille des pores et les interactions électrostatiques entre les ions de soluté et la surface du support. les contres ions des colorants l'emportent ; d'où il y a une répulsion entre la charge positive de la solution à traiter et la charge négative du support.

La rétention du rouge de méthyle est moins élevée en comparaison avec les résultats obtenus pour le vert de malachite, ceci est probablement dû à la charge du colorant. Les résultats

obtenus avec ce type de support sont meilleurs en comparaison avec ceux obtenus avec le support seul et ceci peut être expliqué par la réduction de la taille des pores et la charge négatif du support

Références Bibliographiques :

- [1] : Thèse de Magister en chimie, Elimination du Bleu de Méthylène par des procédés d'oxydation avancée à Tlemcen 2013.
- [2] : Environnement canada, 2000. Canadian Environment Protection Act- priority substances List supporting document for the environnement assissent of textile mil effluents.
- [3] : Thèse de doctorat en sciences, caractérisation physico-chimiques des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse 2016.
- [4] : thèse de doctorat, El KHABBAZE, traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse (2008).
- [5] : **S. Kacha, M. S. Ouali, S. El Maleh, Rev. Sc. Eau, 2 (1997) 233-248.**
- [6]:**F. Kaoua, A. Gaid, H. Aït-Amar, A. Tazairt, Bull. Soc. Chim. Fr., 4 (1987) 581-588.**
- [7] :**H. Nozet, Textiles chimiques. Fibres Modernes**
- [8]: Encyclopédie Larousse, la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques, 2009.
- [9]:**OUBAGHA**, de contamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique
- [10]:Leçons de sciences - CM1 –référenceEcole de Provençères sur FaveHagimont K.
- [11]: Cours de pollution & nuisances section : LFSNA3par: GUERMAZI WASSIM AU : 2016 – 2017.
- [12]: Bu.umc.edu.dz/thèses/ch.- ind/ DER6195.
- [13]:[Http://www.maine.gov/agriculture/pesticides/drift/homepage](http://www.maine.gov/agriculture/pesticides/drift/homepage)
- [14] :**Little L.W., Chillingworth M.A.**, in Reports on selected dyes and their effect, Editor, American Dye Manufacturers Institute, New York, 1974.
- [15] : WIKIPEDIA 2011, Industrie textile, valable sur le site Internet : <http://fr.wikipedia.org>.
- [16] :**Flandrin-M Bletty**, Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès(1976).
- [17] :**I Brossard**, Technologie des Textiles. Edition Dunod, Paris. (1997).
- [18] :**F.Meinck.Eaux résiduaires industrielles.** Edition Massons (1977).10
- [19]:**H.L. Needles**, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey, 1986.
- [20]: MSN encarta,2http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html.

- [21] :**E.Z. Guivarch**, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation descolorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [22] : **Guivarch E**: Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-fenton": Application à la minéralisation des 15 colorants synthétiques, Marne-la-Vallée, 2004,
- [23] :**R.P. errin .j.Pscharfft**, «chimie industrielle»2^{ème} édition Dunod, Paris, 1991.661 Synthèse et caractérisation de biopolymère application au piégeage de colorants des colorants cationiques en solution aqueuse.
- [24] :**S. Kacha, M. S. Ouali, S. El Maleh**, Rev. Sc. Eau, 2 (1997) 233-248.
- [25]:**F. Kaoua, A. Gaid, H. Aït-Amar, A. Tazairt**, Bull. Soc. Chim. Fr., 4 (1987) 581-588.
- [26]:**H. Nozet**, Textiles chimiques. Fibres modernes. Eyrolles, Paris (1976).*June 2002*Phys. Chem. News 6 (2002) 130-134 PCN130Etude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine
- [27] :**J.J. Donzé**, Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, 2008.Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses:Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes
- [28] :**R. Perrin., J.P. Scharef**.*Chimie industrielle*. Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- [29]: DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [30] : **A. Colin**.*Chimie organique*. Tome 2 éditions paris. (1970).
- [31]: **E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel**, Cancer Res. 39(1979). 4412-4417.
- [32]: **M C. Reddy**, « Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste », J. Sci. Ind. Res, 65, 443-446, 2006.
- [33] :**W. Rudzinski**, W. Plazinski, J. Phys. Chem. C.111, 15100-15110, 2007.
- [34] :**A. Abouzaid**, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université ChouaibDoukkali, Maroc, 2001.
- [35] :**C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J.** Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001), 87-92
- [36]:**M. Stolte, M. Vieth**, ActaEndosc. 31 (2) (2001)125–130.
- [37] :**Pr. AKRETCHE Djamal-Eddine**, Laboratoire d'hydrométallurgie et de chimie Moléculaire- Faculté de chimie- **USTHB**.

- [38] : **R. Audinos**, « Membranes semi-perméables –Généralités », Techniques de l'Ingénieur, K360 1999.
- [39] : **F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot**, « Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures », Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1663–1671.
- [40] : **S. Khemakhem, R. Ben Amar, R. Ben Hassen, A. Larbot, M. Medhioub, A. Ben Salah, L. Cot**, « New ceramic membranes for tangential waste-water filtration », Desalination 167 (2004) 19-22
- [41] : **P. Fievet, A. Szymczyk**, « Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane », C. R. Chimie 5 (2002) 493–505.
- [42] : **F. Harlekas**, « Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimique ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile », thèse de Doctorat en cotutelle, université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'institut national polytechnique de Lorraine, 2008.
- [43] : <http://thesis.univ-biskra.dz/1283/4/Chapitre1.pdf> 18/04/2016
- [44] : **Djebri**. Préparation de membranes chitosane/montmorillonite application à la retention du vert de malachite 2013-2014.
- [45] : **Akretche D.** Elaboration de Membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents, université houari boumediene – Alger.
- [46] : **BACCHIN.P**, Principes de base des Technologies à Membranes », Université Paul Sabatier -TOULOUSE, 2005.
- [47] : http://www.usthb.dz/VRPGRSHU/IMG/zip/chimie/bilan_pnr.docx 21/05/2016
- [48] : **KABA.L**, Elaboration de membrane de nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite, mémoire de magister, Université Houari Boumediene - Alger, 2014.
- [49] : **LESLIE DOS .S**, Mécanisme de conduction protonique au sein de membrane hybrides pour piles à combustible, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-France, 2014
- [50] : **Bosc. F**, synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mesostructurées à base de TiO₂ anatase, thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2004.plans
- [51] : **Djafer.L**, Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires.
- [52] : thesis.univ-biskra.dz/1283/4/chapitre1.pdf, Abidi 2014.

- [53]:Caractérisation des membranes d'ultrafiltration.Application au dessalement et à la concentrationde jus de fruit
- [54]:**Nechad A**, Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggäia, mémoire de magister, université hassiba ben bouali chlef, 2009
- [55] : <http://theses.ulaval.ca/archimede/fichiers/22074/ch02.html> 10, 05,2016
- [56] : **Berland.J et JUERY.C**, les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, Office international de l'eau SNIDE, 2002.
- [57] :**Chikhi.M**, Etude de la complexations des cations métalliques en vue de leur séparation par un procédé membranaire, thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine, 2008.
- [58] : Service Communication Annemasse Agglo 2007-2010 - Sources SOGEA/Membratec - Mairie de Paris -U picardie -Fotolia - imprimé sur papier recyclé - Impression : Repro Léman
- [59]:**Wenten.G**, Ultrafiltration in water treatment and its evaluation as pretreatment for reverse osmosis system.
- [60]: **Maurel, A., Aimar, P., Bacchin, P., Maurel, A.**, 2013a. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert. Tech. Ing. Procédés Trait. EauxPotables Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO.
- [61]:**Akbari A, Desclaux S, Remigy JC, Aptel P**: Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane. Desalination 2002; 149:101-107.
- [62] :**S. VELIKOVA, V. MAVROV et M. MARINOV** ; Desalination, 91, 1993, p 293-306.
- [63] :**G.Crini et P.M.Badot**, « traitement et épuration des eaux industrielles polluées », presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté, 2007, p70-75
- [64] :**A. Arzate**, « Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire », Revue de littérature, ACER, 2008.
- [65] :**G. Daufin, & P. Aimar**, « *Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire* », *technique de l'ingénieure F3250*, 2004.
- [66] : **A. P. Tamas**, « Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface », Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences, Faculté Des Sciences et de Génie, Université Laval, QUÉBEC, 2004.
- [67] : ADEME/DABEE/Département Industrie et Agriculture, «Les techniques membranaires a gradient de pression», 16/06/2006.(ADEME : Agence de l'environnement et de la matière de l'Energie).

- [68]: Vieillissement chimique de membranes d'osmose inverse Génie des Procédés et de l'Environnement l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier.
- [69]: **H.H Murray**, Traditional and new applications for kaolin, and palygorskite: a general overview, Appl. Clay Sci. 17 (2000) 207-221.
- [70]: **F. Bergaya, B.K.G. Theng et G. Lagaly**, "Handbook of Clay Science", 2006.
- [71]: **G. Aliprandi**, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Editions Septima, Paris, 1979.
- Elaboration et caractérisation microstructural et mécanique des réfractaires a base de kaolin DD3 et LA Dolomite (5-20% Poids) le 31/10/ 2013
- [72]: **N. Khaldoun**, « Effet de la rotation des contaminantes sur le comportement des sols argileux » Ecole nationale des ponts et chaussées, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2011.
- [73]: **Koulouchi salim** (2007) « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.
- [74]: **Millot G.** (1964). Géologie des argiles. Edition Masson, Paris.
- [75]: **F. Belaib**, « Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie, 2006.
- [76]: **A. Jourdain, F. BENOT-CATIO**, "La technologie des produits céramiques réfractaires", Ed. MASSON, Paris, p. 20-40 (1966).
- [77]: **G. alpirandi**, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. SEPTIM. Paris, p. 238-260 (1979).
- [78]: **A. J. Messif**, thèse de magister, Constantine, Algérie (1996).
- [79]: **C. J. M.C. CONVILLE, W.E. LEE and J.I I. SHARP**, Britch Ceramic Transactions. VOL 97, N°4 (1998).
- [80]: **C. Bich**, "Contribution à l'Etude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique", Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon, 2005.
- [81]: **C.Y. CHEN, LAN, G.S. TUAN, W.H.**, -Ceramics International, 26, p. 715-720 (2000). HIPEL, "Les diélectrique et leurs applications", Ed. DUNOD, Paris, p. 232-234 (1961).
- [82]: étude par diffraction des RX de matériaux a base de kaolin de KT2 et DD.
- [83]: **G. Alpirandi**, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. SEPTIM. Paris, p. 238-260 (1979).

- [84]: **C. J. Mc Conville, W.E. LEE and J.I I. SHARP**, Britch Ceramic Transactions. VOL 97, N°4 (1998).
- [85]: **A. Meunier**, Clays, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [86]: **P. A. Ciullo**, .Industrial Minerals and Their Uses, Noyes Publications, 1996.méme mémoireque introduction
- [87] : **F. Gridi-Bennadji**, Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite, Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 2007.
- [88]: thèse de doctorat, Argile de Maghnia: purification et adsorption de polluant 2013- 2014.
- [89]: **A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranf, N. Ataf et M.S. Aida**, Revue « Nature & Technologie ». Pages 25 à 27. N° 06/Janvier 2012.14
- [90]: **S. Benramache, B. Benhaoua**, Superlattices and Microstructures 807-815, 52 (2012).15
- [91] :www.icmpe.cnrs.fr/spip.php, article1435.
- [92] : **M. Yoshimura, J. Livage, Mater. Res. Soc. Bull.** 25 (2000) 12-16.
- [93] : **B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-desce**, Opt. Mater. 9 (1998) 265-270.
- [94]: **C. J. Brinker, G. W. Scherer**, “Sol - Gel Science“, Academic Press, New York (1990).
- [95]: **A.C. Pierre**, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [96] : **H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids** 48 (1982) 11-16.
- [97] : **N. Cygankiewicz**, thèse de l'Université Montpellier 2 (1985).
- [98]: **D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur**, Metal Alkoxides, Academic Press, London (1978).
- [99]: **E.I. Ko**, *Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis*, Editeurs: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86-94.
- [100]: **Z.C. Orel, I. Mušivec**, Nanostruct. Mater. 12 (1999) 399-404.
- [101]: **K. Mouhli, K.Tarft**, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [102]:dossier technique:le procédé sol gel.<http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf> 20
- [103] : **Sébastien Rabaste**, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe", thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).

- [104]: **A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi**, Solid State Sciences 251–256, 13 (2011).
- [105] : **Hafdallah Abdelkader** : Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de magistère, Université mentouri – Constantine, Spécialité : Sciences des Matériaux, présentée et soutenue publiquement en (2007).
- [106] : **D. Raoufi, T. Raoufi**, Applied Surface Science 5812–5817,255 (2009).
- [107] : recherche personnelle.
- [108]: Perso. Latribu.com/shagar/Steve/pdf/sa3.pdf.
- [109]: <https://www.igz.ch/downloads/1528/Glaskapillarviskosimeter-f.pdf>.
- [110]: <File:///F:/viscosimètre-wikipédia.html>.
- [111]: M.D.SACKS, C.S. KHADILAKAR, Advances in ceramic: ceramic powder science, Ed the American ceramic Society, 21(1987), 495-515
- [112]: M. Khemakhem, S. Khemakhem, S. Ayedi, R. Ben Amar, « Study of ceramic ultrafiltration membrane support based on phosphate industry subproduct: Application for the cuttlefish conditioning effluents treatment », Ceramics International 37 (2011) 3617-3625.
- [113]: V.BELTRAN, A. ESCARDINO, cFELIU, M.D.RODRIGOB.Br.Ceram.Trans.J.87 (1988) 64-69.
- [114]: **D.S.ADCOC, IC.MCDOWALL, J. Am. Ceram Soc;**40 (195)10,355.
- [115]: Rouge de méthyle, file:// H:/Rouge de méthyle-wiképidia.htm.formule.
- [116] : Traitement des polluants organiques persistant par décharge à barrières diélectrique (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc) HAI Id : pastel-00710610 <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00710610>, beryram trifil.tableau.phy chi
- [117] : « AFSCA - Communiqué de presse : Résultats de l'action de contrôle ciblée : Utilisation de sulfite dans le filet américain »
- [118] : Vert de malachite [archive], sur le site aquabase.org, consulté le 12 juillet 2014

Références Bibliographiques :

- [1] : Thèse de Magister en chimie, Elimination du Bleu de Méthylène par des procédés d'oxydation avancée à Tlemcen 2013.
- [2] : Environnement canada, 2000. Canadian Environment Protection Act- priority substances List supporting document for the environnement assissent of textile mil effluents.
- [3] : Thèse de doctorat en sciences, caractérisation physico-chimiques des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse 2016.
- [4] : thèse de doctorat, El KHABBAZE, traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse (2008).
- [5] : **S. Kacha, M. S. Ouali, S. El Maleh, Rev. Sc. Eau, 2 (1997) 233-248.**
- [6]:**F. Kaoua, A. Gaid, H. Aït-Amar, A. Tazairt, Bull. Soc. Chim. Fr., 4 (1987) 581-588.**
- [7] :**H. Nozet, Textiles chimiques. Fibres Modernes**
- [8]: Encyclopédie Larousse, la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques, 2009.
- [9]:**OUBAGHA, de contamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique**
- [10]:**Leçons de sciences - CM1 –référenceEcole de Provençères sur FaveHagimont K.**
- [11]: Cours de pollution & nuisances section : LFSNA3par: **GUERMAZI WASSIM AU : 2016 – 2017.**
- [12]: **Bu.umc.edu.dz/thèses/ch.- ind/ DER6195.**
- [13]:**Http://www.maine.gov/agriculture/pesticides/drift/homepage**
- [14] :**Little L.W., Chillingworth M.A., in Reports on selected dyes and their effect, Editor, American Dye Manufacturers Institute, New York, 1974.**
- [15] : WIKIPEDIA 2011, Industrie textile, valable sur le site Internet : <http://fr.wikipedia.org>.
- [16] :**Flandrin-M Bletty, Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès(1976).**
- [17] :**I Brossard, Technologie des Textiles. Edition Dunod, Paris. (1997).**
- [18] :**F.Meinck.Eaux résiduaires industrielles. Edition Massons (1977).10**
- [19]:**H.L. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey, 1986.**

[20]: MSN encarta, http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html.

[21] :**E.Z. Guivarch**, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation descolorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.

[22] : **Guivarch E**: Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-fenton": Application à la minéralisation des 15 colorants synthétiques, Marne-la-Vallée, 2004,

[23] :**R.P. errin .j.Pscharfft**, «chimie industrielle» 2^{ème} édition Dunod, Paris, 1991.661 Synthèse et caractérisation de biopolymère application au piégeage de colorants des colorants cationiques en solution aqueuse.

[24] :**S. Kacha, M. S. Ouali, S. El Maleh**, Rev. Sc. Eau, 2 (1997) 233-248.

[25]:**F. Kaoua, A. Gaid, H. Aït-Amar, A. Tazairt**, Bull. Soc. Chim. Fr., 4 (1987) 581-588.

[26]:**H. Nozet**, Textiles chimiques. Fibres modernes. Eyrolles, Paris (1976).*June 2002* Phys. Chem. News 6 (2002) 130-134 PCN130 Etude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine

[27] :**J.J. Donzé**, Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, 2008. Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes

[28] :**R. Perrin., J.P. Scharef**. *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.

[29]: DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).

[30] : **A. Colin**. *Chimie organique*. Tome 2 éditions paris. (1970).

[31]: **E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel**, Cancer Res. 39(1979). 4412-4417.

[32]: **M C. Reddy**, « Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste », J. Sci. Ind. Res, 65, 443-446, 2006.

[33] :**W. Rudzinski, W. Plazinski**, J. Phys. Chem. C.111, 15100-15110, 2007.

[34] :**A. Abouzaid**, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

[35] :**C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J.** Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001), 87-92

[36]:**M. Stolte, M. Vieth**, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125-130.

- [37] :Pr. **AKRETCHE Djamel-Eddine**, Laboratoire d'hydrométallurgie et de chimie Moléculaire- Faculté de chimie- **USTHB**.
- [38] : **R. Audinos**, « Membranes semi-perméables –Généralités », Techniques de l'Ingénieur, K360 1999.
- [39] :**F Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot** , « Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures», Journal of the European Ceramic Society26 (2006) 1663–1671.
- [40] :**S Khemakhem, R. Ben Amar, R. Ben Hassen, A. Larbot, M. Medhioub, A. Ben Salah, L. Cot** , « New ceramic membranes for tangential waste-water filtration», , Desalination 167 (2004) 19-22
- [41] : **P. Fievet, A. Szymczyk** , « Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane », C. R. Chimie 5 (2002) 493–505.
- [42] : **F. Harrlekas**, « Couplage des procédés membranaires aux techniques physico- chimique ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile », thèse de Doctorat en cotutelle, université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'institut national polytechnique de Lorraine, 2008.
- [43] : <http://thesis.univ-biskra.dz/1283/4/Chapitre1.pdf> 18/04/2016
- [44] : **Djebri**. Préparation de membranes chitosane/montmorillonite application à la retention du vert de malachite 2013-2014.
- [45] : **Akretche D**. Elaboration de Membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents, université houari boumediene – Alger.
- [46] :**BACCHIN.P**, Principes de base des Technologies à Membranes », Université Paul Sabatier -TOULOUSE, 2005.
- [47] :http://www.usthb.dz/VRPGRSHU/IMG/zip/chimie/bilan_pnr.docx 21/05/2016
- [48] :**KABA.L**, Elaboration de membrane de nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite, mémoire de magister, Université Houari Boumediene - Alger, 2014.
- [49] : **LESLIE DOS .S**, Mécanisme de conduction protonique au sein de membrane hybrides pour piles à combustible, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-France, 2014
- [50] : **Bosc. F**, synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photo catalytiques et me sostructurées à base de TiO2 anatase, thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2004.plans

- [51] :**Djafer.L**, Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires.
- [52]: thesis. Univ-biskra.dz/ 1283/ 4/ chapitre1.pdf, Abidi 2014.
- [53]:Caractérisation des membranes d'ultrafiltration.Application au dessalement et à la concentrationde jus de fruit
- [54]:**Nechad A**, Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggaiïa, mémoire de magister, université hassiba ben bouali chlef, 2009
- [55] : <http://theses.ulaval.ca/archimede/fichiers/22074/ch02.html> 10, 05,2016
- [56] : **Berland.J et JUERY.C**, les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, Office international de l'eau SNIDE, 2002.
- [57] :**Chikhi.M**, Etude de la complexations des cations métalliques en vue de leur séparation par un procédé membranaire, thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine, 2008.
- [58] : Service Communication Annemasse Agglo 2007-2010 - Sources SOGEA/Membratec - Mairie de Paris -U picardie -Fotolia - imprimé sur papier recyclé - Impression : Repro Léman
- [59]:**Wenten.G**, Ultrafiltration in water treatment and its evaluation as pretreatment for reverse osmosis system.
- [60]: **Maurel, A., Aimar, P., Bacchin, P., Maurel, A.**, 2013a. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert. Tech. Ing. Procédés Trait. EauxPotables Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO.
- [61]:**Akbari A, Desclaux S, Remigy JC, Aptel P**: Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane. Desalination 2002; 149:101-107.
- [62] :**S. VELIKOVA, V. MAVROV et M. MARINOV** ; Desalination, 91, 1993, p 293-306.
- [63] :**G.Crini et P.M.Badot**, « traitement et épuration des eaux industrielles polluées », presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté, 2007, p70-75
- [64] :**A. Arzate**, « Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire », Revue de littérature, ACER, 2008.
- [65] :**G. Daufin, & P. Aimar**, « *Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire* », *technique de l'ingénieur F3250*, 2004.
- [66] : **A. P. Tamas**, « Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface », Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences, Faculté Des Sciences et de Génie, Université Laval, QUÉBEC, 2004.

[67] : ADEME/DABEE/Département Industrie et Agriculture, «Les techniques membranaires a gradient de pression», 16/06/2006.(ADEME : Agence de l'environnement et de la matière de l'Energie).

[68]: Vieillissement chimique de membranes d'osmose inverse Génie des Procédés et de l'Environnement l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier.

Références Bibliographiques:

[69]: **H.H Murray**, Traditional and new applications for kaolin, and palygorskite: a general overview, Appl. Clay Sci. 17 (2000) 207-221.

[70]: **F. Bergaya, B.K.G. Theng et G. Lagaly**, "Handbook of Clay Science", 2006.

[71] :**G. Aliprandi**, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Editions Septima, Paris, 1979.

Elaboration et caractérisation microstructural et mécanique des réfractaires a base de kaolin DD3 et LA Dolomite (5-20% Poids) le 31/10/ 2013

[72] : **N. Khaldoun** , « Effet de la rotation des contaminantes sur le comportement des sols argileux »Ecole nationale des ponts et chaussées, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2011.

[73] : **Koulouchi salim** (2007) « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.

[74] : **Millot G.** (1964). Géologie des argiles. Edition Masson,Paris.

[75] : **F. Belaib**, « Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie, 2006.

[76] : **A. Jourdain, F. BENOT-CATIO**, "La technologie des produits céramiques réfractaires", Ed. MASSON, Paris, p. 20-40 (1966).

[77] : **G. alpirandi**, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. SEPTIM. Paris, p. 238-260 (1979).

[78]: **A. J. Messif**, thèse de magister, Constantine, Algérie (1996).

[79]: **C. J. M.C. CONVILLE, W.E. LEE and J.I. SHARP**, Britch Ceramic Transactions. VOL 97, N°4 (1998).

- [80] : **C. Bich**, "Contribution à l'Etude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique", Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon, 2005.
- [81] : **C.Y. CHEN, LAN, G.S. TUAN, W.H.**, -Ceramics International, 26, p. 715-720 (2000).HIPEL, "Les diélectrique et leurs applications", Ed. DUNOD, Paris, p. 232-234 (1961).
- [82] : étude par diffraction des RX de matériaux a base de kaolin de KT2 et DD.
- [83] : **G. Alpirandi**, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Ed. SEPTIM. Paris, p. 238-260 (1979).
- [84]: **C. J. Mc Conville, W.E. LEE and J.I I. SHARP**, Britch Ceramic Transactions. VOL 97, N°4 (1998).
- [85]: **A. Meunier**, Clays, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [86]: **P. A. Ciullo**, .Industrial Minerals and Their Uses, Noyes Publications, 1996.méme mémoireque introduction
- [87] : **F. Gridi-Bennadji**, Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite, Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 2007.
- [88]: thèse de doctorat, Argile de Maghnia: purification et adsorption de polluant 2013- 2014.
- [89]: **A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranf, N. Ataf et M.S. Aida**, Revue « Nature & Technologie ». Pages 25 à 27. N° 06/Janvier 2012.14
- [90]: **S. Benramache, B. Benhaoua**, Superlattices and Microstructures 807-815, 52 (2012).15
- [91] : www.icmpe.cnrs.fr/spip.php, article1435.
- [92] : **M. Yoshimura, J. Livage, Mater. Res. Soc. Bull.** 25 (2000) 12-16.
- [93] : **B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-desce**, Opt. Mater. 9 (1998) 265-270.
- [94]: **C. J. Brinker, G. W. Scherer**, "Sol - Gel Science", Academic Press, New York (1990).
- [95]: **A.C. Pierre**, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [96] : **H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids** 48 (1982) 11-16.
- [97] : **N. Cygankiewicz**, thèse de l'Université Montpellier 2 (1985).
- [98]: **D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur**, Metal Alkoxides, Academic Press, London (1978).

[99]: E.I. Ko, *Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis*, Editeurs: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86–94.

[100]: Z.C. Orel, I. Mušivec, *Nanostruct. Mater.* 12 (1999) 399–404.

[101]: K. Mouhli, K. Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).

[102]: dossier technique:le procédé sol gel.<http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf> 20

[103] : Sébastien Rabaste, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe", thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).

[104]: A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, *Solid State Sciences* 251–256, 13 (2011).

[105] : Hafdallah Abdelkader : Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de magistère, Université mentouri – Constantine, Spécialité : Sciences des Matériaux, présentée et soutenue publiquement en (2007).

[106] : D. Raoufi, T. Raoufi, *Applied Surface Science* 5812–5817,255 (2009).

[107] : recherche personnelle.

[108]: Perso. Latribu.com/shagar/Steve/pdf/sa3.pdf.

[109]: <https://www.igz.ch/downloads/1528/Glaskapillarviskosimeter-f.pdf>.

[110]: [File:///F:/viscosimetre-wikipédia.html](file:///F:/viscosimetre-wikipédia.html).

[111]: M.D.SACKS, C.S. KHADILAKAR, *Advances in ceramic: ceramic powder science*, Ed the American ceramic Society, 21(1987), 495-515

[112]: M. Khemakhem, S. Khemakhem, S. Ayedi, R. Ben Amar, « Study of ceramic ultrafiltration membrane support based on phosphate industry subproduct: Application for the cuttlefish conditioning effluents treatment », *Ceramics International* 37 (2011) 3617-3625.

[113]: V.BELTRAN, A. ESCARDINO, cFELIU, M.D.RODRIGO *Br.Ceram.Trans.J.*87 (1988) 64-69.

[114]: D.S.ADCOC, IC.MCDOWALL, J. *Am. Ceram Soc*;40 (195)10,355.

[115]: Rouge de méthyle, [file:/// H:/Rouge de méthyle-wikipédia.htm](file:///H:/Rouge%20de%20méthyle-wikipédia.htm).formule.

[116] : Traitement des polluants organiques persistant par décharge à barrières diélectrique (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc) HAI Id : pastel-00710610 <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00710610>, beryram.trifil.tableau.phy.chi

[117] : « AFSCA - Communiqué de presse : Résultats de l'action de contrôle ciblée : Utilisation de sulfite dans le filet américain »

[118] : Vert de malachite [archive], sur le site aquabase.org, consulté le 12 juillet 2014