



République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De l'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Centre Universitaire De Tissemsilt
Institut Des Sciences & Technologies

Visa du chef de département des
Sciences et Technologies

Signature:.....

Date:.....

THEME

Valorisation d'une argile locale et son application dans le traitement des effluents

*Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
Demaster académique
En «génie de raffinage »*

Encadreur: M.M AISSAT

Signature:

Date:

Réalisé par :

Melle AKLI Zahia melleABDI Zineb

Signature: Signature:

Membres du jury

M.CHELLALI . Rachid

M. KAAS Sid ahmed

M . AISSAT Miloud

MCB

MAA

MAA

(président)

(examinateur)

(encadreur)

Année universitaire 2017/2018

Dédicaces

*C'est avec une grande joie et modestie d'un
long travail en reconnaissances
et en sacrifices au cours de mon étude,
que je dédie ce travail :
À mes chers parents
Ma très chère mère aïcha
qui m'a encouragé
et soutenu durant toute
la période de mes études
ma deuxième maman kheïra qui m'a aidé
tout le temps et restera toujours une bougie
qui éclaire ma vie*

*Mon très cher père djeloul qui inspire
mon existence et qui m'a appris à être moi-même.*

*A mon cher frère abd elkader ;et mes chères
sœurs fatima djahida et karima*

*A toute ma famille mes oncles, mes tantes
et mes très chère cousins et Cousines.*

*A ma chère binôme zineb ainsi que toute sa famille
A mes amies : siham, bakhta, sabrina, A tous mes amis et
collègues de la promo génie de raffinage
A tous ceux qui nous ont encouragés de près
ou de loin pour réaliser ce modeste travail.*

Akli zahia



Dédicace

*Je dédie ce mémoire a mes chers parents mon père et ma mère
car leur patience, leur amour, leur soutien et leur
encouragements*

À mes frères

À mes amies et mes camarades

*Sans oublié tout les professeurs que ce soit du primaire, du
moyen du secondaire ou l'enseignement supérieure*



SOMMAIRE

pages

Dédicace

Remerciement

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des Abréviations

Résumé

Introduction

général.....16

CHAPITRE I : la pollution des eaux par les colorants

Introduction18

1.1 Définition d'eau usée18

1.2 Les compositions des eaux usées.....18

1.3 mesure des quantités d'eaux usées et le contrôle de pollution.....19

1.4 Les causes de la pollution d'eaux19

1.5 Les différents types des eaux usées19

 1.5.1 les eaux usées domestique19

 1.5.2 Les eaux pluviales19

 1.5.3 Les eaux usées industrielles.....19

1.6 L'impact des rejets textiles sur l'environnement19

 1.6.1 Les dangers à court terme19

1.7 Généralités Sur Les Colorants.....20

 1.7.1 La chimie des colorants.....20

 1.7.2 Différents types de colorants.....20

 1.7.2.1 colorants utilisés dans le textile20

 1.7.2.2 colorants utilisés dans l'alimentation.....21

1.8 Méthodes d'élimination des colorants.....21

 1.8.1 Procédé biologique.....21

 1.8.2 Méthodes de séparation : Echange d'ions.....21

1.9 Conclusion.....22

Chapitre II : Les Membranes et la filtration membranaire

Introduction24

2.1 Définition de la membrane	24
2.2 Classification des membranes : Matériaux membranaires.....	24
2.2.1 Les membranes minérales (ou inorganique).....	24
2.2.2 Les membranes organiques	25
2.2.3 Membrane poreuse ou dense	25
2.3 structure des différents type de membranes et leur fraction	25
2.3.1 Membranes symétriques	26
2.3.3 Membranes composites	26
2.4 Caractéristiques des membranes	26
2.5 Mise en œuvre des membranes	26
2.5.1 Écoulement frontal	27
2.5.2 Écoulement tangentiel	27
2.6 Choix de la membrane	27
2.7 Domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression	27
2.7.1 Définition la procédé de filtration membranaire	27
2.7.2 Différents types de filtration	27
2.7.3 Les différents procédés membranaires	28
2.7.3.1 La microfiltration.....	28
2.7.3.2 L'ultrafiltration.....	28
2.7.3.3 La nanofiltration.....	28
2.7.3.4 La pervaporation	28
2.8 Réalisation d'une filtration sur membrane	29
2.8.1 Matériaux	29
2.8.2 Montage	29
2.8.3 Les paramètres et modes de fonctionnement d'un procédé à membrane	30
2.8.4 Choix du procédé : combinaison d'opérations.....	30
2.9 Technique membranaires dans l'épuration des eaux usées et le traitement des eaux de process	31
2.10 1Champs d'application possible	31
2.11	
Conclusion.....	31
Chapitre III : Les Matériaux argileux : kaolin	
Introduction	33
3.1 Généralités Et Terminologie.....	33

3.2 Définition.....	33
3.3 Propriétés et utilisation	33
3.4 Composition Minéralogique	34
3.4.1 Principaux composants	34
3.4.2 Caractérisation des argiles	34
3.4.2.1 Diffraction des rayons X.....	34
3.4.2.2 Couleurs.....	35
3.4.2.3 Chimie.....	35
3.5 Les minéraux argileux	35
3.5.1 la Kaolinite.....	35
3.5.2 les Smectites.....	35
3.5.3 la Glauconie	35
3.5.4 les Chlorites	35
3.6 Les kaolins	35
3.6.1 Propriétés du kaolin	35
3.6.2 Composition chimique	36
3.6.3 Les caractéristiques générales.....	36
3.6.4 Structure cristalline.....	37
3.6.5 Usages	37
3.6.6 Types de gisement	37
3.6.6.1 Gisements primaires	38
3.6.6.2 Gisements secondaires.....	38
3.6.7 La cuisson des kaolins.....	38
3.7 Conclusion	39

Chapitre IV : La céramique et la méthode sol-gel

Introduction.....	41
4.1	
Définition.....	41
4.2 Propriétés Générales Des Céramiques	41
4.2.1 Liaison et Structure.....	41
4.2.2 Microstructure et propriétés.....	41
4.2.3 Propriété chimiques	41
4.3 Élaboration des céramiques	42
4.4 Classification des produits céramiques.....	42
4.4.1 Selon leur application.....	42

4.4.2 Selon leur mode d'élaboration et la forme finale.....	42
4.4.3 Selon leur composition chimique.....	43
4.5 les compositions céramiques	43
4.5.1 La poudre.....	43
4.5.2 Le liquide.....	43
4.6 Méthode De Préparation.....	44
4.6.1 Méthode céramique.....	44
4.6.1 Méthode hydrothermale.....	45
4.6.3 Méthode du précurseur.....	45
4.6.4 Synthèse micro-ondes.....	45
4.7 Méthode sol-gel	45
4.7.1 Principe	46
4.7.2 Caractéristiques de sol gel	46
4.7.3 Aspects chimiques de la polymérisation sol-gel	47
4.7.4 Applications.....	47
4.8 Définition d'une couche mince.....	47
4.8.1 Généralités Sur Les Couches Minces	47
4.8.2 Formation d'une couche mince.....	48
4.8.3 ,Caractérisation de la couche mince	48
4.8.4 Fabrication d'une couche mince.....	49
4.8.5	
Croissance.....	49
4.9 Conclusion :.....	44
<i>Chapitre V : Partie expérimentale</i>	
5 La viscosité.....	51
5.1 Viscosimètre	51
5.1.1 Principe	51
5.2 Membrane céramique	53
5.2.1 Elaboration des supports membranaires	53
5.2.2 Viscosité de la barbotine.....	56
5.3 Séchage	56
5.3.1 Séchage primaire	56
5.3.2 Séchage secondaire.....	56
5.4 Cuisson	56
5.5 Programme thermique.....	56

5.6 Etude du retrait	57
5.7 Taux d'absorption	59
5.8 Diffractométrie des rayons X (DRX).....	60
5.9 Caractérisation du kaolin KT2 de Milia.....	60
5.9.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) du Kaolin Cru.....	60
5.10 Essais d'ultrafiltration	61
5.10.1 Choix du support membranaire adéquat	61
5.10.2 Description du pilote de filtration	61
5.11 Test de filtration de l'eau du robinet	62
5.11.1 Variation de la conductivité	62
5.11.2 Variation du flux de l'eau du robinet	64
5.11.3 Variation du PH de l'eau du robinet	65
5.12 Essais de filtration des colorants	66
5.12.1 Définition du colorants.....	66
5.12.2 Le bleu de méthylène	66
5.12.3 Orange de méthylène (L'hélianthine)	67
5.12.3.1 La propriété chimique	67
5.12.3.2 Propriétés physique	67
5.12.4 Etablissement des courbes d'étalonnages des deux colorants	67
5.12.4.1 Etablissement des courbes d'étalonnage des deux colorants	67
5.12.4.2 Variation du flux des différents colorants	69
5.13 Amélioration des support membranaire.....	70
5.13.1 La méthode sol gel	70
5.13.2 Mode opératoire	70
5.14 Conclusion.....	72
Conclusion générale.....	74
Références bibliographiques	

Liste des figures	page
Figure 1.1 : colorant C.I.mordant bleue 9.....	21
Figure 2.1 : Procédé de séparation membranaire tangentiel.....	24
Figure 2.2 : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique	25
Figure 2.3 : une structure pour une fonction.....	25
Figure 2.4 : Schéma de la filtration frontal.....	26
Figure 2.5 : Schéma de la filtration tangentielle.....	27
Figure 2.6 : Principe de l'ultrafiltration.....	28
Figure 2.7 : filtration membranaires.....	29
Figure 2.8 la filtration membranaire (Filière conventionnelle pour la potabilisation)	31
Figure 3.1 : les Argiles.....	33
Figure 3.2 : structure cristalline de la kaolinite ($(OH)_8 Al_4Si_4O_{10}$).....	37
Figure 4.1 : méthode sol gel.....	46
Figure 4.2 : principales étapes du procédé sol-gel.....	46
Figure 4.3 : les trois étapes du processus de revêtement.....	48
Figure 5.1 : la variation de la viscosité η en fonction de la densité.....	53
Figure 5.2 : Kaolin Cru LS.....	55
Figure 5.3 : Broyeur Mécanique.....	55
Figure 5.4 : Préparation du mélange.....	55
Figure 5.5 : Coulage des supports membranaires.....	56
Figure 5.6 : programme thermique de cuisson.....	57
Figure 5.7 : variation du taux de retrait en fonction de l'épaisseur des supports.....	58
Figure 5.8 : la variation de taux d'absorption en fonction de l'épaisseur.....	59
Figure 5.9 : Analyse par diffraction des rayons X (DRX) du Kaolin Cru.....	61
Figure 5.10 : schéma de l'unité pilote de filtration	62
Figure 5.11 : la variation de la conductivité en fonction de temps.....	63
Figure 5.12 : la variation du flux de perméat de l'eau de robinet en fonction du temps.....	64
Figure 5.13 : la variation du PH en fonction du temps.....	65
Figure 5.14 : la variation du flux en fonction du temps pour chaque pression.....	66
Figure 5.15 : la formule développée du bleu de méthylène.....	67
Figure 5.16 : la formule développée d'orange de méthylène.....	67
Figure 5.17 : Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène ($\lambda_{max}=615nm$).....	68
Figure 5.18 : Courbe d'étalonnage du méthyle Orange ($\lambda_{max}= 495nm$).....	68
Figure 5.19 : la variation du flux des deux colorants BM et MO.....	69
Figure 5.20 : les gels préparé par la méthode sol –gel.....	70

Figure 5. 21: la variation du fluxen foction du temps des deux colorants avec support membranaire modifié.....	71
Figure 5. 22 : la variation de taux de rétention en fonction du temps des deux colorants avec support membranaire modifié.....	72

Liste des tableaux	page
Tableau 1.1: les compositions des eaux usées.....	18
Tableaux 2.1 : Les paramètres et modes de fonctionnement d'un procédé à membrane.....	30
Tableau 3.1 : les caractéristiques biochimiques.....	36
Tableau 3.2 : transformation du kaolin en fonction de la température de calcination.....	39
Tableau 4.1 Ordre des étapes selon lesquelles sont élaborées les céramiques.....	42
Tableau 4.2 : composition de la céramique classique.....	43
Tableau 4.3: Produits électrotechniques.....	44
Tableau 4.4 : Produits réfractaires.....	44
Tableau 5. 1 : k en fonction de volume.....	52
Tableau 5. 2: les mesure de masse volumique ρ	52
Tableau 5. 4: la variation de la densité en fonction de la masse volumique.....	52
Tableau 5. 3: la variation de la viscosité dynamique.....	52
Tableau 5.5 : Composition chimique (en % massique) du Kaolin KT de MILIA.....	53
Tableau 5.6 : variation de l'épaisseur en fonction de temps de coulage.....	56
Tableau 5.7 : variation du taux de retrait en fonction de l'épaisseur des support.....	58
Tableau 5.8 : la variation de taux d'absorption en onction de l'épaisseur.....	59
Tableau 5.9: la variation de la conductivité en fonction du temps pour l'eau de robinet.....	63
Tableau 5.10 : La variation du flux en fonction de temps.....	64
Tableau 5.11 : la variation de PH en fonction de temps.....	65
Tableau 12: la variation du flux en fonction du temps pour chaque pression.....	66
Tableau 13: la variation du flux en fonction du temps des deux colorants.....	69
Tableau 14: la variation du flux en foction du temps des deux colorants avec support membranaire modifié.....	70
Tableau 15: la variation de taux de rétention en fonction du temps des deux colorants avec support modifié.....	71

Nomenclature:

PH : l'acidité

PTM : Pression transmembranaire.

Lp : Perméabilité hydraulique de la membrane.

T : température.

PA : pressions alimentation.

PR : pressions rétention.

PP : pression pression.

Qp: débit de perméat

S : surface membranaire.

J : productivité.

Rm : résistance hydraulique.

Lp : Perméabilité de la membrane au solvant.

v: vitesse de chute

d: diamètre de la particule

C: constante de Stokes dépendant de la différence de densité entre particule et liquide, de la viscosité du liquide et de l'accélération de la pesanteur

S : surface effective de la membrane

TH : dureté total

UF : ultrafiltration

MF : microfiltration

NF : nano filtration

OI : Osmose Inverse

em : porosité de la membrane

TR : taux de rétention

Al : Aluminium

HIP : sous frittée pression

PNF : produits non façonnés

Sol gel : solution-gélification

CVD : chimique vapeur déposition

PVD : physique vapeur déposition

η : La viscosité.

ρ: la masse volumique

RÉSUMÉ



Résumé :

Le but de cette étude est de trouver une nouvelle technique pour la purification des eaux usées contaminées de l'industrie textile et de l'eau contaminée pour les entreprises industrielles.

Pour appliquer cette technique, nous avons fait l'élaboration de support membranaire a partie d'une argile blanche algérienne appelé kaolin KT2 de MILIA et enfin l'application de ces supports pour la filtration

Notre étude c'est divisée en deux parties :

- * Premier partie filtration via le support membranaire seul
- * Deuxièmement, nous déposons une couche mince sur le support membranaire à l'intérieur préparée par la méthode sol gel.

Mots clés :

- kaolin - support membranaire - Sol-Gel -Couche mince

Abstract:

The purpose of this note is to find a new technique for the purification of contaminated wastewater from the textile industry and contaminated water for industrial enterprises.

To apply this technique, we rely on a membrane support industry composed of clay or Algerian white clay and a mixture of clay or Algerian and clay white clay followed by the baking phase and finally the application of a technical filtering based on the protocol: feed tank, pump, membrane support, manometer, valve, permeat

These are made in two phases

- * First simple filtering via a membrane holder
- * Secondly, we apply a layer of sol-gel on the membrane support of the interior which forms a superficial thin layer.

We note that in the second stage is a complete liquidation and the reason why in the first holes in the membrane holder collapses, which reduces and clog the filter is the thin layer of second stage working on the complete purification of the contaminated water

Keywords

- White clay (kaolin) -clay- A membrane support- Sol-Gel -Thin layer

ملخص

الغرض من هذه المذكرة هو إيجاد تقنية جديدة لتنقية المياه المستعملة الملوثة من صناعة النسيج والمياه الملوثة للمؤسسات الصناعية لتطبيق هذه التقنية، نحن نعتمد على صناعة دعم غشاء خلوي يتكون من الطين أو الصلصال الأبيض الجزائري وخليط من الطين أو الصلصال الأبيض اوالطين الجزائري وأخيرا تطبيق التقنية على أساس بروتوكول يتكون من : خزان تغذية ، مضخة ، دعم الغشاء ، المانومتر ، صمام دراستنا تعتمد على مرحلتين

* أولاً تصفية بسيطة عن طريق حامل غشاء

* ثانياً ، نقوم بتطبيق طبقة من هلام sol-gel على دعم الغشاء من الداخل الذي يشكل طبقة رقيقة سطحية من خطوة العمل الثانية انه تم الحصول على تنقية كاملة للمياه ملوثة ونلاحظ أن في الخطوة الثانية تصفية كاملة نلاحظ

كلمات مفتاحية

الطين الابيض (كاولا) – دعم غشائي- هلام – طبقة رقيقة

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socioéconomique, quel que soit le degré de développement de la société, l'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète, en effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau.

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverse est un problème d'actualité, dans l'industrie de textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux. Ensuite le rejet de l'industrie textile constitue d'énormes dangers pour la santé humaine et l'environnement, en fait les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux, parmi les méthodes proposées : la méthode physique ; filtration membranaire.

Notre travail est composé de quatre chapitres : le premier chapitre, est destiné à donner les causes principales de la pollution des eaux causée par les colorants, dans un deuxième chapitre une présentation est faite sur les membranes et les procédés de filtration membranaire, les méthodes de séparation (nanofiltration, microfiltration et ultrafiltration) qui utilisent des membranes pour traiter et éliminer les effluents et les impuretés. Dans un troisième chapitre nous donnons une idée générale sur les kaolins et les matières argileuses, dans un quatrième chapitre on parle des céramiques et leur utilisation dans l'élaboration des membranes pour la filtration, en fin dans la partie expérimentale on étudie l'élaboration des supports membranaires à partir d'une matière première « kaolin de milia » pour les utiliser en filtration membranaire.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de travail.

CHAPITRE I : LA POLLUTION DES EAUX PAR LES COLORANTS

Introduction :

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu, elle entraîne une perturbation de l'écosystème dans les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou la disparition de certaines espèces incapable de s'adapter au changement. La pollution de l'eau connaît différentes origines domestiques industriels et peuvent se présenter sous différentes formes : chimique, mais aussi bactériologique [1]

De nos jours la pollution par les colorants est un problème majeur dans le monde, nous vivons dans un monde où tout est coloré nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques pharmaceutiques etc. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques.

-On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

1.1 Définition d'une eau usée :

les eaux usées appelée « effluents liquide » sont des eaux polluées constituées de tous les polluants physique, chimique, ou biologique, les milieux dans lesquels elles sont déversées ces eaux sont généralement formées du sous-produit d'une utilisation humaine (usage, domestique, industriel, artisanal, agricole.....etc).[2]

1.2 Les compositions des eaux usées :

Les compositions des eaux usées dans le tableau suivant :

Constituant	Concentration (mg/l)		
	Fort	Moyen	faible
Solides des totaux	1200	700	350
Solides dissous (TDS)	850	500	250
Solides suspendus	350	200	100
Azote (en N)	85	40	20
Phosphore en (P)	20	10	06
Alcalinité (en CaCO_3)	200	100	50
Graisses	150	100	50
DBO_5	300	200	100

Tableau 1.1 : les compositions des eaux usées

1.3 Mesure de la qualité des eaux usées et contrôle de la pollution :

Il y a plusieurs façons de mesurer si la pollution d'une eau[3] :

- **Test physique** : on mesure la température et on étudie sa concentration
- **Test chimique** : le plus connu est le test pH.
- **Test biologique** : pour vérifier la sante de l'écosystème aquatique.

1.4 Les causes de la pollution :

Il y a plusieurs causes pour la pollution des eaux , les causes naturelles(les volcans, températures) , et des causes chimiques : les matières chimiques (les colorants...).[4]

- les eaux usées proviennent de quatre sources principales :
- ✓ eaux usées domestiques
- ✓ les eaux usées industriels
- ✓ les eaux de pluie et de ruissellement dans les villes
- ✓ le ruissellement dans les zones agricoles

1.5 Les différents types des eaux usées :

On distingue 03type des eaux usées :

1.5.1 les eaux usées domestique : les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères(eau de lessive , de cuisine..) et les eaux vannes.

- ces eaux contient des matières minérales (chlorures, phosphates, sulfate etc.....) et des matières organiques constitue de composé ternaire.

1.5.2 Les eaux pluviales : ce sont les eaux de ruissellement (eaux pluviales eaux d'arrosage

1.5.3 Les eaux usées industrielles : tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels, cette définition concerne les rejets des usines mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales.[5]

1.6 Impact des rejets textiles sur l'environnement :

Actuellement, les rejets de l'industrie textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture, de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. [6-7]

1.6.1 Les dangers à court terme :

Il est nécessaire de traiter les effluents textiles car ils présentent des dangers à court terme:

a. Eutrophisation : sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantités importantes peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.[8]

b. Sous-oxygénation : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. On estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c. Couleur-turbidité, odeur : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et coloration, ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/l. [9]

1.7 Généralités sur les colorants :

Les colorants textile sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application. Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. [10,-11]

1.7.1 La chimie des colorants :

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. [12-13]

1.7.2 Différents types de colorants :

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc...) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...).

Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques .[14-15]

1.7.2.1 colorants utilisés dans le textile :

Nous distinguons essentiellement :[16-17]

- **Les colorants à mordant**, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaires d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ». Un exemple de ce type de colorant est représenté en figure (1.1)

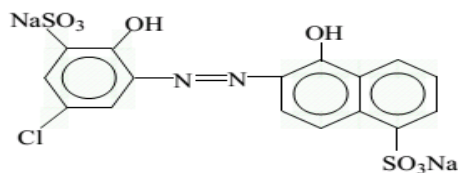


Figure 1.1: colorant C.I.mordant bleue 9

-Les colorants acides, qui permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates qui permettent leur solubilisation dans l'eau [18]

-Les colorants directs (ou substantifs), qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques, Ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. [19]

-Les colorants cationiques (ou basiques), qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. [20]

-Les colorants azoïques insolubles, qui sont générés à partir de réactions, ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. [21]

1.7.2.2 colorants utilisés dans l'alimentation : Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classer. Cependant, cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement ou depuis peu de temps. Leur utilisation touche des domaines tels que, La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.[22]

1.8 Méthodes d'élimination des colorants :

1.8.1 Procédé biologique :

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO₂ et de H₂O.[23]

Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène).

1.8.2 Méthodes de séparation :

a. Echange d'ions

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique et inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un composé par un autre entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide.

Il existe différents types d'échangeurs :

- Les échangeurs cationiques forts où les sites sont des groupements sulfonates.
- Les échangeurs cationiques faibles où les sites sont des groupements carboxyliques.
- Les échangeurs anioniques où les sites sont des groupements amines.
- Les échangeurs inertes qui possèdent la caractéristique essentielle de fixer les composés à éliminer.

1.9 Conclusion:

Les eaux usées se caractérisent par des paramètres physico-chimiques qui permettent de déterminer leur éventuelle origine et de connaître l'importance de leur charge polluante.

Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu et ne le dégradent elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution pour cela elles sont acheminées vers une station d'épuration ou elles subissent plusieurs phases d'épuration. La méthode de traitement qu'on va utiliser pour traiter les eaux polluées par les colorants est la filtration membranaire.

CHAPITRE II :
LES MEMBRANES ET LA
FILTRATION MEMBRANAIRE

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les membranes, leur classification leur principe de mise en œuvre.

La technique de séparation membranaire est connue depuis un certain temps mais son développement reste récent. Depuis les années 70 on retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des boissons, des ovo-produits, des jus de fruits ou du traitement des eaux. Ces procédés consomment relativement peu d'énergie et sont sélectifs. [24]

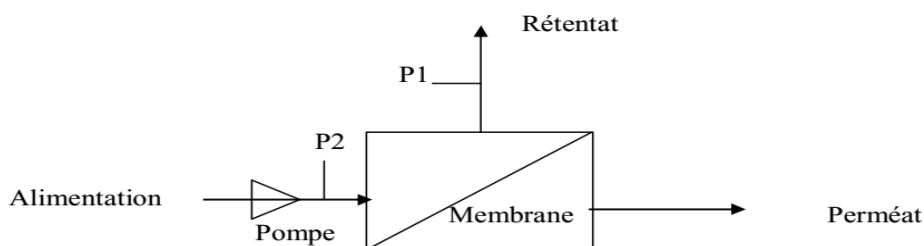


Figure 2.1 : Procédé de séparation membranaire tangentielle

2.1 Définition de la membrane de filtration :

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression).. La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux....). [25-26]

Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane.

Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité. Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule.

2.2 Classification des membranes : Matériaux membranaires [27].

2.2.1 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, ZrO_2 , TiO_2 ...). 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.[28]

2.2.2 Les membranes organiques :

Elles sont fabriquées à base d'acétate de cellulose ou à partir de polymères de synthèse. Parmi les polymères les plus utilisés, on rencontre entre autres, les poly sulfones, les polyamides aromatiques, les poly imides, les polyethersulfones, les polycarbonates, ainsi que des polymères fluorés possédant principalement une structure asymétrique (Figure 2.2).

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 [29]

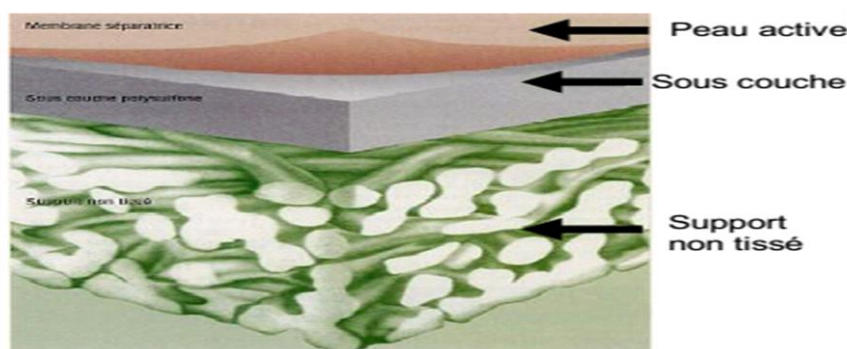


Figure 2.2 : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.

2.2.3 Membrane poreuse ou dense :

Les membranes poreuses s'apparentent aux filtres courants, les pores étant cependant plus petits. La séparation des molécules en solution se fait donc en fonction de leur taille et de distribution de taille des pores si la membrane est asymétrique. Les membranes denses sont constituées d'un film qui transportera le soluté par diffusion grâce à une différence de pression.

2.3 Structure des différents types de membrane et leur fraction :

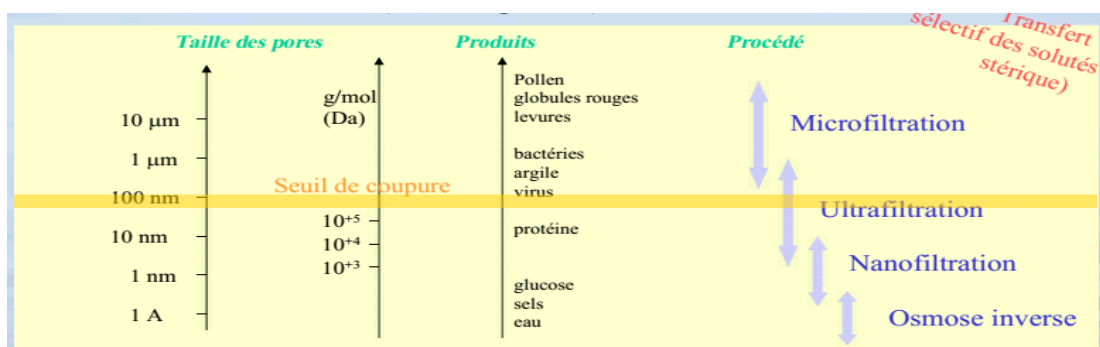


Figure 2.3 : Différents techniques de filtration.

2.3.1 Membranes symétrique

Elles sont constituées d'un seul matériau, la taille des pores étant homogène.

Elles sont constituées d'une couche très fine (la peau) posée sur une sous couche poreuse plus épaisse. La séparation sera assurée par la couche plus fine, plus sélective. Plus les membranes sont fines, plus le flux est élevé, ce qui est recherché en industrie pour des raisons économiques. Elles doivent aussi rester assez résistantes.

2.3.2 Membranes composites :

De type organique et anisotrope, les deux couches sont constituées de matériaux différents.

2.4 Caractéristiques des membranes :

a- Pression transmembranaire : PTM

La PTM est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane. Elle peut être définie par la différence de pression [30-31]

b- Flux et perméabilité

c- Flux de perméat J_v et grandeurs associées :

C'est le débit à travers la membrane par unité de surface géométrique. Dans le cas d'une membrane poreuse, il peut être défini par la relation de Poiseuille

d) Perméabilité hydraulique de la membrane : L_p

Afin de ne pas rentrer dans les détails de la structure de la membrane et sous l'action de la PTM, le solvant entraîne sélectivement les solutés à travers la membrane. Le flux de solvant J_v , qui traverse la membrane est proportionnel à la pression transmembranaire

2.5 Mise en œuvre des membranes :

2.5.1 Écoulement frontal :

Ce mode de filtration consiste à amener la solution à filtrer perpendiculairement à la membrane (Figure 2.4). Les molécules retenues se concentrent au niveau de la surface membranaire ce qui provoque une diminution du flux. La filtration frontale est néanmoins utilisée dans des procédés de type filtres-

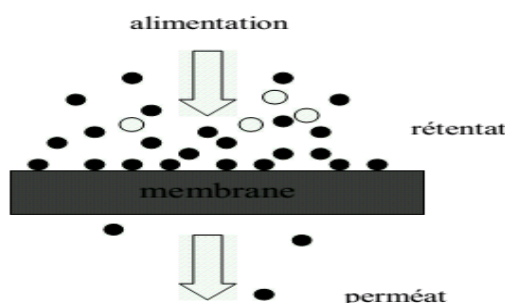


Figure 2.4 : Schéma de la filtration frontale

2.5.2 Écoulement tangentiel :

Dans ce cas, la solution à filtrer circule parallèlement à la membrane (Figure 2.5). Le fonctionnement du système de filtration s'effectue en continu : l'accumulation à la paroi des espèces retenues à la surface de la membrane est moins importante qu'en filtration frontale. La

plupart des procédés de filtration mis en oeuvre actuellement dans l'industrie utilise le mode tangentiel et l'essentiel de notre étude expérimentale concernera ce mode de filtration.

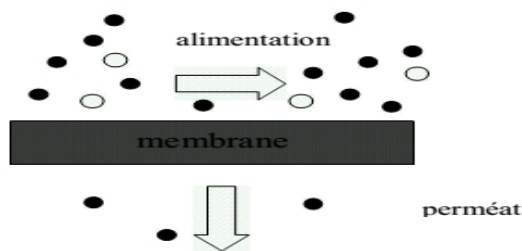


Figure 2.5: Schéma de la filtration tangentielle

2.6 Choix de la membrane :

Les contraintes extérieures (pH, turbidité, stérilisation, agrément ...)

2.7 Domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression :

Les procédés membranaires qui seront explicités sont des procédés baro-membranaires, c'est à dire que la force motrice à l'origine du transfert de la matière à travers la membrane est due à la différence de pression de part et d'autre de la membrane, également définie comme la pression transmembranaire (PTM). Les membranes qui fonctionnent sous cette force motrice sont au nombre de quatre : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. La pression appliquée est croissante de la microfiltration à l'osmose inverse.

2.7.1 Définition la procédé de filtration membranaire

La filtration membranaire est un procédé de séparation, performant, sûr facile à conduire mais pas simple à mettre au point et dimensionner. La cause de ces difficultés est le colmatage qui reste difficile à éviter ou limiter et complexe à décrire. [32].

2.7.2 Différents types de filtration :

Il existe deux types de filtration [33] : filtration la frontale (la plus connue) et la tangentielle. La tangentielle permet un colmatage moins rapide, mais elle est généralement réservée à la filtration de très petites particules.

Trois types de structures existent pour les membranes : [34-35].

- Symétrique (un matériau)
- Asymétrique (un matériau)
- Composite (assemblages de matériaux)

2.7 3 Les différents procédés membranaires :

Selon le gradient de pression et la taille des pores nous avons :[36]

2.7.3.1 La microfiltration:

Elle consiste à éliminer les particules ayant une dimension comprise entre 200 et 1000 nm lors du passage tangentiel (et non perpendiculaire) du fluide à traiter à travers la membrane, et ce, grâce à

une différence de pression de part et d'autre de la membrane

- * Eléments retenus : les bactéries, les fragments de cellules, les matières colloïdales.
- * Domaines d'application : la purification de l'eau et le traitement des effluents.

2.7.3.2 L'ultrafiltration :

Utilise des membranes dont le diamètre des pores est compris entre 0.1 et 10 μm . Seules l'eau et les petites molécules de faible poids moléculaire transitent par la membrane, les molécules à haut poids moléculaire sont retenues.

- * Eléments retenus : les polymères, les protéines, les colloïdes. [37].
- * Domaines d'application : industrie agro-alimentaire, purification et concentration de macromolécules comme les protéines, bio-industries, mécanique (automobile, traitement de surface...), pétrochimie.

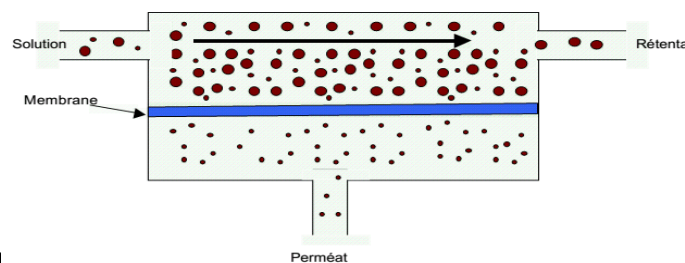


Figure 2.6 : Principe

2.7.3.3 La nanofiltration

Offre la capacité, très intéressante de séparer des composés de faible poids moléculaire à des pressions qui sont faibles, voire moyennes. Elle arrête les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, ...) et les composés organiques de masse molaire inférieurs à 300 daltons et produit ainsi une eau qui n'est pas totalement déminéralisée contrairement à l'osmose inverse

- * Domaines d'application : Déminéralisation sélective, régénération de bains usés de dépôts de cuivres,.

2.7.3.4 La pervaporation :

Est un procédé de séparation des constituants d'un mélange liquide, par vaporisation partielle au travers d'une membrane dense présentant une affinité préférentielle pour l'un des constituants.

- * Domaines d'application : Déshydratation de l'éthanol (et d'autres solvants et mélanges organiques, extraction de composés organiques.

- **Les techniques électromembranaires** (électrodialysesimple, électrodialyse à membranes bipolaires, électrolyse, électrodésionisation) transfèrent de manière sélective des ions à travers une membrane échangeuse d'ions

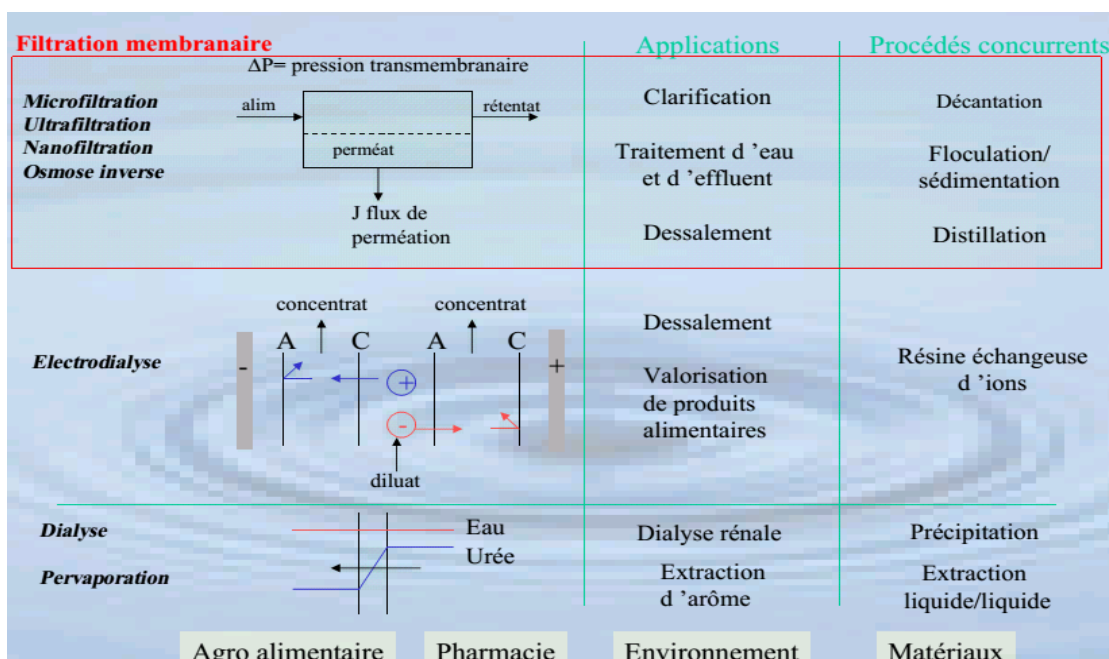


Figure 2.7 filtration membranaires

2.8 Réalisation d'une filtration sur membrane :

2.8.1 Matériaux :

-pompe à vide , fiole à vide, Bouchon perforé, membrane (de type micropore) stérile, pince à bords plats , support métallique pour membrane , conteneur sur membrane , pipette de 25 mL stérile:[38-39]

2.8.2 Montage :

- Relier la pompe à vide au robinet
- Assembler le bouchon et le support à filtre métallique
- Flamber le support
- Poser stérilement la membrane sur le support en la centrant bien, lequadrillage devant être visible, face à vous
- Flamber le conteneur et l'adapter sur le support de membrane

2.8.3 Les paramètres et modes de fonctionnement d'un procédé à membrane

Différents paramètres caractérisent le fonctionnement du procédé :[40]

Paramètre	Signification	Relation
Pression transmembranaire (PTM)	Force agissante de l'opération définie par la moyenne des pressions d'alimentation, P_A , et retentât, P_R , à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat, P_P .	$PTM = (p_a + p_b) / 2$
Flux de permeation	Productivité du procédé 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	$J = Q_p / S$
Taux de rejet (ou taux de rétention)	Effectivité du procédé : un taux de rejet de 1 signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane	$R = 1 - \frac{c_P}{c_R}$
Perméabilité de la membrane au solvant, L_p	paramètre intrinsèque de la membrane décrivant sa résistance hydraulique, R_m , vis à vis du solvant : (en $m.s^{-1}.Pa^{-1}$ ou $l.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	$J = L_p PTM = \frac{PTM}{R_m}$
Taux de conversion	fraction de liquide qui traverse la membrane	$Y = \frac{Q_P}{Q_A}$

Tableaux 2.1: Les paramètres et modes de fonctionnement d'un procédé à membrane

2.8.4 Choix du procédé : combinaison d'opération

La filtration membranaire peut être intégrée à différent niveaux selon la nature de l'eau brute et des objectifs du traitement.

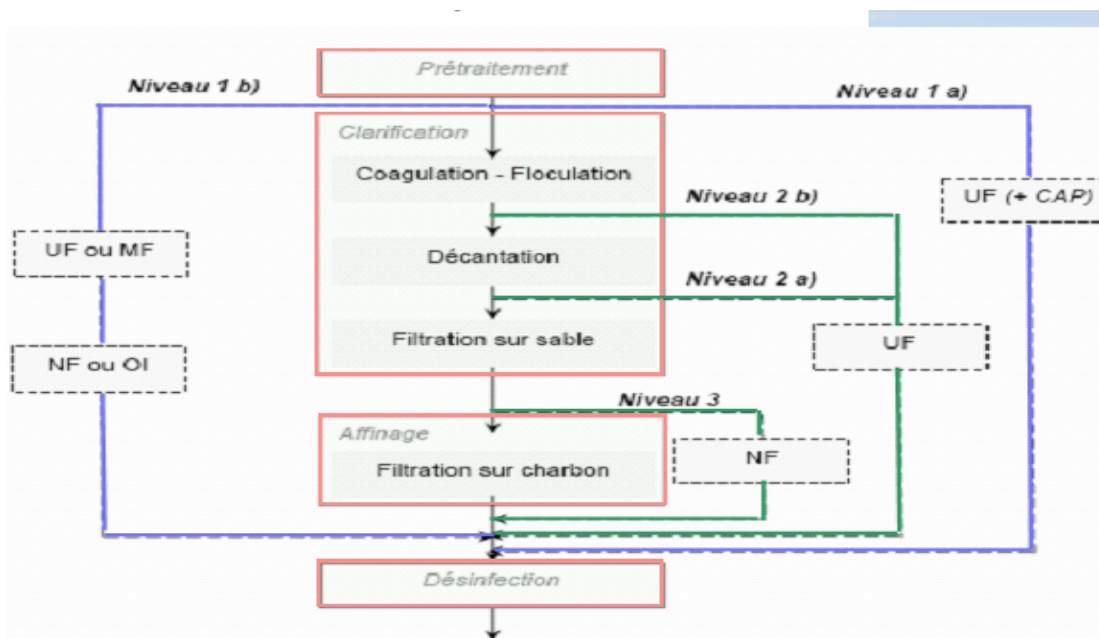


Figure 2.8 la filtration membranaire (Filière conventionnelle pour la potabilisation)

2.9 Technique membranaires dans l'épuration des eaux usées et le traitement des eaux de process :

*Avantage :[41]

- Fiabilité des matériaux
- Moins de produits chimiques
- Suivi relativement simple

*Inconvénients :

- Le coût des membranes
- Le résidu (un filtrat très concentré) doit être collecté ou traité par la suite.

2.10 Champs d'application possible :

- Séparation eau/ huile
- Recyclage des eaux de car wash
- Traitement des eaux usées dans l'industrie alimentaire.
- Suspension dans les eaux usées

2.10 Conclusion :

Après ce chapitre où on a fait une bibliographie presque complète sur les différents types de membranes et les différentes techniques de filtration, on va obtenir dans le chapitre prochain une méthode destinée à l'élaboration des supports membranaires et c'est ces matériaux qu'on utilisera dans

Notre

étude

CHAPITRE III :

LES MATÉRIEAUX ARGILEUX :

KAOLIN

Introduction :

Le terme argile correspond à l'ensemble des minéraux présentant une taille inférieure à 2 μm dans une roche. Cette coupure granulométrique invisible à l'œil est héritée des études pétrographiques effectuées par microscopie optique à la fin du XIXe siècle. Les cristaux présentant alors une taille inférieure à 2 μm n'étaient pas reconnaissables et classés sous l'appellation argile. Aujourd'hui, l'appellation argile diffère en fonction des domaines d'étude. Ainsi, en géotechnique, où l'on s'intéresse avant tout au comportement mécanique des sols, on désigne par argile les matériaux de granulométrie inférieure à 4 μm (entre 4 et 50 μm , on parle de limon). En science des argiles, l'argile ne correspond pas à une coupure granulométrique, mais à des minéraux.[42-43-44]

3 Généralités Et Terminologie

3.1 Définition

Roches composées principalement de silicates en feuillets (Phyllosilicates) d'Al, plus ou moins hydratés. Les plus abondants des roches sédimentaires: 50% des sédiments (69 % des sédiments continentaux). Constituants principaux des sols.[45-46]

Formées de particules fines, de l'ordre du μm ; techniques d'étude et de caractérisation délicates (RXD, MEB, ATD)



Figure 3.1: les Argiles

3.2 Propriétés et utilisation :

Sont :[47]

- ✓ **absorption d'eau plasticité:** déformation souple sous l'effet des contraintes, rôle de couche savon pour glissements des matériaux à toute échelle (glissement de terrain, nappe tectonique)
- ✓ **compaction importante:** expulsion d'une grande quantité d'eau. Les pores diminuent, la roche devient imperméable pouvoir adsorbant
- ✓ **dispersion dans l'eau et floculation:** les particules fines restent en suspension dans l'eau agitée, elles décantent dans l'eau immobile avec une vitesse de chute très faible.

Intérêt économique:

- ciment (avec calcaire)
- céramiques: poteries, briques, tuiles
- pharmacie, cosmétique: excipient neutre, absorbant.
- pigments: ocres (argiles + oxydes de fer)

3.4 Composition Minéralogique :**3.4.1 Principaux composants :[48]**

- Minéraux argileux (phyllosilicates) dominants
- Quartz: micro quartz d'origine éolienne; jusqu'à 30% de la roche
- calcédoine, opale: forme mal cristallisée et hydratées de la silice; origine organique (plantes, plancton)
- oxydes et hydroxydes de fer: hématite, goethite
- sulfure de fer (pyrite) en milieu réducteur
- gibbsite (oxyde d'aluminium) sous climat chaud et humide)
- carbonates (calcite, dolomite)
- matière organique:
- éléments figurés: pollens, spores, débris ligneux
- matière amorphe (décomposition par bactéries)
- La quantité de matière organique intervient est associé au degré d'oxydation du fer, donc la couleur:
 - ✓ M.O. abondante, milieu réducteur, fer réduit (ferreux), couleur noir, gris, vert.
 - ✓ M.O. absente: fer oxydé rouge.
 - ✓ Les argiles très riches en M.O. évoluée en profondeur (kérogène) forment les roches mères d'hydrocarbures.

3.4.2 Caractérisation des argiles :**Sont :[49]****3.4.2.1 Diffraction des rayons X**

Une des techniques utilisées pour reconnaître les argiles est l'analyse par [diffraction de rayons X](#). Cette technique nécessite une préparation spécifique de l'échantillon. Chacune des méthodes de préparation permet d'obtenir des informations différentes sur la structure du minéral

3.4.2.2 Couleurs

3.4.2.3 Chimie Dans l'eau, les particules d'argile se comportent comme des gouttes d'huile dans la vinaigrette : elles se regroupent et forment des « micelles » en suspension : on dit que l'argile est à l'état « dispersé ». La présence de sels minéraux dissous portant des charges positives (Ca, Mg, K, Na, NH₄, Fe, Mn, Cr, Ti, Al, Ba, Sr, etc.) provoque la liaison des micelles entre elles : l'argile est floculée.

3.5 Les minéraux argileux :

Ce sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaédres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraédres SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2 feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. L'édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). [50]

3.5.1 la Kaolinite ($d=7\text{Å}$).

Pas de substitution dans les couches. Le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ses cristaux sont souvent grand (jusqu'à $15\ \mu\text{m}$).

3.5.2 les Smectites ($d=14\ \text{Å}$).

L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent.

3.5.3 la Glauconie : minéral vert ferrifère proche de l'illite exclusivement formé en milieu marin peu profond.

3.5.4 Les chlorites : ($d=14\ \text{Å}$)

L'espace interfoliaire est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Al est remplacé localement par le Fe. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques; elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peu agressif.

3.6 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. C'est l'une des matières premières les plus répandues dans le monde. 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.[51]

3.6.1 Propriétés du kaolin :

Résumons les propriétés du kaolin :[52-53]

-Masse volumique (g/cm^3) environ 2.60 – 2.63

-Coefficient de dilatation linéaire (20 700) environ $5 - 7 \cdot 10^{-3}$

-Conductivité thermique (cal/cm.s.c^0) environ $4 - 5 \cdot 10^{-3}$

-Température d'utilisation (c^0) égale 1400

- Résistance de flexion (kg/cm^2) environ 50 – 210 kg/cm^2

3.6.2 Composition chimique :

La formule chimique du kaolin est $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ce qui correspond aux teneurs massiques suivantes:[54-55]

36.53% d' Al_2O_3 , 46.50% de SiO_2 et 13.95% de H_2O ; sa masse molaire est de 258 g.. Ces rapports changent selon le degré de pureté du kaolin. On considère le meilleur type du kaolin celui qui contient 45.5% en pourcentage massique d'alumine, et qui est rare dans la nature.

3.6.3 Les caractéristiques générales :[56]

Composition chimique d'un kaolin en% est donnée dans le tableau ci – dessus :

Constituants	(en%)
SiO_2	58 a 70
Al_2O_3	20 a 27
Fe_2O_3	0,6 a 0,8
MgO	0,2 a 0,4
K_2O	0,3 a 2,3
N_2O	0,1 a 0,3
TiO_2	0,04 a 0,06
CaO	0,09 a 0,3
MnO	Traces
P_2O_5	Traces

Tableau 3.1 : la composition chimique en % d'un kaolin

- **Les caractéristiques physiques :**

Une bonne argile blanche kaolin fin doit avoir les caractéristiques physiques suivant : a $20\text{ }^\circ\text{C}$:

0,600 a 0,900

-Granulométrie : <75nm

- **Les caractéristiques organoleptiques**

-Aspecte : poudre ventilée aussi appelée surfine

-Couche : blanche

-Odeur : sans odeur

Le kaolin est caractérisé par :

- une faible dureté (2 selon l'échelle de Mohs);
- un haut degré de blancheur;
- un contenu élevé en alumine (Al_2O_3) qui en fait un excellent réfractaire;
- une granularité très fine et une bonne opacité due à la forme lamellaire des cristaux de kaolinite.

Ces différentes propriétés physiques et chimiques font du kaolin une substance des plus recherchées.

3.6.4 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 :[57]

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

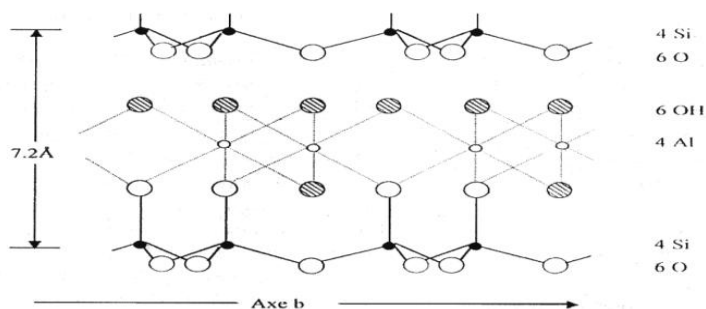


Figure 3.2 : Structure cristalline de la kaolinite ($(\text{OH})_8 \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$)

3.6.5 Usages :

Depuis l'Antiquité, le kaolin est la matière première de base de la céramique fine, à cause de sa température de fusion élevée et de sa couleur blanche. Cependant, au fil des ans, les propriétés particulières du kaolin liées à sa blancheur et à sa finesse de broyage ont amené de nouveaux usages :[58]

- Matière première dans la fabrication des céramiques fines et des produits réfractaires (briques, ciments, mortier);
- Charge minérale ou additif dans la fabrication du papier;
- Charge inerte dans les peintures, les plastiques et le caoutchouc;
- Source d'alumine et de silice dans la fabrication du ciment et de la fibre de verre;
- Préparation de produits pharmaceutiques;
- Additifs alimentaires et agents de blanchiment;
- Fabrication de plâtre, de granules pour revêtements de toiture;
- Fabrication de textile

3.6.6 Types de gisement :

- La kaolinite se forme par l'altération chimique des feldspaths. Dans le cas du feldspath potassique, la réaction est la suivante :



- Les gisements de kaolin peuvent être d'origine primaire ou secondaire.

3.6.6.1 Gisements primaires :

Les gisements primaires sont les dépôts résiduels provenant de l'altération en place, de roches riches en feldspath, par les agents météoriques ou par des solutions hydrothermales.

3.6..2 Gisements secondaires :

Les gisements secondaires sont les dépôts sédimentaires provenant du transport et de la sédimentation de la kaolinite issue des gisements primaires. Les gisements secondaires sont généralement plus riches en kaolinite que les gisements de kaolin primaires ou résiduels

3.6.7 La cuisson des kaolins

Les kaolins, seuls ou mélangés à d'autres composés, se transforment par cuisson à haute température, en produits céramiques. La cuisson permet l'agglomération des différents composés par frittage et vitrification [59]

Les kaolins subissent des transformations importantes et irréversibles à chaque domaine de température pendant la cuisson, pour donner, au final, des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques, ou structurales. La cuisson des kaolins consiste donc dans une première étape, pour les températures comprise entre 600 et 900°C environ, en une destruction de la structure de la kaolinite (ou de la halloysite). La deuxième étape, qui correspond aux températures de cuisson supérieures à 900°C environ, voit l'apparition puis la transformation de phases cristallines diverses, selon le domaine de température ainsi que l'apparition et l'évolution également d'une ou plusieurs phases vitreuses qui joueront un grand rôle dans les propriétés mécaniques, thermodynamiques et thermiques des matériaux réfractaires.

Les différentes étapes des transformations structurales en fonction de la température sont les suivantes (tableau 3.2)

<u>Domaine de température</u>	<u>Étapes de la transformation du kaolin</u>
Ambiante → 110°C	Eau de gachage ↗
110 → 500 à 600 °C	Eau de structure ↗ . retrait : 20 % en volume, 7 % linéaire
600 → 700 °C	Kaolinite → métakaolinite : $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
700 → 800 °C	Affaiblissement de la structure de la métakaolinite
800 → 900 °C	Décomposition de la métakaolinite → alumine γ , spinel
900 → 1000 °C	Cristallisation de la mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
1000 → 1100 °C	cristallisation de la cristobalite SiO_2
1100 → 1500 °C	développement de la cristaux de mullite développement des cristaux de cristobalite développement de la phase vitreuse
>1500 °C	d ↗, porosité ↘, retrait de 30 % en volume et 10 % linéaire ramollissement par vitrification

Tableau 3.2 : transformation du kaolin en fonction de la température de calcination

3.7 Conclusion :

Dans ce chapitre qui avait pour le but de définir les matériaux argileuses et surtout le kaolin qu'on a utilisé dans notre travail, en va maintenant, en fin un nouveau chapitre divisé en deux partie : partie qui concerne les céramique et son différentes méthodes d'élaboration et une partie important qui concerne la méthode sol- gel

CHAPITRE IV :
LA CÉRAMIQUE
ET
LA MÉTHODE SOL - GEL

Introduction :

Le mot céramique désigne essentiellement les poteries, porcelaine, brique. Il représente actuellement l'ensemble des matériaux inorganique non métallique. Les céramiques sont a base d'oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO , TiO_2 ,...etc) ou des composés chimique comme SiC , WC ,...etc. Ce sont des matériaux qui conduisent à des températures supérieurs à $900^\circ C$ à la formation d'un solide macroscopique homogène . La structure et la microstructure sont définies lors du cycle d'élaboration, qui transforme des matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense, idéalement exempt de pores. Ce sont des poly cristaux qui sont fabriqués par frittage d'un mélange d'oxyde et que leur procédé de fabrication peut être modulé comme leur composition afin d'ajuster leurs performances diélectriques, mécaniques et piézoélectriques. [62]

Les propriétés des céramiques vont dépendre de leur microstructure, c'est à dire la morphologie, la nature des phases présente et la qualité de la surface.

Les principales utilisations de ces matériaux concernent toute l'instrumentation électroacoustique: émission et détection des ultra-sons, microphones, télécommandes, générateurs d'impulsion, ...etc[63]

4.1 Définition :

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques, nécessitant de hautes températures lors de leur fabrication. Il s'agit en général d'oxydes métalliques, et plus généralement de métaux oxydés, mais pas uniquement. Les céramiques ont en général une structure cristalline, parfois associée à une phase amorphe. Lorsque la majorité est amorphe, on parle de vitrocéramique ; lorsque la totalité est amorphe, on parle du verre. [64-65]

4.2 Propriétés Générales Des Céramiques : [66]

4.2.1 Liaison et Structure

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liées entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéropolaires. Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons libres ,

4.2.2 Microstructure et propriétés

Les propriétés mécaniques des céramiques dépendent, dans une large mesure, des matières premières employées, ainsi que des méthodes de fabrication qui fixent les microstructures finales et déterminent la répartition des différentes phases présentes..

[67-68]

4.2.3 Propriété chimiques (réaction chimique, gonflement) : solvants organiques et pH extrêmes.

- Hautes pressions et de hautes températures

-Microbiennes : Leurs limites sont liées à leur difficulté de synthèse et aux coûts élevés

4.3 Élaboration des céramiques :

L'élaboration est spécifique à chacune des familles de matériaux céramiques, celles-ci se distinguant précisément par leur mode d'élaboration. . [69-70]

- ✓ **frittage** : Quand l'un des composants reste à l'état solide lors de la cuisson, il a lieu avec ou sans formation de phases vitreuses selon qu'il y a fusion ou non d'un ou plusieurs composants
- Poudres → prétraitement → mise en forme → séchage →
 traitement thermique (frittage) → produit fini
- ✓ En revanche, quand il y a fusion de tous les composants, le procédé est appelé fusion c'est le cas des verres, des vitrocéramiques et des réfractaires électrofondus.
- ✓ **prise du liant** : En ce qui concerne les liants hydrauliques, les matériaux n'acquièrent pas leur cohésion par cuisson .
- ✓ Les céramiques sont élaborées selon l'ordre montré dans le tableau 4.1 ci-dessous.

Famille de céramiques	1ère étape	2ème étape	3ème étape
Céramiques traditionnelles ou techniques	Poudre	Mise en forme	Traitement thermique
Verres	Poudre	Traitement thermique	Mise en forme
Liants minéraux	Traitement thermique	Poudre	Mise en forme

Tableau 4.1: Ordre des étapes selon lesquelles sont élaborées les céramiques.

4.4 Classification des produits céramiques:

On peut classer les céramiques selon leur application, selon leur mode d'élaboration et la forme finale et selon leur composition chimique : [71]

4.4.1 Selon leur application :

- Céramiques traditionnelles, à usage alimentaire, pour le bâtiment ou l'ornementation: poterie, vaisselle, faïence, porcelaine, carrelage, briques, tuiles ;
- Céramiques techniques ou industrielles

Céramiques électroniques (faibles courants), ou céramiques fonctionnelles

4.4.2 Selon leur mode d'élaboration et la forme finale :

- produits façonnés : pièce livrée sous sa forme définitive
 - Pièces frittée sous pression atmosphérique,
 - Pièce frittée sous pression (HIP)
 - Pièce électro fondue.
- Produits non façonnés (PNF) :

- Produit livré sous la forme de mortier destiné à être coulé ou projeté puis « cuit » sur place,
- protection thermique de céramique pour revêtir une pièce.

4.4.3 Selon leur composition chimique :

- monolithiques :

- Oxydes :

- Produits siliceux (SiO_2),

- Produits alumineux, avec 30 à 100 % d'alumine (Al_2O_3) :

aluminosilicates (argile, mullite), alumine-oxyde de chrome-silice (ACS), haute teneur en alumine,

- Produits basiques, à base de magnésie (MgO), o non-oxydes :

- Carbures

- Nitrures

- composites : matrice céramique à renfort céramique, ou matrice céramique à renfort métallique.

4.5 Les compositions céramiques [72]

4.5.1 La poudre

Elle est commercialisée en plusieurs formules selon la translucidité, Opaque, Dentine, Émail, Des poudres correctrices (poudre à maquillage) Elle est essentiellement composée

- Silice : 55 ~ 70%
- L'alumine : 12 ~ 15%
- Des oxydes
- Des colorants

4.5.2 Le liquide

- L'eau distillée

a- Céramiques classiques :

Composition	Argile	Kaolin	Feldspath	Craie	Talc	Quartz
Grès	80					20
Faïence	50		20	(20)	(20)	30
Porcelaine dure	3	42	25	5		25
Vitréous	50		25			25

Tableau 4.2 : composition de la céramique classique

b- Produits électrotechniques :

Composition	Argile	Kaolin	Feldspath	Craie	Talc	Alumine	Carbonate de Ba
-------------	--------	--------	-----------	-------	------	---------	-----------------

Stéatite		5		80	20
Porcelaine alumineuse	3	42	25	5	25
Produit alumineux		10		10	80
Vitréous	50		25		25

Tableau 4.3 : Produits électrotechniques

c- Produits réfractaires :

Composition	Argile	Chamotte	Cianite	Talc	Alumine	Carbonate de Ba
Silico alumineux	20	80		80		20
Mullite			80		20	
Cordiérite	40			40	20	

Tableau 4.4_: Produits réfractaires.

4.6 Méthode De Préparation

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grande variété de méthode pour leur préparation. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé. A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisant les méthodes ne nécessitant pas de haute température. [73]

Il y a plusieurs méthodes de synthèse dont en va citer quelques-unes avec les applications :

4.6.1 Méthode céramique

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. La simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients:[74]

- Elle met en jeu de haute température qui nécessite des grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide, le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique.
- L'hétérogénéité de composition du produit final.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'il soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum.

4.6.2 Méthode hydrothermale :

La méthode hydrothermale consistait à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans ce récipient, la pression augmente et l'eau surchauffée reste

liquide au-dessus de son point d'ébullition normal. Dans les conditions hydrothermales, la température est élevée au-dessus du point d'ébullition de l'eau. L'utilisation de plus basse température est l'un des avantages de cette méthode..

4.6.3 Méthode du précurseur

Dans la méthode du précurseur, on réalise le mélange au niveau atomique par formation d'un solide, le précurseur, dans lequel les éléments métalliques du composé désiré sont présents dans la stœchiométrie correcte. Par exemple, pour un oxyde $MM'2O_4$, on forme un sel mixte d'un oxyacide, tel un acétate, contenant les cations M et M' dans le rapport

-Le précurseur est ensuite chauffé pour qu'il se décompose en formant le composé souhaité. Des produits homogènes sont ainsi formés à des températures relativement basses.

L'inconvénient est qu'il n'est pas toujours possible de trouver un précurseur convenable.

4.6.4 Synthèse micro-ondes

La cuisson des aliments est un exemple d'utilisation du rayonnement micro-onde pour accélérer la vitesse de réaction. Cette méthode a été récemment appliquée à la synthèse de matériaux à l'état solide, tels des oxydes mixtes. L'utilisation du chauffage micro-onde dans la synthèse à l'état solide impose qu'au moins un des réactifs absorbe le rayonnement. La vitesse du processus est alors augmentée à la fois par accroissement de la vitesse de réaction à l'état solide et de la vitesse de diffusion.

4.7 Méthode sol-gel :

Les **procédés sol-gel** (ou **solution-gélification**) permettent la production de matériaux vitreux, éventuellement microporeux à macroporeux par [polymérisation](#) (et éventuel retraitement thermique) sans recourir à la [fusion](#). [75]

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés

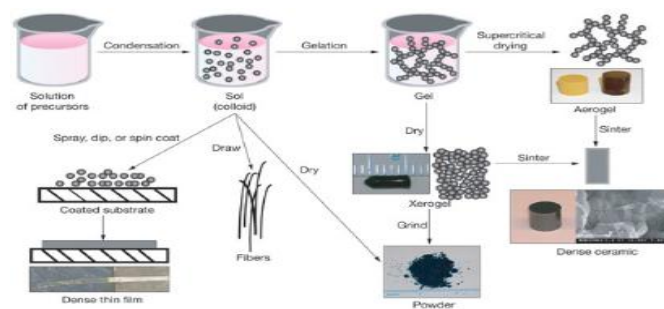


Figure 4.1 : méthode sol gel

Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, ces techniques présentent certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible. [76]

4.7.1 Principe :

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un [polymère inorganique](#) ou bien hybride inorganique-organique (pouvant même inclure par [encapsulation](#) des molécules *biologiques* (protéines, bioenzymes, etc.)⁵ qui pourraient déboucher sur des solutions [bio-inspirées](#), à un réseau de silice) .[77-78]

La synthèse est effectuée à partir d'[alcoolate](#) de formule $M(OR)_n$ où M est un [métal](#) ou le [silicium](#) et R un groupement organique [alkyle](#) C_nH_{2n+1} . Les particules solides (plus denses que le liquide) doivent être très petites afin que les forces de gravitation ne dépassent pas celles qui sont responsables de la dispersion homogène de ces particules dans le liquide puis dans le gel (réseau tridimensionnel de [liaisons de van der Waals](#)). La réaction de gélification prend un certain temps (dit « *temps de gel* » ou « *point de gel* »)³. [79]

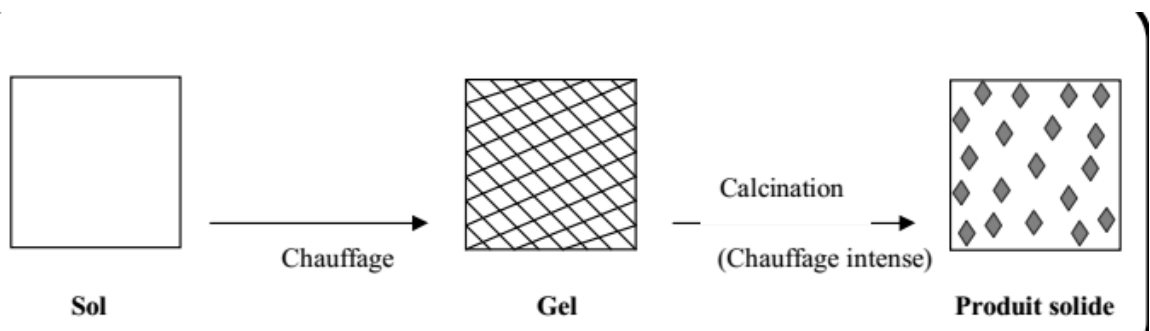


Figure 4.2 principales étapes du procédé sol-gel

4.7.2 Caractéristiques de sol gel :

- Bien que le terme « **gel** » ait reçu de nombreuses définitions dans la littérature, il est généralement admis, notamment dans la « communauté sol-gel », que : [80]
 - le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide.
 - Non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique).

4.7.3 Aspects chimiques de la polymérisation sol-gel :

Bien qu'il soit possible de réaliser la polymérisation sol-gel à partir d'autres précurseurs que les alcoxydes (par exemple, à partir d'halogénures), étant donné que ceux-ci font l'objet de 95 % des travaux décrits dans la littérature, nous nous limiterons ici à leur étude. [81]

La polymérisation sol-gel peut être « hydrolytique », c'est-à-dire nécessiter l'ajout d'eau et donc inclure une ou plusieurs étapes d'hydrolyse ou, au contraire, être « non hydrolytique » lorsqu'elle est réalisée sans eau. Le cas des gels hydrolytiques est de loin le plus important et le plus répandu.

4.7.4 Applications

Les applications des matériaux sols-gels sont nombreuses. Comme la chimie sol-gel constitue une méthode « douce » d'élaboration des verres, la principale utilisation concerne la production de fines couches de verre de composition variée. Dans la synthèse classique des verres, les précurseurs doivent être fondus, et afin d'obtenir une bonne homogénéité des mélanges, des températures jusqu'à 1400 °C sont fréquemment requises [82]

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches

4.8 Définition d'une couche mince:

une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation ». Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce, par exemple :

- Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage
- Optique : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infra-rouges),

4.8.1 Généralités Sur Les Couches Mincees :

Une grande variété de matériaux (métal, Céramique, polymère, ...) sont utilisés pour produire des couches superficielles, appelées plus généralement « couches minces ». les techniques d'élaboration de ces couches sont diverses on cite [83]

-Pulvérisation cathodique

-projection thermique

-Electrochimique

-CVD (Chemical Vapor Deposition)

-PVD (Physical Vapor Deposition)

Les applications des couches minces sont multiples telles que : résistance aux corrosions à haute température, cellules solaires, isolation thermique, optique, etc.

Nous allons présenter dans la suite les étapes de formation d'une couche mince et quelques techniques de dépôt.

4.8.2 Formation d'une couche mince :

Généralement, il y a trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince:

Etape n°1:*Création de l'espace à déposer, il y a trois façons de mettre un matériau en phase vapeur: l'évaporation, la pulvérisation et les gaz de vapeurs chimiques.*

Etape n°2:*Transfert de l'espace à déposer, le transport de l'espèce en phase vapeur de la source vers le substrat peut se dérouler*

sous collisions entre atomes et molécules.

Etape n°3: Croissance de la couche sur le substrat, cette étape prend en compte le

dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance, Ces trois étapes sont résumées dans la figure 4.3

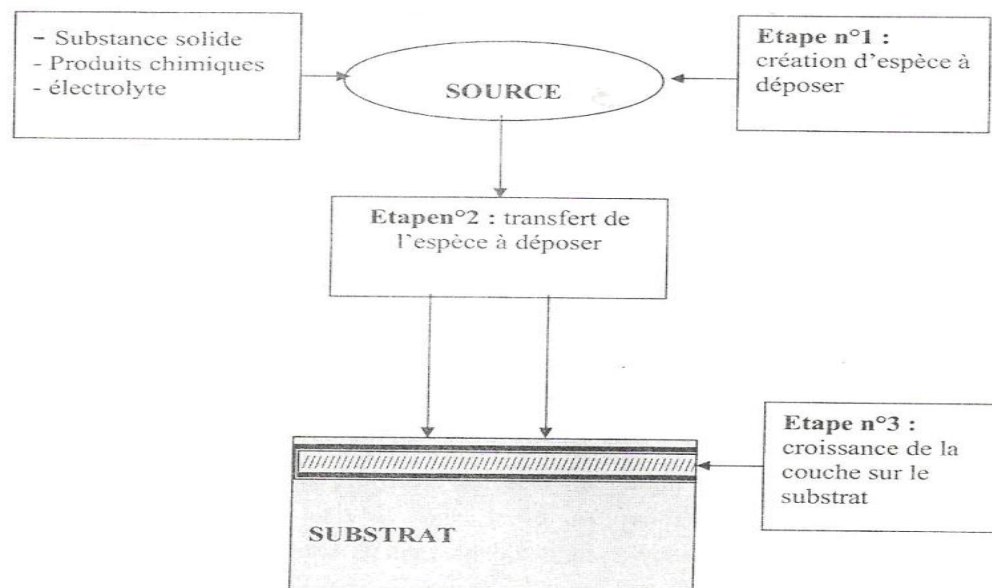


Figure 4.3: les trois étapes du processus de revêtement.

4.8.3 Caractérisation de la couche mince :

Sont : [84]

➤ Épaisseur :

L'épaisseur d'une couche mince est un paramètre essentiel déterminant ses propriétés. Dans le cas de couches minces transparentes à la lumière visible, on peut utiliser des méthodes interférométriques (franges d'[interférence](#) entre les rayons réfléchis sur la surface de la couche e Lorsque cela s'y prête, on peut utiliser les [rayons X](#) :

• par [diffractométrie de rayons X](#) :

- méthode dite de « réflectométrie », similaire aux interférences des ondes lumineuses ; on voit des oscillations du signal lorsque l'on déplace le détecteur,
- méthode par incidence rasante : on fait balayer le détecteur autour d'un pic caractéristique du substrat (si celui-ci est [cristallisé](#)).
- par [spectrométrie de fluorescence X](#) : soit on mesure l'absorption d'une raie émise par le substrat, soit on mesure l'intensité d'une raie émise par la couche mince ; cette méthode peut aussi permettre de déterminer la composition chimique de la couche.

➤ Texture

Pour avoir des informations sur la texture de la couche mince en surface, comme la présence d'agglomérats, il est possible d'utiliser :

- la [microscopie électronique à balayage](#) .
- la [microscopie à effet tunnel](#).

4.8.4 Fabrication d'une couche mince

La première méthode pour fabriquer des couches minces fut par voie humide : une réaction chimique entre une solution et le substrat. [85]

On utilise maintenant principalement trois techniques :

a- la déposition sous vide : le matériau à déposer est sublimé, ou fondu puis vaporisé, et il va se condenser sur le substrat ;

b- la réaction en phase gazeuse : méthode similaire à la voie [liquide](#), mais la réaction se fait entre un [gaz](#) et le substrat.

c- la projection plasma : une haute [tension](#) est établie dans un gaz ce qui crée un plasma ; les ions à cèles viennent arracher les [atomes](#) d'une cible, atomes qui se déposent sur le substrat en regard.

4.8.5 Croissance :

La fabrication des couches minces se fait par *déposition* sur un substrat ou sur une couche mince antérieurement déposée. Les méthodes utilisées visent le contrôle de la stœchiométrie, de l'épaisseur et de la structure atomique des couches formées. Ceux-ci se classent en deux sous-catégories générales : chimiques ou physiques.

4.9 Conclusion :

Après avoir fait une étude sur les céramiques et la méthode sol –gel ainsi que les différents méthodes de dépôts des couches mince on va maintenant aborder notre partie expérimentale.

CHAPITRE V :

PARTIE EXPÉRIMENTALE

5 La viscosité :

La viscosité peut être définie comme l'ensemble des phénomènes de résistance à l'écoulement se produisant dans la masse d'une matière, pour un écoulement uniforme et sans turbulence. Plus la viscosité augmente, et plus la capacité du fluide à s'écouler facilement diminue, plus l'énergie dissipée par l'écoulement sera importante.

Une méthode consiste à calculer le temps d'écoulement d'un liquide, à certaine température dans un petit récipient l'instrument qui sert à mesurer la viscosité est un viscosimètre.

5.1 Viscosimètre :

Un viscosimètre est un appareil destiné a mesurer la viscosité des fluides il existe 02 type :

Le viscosimètre de « process » et le viscosimètre de laboratoire et il existe plusieurs modèles de viscosimètre : a capillaire, viscosimètre d'Ostwald, viscosimètre AFNOR,....etc.

La méthode la plus précise de détermination de la viscosité des fluides utilisés les viscosimètres capillaires, elle consiste en la mesure du temps d'écoulement d'un volume fixe à travers un tube capillaire qui est compris entre 02 repères, il peut être utilisé pour l'écoulement laminaire.

5.1.1 Principe :

Principe L'utilisation de ce viscosimètre capillaire n'a de sens que pour les liquides newtoniens dont la viscosité est constante à température constante, quelle que soit la vitesse de cisaillement.

Le régime d'écoulement doit être laminaire. Le rayon R du tube capillaire doit être choisi en fonction de la viscosité η du liquide étudié. [4]

$$\eta = (\Pi R^4 g / 8v) \rho \Delta t = K \rho \Delta t$$

La viscosité η du liquide est proportionnelle a la durée de vidange t du volume vde liquide compris entre les 2 repères a et b et a la masse volumique ρ du liquide exprimé en g.cm^{-3} , k est la constante d'étalonnage du viscosimètre, elle est fournie par le constructeur après étalonnage avec des liquide de viscosité connue , k ne dépend que de la géométrie du viscosimètre .

5.1.2 Calcule de K :

Avec :

$\Pi = 3.14$; $P = 1000 \text{ kg/m}^3$; $\Delta t = 30\text{s}$; $R = 3\text{cm}$; $v =$ volume de mélange

$$\Pi = (\Pi R^4 g / 8v) * \rho \Delta t = K \rho \Delta t$$

$$K = (\Pi R^4 g / 8v)$$

$$K_1 = (3.14 * (3 * 10^{-2})^4 * 9.81) / 8(50 * 10^{-6}) = 0.06$$

Volume (m ³)	5*10 ⁻⁵	2.5*10 ⁻⁵	2.2*10 ⁻⁵	2*10 ⁻⁵	1.5 10 ⁻⁵
K	0.06	0.12	0.14	0.16	0.20

Tableau 1 : k en fonction de volume**5.1.3 Calcule ρ (kg/m³):**

$$\rho = m/v$$

$$\rho = 0.1/5*10^{-5} = 2000$$

Masse (kg)	0.1	0.125	0.1375	0.1625	0.1875
ρ (kg/m ³)	2000	5000	6250	8125	12500

Tableau 2: les mesure de masse volumique ρ 5.1.4 **Calcule la viscosité η :**

$$\eta = (\Pi R^4 g / 8v) \rho Dt = K \rho Dt$$

$$\eta = [(3.14 * (3 * 10^{-2})^4 * 8 * (5 * 10^{-5})) * 2000 * 30] = 2.26 \text{ cpo}$$

ρ (kg/m ³)	2000	5000	6250	8125	12500
η (cpo)	2.26	5.652	7.065	9.1845	14.13

Tableau 3 : la variation de la viscosité dynamique**5.1.5 Calcule de la densité :**

ρ (kg/m ³)	2000	5000	6250	8125	12500
La densité	2	5	6.250	8.125	12.500

Tableau 4 : la variation de la densité en fonction de la masse volumique

-La figure suivante représente la viscosité dynamique en fonction de la densité :

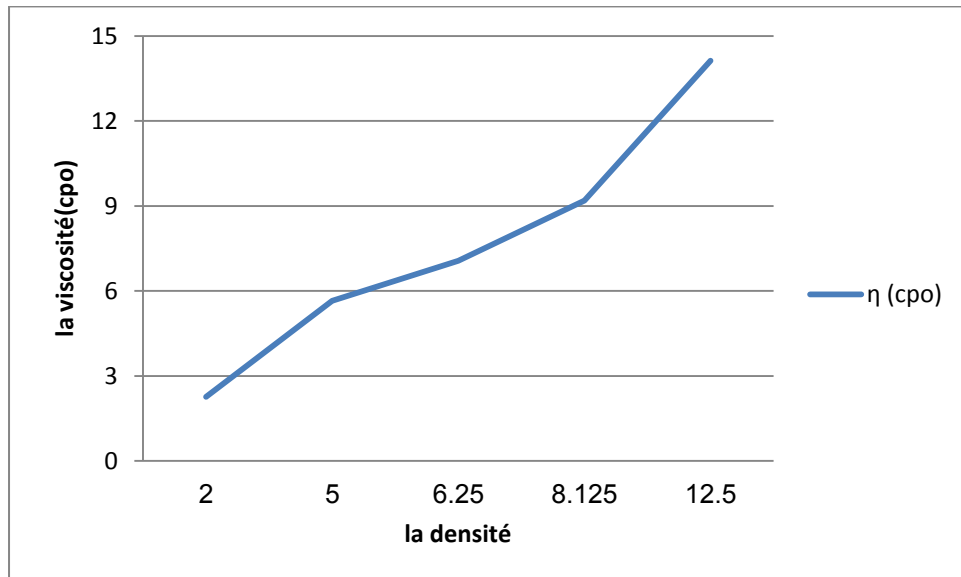


Figure 5.1 : la variation de la viscosité η en fonction de la densité.

- On remarque d'après les résultats obtenus que la viscosité η augmente lorsque la densité augmente.

5.2 Membrane céramique :

Caractéristique physico-chimique du matériau (kaolin de milia) :

Une membrane céramique est une [membrane artificielle](#) fabriquée avec des matières inorganiques non métalliques. Comme toutes les membranes, elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances entre les deux milieux qu'elle sépare. [5]

Tableau Le suivant résume le fiche technique de kaolin :

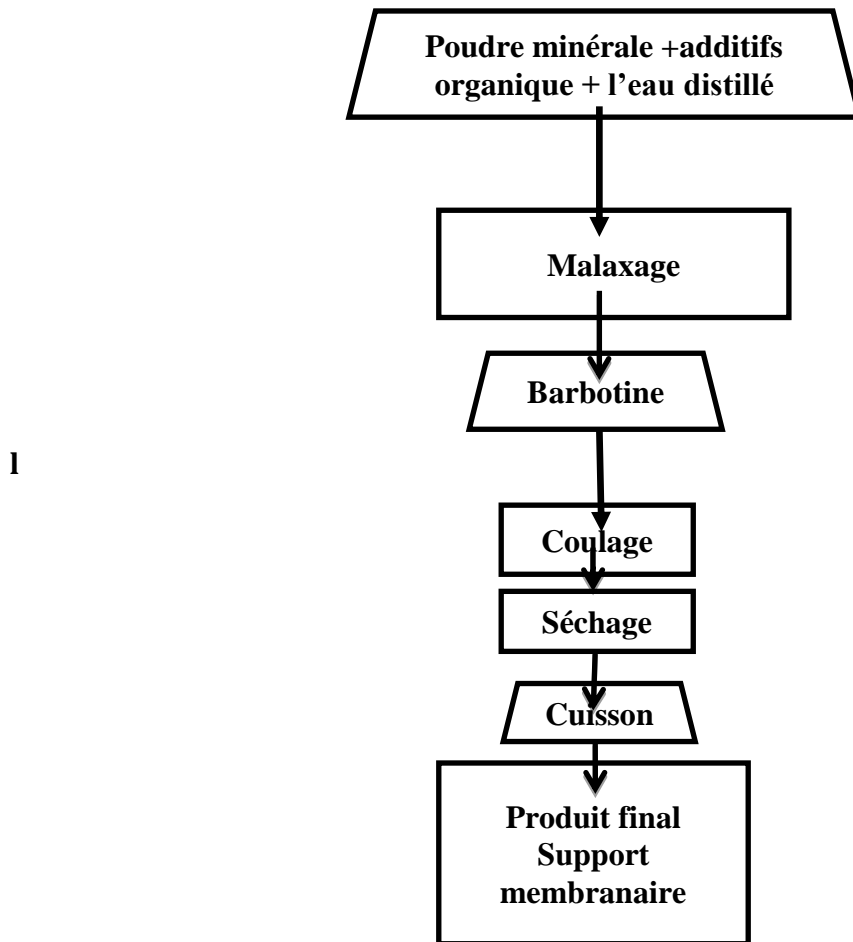
oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Autres	pF
% en poids oxyde	67.90	18.60	0.58-1.22	0.31	0.82-3.18	0.39	0.07	0.22	3.92	5.68

Tableau 5.5 : Composition chimique (en % massique) du Kaolin KT de MILIA

5.2.1 Elaboration des supports membranaires :

Les supports membranaire sont préparé par le kaolin milia , ils sont obtenues .

Pour la méthode de coulage le diagramme sont résume les différents étapes de préparation.



Organigramme 1 : étapes de la réalisation d'un support membranaire.

Le procédé d'élaboration des supports membranaires comporte essentiellement les étapes suivantes :

- ✓ Le kaolin est broyé avant utilisation dans un broyeur mécanique pour réduire sa granulométrie ensuite une quantité estimée entre 350 à 400g Kaolin est ajoutée à de l'eau distillée (300ml) petit à petit jusqu'à obtenir un mélange homogène. Quelques gouttes de défloculant sont ajoutées pour éviter la décantation du mélange.
- ✓ Le kaolin est ajouté jusqu'à ce que le mélange devienne suffisamment visqueux.
- ✓ Les supports membranaires sont obtenus en appliquant la méthode de coulage dans des moules en plâtres.
- ✓ Les supports membranaires sont séparés du moule puis laissés sécher à l'air libre pendant 24h, les principes paramétrés influençant un coulage homogène de la suspension d'une épaisseur adéquate sont la forme la taille des grains, la viscosité et la densité apparente de la suspension préparée.
- ✓ Le support membranaire est ensuite cuit dans un four à moufle à haute température.



Figure 5.2 : Kaolin Cru LS



Figure 5.3 : Broyeur Mécanique



Figure 5.4 : Préparation du mélange



Figure 5.5 : Coulage des supports membranaires

5.2.2 Viscosité de la barbotine :

Temps de					
Coulages (s)	1	1,5	2.5	3	3.5
Epaisseur de					
Support (mm)	1	1.8	3.4	3.8	4

Tableau 5.6 : variation de l'épaisseur en fonction de temps de coulage**5.3 Séchage :**

Différents supports membranaires avec des longueurs différentes sont obtenus, ils sont déposés sur un papier absorbant pour éviter leur déformation et pour permettre un séchage homogène à température ambiante. Cette étape est faite en deux temps :

5.3.1 Séchage primaire : la durée de ce séchage est d'environ 24 heures et a température ambiante.

5.3.2 Séchage secondaire : Elle est effectuée dans une étuve pendant 48 heures et à une température de 70°C.

5.4 Cuisson :

La cuisson est effectuée dans un four a moufle à température très élevé. En suivant un programme de de cuisson bien déterminé élaboré comme suit :

5.5 Programme thermique

L'analyse thermique gravimétrique (A.T.G) permet de déterminer les températures d'élimination des ajouts temporaires et de consolidation. Ce qui nous a permis d'établir un programme de cuisson schématisé sur la figure 06.

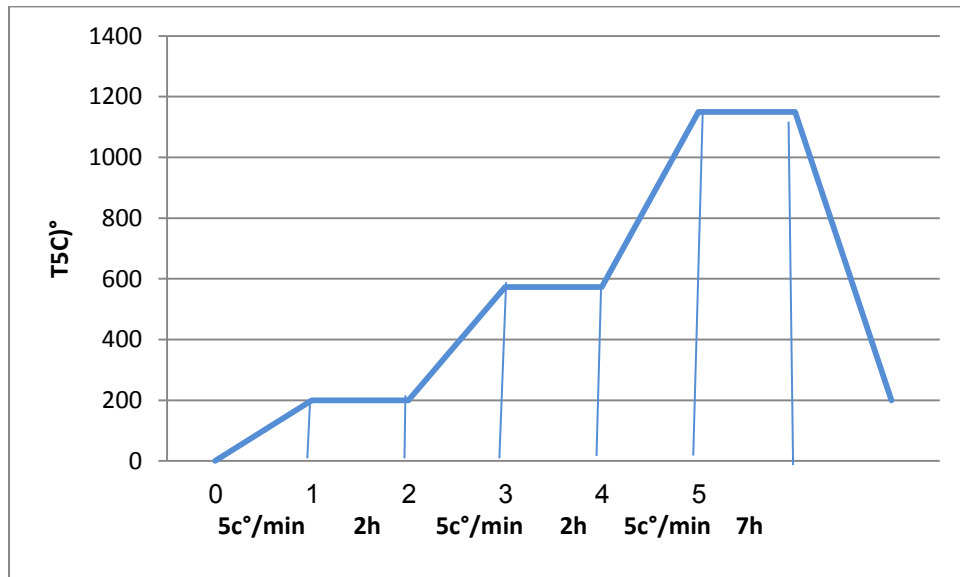


Figure 5.6 : programme thermique de cuisson.

Après la cuisson, les supports membranaires ne présentent pas les mêmes caractéristiques telles que la couleur, la dureté, et la porosité.

-A partir de 200c°, une montée de 5c° /min avec un palier de deux heures, elle commence la solidification du matériau et la jonction entre les grains tout ça à cause de l'élimination de l'eau qui reste dans le support après le séchage.

-Ensuite en augmentée la température a 573c°, pendant 2 heures, ou il y'aura la transformation du quartz de forme α a la forme β .

-Dans le dernier palier la température est augmenté a 1150c° pendant 7 heures, dans ce palier c'est les transformations importantes, tel que la formation de l'alumine gamma et de la mullite.

-En fin un refroidissement lent du four

5.6 Etude du retrait :

La longueur de chaque support céramique est mesurée avant et après la cuisson pour la détermination du retrait. Le retrait de chaque support membranaire est représenté en fonction de sa viscosité correspondante et en fonction de son épaisseur correspondante. Figure.....

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

Avec :

L_i : longueur initiale

L_c : longueur après cuisson.

η_1	Epaisseur	1.15	1.8	2.7	3.6
	Retrait	1.5	2	3.60	4.75
η_2	Epaisseur	0.5	0.82	2.1	3.15
	Retrait	1.5	2.2	3.80	4.25
η_3	Epaisseur	0.5	1.15	2.4	3.3
	Retrait	5.1	4.75	4	5
η_4	Epaisseur	0.5	0.82	2.1	3.15
	Retrait	5.2	5.1	4.75	4
η_5	Epaisseur	0.5	1.15	2.4	3.6
	Retrait	5.1	4.49	3.85	2.75

Tableau 5.7 : variation du taux de retrait en fonction de l'épaisseur des supports

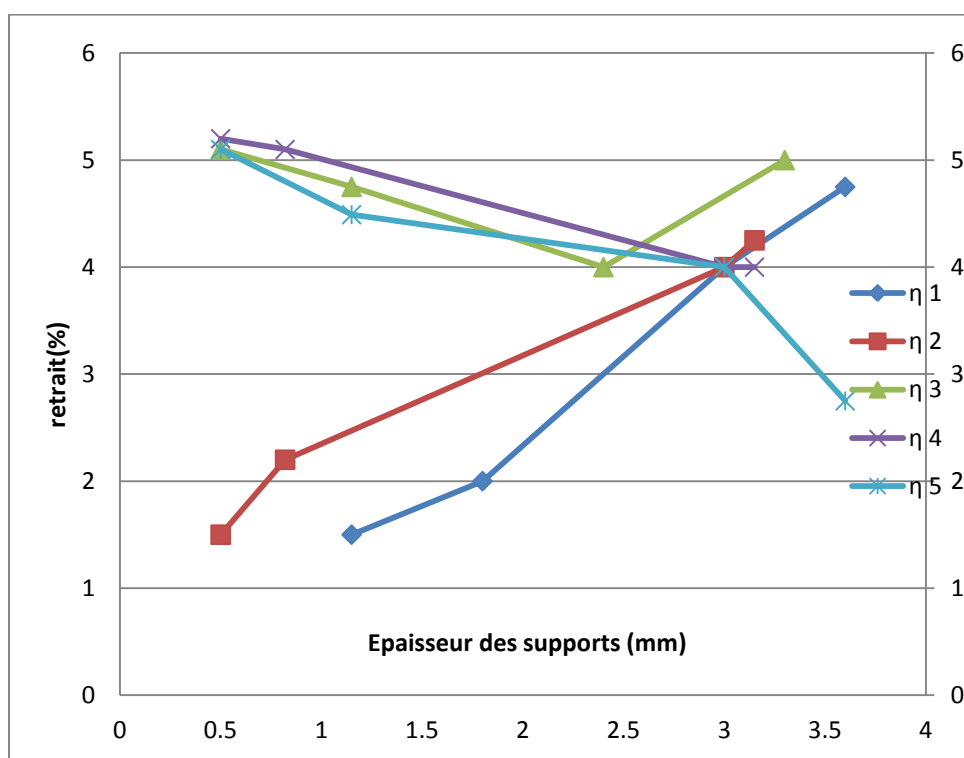


Figure 5. 7: variation du taux de retrait en fonction de l'épaisseur des supports.

- d'après les résultats si dessus graphe

Notons que plus la viscosité n'est élevée, plus l'épaisseur du support est élevée et plus la valeur de l'épaisseur est élevée. D'après la figure.5.7 les retraits sont faibles pour la barbotine de viscosités 1,37cPo et 4,45 cPo, par contre ils sont plus signifiants pour les autres viscosités. Ainsi pour un temps de coulage de 2 minutes, on remarque qu'il ya une superposition des valeurs de retraits pour les différentes viscosités. Le retrait le plus élevé est observé lorsque les viscosités comprise entre 1,37 et 4,45.

5.7 Taux d'absorption :

La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. Le mécanisme de transfert de solvant est plutôt de diffusion de la solution que convection ; l'eau n'est pas seulement poussée pour s'infiltrer au travers de la membrane, mais aussi elle diffuse au travers du matériau membranaire. La porosité correspond à la fraction de vide dans le matériau membranaire et désigne l'ensemble de vide par le quelle le flux liquide traverse l'épaisseur filtrante. Les supports cuits sont pesés et après immersion dans l'eau bouillante pendant deux heures. Taux d'absorption (A%) déterminé par la formule suivant :

$$A(\%) = [(p_h - p_s) / p_h'] * 100$$

P_h : poids du support humide (après ébullition).

P_s : poids du support sec.

η_1	Epaisseur (mm)	0.5	1.15	2.4	3.6
	A(%)	18	24	31	33
	Epaisseur (mm)	0.5	1.15	2.4	3.6
η_2					
	A(%)	27	27	22	24
	Epaisseur (mm)	0.5	1.15	2.4	3.6
η_3					
	A(%)	33	31	40	35
	Epaisseur (mm)	0.5	1.15	2.4	3.6
η_4					
	A(%)	33	32	35	36
	Epaisseur (mm)	0.5	1.15	2.4	3.6
η_5					
	A(%)	33	33	34	30

Tableau 5.8: la variation de taux d'absorption en fonction de l'épaisseur.

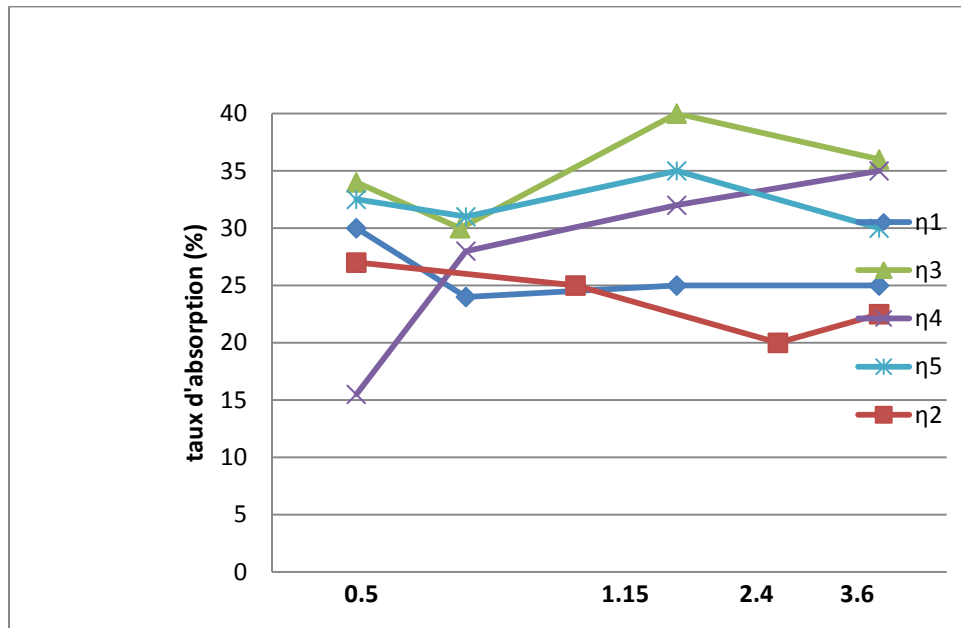


Figure 5. 8 : la variation de taux d'absorption en fonction de l'épaisseur.

D'après le graphe précédent, nous déduisons que l'épaisseur et la viscosité idéale choisies pour faire notre étude sont estimées à 1.55 cpo pour la viscosité et 3.14 mm pour l'épaisseur.

5.8 Diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue une des techniques les plus importantes pour l'identification des matériaux. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX: un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg. L'application de ces méthodes aux matériaux argileux est rendue délicate à cause de la grande variabilité de la composition chimique et de la structure de ces matériaux.

5.9 Caractérisation du kaolin KT2 de Milia

5.9.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) du Kaolin Cru

L'analyse par DRX est effectuée sur le produit cru (le kaolin KT2).

Le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure 5.9

Le diffractogramme de l'échantillon étudié révèle la présence de la kaolinite, du quartz, et du mica, où le minéral prépondérant est la kaolinite pour le kaolin KT2 étudié.

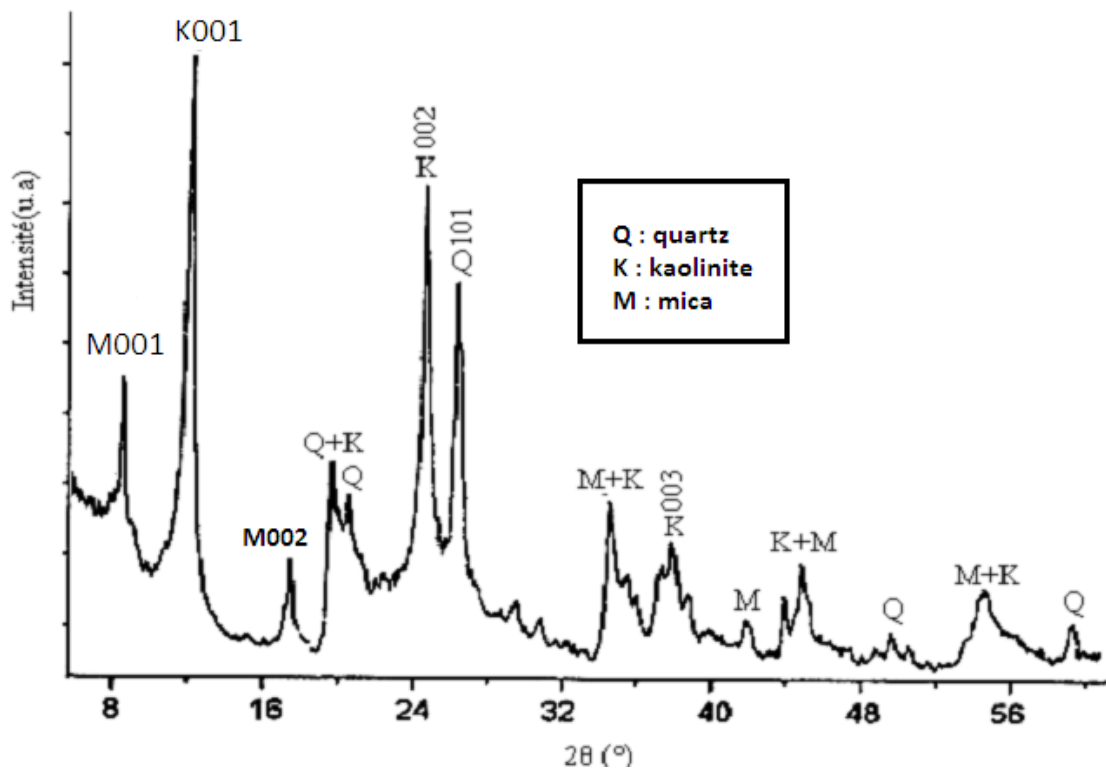


Figure 5.9 : Analyse par diffraction des rayons X (DRX) du Kaolin Cru

5.10 Essais d'ultrafiltration :

5.10.1 Choix du support membranaire adéquat :

Après les essais d'ultrafiltration ont conduit au choix du support membranaire qui possède les meilleurs caractéristiques. Ce support est préparé à partir une viscosité égale 1.55 cpo, une épaisseur de 3.4 mm et un taux d'absorption de 40 % .

Le support membranaire qui est effectués présente les caractéristiques suivantes :

- Longueur égale $L = 25 \text{ cm} = 0.25 \text{ m}$
- Diamètre moyen intérieur égal à $d = 20 \text{ mm} = 0.02 \text{ m}$
- Surface de filtration égale $= 3.14 * 10^{-2} \text{ m}^2$

5.10.2 Description du pilote de filtration :

Les supports membranaires ont été mise en œuvre sur un pilote de filtration représenté dans le figure si dessous :

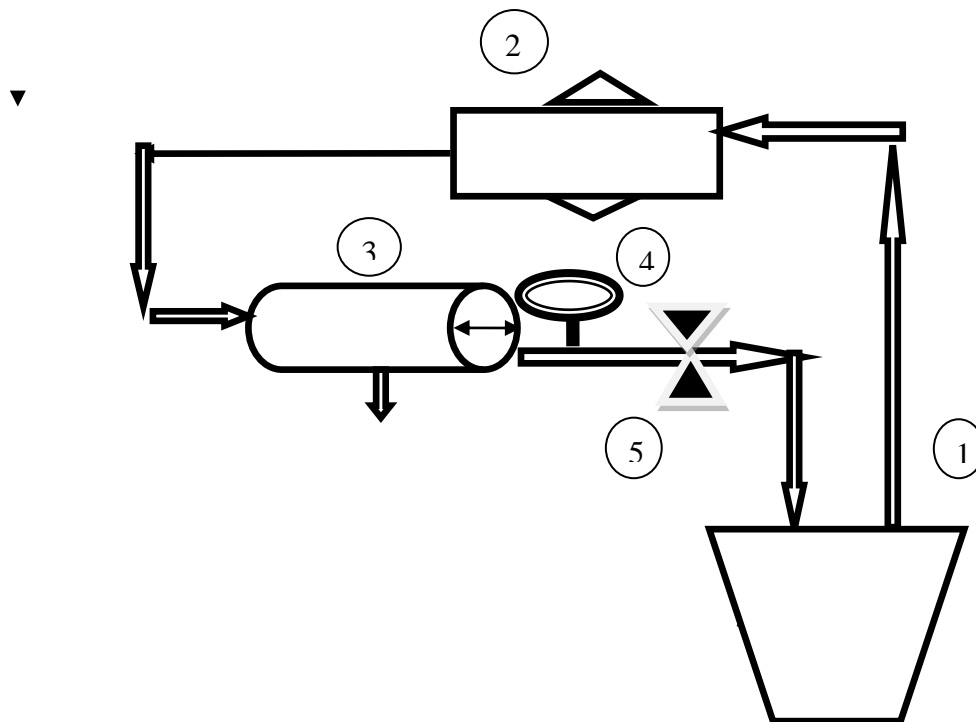


Figure 5.10 : schéma de l'unité pilote de filtration

Le pilote de filtration se compose de :

1- bac d'alimentation, 2- pompe, 3- support membranaire, 4- manomètre, 5-vanne pour régler la pression de filtration, l'opération suivante sont effectuées avant chaque essais :

-Lavage du support membranaire avec de l'eau distillée, pendant 15mn

-Mesure du : pH, conductivité et du flux de filtration et analyse de résultat

5.11 Test de filtration de l'eau du robinet :

Nous avons testé l'efficacité des supports membranaire par l'eau de robinet à une pression égale 3 bar, la conductivité et le PH, sont mesurés avant et après traitement.

5.11.1 Variation de la conductivité : .

-Le tableau suivant représente la conductivité de perméat en fonction de temps pendant trois heures :

T(mn)	$\lambda(\mu\text{s/cm})$
0	1355
5	1307
10	1314
20	1316
30	1322
40	1324
50	1326
60	1330
80	1332
90	1333
120	1335

Tableau 5.9: la variation de la conductivité en fonction du temps pour l'eau de robinet.

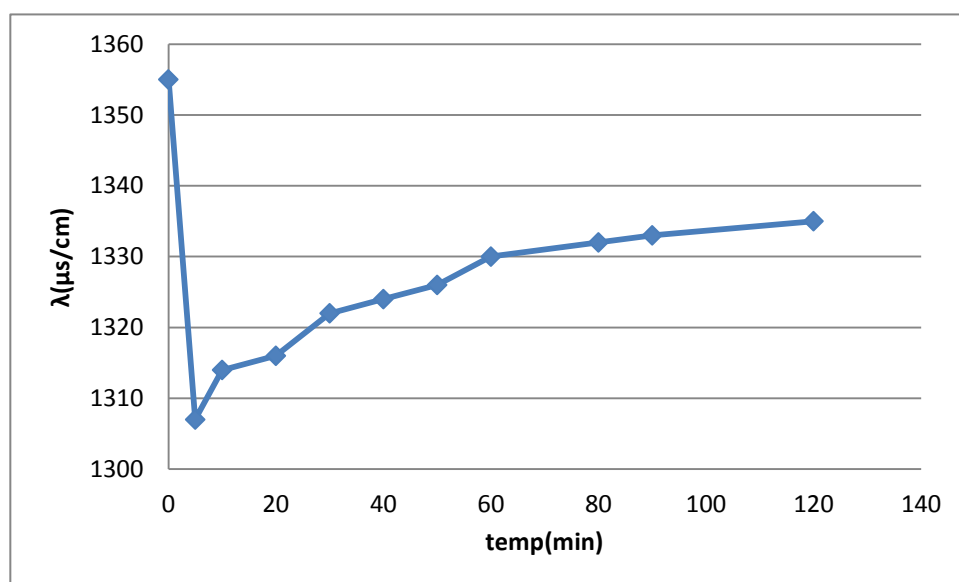


Figure 5.11: la variation de la conductivité en fonction du temps

- On observe que la variation de la conductivité est moins importante avec une faible élimination d'environ 1.4 %. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée (contre-ions) qui sont les cations présents dans l'eau et repoussent ceux de même charge (Co-ions) qui sont les espèces anioniques présentes dans l'eau. De ce fait, on observe une légère diminution de la conductivité de l'eau due principalement à l'attraction des espèces cationiques par la surface du support dans le domaine de pH étudié.

5.11.2 Variation du flux de l'eau du robinet :

La densité de flux (J_p) de perméat (appelée aussi de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation et la surface effective de la membrane :

$$J_p = Q_p / S$$

Q_p : débit de perméat

S : la surface effective de la membrane.

Temp(min)	F=Q /S _f (l/h.m ²)
0	452
5	400
10	379
20	365
30	350
40	345
50	345
60	347
80	348
90	349
120	300

Tableau 5.10 : La variation du flux en fonction de temps

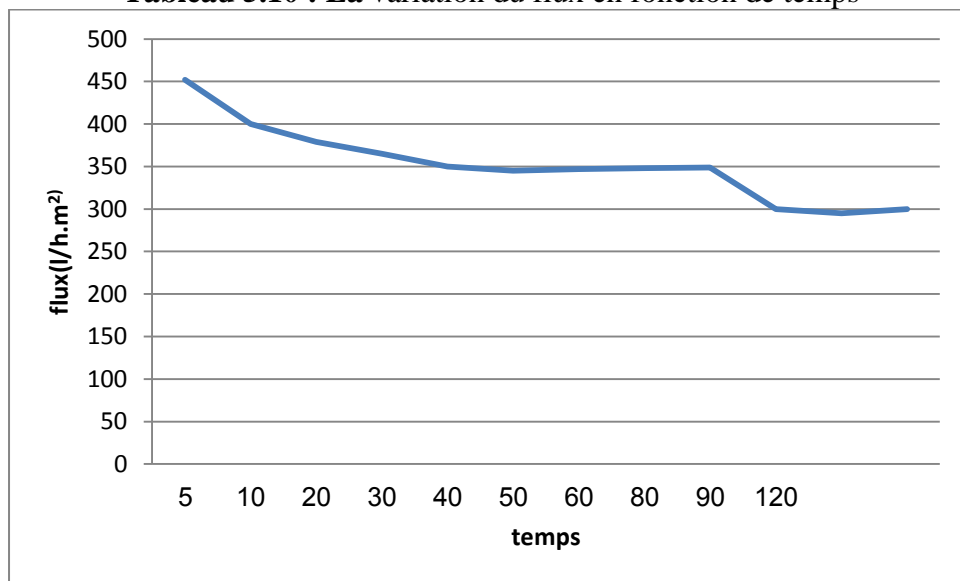


Figure 5.12 : la variation du flux de perméat de l'eau de robinet en fonction du temps.

On constate que la variation du flux en fonction du temps (figure 5.12) est nettement décroissante ayant une valeur moyenne de 450 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 un saturation des sites chargés). 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.

5.11.3 Variation du PH de l'eau du robinet :

La variation du pH de perméat de l'eau de robinet en fonction du temps est représentée par la figure 5.12

T(min)	PH
0	7.40
5	7.75
10	8.04
20	8.12
30	8.15
40	8.2
50	8.2
60	8.22
80	8.22
90	8.22
120	8.25

Tableau 5.11 : la variation de PH en fonction de temps.

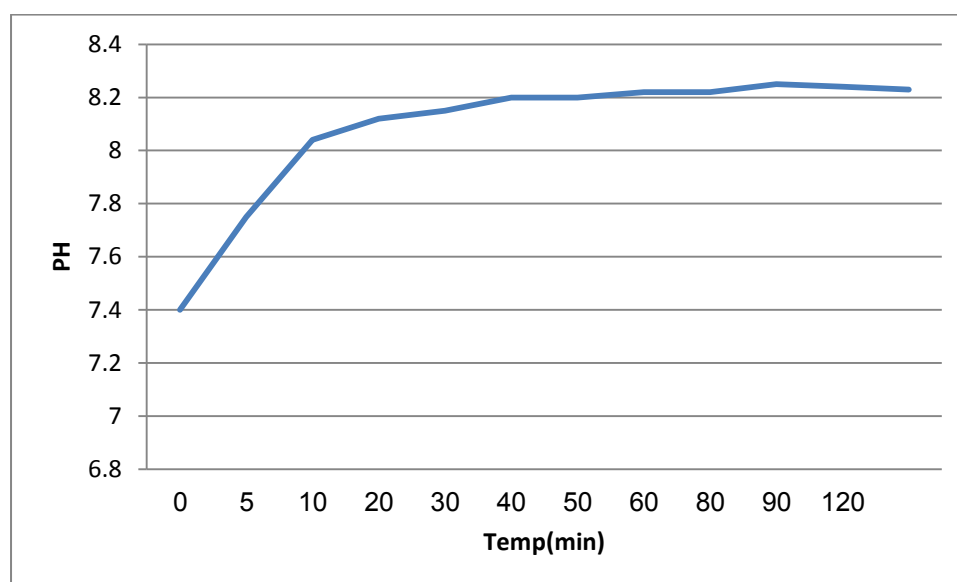
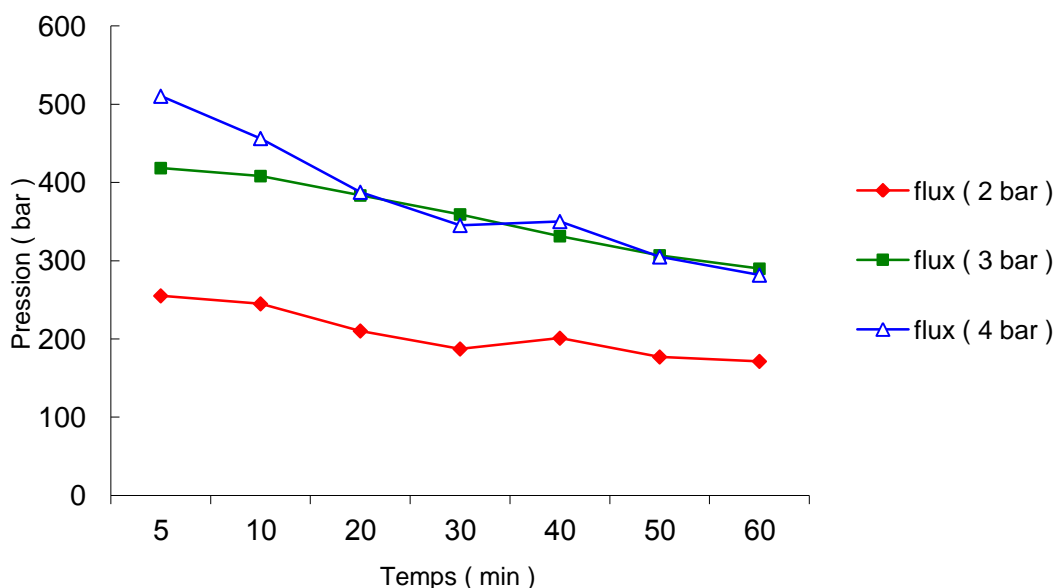


Figure 5.13: la variation du PH en fonction du temps

- on observe que au fur et a mesure de la filtration une evolution de la valeur de PH j'usqua atteindre une valeur constante apartir de 50 min

	5	10	20	30	40	50	60
Flux (2 bar)	255,19	244,98	210,33	187,32	201,1	177,09	171,48
Flux (3 bar)	418,5	408,3	383,55	359,3	331,51	306,96	289,89
Flux (4bar)	510,37	456,33	387,65	345,24	350,21	304,99	281,72

Tableau 5. 12: la variation du flux en fonction du temps pour chaque pression



La figure 5.14 : la variation du flux en fonction du temps pour chaque pression

5.12 Essais de filtration des colorants

En test la filtration des solution des colorants (bleu de méthylène et orange de méthylène) sont vraiment effectuée a travers un support membranaire . nous avons faite les analyses par spectrophotomètre UV . le but de ce étude pour tester l'efficacité de nos supports dans la filtration d'un solution colorant.

5.12.1 Définition du colorants :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

5.12.2 Le bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est un dérivé de la [phénothiazine](#) à la fois [médicament](#) et [colorant](#) dont l'action repose sur les propriétés [rédox](#). Il a été préparé pour la première fois par [Heinrich Caro](#) en 1876. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'[éthanol](#). À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un [sel](#) double avec le [chlorure de zinc](#), de couleur brune.

5.12.2.1 Le formule développée est :

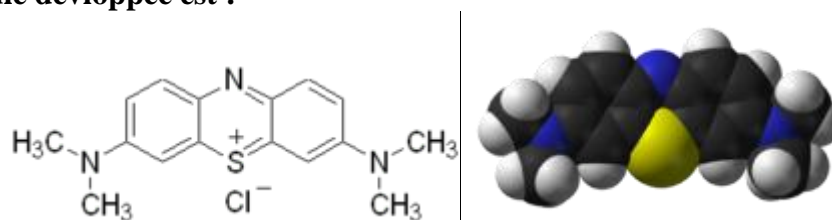


Figure 5.15: la formule développée du bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'[indicateur coloré redox](#) : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.
- Le bleu de méthylène est utilisé en quantité importante pour lutter contre la [méthémoglobine](#) .

5.12.3 Orange de méthylène (L'hélianthine,) :

L'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO), ou encore orangé de méthyle, est un [indicateur coloré](#) utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu [acide](#) (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu [basique](#) (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques.

Le formule développée est :

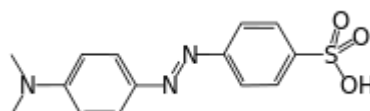


Figure 5.16 : la formule développée d'orange de méthylène

-Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH / C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$. Le pKa de ce couple est 3,39.

5.12.3.1 La propriété chimique :

- Formule brute :

-Forme acide : $C_{14}H_{15}N_3O_3S$ (isomères)

$305,353949g \cdot mol^{-1}$

-Sel de sodium : $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$.

5.12.3.2 Propriétés physique :

la solubilité égale $5.20 g.l^{-1}$ dans l'eau $19.85c^{\circ}$

5.12.4 Etablissement des courbes d'étalonnages des deux colorants :

5.12.4.1 Etablissement des courbes d'étalonnage des deux 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 495nm pour le méthyle orange, et 615 nm pour le bleu de Méthylène. Les résultats de l'absorbance en fonction de concentration sont représentés graphiquement par les figures 5.16 -5.17

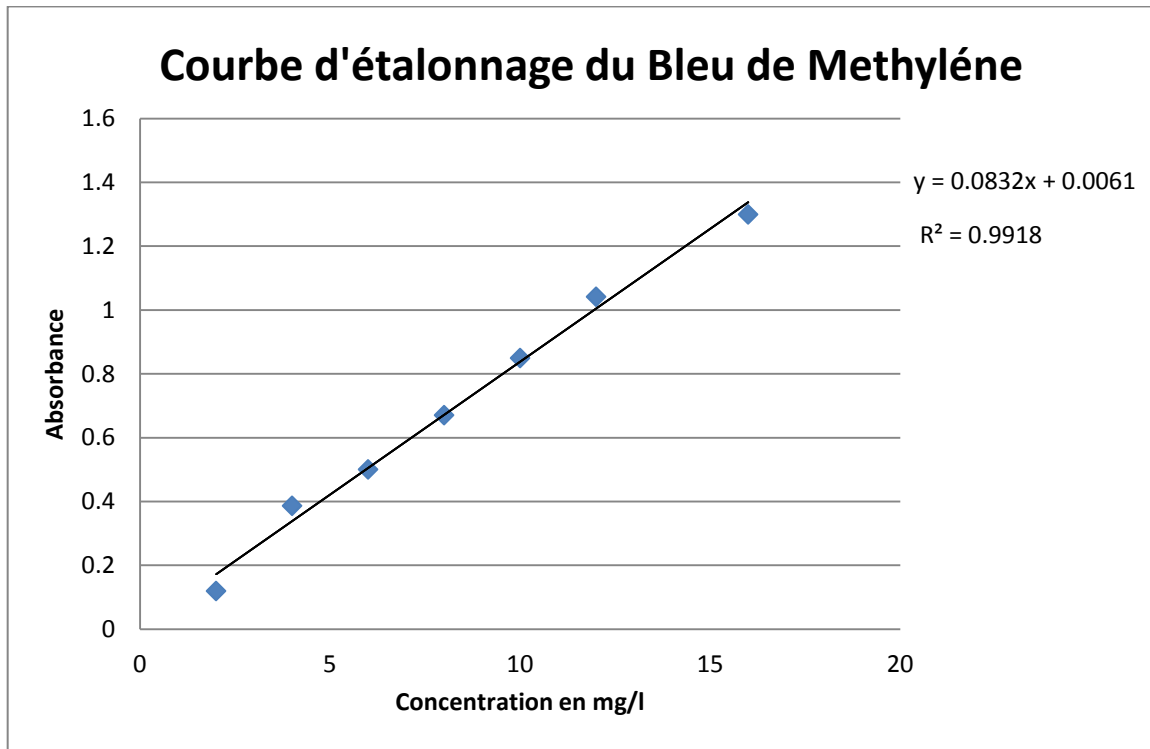


Figure 5.17: Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène ($\lambda_{max}=615nm$).

Remarque.1 : L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du bleu de méthylène est : $A=0.0832*C$, avec un coefficient de régression $R^2=0.9918$. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du perméat.

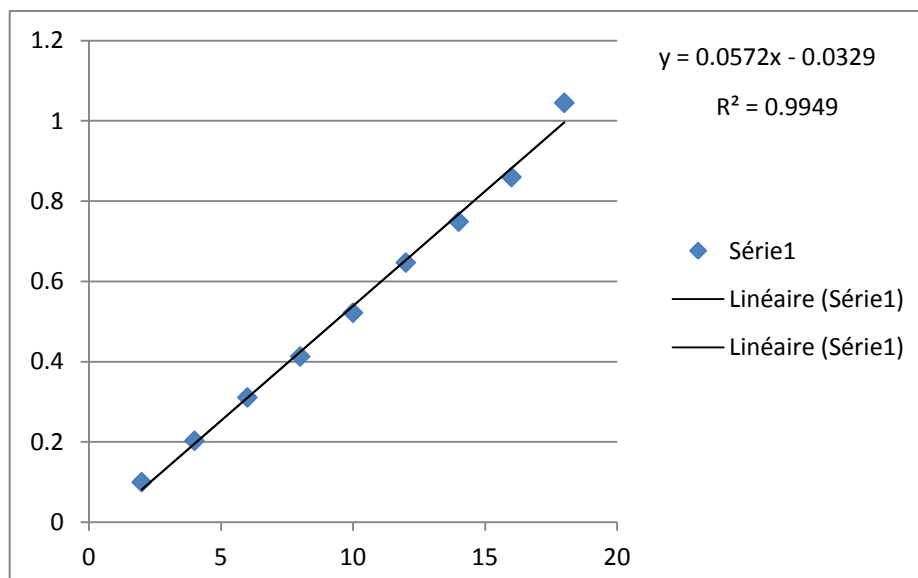


Figure 5.18: Courbe d'étalonnage du méthyle Orange ($\lambda_{max}= 495nm$).

Remarque.2 : L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du méthyle orange est : $A=0.0572*C$, avec un coefficient de régression $R^2=0.994$.

5.12.4.2 Variation du flux des différents colorants

Les résultats de la variation de flux des deux colorants à travers les supports membranaires sont représentés par la figure 5.19.

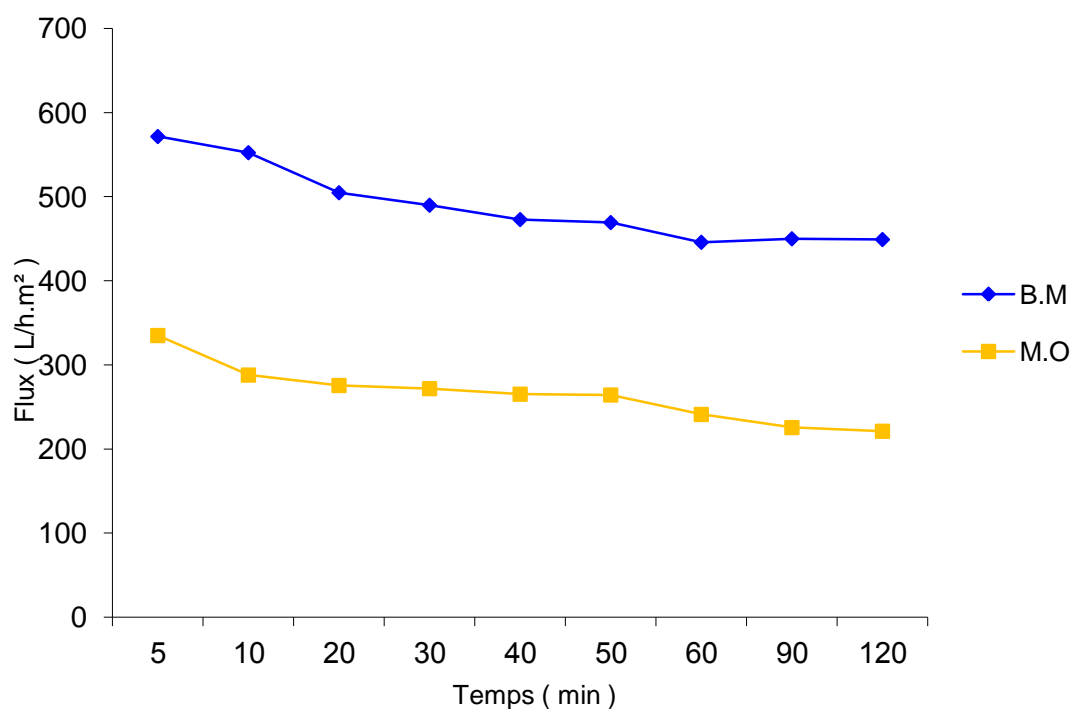


Figure 5.19 : la variation du flux des deux colorants BM et MO

Pour la variation des flux on constate une diminution des flux en fonction du temps pour les deux colorants, elle est de l'ordre de 571.65 L/h.m² pour le bleu de méthylène. Par contre, elle est moins élevée et elle est de l'ordre de 335 L/h.m² pour le méthyle orange.

La diminution du flux est observée 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, la couche du gâteau se forme sur la surface du support ce qui provoque une perméation de faible résistance. A la fin du cycle, la couche du gâteau à la surface du support devient épaisse et se traduit par une forte résistance à la perméation.

M.O	335	288	275.6	271.9	265.3	264.3	241.2	225.6	221.2
B.M	571.65	552.4	504.8	489.96	472.89	472.89	469.3	445.86	450.05
Temp(min)	5	10	20	30	40	50	60	90	120

Tableau5. 13 : la variation du flux en fonction du temps des deux colorants

5.13 Amélioration des support membranaire :

Le but de l'amélioration des supports membranaire, est de modifier la texture du matériax en ajoutant la couche mince par voie sol gel.

5.13.1 La méthode sol gel :

Les procédés sol-gel (ou solution-gélification) permettent la production de matériaux vitreux.

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces.

5.13.2 Mode opératoire :

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), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

Dans notre étude, le sol-gel de SiO_2 est préparé par hydrolyse en catalyse acide et condensation du tetraethylorthosilicate (TEOS) en présence de solvant. 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 $5^\circ/\text{min}$. 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).



Figure 5. 20 : les gels préparé par la méthode sol –gel

	0	5	10	20	30	40	50	60	90
B.M	0	7.97 E +01	8.07 E+01	7.73 E+01	7.80 E+ 01	7.10 E+01	6.22 E+01	5.57 E+01	4.15 E+01
M.O	0	8.46 E +01	7.56 E +0.1	7.12 E +0.1	6.12 E +01	49.9	50	5.50 E+01	6.20 E +01

Tableau 5.14 :la variation de taux de rétention en fonction du temps des deux colorants avec support membranaire modifié

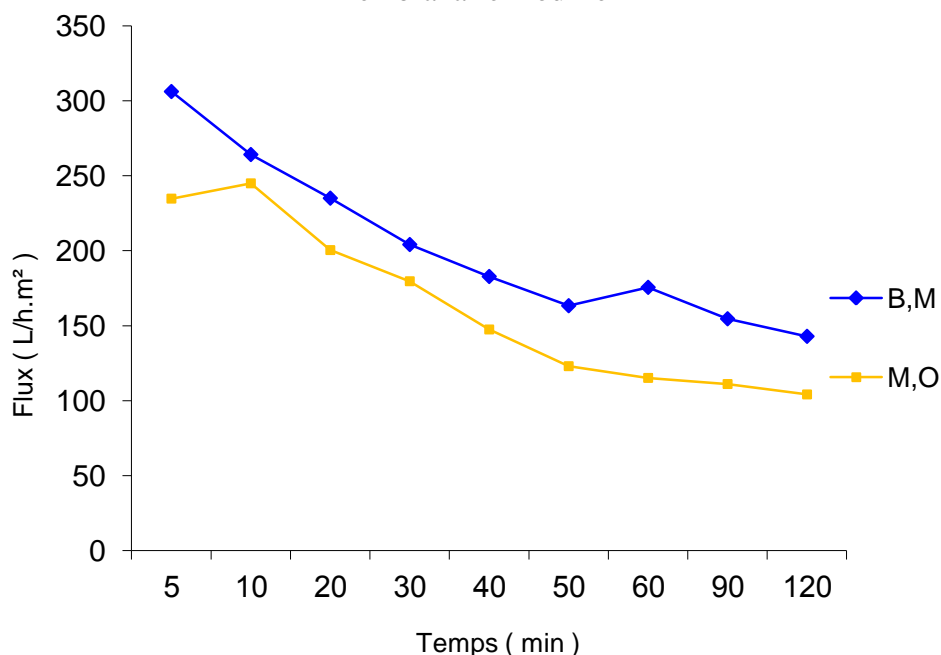


Figure 5. 21 :la variation du flux en fonction du temps des deux colorants avec support membranaire modifié

- Le flux de ces deux colorant bleu méthylène et orange méthylène sont diminués

	0	5	10	20	30	40	50	60	90
B.M		1.00 E+02	1.00 E +02	1.00 E+02	1.00 E +02	1.00 E+02	1.00 E+02	1.00 E+02	1.00 E+02
O.M		1.00 E +02	1.00 E+02	1.00 E+02	1.00 E +02	1.00 E+02	1.00 E+02	100	1.00 E+02

Tableau 5.15:la variation de taux de rétention en fonction du temps des deux colorants avec support modifié

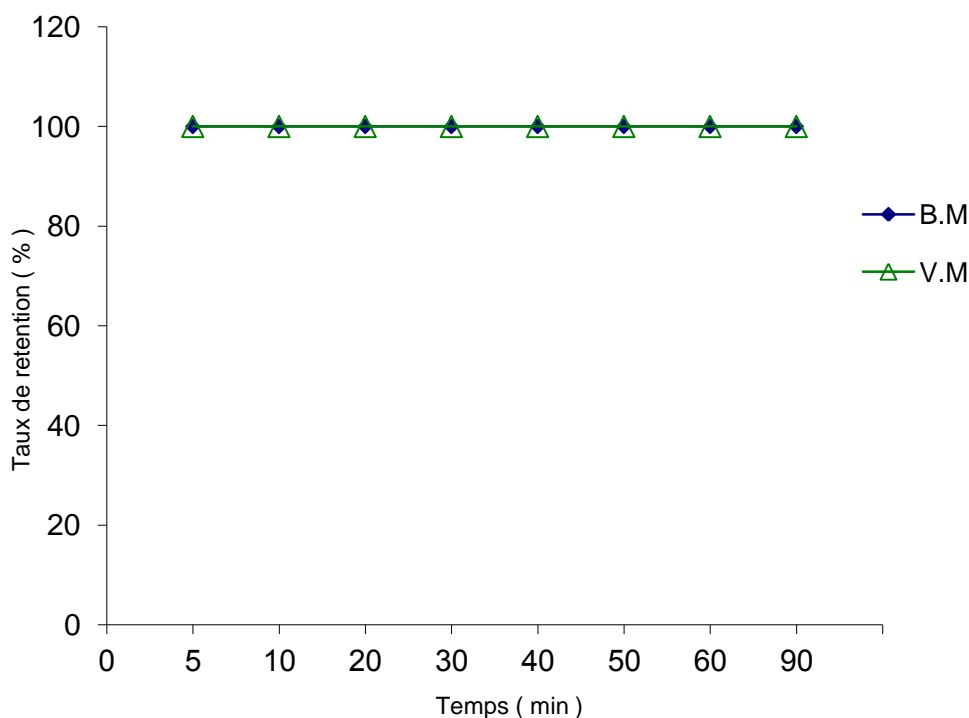


figure 5.22 : la variation de taux de rétention en fonction du temps des deux colorants avec support membranaire modifié.

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 bleu de méthylène et le méthyle orange pendant un cycle de filtration d'une heure 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 couche mince ajoutée engobe la surface de filtration du support et donc entraîne une réduction de la taille des pores, Les interactions électrostatiques restent toujours le phénomène essentiel participant de manière importante au mécanisme de rétention.

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.

5.14 Conclusion :

Après aborder notre partie expérimentale concerne essais effectué de filtration par des supports membranaire qui se compose par des kaolins algérienne, en obtenu les résultats suivants : quand la viscosité est élevé et le temps de coulage est plus élevé la valeur de l'épaisseur est plus élevé, et ils donnent des supports mais la filtration non complet mais après 'amélioration des supports par la couche mince les résultats sont complé

CONCLUSION GÉNÉRALE



Conclusion générale :

Cette étude concerne la filtration membranaire par des supports membranaire qui composé par des kaolin Algérienne, Ce travail s'est initialement fixé comme objectif, la caractérisation physico chimique d'un support membranaire par DRX qui et l'effet des paramètres suivants : pression, la concentration, le flux et le rétention des deux colorants BM (bleu de méthylène) et MO (orange de méthylène).

Après les essais effectués en filtration on a obtenu le résultat suivant :

- pour les supports membranaires avant modification on a obtenu des rendements entre 70 et 80 %
- après modification du support membranaire on a obtenu le temps de l'élimination égale 100% .

Pendant deux heures cela est à la réduction de la taille de pores, cette étude n'est pas complètement reste beaucoup à faire exemple : test pour d'autre effluents tels effluents industriels, coloré.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographies

- [1] ben chelem _ bouazza pdf <http://dspace.www.univ-ouaragla.dz> ;
- [2] Abouzaid A , Mouz dah A,Ruman (2003) étude de la rétention des sels ;
- [3] <http://www.univ-eloued.dz> mémoire/file/M.T.006-1 pdf ;
- [4] Abouzaid A , mouz dah A,Ruman (2003) étude de la rétention des sels monovalents et bivalents par nano filtration .comptes rendus chimique ;
- [5] A smuseen R.M, Tian M , chen A(2009) A New Approach to wastewater remediation based on bi functional electrodes environ .sci .Techinol ;
- [6] perineau F, Molimier J, gaset A , water Res , traitement et valorisation des sous produit du bois . Application a l'élimination des colorants industriels 17_559_1983 ;
- [7] Pagga et Brown , thèse de doctorat , traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée électro-fention .application a la minéralisation des colorants , 24décembre ;
- [8] Ganesh R .fate of gazo dye in sludges , Th , virginia polyteclinic instituo and state university 193p 1992 ;
- [9] zgheib S , thèse de doctorat de l'école nationale des pontes et chaussées .flux et sources des polluants. Prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire , (07 décembre 2009) ;
- [10] Sheng, H.L. et Chi, M.L. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. Wat. Res. Vol. 27, N° 12, 1743-1748 ;
- [11] Grau, P. (1991). Textile industry waswaters treatment. Wat. Sci. Technol. Vol. 24 N°1 ; 97-103. 844 ;
- [12] Abdullah, M., Low, G.K.C., Matthews, R.W. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated TiO₂. J. Phys. Chem. 94 (1990), pp. 6820–6825 ;
- [13] Md. Z. Alam, Biotechnology 3(2) (2004) 200-204 ;
- [14] AL-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. et Ahmad, M.N. (2000). Effect of carbon surface the removal of reactive dyes from textile effluent. Wat. Res. Vol. 34, N°3, 927- 935 ;
- [15] Recueil des nomes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition AFNOR (1985) ;
- [16] Jean Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986). Jean Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986) ;
- [17] Lin, S.H. et Lin C.M. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. Wat. Res. Vol. 27, 1743-1749 ;

-
- [18] Zollinger H , color chemistry. Syntheszs , propriétés and applications of organic dyes and pigments , 2 nd Ed m VCH 1991 ;
- [19] M. Dogan, M. Alkan , Chemosphere 50 (2003) 517-528 ;
- [20] H.C. Chu, K.M. Chen, Process Biochem. 37 (2002) 595-600 ;
- [21] D. Ghosh, G. Bhattacharyya, Appl. Clay. Sci, 20 (2002) 295-300 ;
- [22] Z. Akzo, Biochem. Eng. J. 7 (2001) 79-84 ;
- [23] S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter, J. Colloid Interf. Sci. 280 (2004) 322-333 ;
- [24] ABRAHAM T.E., R.C. SENAN, T.S. SHAFFIQU, J.J. Roy, J.J., T.P. PoULoUSE et P.P THoMAS (2003). Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. *Biotechnol. Progr.*, 19, 1372-1376 ;
- [25] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 460-467 ;
- [26] (en) Zydney, Andrew L.; Zeman, Leos J., *Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications*, New York, CRC, 1996 ([ISBN 0-8247-9735-3](#) ;
- [27] Encyclopédie : Techniques de l'ingénieur - Techniques séparatives à membranes Considérations théoriques, J 2790, A.Maurel & Osmose inverse et ultrafiltration - II Technologie et applications, J 2796, A. Maurel ;
- [28] www.sciencedirect.com/science/article/pii/B ;
- [29] WWW.onlinembr.info/membrane-process/classification-of ;
- [30] en.www.wikipedia.org/wiki/Membrane ;
- [31] www.fakro.fr/.../films-et-membranes/caracteristique ;
- [32] article « Caractéristiques des membranes d'étanchéité et des matériaux isolants utilisés dans les toitures à faible pente » par A.H. Delgado, P. Mukhopadhyaya, N. Normandin et R.M. Paroli ;
- [33] <http://www.sofrance.com/findex.html>, consulté en octobre 1992 ;
- [34] Aptel P., P. Moulin, F. Quemeneur, Les Cahiers du CFM n°2, Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes – Traitement des eaux et effluents, CFM, 2002 ;
- [35] « Fractionnement de protéines du lait par filtration dynamique. »To cite this version: V. Espina. Fractionnement de protéines du lait par filtration dynamique.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Technologie de Compiègne, 2009. Français ;
- [36] .Bessiere Y., Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2005 ;
- [37] <http://www2.ac-rennes.fr/cst/doc/dossiers/eaubrequigny/technmicrob.htm> ;
- [38] <http://fr.wikipidia.org/w/index .php title filtration sur membrene> ;
- [39] <http://hal.arclaves.ouverts.fr/hal-00201760subaitted> on 02 juin 2008 ;
- [40] <http://www.ar-renes.fr/cst/doc/dossiers/eau bequigny/technical> ;
- [41] <http://www.cfm-membrane.com/procédés électromembranaire> ;
-

-
- [42] MORLER.r(1996-les solscultive.favoisier, paris) ;
- [43] http://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst_argiles.htm;
- [44] Grim, 1968. Caillère et al, 1982. *Le Sol: Constitution, structure. Phénomènes aux interfaces.* 457 pages;
- [45] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Argile> ;
- [46] F. Valencia. *Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Rapport GCT-2008-0, Département de génie civil faculté des sciences et de génie, Université LAVAL (Canada), 2008;*
- [47] MOREL R. (1996) - Les sols cultivés. Lavoisier, Paris ;
- [48] TUCKER M.E. (1981) - Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell ;
- [49] L. Comparon. *Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés. Thèse de doctorat. Institut de Physique du Globe de Paris (2005), 398 pages ;*
- [50] <http://www2.ac-rennes.fr/cst/doc/dossiers/eaubrequigny/technmicrob.htm> ;
- [51] ins-news.com/fr/100/81/.../La-filtration-membranaire-et-ses-avantages-intégrés.htm ;
- [52] <http://fr.wikipidia.org/wiki/kaolinite> ;
- [53] <http://menn.gouv.qc> ;
- [54] j. charmante, « les céramique thermomécanique »presse du CNRS,p .20-40(1989) ;
- [55] M.A.HILMI , « métallurgie »,Ed.AN GELOT,egypt,p.100-300 (1997) ;
- [56] S.CAILLER ,S.Henin etr M.Rautureau « minéralogie des argiles » Ed .MASSON p.1-20 (1992)
- [57] R.ARTHAR ,ETV.Hipel, « les dielectrique et leur application » Ed .Dunod, paris .p.232-234 (1961) ;
- [58] c.y.chen,Lan ,G.S.tuAN ,W.H,-ceramic international 26,p.715-720 (2000) ;
- [59] encyclopédié médicale http://www.vulgaris_medical.com ;
- [60] M.A.Hilmi, « métallurgie » Ed .AN glot, egypt,p.100-300.(1997) ;
- [61] « étude par diffraction des RXde matériaux a base de kaolinde KI2 ET DD » magister en physique par lalmi khier ;
- [62] L .ECRAIVAIN, "technique de l'ingénieur" A , 7290,p.1-23.(1986) ;
- [63] J.pierre et R .pierre , chimie industriel (1998) ;
- [64] F.jean –marie haussounne, céramiques pour composant électronique (1996) ;
- [65] A –Boultif , thèse de doctorat d'université de rennes(1993) ;
- [66] S .zahi , thèse de magister , université de Constantine ,(2002) ;
- [67] documentation 04/11/2008 <http://www.univirta.org/dentaire/documentation.versioimprimable.php>;
- [68] J. Dorlot, J. Bailon et J. Masounave, Des Matériaux, (1986) ;
-

-
- [69] Michel Ruman "membrane ,transfert " encyclopédie universalise (consulté le 29 novembre 2015) ;
- [70] Thème «les céramiques industrielles :propriétés , mise en forme et application » Préface De Jean-François Baumard ;
- [71] la céramique, sur Wikipédia .Commons <http://www.arqueo-ecuatoriana.ec/fr/galerie-ceramologie/59-orient/102> ;
- [72] <http://www.univirta.org/dentaire/documentation.versionimprimable> ;
- [73] E. Moor, Les Leysmart, Introduction de la Chimie du Solide, (1997) ;
- [74] R. Makhloufi, Thèse de Magister, Université de Biskra, (2000) ;
- [75] pinjari,DV ,prasad,K, gogate,p,R.mhashe,S,T et pandit ,A ,B (2015),synthèses of titaniuim dioxide by ultrasound assisted sol –gel technique :effect of calcination and sonication ;
- [76] mémoire fin détude (theme elaboration par le procédé de sol –gel de revetement de zincon ;
- [77] Gill, I. et Ballesteros, A. (1998), *Encapsulation of biologicals within silicate, siloxane, and hybrid sol-gel polymers: an efficient and generic approach*, *Journal of the American Chemical Society*, 120(34), 8587-8598 ;
- [78] Livage, J. (1996). *Bioactivity in sol-gel glasses*. Comptes rendus de l'Académie des sciences Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie, 322(5), 417-427 (Notice Inist-CNRS [archive]) ;
- [79] Sanchez, C., Arribart, H. et Guille, M. M. G., *Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems* [archive], *Nature Materials*, 2005, 4(4), 277-288 ;
- [80] Article « Elaboration et Caractérisation des sources solides de diffusion sur silicium par la méthode sol-gel pour la réalisation de l'émetteur d'une cellule solaire » Septembre 2014 ;
- [81] Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO₄)₂ (RE = Gd and Yb) M. Galceran · M. C. Pujol · M. Aguilo' · F. D'iaz J Sol-Gel Sci Techn (2007) 42:79–88 DOI 10.1007/s10971-006-1517-3 ;
- [82] Article Elaboration et Caractérisation des sources solides de diffusion sur silicium par la méthode sol-gel pour la réalisation de l'émetteur d'une cellule solaire Article · September 2014 ;
- [83] <http://fr.wi/wikipedia.org/wiki/couche> maince ;
- [84] (en)Bach , hams and dieter krauche (editors),thin films on class (2003) spainger –verlage (SBN-3540-58597-4° ;
- [85] <http://publication.polymth.ca/1782/1/2015 EMC Nguwuopetuenju.pdfyde> ;
- [86] mémoire fin d'étude thème “ élaboration et caractéristique de couche minces d'oxyde zinc » présenté par ammar mosbah le 14/07/2009 ;