

N° d'ordre : 09/2014 – M /G.M

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés
Département de Sciences des Matériaux



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : GENIE MECANIQUE

Spécialité: « Génie des Matériaux »

Par : Saida OUALI

Sujet

**Elaboration et caractérisation de supports tubulaires
macroporeux**

Soutenu publiquement, le : 19/06/2014 ,devant le jury composé de:

M.M. Azzaz	Professeur à l'USTHB/FGMGP	Président
M.A.Lounis	Professeur à l'USTHB/FGMGP	Directeur de thèse
M.A.Taleb	Maitre de Conférence / A à l'USTHB	Examineur
M.D.Miroud	Maitre de Conférence / A à l'USTHB	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord remercier en premier lieu, le Bon Dieu, le Tout Puissant, de m'avoir donné autant de courage, de patience et de volonté pour atteindre ce but.

D'autre part, ce travail ne pouvait aboutir sans l'aide et de l'encouragement que j'avais reçu de la part de plusieurs personnes. J'exprime mes vifs remerciements au Directeur de Mémoire, Monsieur. Azzedine LOUNIS, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene dont les directives, les conseils et les remarques pertinentes m'ont guidé tout au long de ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur AZZAZ Mohamed Professeur à l'USTHB qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de jury de ce mémoire et pour tout l'intérêt qu'il porte à mon travail.

Mes remerciements aussi à Monsieur MIROUD Djamel, Maître de Conférence à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, soit vivement remercié pour avoir bien voulu accepter de faire partie des membres de jury.

Que Monsieur TALEB Ahmed, Maître de Conférence à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, soit remercié pour avoir bien voulu accepter de faire partie des membres du jury.

Ce travail a beaucoup enrichi ma vie professionnelle tant dans les domaines scientifique et pédagogiques, qu'humain. Que tous ceux et celles qui ont participé d'une façon ou d'une autre à son accomplissement trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur Kamel TAIBI pour toute son aide et la mise à notre disposition de tous les moyens nécessaires dans le domaine de la microscopie.

Ce travail n'aurait pu se dérouler dans de bonnes conditions, sans une ambiance de travail très agréable et souvent joyeuse que je dois à l'ensemble de l'équipe du laboratoire LSGM notamment à Malik TATA et Salim TRIAA.

Ces années passées pour la préparation de ce mémoire de magister m'ont permis de rencontrer des gens formidables avec qui mes relations se sont (très) souvent écartées du cadre professionnel: Un grand merci à Hamza AZZAZ, Karim Bekhtaoui et Nouredine Bouzagzi, Hanane Mechri, Sadjia, Zoheir Boutaghou, Sofiane Tane, Djamel Slimani et Hamida Bouchafa bon courage aux futurs Doctorants!

Je ne saurais terminer ces remerciements sans citer ma famille :

Ma mère, mes regrettés père et sœur : merci pour votre patience et bonté

Mes sœurs et mon frère : merci d'être là pour m'encourager

En fin, merci à tous ceux que je n'ai pas cités ici et qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail.

Dédicaces

*A mes regrettés père et sœur
A ma chère mère
A mon frère adoré Nissou
A mes chères sœurs
A tous ceux qui me sont chers
Je vous aime*

Résumé

Ce travail décrit l'élaboration et la caractérisation d'un support macroporeux, à base d'une poudre de charbon actif incorporée dans une résine thermodurcissable (résine phénolique). Ces supports de géométrie tubulaire sont élaborés par extrusion. Ils sont destinés à assurer le soutien mécanique des couches filtrantes. Le choix du matériau a été dicté par son abondance naturelle (bas prix de revient). L'évolution de la morphologie, du retrait, de la porosité et de la résistance mécanique des pièces façonnées a été suivie en fonction des cycles thermiques imposés, afin de cerner leurs caractéristiques physiques et chimiques. Les tubes obtenus après traitement sont caractérisés par plusieurs techniques (les tests de perméabilité et de porosité, la résistance chimique et la résistance mécanique, DRX, MEB, FTIR). Ces supports pyrolysés à 600 °C présentent de bonnes résistances à la rupture et à la corrosion. La porosité de ces pièces est de l'ordre de 30% avec un diamètre moyen des pores de 0,1 µm, ils peuvent être utilisés pour le dépôt de membranes minérales d'ultrafiltration et même de nanofiltration. Eu égard des résultats de débits et de porosité, nous avons jugé utile que ce matériau peut être utilisé comme support de base pour déposer la membrane qui servira à effectuer les essais de nanofiltration.

Mots clés : Carbone, Performances, Membranes de micro et d'ultrafiltration, support, composite

Abstrat:

During this work, new porous supports macroporous, based on powder of activated carbon incorporated in a thermosetting resin (phenolic resin) were prepared. Their properties were also characterized. Powders mixed with certain organic additives can be extruded to fabricate a porous tubular configuration with a highly uniform porous structure. The choice of this material is based on its natural abundance and low price. The evolution of morphology, withdrawal, porosity and mechanical resistance of shaped parts was followed according to the imposed thermal cycles, in order to identify their physical and chemical characteristics. The tubes obtained after treatment are characterized by several techniques (testing permeability and porosity, chemical resistance and mechanical strength, XRD, SEM, FTIR).

The support membrane pyrolysis at 600 °C have good resistance to fracture and corrosion. These support had a mean pore diameter of 0, 1 µm and the porosity was 30%, they can be used both in the deposit of mineral membrane ultrafiltration and as supports of nanofiltration. The obtained results of flows and porosity, we considered it useful that this material can be used as basic support to remove the membrane which will be used to conduct the tests by nanofiltration.

Key words: carbonz,performences,micro and ultrafiltration of membrane,support,composite

ملخص

يصف هذا العمل كيفية تحضير و تمييز دعامة مسامية تحتوي على مسحوق من الفحم المنشط ضمن صمغ مصلب حراريا (راتنج فينولي), هذه الدعامة ذات الشكل الانبوبي محضرة بتقنية السحب. هذه الاخيرة تعمل على توفير الدعم الميكانيكي لطبقات الترشيح. ان اختيار المادة مبني على تواجدها في الطبيعة (منخفضة التكلفة).

التطور البنيوي للتقلص المسامي و المقاومة الميكانيكية للقطع المشكلة, درست وفقا للدورات الحرارية المفروضة بغية تحديد خصائصها الفيزيائية و الكيميائية.

الانابيب التي حصلنا عليها بعد المعالجة, تم تحديد خصائصها بعدة تقنيات (تجارب النفاذية و المسامية, المقاومة الكيميائية و الميكانيكية, اشعة سينية المجهر الالكتروني الماسح, اشعة تحت الحمراء). هذه الدعامة المنحلة حراريا في 600 درجة مئوية ذات مقاومة جيدة للكسر و التآكل.

تقدر مسامية هذه القطع بحوالي 30 بالمئة مع متوسط القطر الذي يقدر ب 0,1 ميكرومتر.

يمكن استعمالها كغشاء معدني للترشيح الفائق و النانومتري.من هذه النتائج (المسامية, التدفق) استنتجنا انه يمكننا استعمال هذه المادة كدعامة قاعدية لوضعها كغشاء الذي يصلح للتجارب النانوتريشيكية .

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur la filtration sur membranes	
I.1. Introduction	3
I-2 Champs d'application des sciences et technologies à membranes	3
I.3 Définitions	4
I.4 Historique	4
I.5 Type des membranes	5
I.5.1 La nature chimique des membranes	5
I.5.2 Structure des membranes	6
I.5.2.1 Membranes poreuses et membranes denses	6
I.5.2.2 Membranes symétriques et membranes Asymétriques	6
I.5.3 Géométrie des membranes et des modules membranaires	8
I.6 Procédés de séparation membranaire	11
I.6.1 Technique d'ultrafiltration	12
I.6.2 Techniques de microfiltration (microfiltration tangentielle)	12
I.6.3 Membrane ou technique d'osmose inverse	14
I.6.4 Membranes de nanofiltration	14
I.7 Principe de la microfiltration et ultrafiltration tangentielles	14
I.8 Caractérisation des membranes	15
I.8.1 Taille des pores	16
I.8.2 Seuil de coupure	16
I.8.3 La sélectivité	16
I.8.4 La perméabilité (L_p)	17
I.8.5. Résistance d'une membrane	18
I.9 Conclusion	18
Chapitre II Généralités sur les composites	
II.1 Introduction	19
II.2 Définition d'un matériau composite	19
II.3 Caractéristiques générales d'un matériau composite	19
II. 4 Classification des matériaux composites	20
II.5. Matière première	20
II.5.1. Les matrices (résine)	20
II. 5. 1. 1 Les thermodurcissables (TD)	20
II.5.2. Les renforts	21
II.5.3. Les additifs	21
II.6. Avantages et inconvénients des composites	21
II.7. Conclusion	22

Chapitre III Les composites carbone-résine thermodurcissable

III.1 Introduction	23
III.2 Structure du charbon actif	23
III.3 Les différents précurseurs de CA	24
III.4 L'alfa	24
III.4.1 Composition	24
III.4.2 Distribution	25
III.4.3 Utilisation	25
III.5. Propriétés chimiques et structurales des CA	26
III.5.1. Structure poreuse	26
III.6. Préparation d'un CA	27
III.6.1. Décomposition thermique des CA lignocellulosique	27
III.6.2. Carbonisation	27
III.6.3. L'activation	28
III.6.3.1 L'activation physique	29
III.6.3.2 L'activation chimique	29
III.7 Principales applications	30
III.8 Précurseur matriciel phénolique	30
III.8.1 Les résines phénoliques	30
III.8.2 Pyrolyse de la résine phénolique	31
III.9 Travaux antérieurs	31
III.10 Conclusion	32

Chapitre IV Techniques Expérimentales

IV.1 Introduction	33
IV.2. Matériaux utilisés	33
IV.2.1 Support de microfiltration	33
IV.2.2 Procédé d'élaboration	34
IV.2.2.1 Préparation de la pâte	34
IV.2.2.2 Mise en forme de la pâte (Extrusion)	35
IV.2.2.3 Séchage des tubes	36
IV.2.2.4 Traitement thermique des tubes	36
IV.3 Méthode expérimentale	39
IV.3.1 Porosité à mercure	39
IV.3.2 Test trois points	39
IV.3.3 Technique de mesure de la perméabilité à l'eau	29
IV.3.3.1.a Conception d'un micro pilote (réalisé au laboratoire)	40
IV.3.3.1.b. Protocole de mesure	40
IV.4 Caractérisation	41
IV.4.1 Technique de mesure de la sorption par gravimétrie	41
IV.4.2 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier	42
IV.4.3. Analyse microscopique	43
IV.4.4. Diffraction des rayons X	44
IV.4.5. Caractérisation mécanique	44
IV.5 Conclusion	45

Chapitre V Résultats et Interprétations

V.1 Introduction	46
V.2. Caractérisation du charbon actif d'alfa élaboré sous azote ($ZnCl_2$)	46

V.2.1 Caractérisation par analyse FTIR	46
V.2.2 Caractérisation par MEB	47
V.2.3 caractérisation par DRX	48
V.3. caractérisation du composite carbone/résine	48
V.3.1 caractérisation par porosité à mercure	48
V.3.2 Caractérisation par le test de trois points	49
V.3.3 caractérisation par tests de perméation à l'eau potable	49
V.4. Dégradation chimique du composite carbone/résine:	50
V.4.1. Action d'acide	50
V.4.1.1 Résultats d'essais de gravimétrie	50
V.4.2 L'action du milieu basique (NaOH, KOH)	52
V.4.2.1 Résultats d'essais de gravimétrie	52
V.4.3. L'action de l'eau distillée et d'autres solvants (Kérosène, acétone)	54
V.5. Caractérisation du composite avant et après dégradation :	56
V.5.1. Analyse FTIR	56
V.5.1.1. Analyse FTIR de notre support non veillé	57
V.5.1.2. Analyse FTIR de notre support veillé (dans l'acide H ₂ SO ₄)	58
V.5.1. 3. Analyse FTIR de notre support veillé (dans la base NaOH)	59
V.5.1. 4. Analyse FTIR de notre support veillé (dans l'eau distillée)	60
V.5.2. Observation microscopique	60
V.5.2.1 Observation microscopique de notre échantillon non veillé et veillé dans l'acide	60
V.5.2.2 EDX (Echantillon non veillé et veillé dans l'acide)	61
V.5.2.3 Observation microscopique de notre échantillon non veilli et veillé dans la base	63
V.5.2.4 EDX (Echantillon non veillé et veillé dans la base)	64
V.5.2.5 Observation microscopique de notre échantillon non veilli et veillé dans l'eau distillée	65
V.5.2.6 EDX (Echantillon non veillé et veillé dans l'eau distillée)	66
V.5.3 Diffraction des RX :	67
V.6. Mesure de la résistance mécanique :	67
V.6.a Eclatement	67
V.6.b : Micro-dureté	68
V.7 Conclusion	68
Conclusion Générale	69

Liste des tableaux

Chapitre I	Page
<ul style="list-style-type: none">• Tableau I.1 : Caractéristiques, avantages et inconvénients des différents modules membranaires.	10
<ul style="list-style-type: none">• Tableau I.2 : Classification des membranes, les pressions opératoires de chacune et les flux unitaires caractéristiques.	11
 Chapitre III	
<ul style="list-style-type: none">• Tableau III.1 : Distribution de la taille des pores selon IUPAC (1985).	27
 Chapitre V	
<ul style="list-style-type: none">• Tableau V.1 : Le gain de masse du composite immergé dans HCl, H₂SO₄ et HNO₃.	51
<ul style="list-style-type: none">• Tableau V.2 : Le gain de masse de composite immergé dans NaOH et KOH.	53
<ul style="list-style-type: none">• Tableau V.3 : Le gain de masse de composite immergé dans kérosène, acétone et l'eau distillée.	55
<ul style="list-style-type: none">• Tableau V.4 : Bandes d'absorption des fonctions caractéristiques.	57

Liste des figures

Chapitre I	Page
• Figure I.1 : Membrane sélective	4
• Figure I.2 : Représentation schématique des différentes structures membranaires (a) Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique	7
• Figure I.3: Représentation schématique d'une membrane multicouche	7
• Figure I.4 : modèle des géométries des membranes	9
• Figure I.5 : Comparaison des techniques de filtration par membrane avec certaines techniques conventionnelles	11
• Figure I.6: Principe de la filtration membranaire : en (a) mode frontal et (b) en mode tangentiel	13
• Figure I.7: Schéma du principe de fonctionnement de la micro et ultrafiltration Tangentielle	15
• Figure I.8 : Caractérisation de la sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration	17
• Figure I.9 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire	18
Chapitre II	
• Figure I.1: Matériau composite	19
Chapitre III	
• Figure III.1: Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif	24
• Figure. III.2: Structure d'une cellule lignocellulosique	25
• Figure III.3 : Touffe d'alfa (Stipa tenacissima)	26

Liste des figures

- Figure III.4 : Structure schématique des pores de FCA et CAG 26
- Figure III.5 : Représentation du principe de fabrication des CA 28

Chapitre IV

- Figure IV.1 : support composite carbone / résine 33
- Figure IV.2 : Extrudeuse à piston vertical 36
- Figure IV.3: Cycle de traitement thermique de support 37
- Figure IV.4 : Étapes de la réalisation d'une pâte organique malléable par extrusion 38
- Figure IV.5 : appareil de test de trois points 39
- Figure IV.6 : Micropilote de laboratoire : filtration tangentielle 40
- Figure IV.7 : balance électrique de type de KERN ABS 220-4 42
- Figure (IV.8) : microscope optique 43

Chapitre V

- Figure V.1: Spectre F.T.I.R de CA d'alfa élaboré sous azote ($ZnCl_2$) 47
- Figure V.2: Micrographies (M.E.B) de CA d'alfa activé par $ZnCl_2$ (sous azote) 47
- Figure V.3: Spectre S.A.X.S de CA d'alfa activé par $ZnCl_2$ sous azote 48
- Figure V.4: Répartition des diamètres des pores du support tubulaire élaboré à partir de la poudre de charbon actif, pyrolyse à $600^\circ C$ pendant 1h 48
- Figure V.5: Evolution du flux de perméat en fonction du temps à $T=600^\circ C$ 49
- Figure V.6 : Prise de masse des échantillons immergés dans différents acides 52

Liste des figures

- Figure V.7 : Prise de masse des échantillons immergés dans différentes bases 53
- Figure V.8 : Changement de couleur des échantillons immergés dans différentes bases 54
- Figure V.9 : Prise de masse des échantillons immergés dans différents solvants 55
- Figure V.10: Spectre FT-IR de composite carbone / résine (étalon) 56
- Figure V.11 : Spectre FT-IR de composite détérioré dans H_2SO_4
- Figure V.12 : Spectre FT-IR de composite détérioré dans NaOH 59
- Figure V.13 : Spectre FT-IR de composite détérioré dans l'eau distillée 60
- Figure V.14 : Micrographie optique .a) étalon, b) échantillon immergé (H_2SO_4 , pH= 1,5) 60
- Figure V.15 : Micrographies (MEB) de l'échantillon étalon et celui immergé dans l'acide H_2SO_4 61
- Figure V.16: E.D.X d'échantillon étalon (a) et immergé dans l'acide H_2SO_4 (b) 62
- Figure V.17 : Micrographi optique .a) étalon, b) échantillon immergé (NaOH, pH= 14) 63
- Figure V.18 : Micrographies (MEB) de l'échantillon étalon et immergé dans la base NaOH 64
- Figure V.19: E.D.X d'échantillon étalon immergé dans la base NaOH 65
- Figure V.20 : Micrographie optique .a) étalon, b) échantillon immergé (l'eau distillée pH= 6). 65
- Figure V.21 : Micrographies (MEB) de l'échantillon étalon et immergé dans l'eau distillée 66
- Figure V.22: E.D.X d'échantillon étalon immergé dans l'eau distillée. 66
- Figure V.23: Spectre S.A.X.S d'échantillon étalon et immergé dans différentes solutions 67
- Figure V.24 : membrane éclatée 68

Introduction Générale

Introduction générale

Le développement important des procédés de filtration par membranes a suscité un grand intérêt pour la recherche sur les matériaux membranaires. En effet, si pendant longtemps, les membranes organiques étaient les seules à être utilisées industriellement, les membranes inorganiques dites céramiques font l'objet de nombreux travaux vu la meilleure stabilité chimique et mécanique qu'elles peuvent offrir. Leur coût plus élevé peut être compensé par un rapport élevé de résistance/densité et leur module d'élasticité/densité.

Depuis vingt ans les supports industriels sont fabriqués généralement à partir de composés tels que SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ou SiC , l'un des principaux inconvénients des céramiques industrielles réside dans leurs coûts élevés. Il s'agit donc de choisir une configuration parfaitement adaptée à la microfiltration et nanofiltration.

Sous l'effet combiné de la compétition industrielle et de nouvelles contraintes liées à la protection de l'environnement, les recherches se basent sur le développement de nouveaux supports membranaires surtout minérales à bases de matières premières à bas prix de revient, cordiérite, argile et carbone par exemple [1,2].

Les supports membranaires inorganiques présentent une grande capacité à supporter de fortes pressions et à résister aux attaques chimiques susceptibles d'intervenir au cours de l'analyse et d'autre part ils présentent un volume poreux important et un diamètre des pores contrôlé permettant le dépôt de membrane.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à une poudre de charbon actif que nous avons sélectionnée pour l'élaboration de supports micro poreux sur lesquels nous avons déposé des membranes en SiO_2 et Al_2O_3 . Les échantillons obtenus soumis à des tests de dégradation dans différents milieux et par la suite ils étaient caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques, effet de granulométrie sur la cinétique de dégradation et afin d'évaluer la dégradation de notre matériau nous avons effectué des caractérisations comparatives entre les échantillons étalons et détériorées.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en cinq chapitres suivis d'une conclusion générale.

A cet effet, dans le but de comprendre le comportement d'un matériel de carbone macroporeux qui a été formé avec le charbon actif mélangé avec de la résine phénolique sans durcisseur, nous avons adopté un plan de travail qui comporte deux grandes parties.

Introduction générale

La partie bibliographique, est divisée en trois chapitres :

Le premier est une présentation générale des procédés de séparation membranaires dans laquelle nous avons abordé l'essentiel des connaissances sur leurs caractéristiques, principes de fonctionnement et les différents types de membranes et modules utilisés actuellement.

Le deuxième est un chapitre introductif comporte des généralités sur les composites qui représente la base de l'élaboration de notre membrane de microfiltration (**0,1 μm**).

Le troisième est consacré à une particularité sur les composites carbone / résine thermodurcissable dont on fait une étude plus détaillée sur la matière première carbonée avec la résine phénolique et au choix de la composition, mise en forme de la pâte.

La partie expérimentale comporte deux grandes parties ; la première est consacrée aux techniques et méthodes expérimentales utilisées dans notre étude et la seconde comporte les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Cette étude sera clôturée par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur la filtration sur membranes

I.1 Introduction

Depuis leur création à la fin des années cinquante (50), les technologies membranaires sont devenues des procédés de séparation ayant un grand impact aussi bien en production d'eau potable qu'en traitement d'effluents industriels. Ces techniques ont vu leur importance croître ces vingt dernières années du fait des nombreux avantages qu'elles offrent par rapport aux autres procédés de séparation conventionnels (séparation physique sélective, obtention d'un perméat de haute qualité, pas d'adjuvants de filtration...) [3].

Ces procédés sont en général appréciés pour leur faible consommation énergétique et leur bonne sélectivité. Les conditions particulièrement douces de fonctionnement, en ce qui a trait aux contraintes de cisaillement, de température et d'absence de changement d'état, font partie des avantages de ces procédés [3, 4].

Les procédés de séparations membranaires doivent aujourd'hui être considérés comme des technologies avancées, performantes et avantageuses à l'usage. Leur installation et leur mise en œuvre a besoin d'une attention et une expertise particulière afin d'obtenir des procédés industriels extrêmement performants, fiables et économiques.

I-2 Champs d'application des sciences et technologies à membranes

Ces technologies sont aujourd'hui utilisées à grande échelle dans le dessalement, c'est à dire la production d'eau potable à partir de l'eau de mer, dans le traitement des eaux saumâtres, dans la clarification des effluents industriels, dans la concentration, la purification ou le fractionnement des solutions macro-moléculaires de l'agro-alimentaire. Aussi, l'utilisation des membranes synthétiques devient de plus en plus importante dans de nombreux domaines comme ceux ayant rapport avec la purification chimique, la biotechnologie, l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, etc. [5].

Le champ de recherche et de développement de ces techniques est interdisciplinaire : il regroupe des chimistes et métallurgistes pour développer des membranes à nouvelles structures, des physico-chimistes et des mathématiciens pour décrire et modéliser les propriétés de transport des différentes membranes, aussi des spécialistes en génie chimique qui définissent les conditions de mise en œuvre des appareils à l'échelle industrielle.

I-3 Définitions

Une membrane est un matériau semi-perméable, séparant deux milieux et/ou agissant comme une barrière active ou passive au transfert de matière entre ces deux milieux [6]. Le transfert sélectif au sein de la phase membranaire peut être produit par différentes forces correspondant à une variation d'un ou de plusieurs paramètres intensifs d'énergie entre les deux milieux qui séparent la membrane [7]. Compte tenu de la grande variété de structures et de matériaux membranaires, il est possible à l'heure actuelle de dénombrer environ 60 procédés à membranes dont un petit nombre seulement donne lieu à des réalisations pratiques [8].

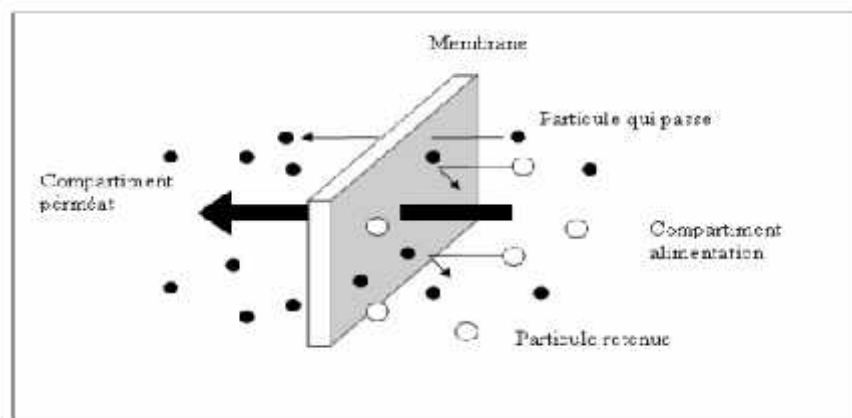


Figure I-1: Membrane sélective [9]

I.4 Historique

Les premières membranes commerciales de microfiltration sont apparues au début du siècle en Allemagne [10] fabriquées à partir de polymères organiques spécialement conçus pour leurs propriétés de semi perméabilité [11,12]. Vers 1930 William. J. Elford en particulier, réalise d'importants travaux en coulant des membranes d'acétate et de nitrate de cellulose qui lui permirent de résoudre la plupart des problèmes théoriques liés à l'ultrafiltration. Ce n'est qu'à partir des années soixante (60), que de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de fabrication[13] permirent l'apparition de membranes organiques homogènes ayant une meilleure résistance mécanique. Le développement de membranes inorganiques a commencé simultanément en France (Commissariat à l'Energie Atomique) et aux Etats-Unis (Union Carbide) par l'élaboration de membranes destinées à l'industrie nucléaire pour la séparation des isotopes de l'uranium [14].

En 1980, la société française SFEC(TECH-SEP) commence la production des membranes inorganiques Carbosep, basée sur la conception de supports tubulaires macroporeux en carbone, sur lesquels on dépose une couche mince méso poreuse en ZrO_2 [15].

De nombreuses membranes inorganiques sont actuellement disponibles. Les matériaux membranaires les plus utilisés sont l'alumine, la zircone et le verre sous forme de tubes, de disques ou de fibres creuses. Les membranes céramiques, malgré leur coût élevé, sont caractérisées par leur grande durée de vie, leur stabilité chimique, mécanique et thermique. Pour améliorer la tenue mécanique de ces membranes qui sont constituées d'une fine pellicule dont l'épaisseur est de l'ordre du micron, on utilise des supports tubulaires poreux comme soutien mécanique très perméable [16]. Cette géométrie permet d'obtenir des conditions hydrodynamiques uniformes en flux tangentiel à l'intérieur du tube.

I.5 Types des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se distinguent les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées, les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (traitement des eaux usées, des effluents industriels, des fluides alimentaires...etc).

I.5.1 La nature chimique des membranes

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration peuvent être de nature organique ou minérale. Les membranes organiques sont fabriquées à base de polymères tels que le polyamide, la polysulphone, la polyéthersulphone... tandis que les membranes inorganiques sont constituées de matériaux céramiques tels que l'alumine, le dioxyde de titane ou la zircone. Historiquement, les membranes organiques furent les premières à être synthétisées [17].

A l'heure actuelle, elles occupent une position dominante sur le marché en raison de leur coût de production encore très inférieur à celui de leurs concurrentes inorganiques. Ces dernières présentent néanmoins une supériorité en termes de résistances mécanique, chimique et thermique, ce qui justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des solutions "agressives" et/ou non aqueuses. Par ailleurs, les membranes inorganiques ne sont pas sensibles aux agents oxydants, fréquemment utilisés lors des cycles

de nettoyage, et peuvent subir des stérilisations à la vapeur sans qu'ils y aient altération de leur structure [18].

I.5.2 Structures des membranes

I.5.2.1 Membranes poreuses et membranes denses

Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides d'une membrane. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires. Même s'il existe quelques types de membranes ayant des pores droits de géométrie bien définie (cas des membranes obtenues par bombardement ionique suivi d'une étape de révélation des traces ou des membranes obtenues par oxydation anodique de l'aluminium), la plupart des matériaux commercialisés sont caractérisés par un réseau de pores tortueux et interconnectés.

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- Pour des diamètres inférieurs à 2 nm : micropores.
- Pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm : mésopores.
- Pour des diamètres supérieurs à 50 nm : macropores.

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane.

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense.

I.5.2.2 Membranes symétriques et membranes asymétriques

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent (Figure I.2). On distingue :

- Les membranes symétriques (ou isotropes), dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur (Figure I.2.a) sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur. Elles peuvent être denses ou poreuses. Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective.

➤ Les membranes asymétriques (ou anisotropes), dont la structure varie d'une couche à l'autre (Figure I.2.b). Celles-ci présentent une structure hétérogène. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant leur épaisseur ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites).

Toutes les membranes de nano filtration disponibles sur le marché possèdent une structure asymétrique car celle-ci permet l'obtention de flux volumiques plus importants par rapport à une structure symétrique.

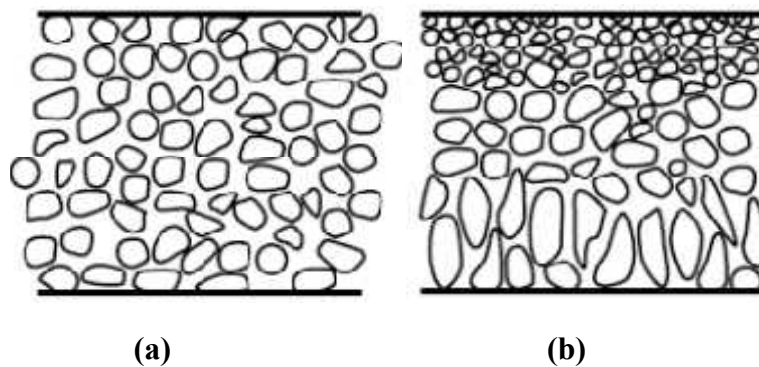


Figure I.2 : Représentation schématique des différentes structures membranaires
(a) Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique [18].

Une membrane asymétrique est en général constituée d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active (régissant les propriétés de rétention) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression (Figure I.3).

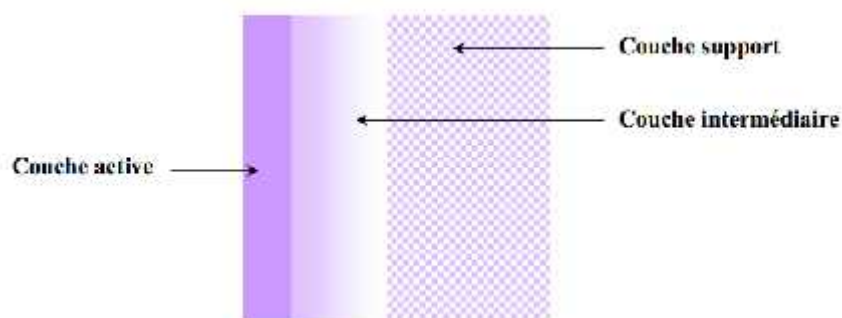


Figure I.3 : Représentation schématique d'une membrane multicouche [18].

I.5.3 Géométrie des membranes et des modules membranaires

Les membranes peuvent se présenter sous forme de feuilles (membranes organiques), de plaques (membranes céramiques), de tubes (membranes organiques et céramiques) ou de fibres creuses (membranes organiques et céramiques). Dans un procédé de séparation membranaire, la surface de filtration est organisée en modules qui peuvent être de différentes géométries :

- Module plan (figure I.4.a) : le système utilise des membranes sous forme de feuilles. Il s'agit du type de configuration le plus simple. La surface filtrante reste toutefois faible par rapport à l'encombrement.
- Module tubulaire (figure I.4.b) : il est constitué d'un support poreux percé d'un ou de plusieurs canaux que tapisse la couche active de la membrane. Le fluide à traiter circule à l'intérieur des canaux. Le rétentat (concentrat) est collecté à l'extrémité des canaux tandis que le perméat (filtrat) traverse transversalement la membrane.
- Fibre creuse (figure I.4.c) : les fibres sont des tubes auto-supportés de diamètre intérieur de l'ordre du mm dont la paroi interne ou externe constitue la couche active de la membrane. Elles sont alignées parallèlement dans une cartouche, récupérateur de perméat (mode peau interne) ou de rétentat (mode peau externe).
- Module spiralé (figure I.4.d) : une ou plusieurs membranes planes sont enroulées autour d'un tube poreux et creux destiné à collecter le perméat. Ce type de module permet d'obtenir des surfaces filtrantes importantes pour un faible encombrement et un coût peu élevé. C'est une solution typiquement choisie dans l'industrie agro-alimentaire pour le traitement de fluides clarifiés [19].

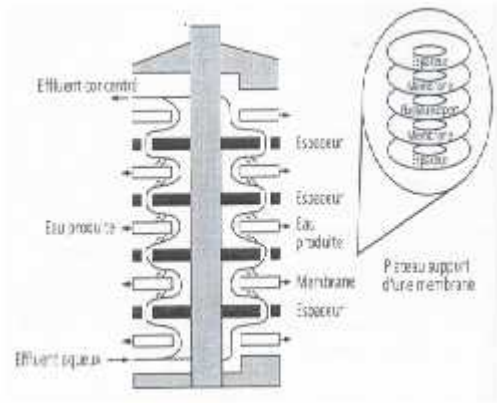


Schéma d'un module plan

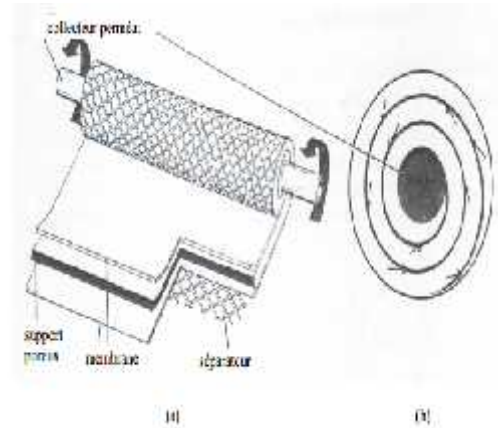


Schéma d'un module spiralé.

- a) Principe de construction ;
- b) Schéma en coupe montrant la collecte du perméat.

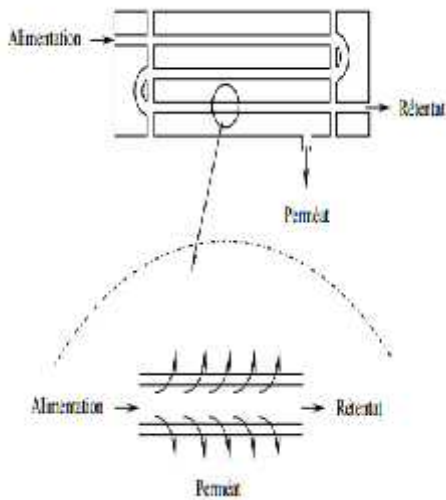


Schéma d'un module tubulaire.



Schéma d'un module tubulaire.

Figure I.4 : Modèle des géométries des membranes [19].

Le tableau I.1 regroupe à la fois les caractéristiques, les principaux avantages et inconvénients de tous les modules adaptés aux quatre géométries de membranes énoncées ci-dessus :

Tableau I.1 : Caractéristiques, avantages et inconvénients des différents modules membranaires [20].

Module	Description	Caractéristiques	Matériaux	Avantages	Inconvénients
Plans	Membranes planes	-Système plus souple et plus modulable -Visualisation du perméat produit par chaque élément -Système peu compact -Très bien adapté à certaines applications ne nécessitant pas de pression de fonctionnement trop élevées	Organique Minéral (rare)	Possibilité de récupération le perméat produit par chaque élément membranaire	Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	Membranes planes roulées en spirale	-Capacité de filtration élevée -Coût moindre -Bonne compacité -Sensibilité au colmatage (prétraitement nécessaire) -Difficultés possible au nettoyage -Réservé aux produits peu concentrés et au traitement d'eau	Organique	-Compacité -faible cout d'investissement	-Prétraitement nécessaire -Nettoyage in situ très difficile
Tubulaire	Membranes sous forme de tube (jusqu'à 13 mm de diamètre)	-Technologie simple -Faible compacité Le fluide à traiter peut circuler à l'intérieur ou à l'extérieur des tubes -Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargées), supporte 80 bars -Coûts d'installation relativement importants	Organique (rare) minéral	-Très peu d'exigence de prétraitement -Nettoyage in situ facilité	-Consommation énergétique élevée -Compacité limité
Fibre creuse	Membranes sous forme capillaire (tube de 1à 2 mm de diamètre)	-Compacité élevée -Canaux très fin de l'ordre d'un cheveu-Fragile -Sensibilité au colmatage -Inapplicable hors traitement de l'eau	Organique	-Compacité élevée -Faible Consommation énergétique -Faible cout d'investissement	Prétraitement nécessaire en mode interne/externe

Plusieurs éléments sont à prendre en compte pour sélectionner une géométrie :

1. le type d'opération de filtration retenue.
2. la compacité recherchée (que l'on peut définir comme le rapport de la surface filtrante sur le volume d'occupation au sol de l'installation).
3. la présence de particules qui peut nécessiter un prétraitement dans les cas des modules plans ou spirales.
4. la viscosité du fluide : dans le cas des membranes tubulaires ou des fibres creuses, plus elle est élevée, plus le diamètre des canaux devra être grand.

Une utilisation des fibres creuses en mode externe / interne (concentrat à l'extérieur des fibres et perméat à l'intérieur) peut également être envisagée [21].

I.6 Procédés de séparation membranaires

Les techniques de séparation sur membranes connaissent un essor dans de nombreux secteurs : industries chimiques, milieu médical, biotechnologique, agroalimentaire [22,8]. Le tableau I.2 donne un aperçu des principaux domaines d'applications de chacune des techniques utilisées dans l'industrie.

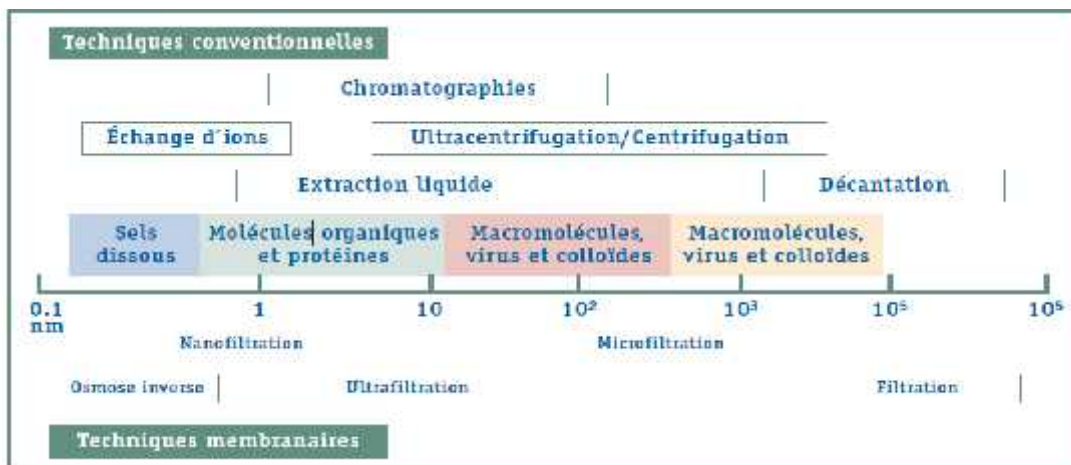


Figure I.5 : Comparaison des techniques de filtration par membranes avec certaines techniques conventionnelles [22]

Tableau I.2 : Classification des membranes, les pressions opératoires de chacune et les flux unitaires caractéristiques [23].

	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
Caractéristiques de la membrane	Poreuse convection 100 à 10000 nm	Poreuse convection 1 à 100 nm	Poreuse solubilisation/diffusion + convection 1 à 10 nm	Dense solubilisation/diffusion
Perméation de	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalentes et petites molécules	Solvants
Rétention de	Particules, colloïdes	Macromolécules, colloïdes	Petites molécules (M>300g/mol) ions	Sels
Pression d'opération usuelle et débit à travers la membrane	0,2 à 2 bar (3 à 30 psi) 150 à 1500 l/h/m ²	2 à 10 bar (30 à 150 psi) 50 à 300 l/h/m ²	7 à 40 bar (100 à 600 psi) 50 à 100 l/h/m ²	30 à 80 bar (450 à 1200 psi) 10 à 60 l/h/m ²
Applications	-Epuration bactérienne du lait-fractionnement des globules gras du lait-fractionnement de protéines-traitement d'émulsions huile/eau	-concentration de protéines-clarification et stabilisation de moûts, jus, vins-fabrication de préformage liquide-traitement des effluents(Saumure)	-séparation et concentration d'antibiotiques-fractionnement d'acides aminés-adoucissement d'eau potable-concentration et déminéralisation du lactosérum	-concentration de lactosérum, de sang, de blanc d'œuf de sève d'érable-Dé-alcoolisation des vins et de la bière-dessalement des eaux

I.6.1 Techniques d'ultrafiltration

L'ultrafiltration fonctionne en phase liquide homogène et utilise des membranes mésoporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel ou médical [24, 26].

Les applications d'ultrafiltration sont très diversifiées. Nous citons ci-après les applications les plus importantes et les plus significatives :

1. Concentration des lactosérums.
2. Clarification des jus (fruits).
3. Désinfection des eaux.
4. Récupération de particules métalliques.
5. Récupération de fluide de coupe.
6. Récupération et recyclage de peintures.
7. Régénération des bains de peinture par électrophorèse.
8. Régénération des bains de dégraissage.
9. Traitement des bains de soude et de rinçage.
10. Traitement des émulsions d'huile dans l'eau [27].

I.6.2 Techniques de microfiltration (microfiltration tangentielle)

Ce procédé de séparation solide-liquide met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries, des fragments de cellules biologiques et indirectement, des colloïdes et certains ions, lors du passage tangentiel du fluide à traiter à travers la membrane et ce, grâce à une différence de pression de part et d'autre de la membrane [25, 28].

Dans cette section, nous allons décrire les deux grands types de mise en œuvre des membranes dont les membranes de microfiltration sont généralement employées en filtration tangentielle sous faible pression (0,1 à 5 bar):

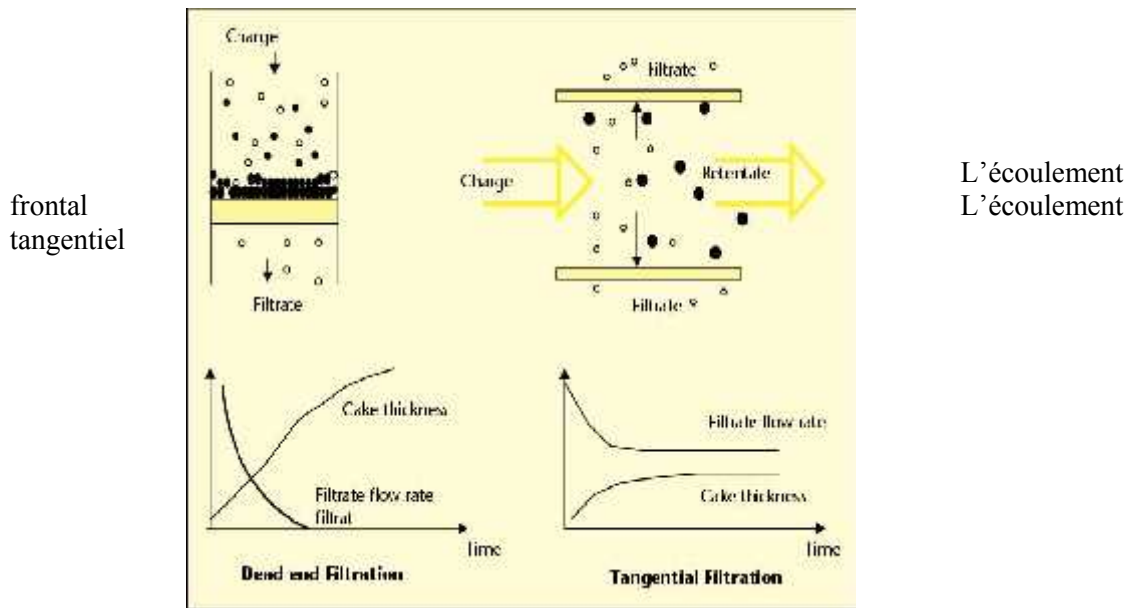


Figure I.6: Principe de la filtration membranaire : (a) mode frontal et (b) en mode tangential [29, 30].

La pression transmembranaire est déterminée par différence entre la pression P_1 en entrée du module s’appliquant sur la membrane et P_2 la pression en sortie du module :

$$P_{TM} = P_1 - P_2 \dots\dots\dots(I.1)$$

Dans le cas de la filtration tangentielle, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante :

$$\Delta P = \frac{(P_1 + P_2)}{2} - P_3 \dots\dots\dots(I.2)$$

Avec :

ΔP : la pression transmembranaire.

P_1 : la pression en entrée de module s’appliquant sur la membrane.

P_2 : la pression en sortie de module (reliée à P_1 par la perte de charge dans le module).

P_3 : la pression dans le compartiment retentât souvent égale à la pression atmosphérique

Il est possible avec ce type de fonctionnement, lorsque l’opération fonctionne à de faibles pressions, d’éviter l’apparition d’un dépôt à la surface de la membrane. Cela correspond à des conditions de fonctionnement en dessous du flux critique [29].

I.6.3 Membrane ou technique d'osmose inverse

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels, à l'exception de quelques molécules organiques très voisines de l'eau (faible masse molaire, polarité forte) [31,32]. Le transfert ne s'effectue plus au travers de pores (certains chercheurs pensent néanmoins qu'il existerait des nanopores) mais par dissolution des composants de la solution dans la membrane puis diffusion au travers de celle-ci. L'osmose inverse ne peut être pratiquée qu'à des pressions plus élevées que les pressions osmotiques de l'eau d'alimentation [25,33].

I.6.4 Membranes de nanofiltration

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration et 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, aluminium, sulfates...) et les composés organiques de masse molaire inférieur à 300 daltons et produit ainsi une eau qui n'est pas totalement déminéralisée contrairement à l'osmose inverse. Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration [34, 35].

Les membranes de nanofiltration sont utilisées pour :

- La séparation et concentration de molécules à forte valeur ajoutée telles que les antibiotiques.
- L'Adoucissement d'eau potable avec élimination d'ions multivalents et/ou de petites molécules toxiques.
 - Le fractionnement d'acides aminés.
 - La déminéralisation et concentration de lactosérum.
 - Le traitement d'élus de régénération de résines échangeuses d'ions.
 - La récupération de colorants dans les effluents de l'industrie chimique.

I.7 Principe de la microfiltration et ultrafiltration tangentielle

Le principe de fonctionnement consiste à faire circuler sous pression le liquide à traiter le long d'une membrane semi-perméable : perméable au solvant et imperméable aux solutés à retenir [36]. Le schéma du principe de fonctionnement est donné par la figure I.7.

La distinction entre la microfiltration et l'ultrafiltration est uniquement liée à la taille des constituants à séparer. Une taille plus importante des constituants retenus avec une pression plus faible et des flux de filtration généralement plus importants caractérisent la microfiltration. Cette distinction est d'autant plus délicate que le mécanisme de transfert de matière à travers la membrane est identique pour ces deux techniques de séparation à membrane.

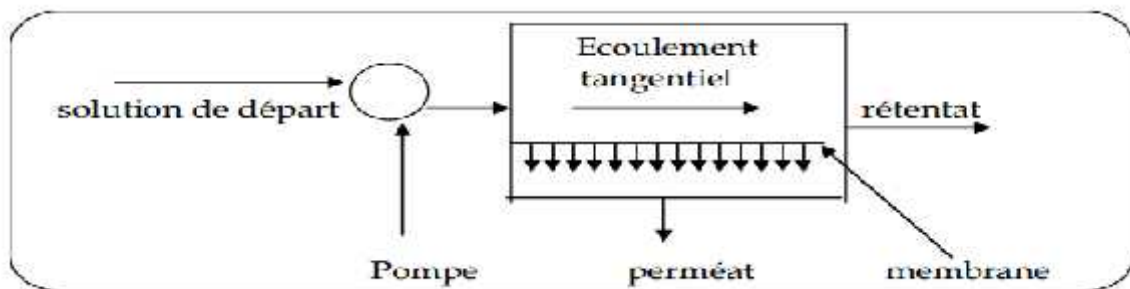


Figure I.7: Schéma du principe de fonctionnement de la micro et ultrafiltration Tangentielle[36].

Dans le cas de la filtration tangentielle, le flux de perméat à travers la membrane s'écoule dans une direction orthogonale à celle du rétentat qui balaie la surface de la membrane de manière continue.

Le concept de tamisage est un concept modélisé. En pratique, certains phénomènes secondaires apparaissent. Leur importance peut parfois être prédominante et, dans certains cas, bénéfique dans le mécanisme de transfert. Ils incluent les interactions entre la solution ou les solutés et le matériau de la barrière poreuse.

Chaque couple membrane/solution possède une pression limite au-delà de laquelle le flux du perméat n'augmente plus avec celle-ci. Cet effet est connu sous le nom de polarisation de concentration.

I.8 Caractérisation des membranes

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

I.8.1 Taille des pores

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

I.8.2 Seuil de coupure

Plus connu sous son appellation anglaise « Molecular Weight Cut Off » (MWCO) [37], le seuil de coupure d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90% par la membrane. Donc plus le seuil de coupure d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le seuil de coupure est mesuré en Dalton (DA) (1DA = 1 g/mole) [20]. Le seuil de coupure est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais il est très influencé par la forme de la molécule à filtrer, le flux de perméation et les conditions opératoires de la solution à filtrer [38,39].

I.8.3 La sélectivité

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention R ou par un facteur de sélectivité [40].

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \dots \dots \dots (I.3)$$

Avec C_p et C_0 respectivement sont la concentration du soluté et la concentration initiale dans le perméat [38].

Dans le cas de l'ultrafiltration, l'efficacité de la membrane est en général caractérisée par le seuil de coupure (cut-off en anglais), qui peut être défini comme étant la masse molaire M (g /mol) correspondant à une rétention pratiquement totale (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée (figure I.8).

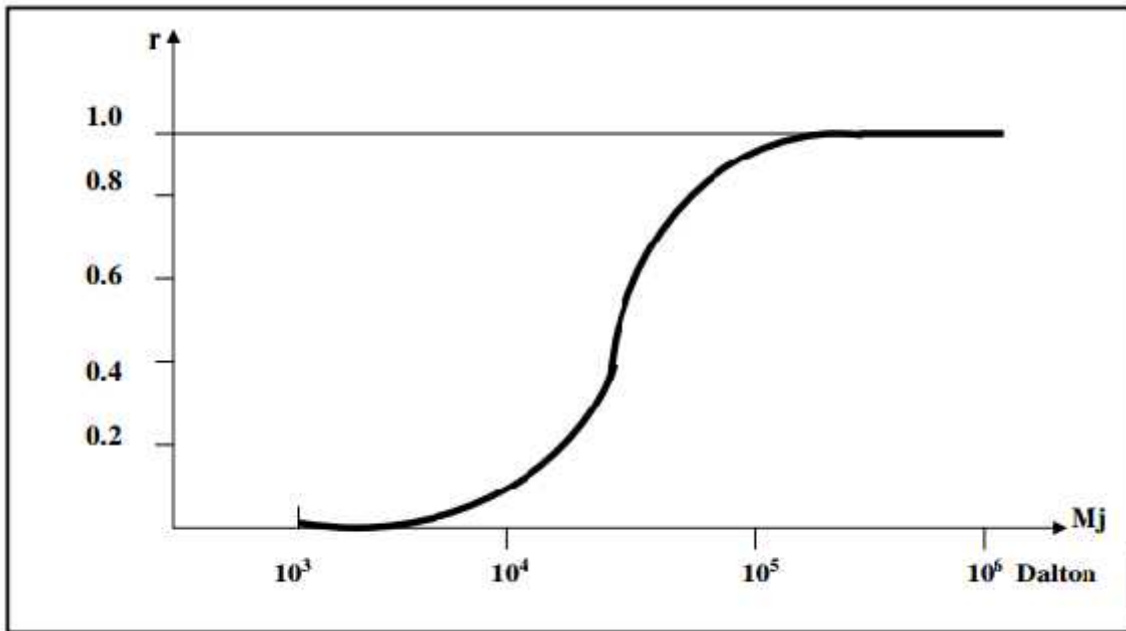


Figure I.8 : Caractérisation de la sélectivité d’une membrane d’ultrafiltration[38].

I.8.4 La perméabilité (L_p) :

La perméabilité (L_p) d’une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_v) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) [20].

La perméabilité est donnée par la loi Darcy par la relation suivante :

$$L_p = J_v / \Delta P_m \dots\dots\dots (I.4)$$

Avec :

$$J_v = Q_p / S ; \quad \Delta P_m = (P_e + P_s) / 2 \dots\dots\dots (I.5)$$

Où :

L_p : le coefficient de perméabilité hydraulique en (l /h.m².bar).

J_v : flux de perméation de solvant en (l/h.m²).

ΔP_m : pression transmembranaire en (bar).

S : surface effective de la membrane en (cm²) [37].

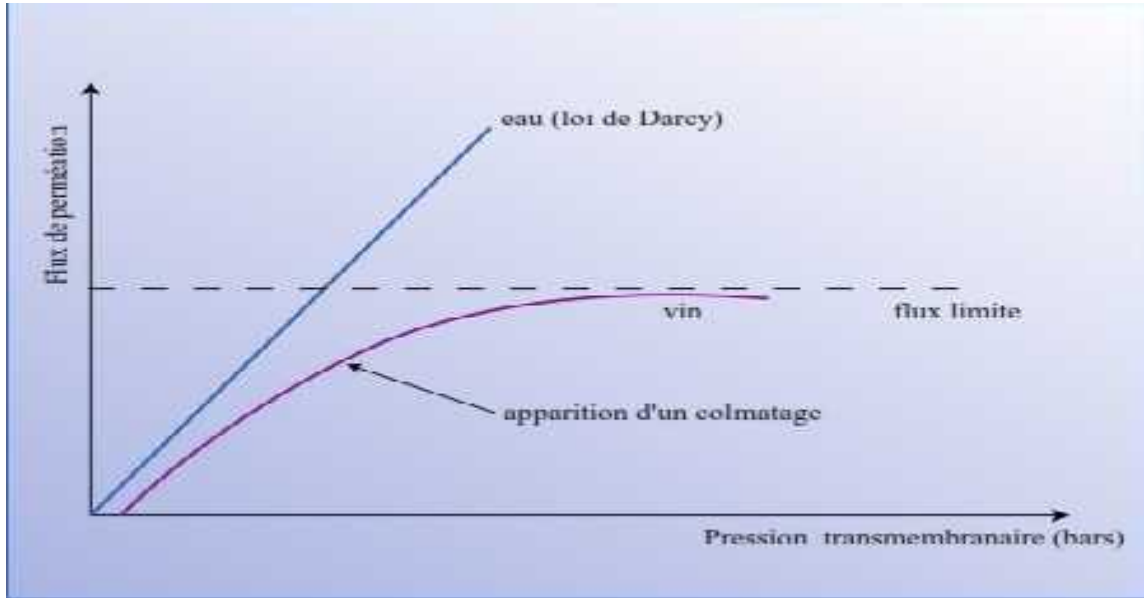


Figure I.9 : Flux de perméat de l’eau en fonction de la pression transmembranaire [37].

I.8.5 Résistance d’une membrane

La résistance hydraulique (R_m) d’une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l’écoulement du fluide à travers cette membrane. La résistance d’une membrane est reliée à sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{\mu L_p} \dots \dots \dots (I.7)$$

I.9 Conclusion

Après avoir exposé les généralités sur la filtration sur membrane qui permettront aux lecteurs de mieux situer le phénomène et de connaître les paramètres qui interviennent à la filtration, la suite du mémoire sera consacrée aux notions de base sur les composites car ce support de microfiltration a été élaboré à base d’un composite carbone incorporé dans une résine thermodurcissable.

Chapitre II

Généralités sur les composites

II.1 Introduction

Ce chapitre introductif est consacré aux différentes généralités sur les composites, définition, caractéristiques sans oublier de parler sur les avantages et inconvénients de ces derniers

II.2 Définition d'un matériau composite

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués par l'association d'au moins deux matériaux non miscibles aux caractéristiques complémentaires

- Le renfort (fibres, tresse, farine ...) qui joue le rôle de squelette ou d'armature.
- La matrice qui lie le renfort et repartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), assure aussi la protection chimique. Les matrices sont souvent des résines organiques thermoplastiques ou thermodurcissables [41].

II.3 Caractéristiques générales d'un matériau composite

Un matériau composite est composé dans le cas général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue [42]. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. La phase continue est appelée la matrice. La phase discontinue est appelée le renfort ou matériau renforçant [43].

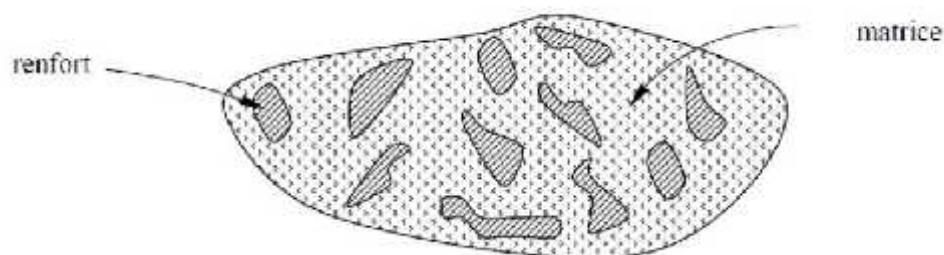


Figure II.1: Matériau composite [42].

Les propriétés des matériaux composites résultent des propriétés des matériaux constituants, de leur distribution géométrique et de leur interaction. Pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier la nature des constituants et leurs propriétés, la géométrie du renfort, sa distribution et la nature de l'interface matrice/renfort.

II. 4 Classification des matériaux composites

Il existe beaucoup de matériaux composites, mais généralement ils sont classés selon la nature de leur matrice (constituants), ou selon la morphologie [44]

- ✓ Classement suivant la nature des constituants.
- ✓ Classement suivant la morphologie.

II.5. Matière première

II.5.1. Les matrices (résine)

La matrice a pour rôle de lier les fibres renforts, répartir les contraintes subies, apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme désirée au produit [45]. Elle doit être en outre assez déformable et présenter une certaine compatibilité avec le renfort. Ainsi, pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques élevées, les résines doivent posséder des masses volumiques faibles.

Il existe plusieurs types de résines classées en deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Une nouvelle classe de résines, ayant les propriétés des deux précédentes familles, a vu le jour, il s'agit des thermostables. Les résines bismaléimides (classe 200°C) et les résines polyimides (classe 300°C) utilisées dans les industries aérospatiales en font partie [41].

II. 5. 1. 1 Les thermodurcissables (TD)

Les résines thermodurcissables représentent la grande majorité des résines adhésives [44]. La structure des TD a la forme d'un réseau tridimensionnel qui se pont (double liaison de polymérisation) pour durcir en forme de façon définitive, lors d'un chauffage. La transformation est donc irréversible [45]. Les composants de base peuvent être liquides, en poudre, plus ou moins fine, ou en pâte. Les principales résines thermodurcissables utilisées pour la mise en œuvre des matériaux composites sont par ordre décroissant en tonnage [42,43]:

- les résines polyesters insaturées, polyesters condensés, vinylesters;
- les résines de condensation: phénoliques, aminoplastes, furaniques;
- les résines époxydes.

II.5.2 Les renforts

Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.) [46].

II.5.3 Les additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques [47]. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques.

- Les stabilisants
- Les adjuvants technologiques

II.6 Avantages et inconvénients des composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à [48]: leur légèreté ;

- Leur résistance la corrosion et aussi à la fatigue ;
- Leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les Peintures et les solvants ;
- Leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit.

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- Les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- La gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte.

II.7.Conclusion

Après la présentation des notions de base sur les composites, nous détaillons dans le prochain chapitre les éléments de base de notre mélange pour l'obtention d'un support de microfiltration tels que le charbon actif et la résine phénolique

Chapitre III

Les composites carbone – résine thermodurcissable

III.1 Introduction

Les charbons actifs se caractérisent par l'existence d'un réseau très développé de micropores, qui sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, ces derniers constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement.

Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [49].

La surface spécifique des charbons actifs est bien développée, elle est en générale supérieure à 1000 m²/g, ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption. Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité.

Le charbon actif peut adopter plusieurs formes, les plus utilisés sont :

- **Le charbon actif extrudé** utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières
- **Le charbon actif en poudre** a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui lui confère une vitesse d'adsorption très rapide.
- **Le charbon actif en grain** les phénomènes de diffusion intervenant à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption.

III. 2 Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagones réguliers, comparables aux cycles aromatiques. L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [50]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [51].

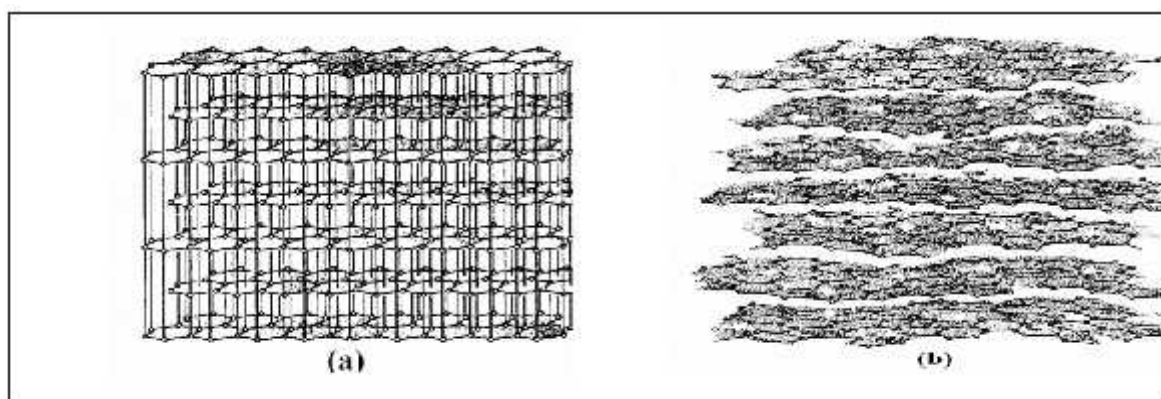


Figure III.1: Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif [50].

III.3. Les différents précurseurs de CA

La litière végétale représente la majeure partie de la biomasse en nature et s'appellent collectivement la lignocellulose. Elle se compose principalement de cellulose, d'hémicellulose, et de lignine [52].

Argyropoulos et Menachem estiment qu'il y a $2,5-4 \cdot 10^{11}$ tonnes de cellulose et $2-3 \cdot 10^{11}$ tonnes de lignine dans la terre, représentant 40% et 30%, respectivement, de carbone de matière organique.

Plusieurs études ont montrées que des CA peuvent être préparés à partir d'une variété de précurseurs de la litière végétale tels que: Les coquilles de noix de coco, le bois, noix de pêches, coquilles d'amandes, les noix de prunes, les coquilles de palmier d'huile, le résidu de la canne à sucre, les films aromatiques de polyamide et les noix d'olives [53].

Dans notre étude, nous avons choisi un précurseur naturel local appartenant à litière végétale à savoir l'alfa.

III.4.L'alfa

L'alfa (de l'arabe *halfa*) (Anglais : Esparto grass) est une plante herbacée vivace, originaire de l'ouest du bassin Méditerranéen, graminée dont les feuilles cylindriques, longues de 50 à 60 centimètres formant de vastes « nappes ». Nom scientifique : *Stipa tenacissima*

III.4.1 Composition

L'alfa se compose essentiellement de cellulose, d'hémicellulose, et de lignine. Ces dernières sont associées étroitement.

La cellulose, l'hémicellulose, et la lignine ne sont pas uniformément distribués dans la paroi cellulaire végétale, la couche-S2 de la paroi secondaire a un pourcentage plus élevé en

cellulose, et la lamelle moyenne a un pourcentage plus élevé en lignine, mais chacun des trois composés peut être trouvé dans chaque couche de la paroi cellulaire végétale [52]

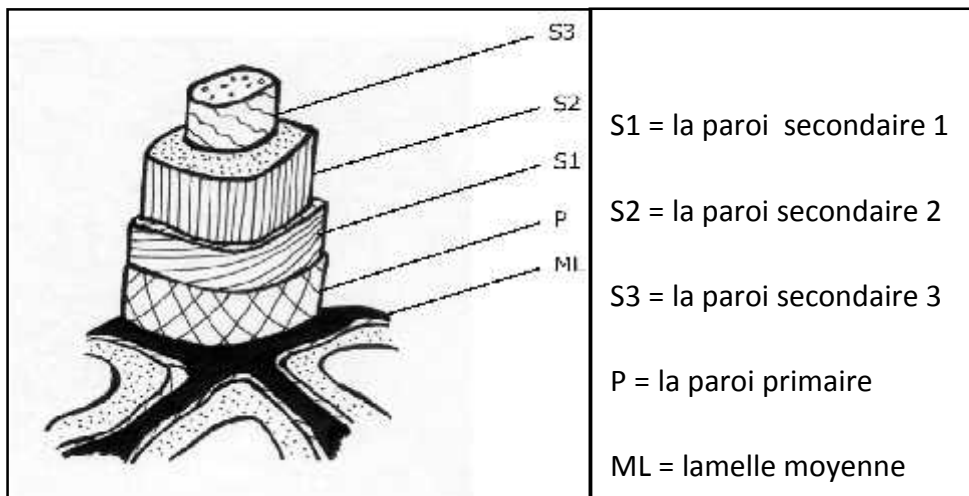


Figure. III.2: Structure d'une cellule lignocellulosique [52].

III.4.2 Distribution

En Algérie, l'alfa se développe principalement sur les hauts plateaux. Les nappes de sparte constituent une barrière normale véritable qui limite l'expansion du désert. La surface couverte par l'alfa en Algérie est estimée approximativement 3 millions de hectares seulement [54].

III.4.3 Utilisation

L'alfa est une plante utilisée pour ses fibres, ses feuilles peuvent être employées pour la fabrication de cordages et d'objets de sparterie notamment à fabriquer des papiers d'impression de qualité. C'est une plante qui présente aussi un intérêt sur le plan écologique pour lutter contre l'érosion dans les régions de steppes arides.

Des matériaux composites ont été préparés en utilisant les résines insaturées de polyester renforcées par des fibres d'alfa [55].



Figure III.3 : Touffe d'alfa (*Stipa tenacissima*)

III.5. Propriétés chimiques et structurales des CA

III.5.1. Structure poreuse

La structure poreuse des CA (Figure III.7) est généralement caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Que ce soit pour le CAG ou CAP, la structure poreuse est hétérogène, elle comprend des macropores, mésopores et micropores. Pour les FCA cette structure poreuse est beaucoup plus homogène ; on retrouve surtout des micropores disposés de façon uniforme [54].

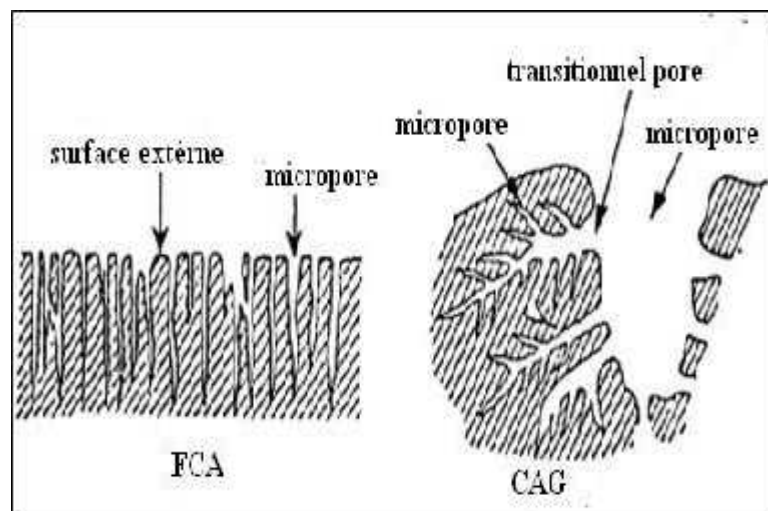


Figure III.4 : Structure schématique des pores de FCA et CAG [55].

Les pores peuvent être ouverts en contact direct avec l'extérieur, ou fermés. La taille et la distribution de ces pores affectent les propriétés d'adsorption du matériau. Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois catégories (tableau III.1).

Tableau III.1 : Distribution de la taille des pores selon IUPAC (1985) [56].

Dénomination	Diamètre
Macropore	> 500 Å
Mésopore	20-500 Å
Micropore	< 20 Å

III.6. Préparation d'un C A

III.6.1. Décomposition thermique des CA lignocellulosique

Des auteurs [57] ont montré que la décomposition des CA lignocellulosique se fait en trois grandes étapes avec des vitesses de chauffage assez lentes. La décomposition thermique de l'hémicellulose s'effectue entre 200°C et 260°C, suivie par celle de la cellulose entre 240°C et 350°C et finalement la dégradation de la lignine entre 280°C et 500°C. Si le chauffage a lieu sous atmosphère oxydante, on réalise une combustion du matériau. Si le chauffage a lieu sous atmosphère inerte ou sous vide on parle de pyrolyse.

III.6.2 Carbonisation

La carbonisation est un procédé thermique qui favorise l'augmentation de la teneur en carbone du précurseur. Cette étape sert à éliminer les espèces autres que le carbone, notamment l'hydrogène, l'oxygène, les traces de sulfure ou d'azote sous forme de produits volatils.

La carbonisation s'effectue sous un courant continu de gaz inerte à une température allant de la température ambiante à 1100°C. Pour des températures supérieures à 1300°C le produit obtenu est quasiment pur en carbone. La nature du précurseur, la température finale de carbonisation et la vitesse de chauffe influencent les propriétés du produit formé.

Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent pour former une structure condensée. Dans cette structure, les atomes de carbone sont organisés sous forme de plans de cycles aromatiques. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait de façon aléatoire ce qui entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores.

Après cette étape, le matériau a une structure poreuse faible. Il ne peut pas être utilisé en tant qu'adsorbant dans cet état. Le volume poreux est accentué lors de l'activation [58].

III.6.3. L'activation

L'activation est un traitement qui sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant son volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores par élimination sélective d'atomes de carbone, ce qui permet ainsi d'accéder à la structure interne du CA. La structure et la distribution des pores sont déterminées par le précurseur lui-même et l'étape de carbonisation [52]. Elle sert également à accroître le nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption. Les atomes de carbone qui sont à la périphérie des cycles aromatiques possèdent des électrons non appariés. Ils sont donc très réactifs et, lors de l'activation, ont tendance à former des fonctions oxydées en surface [59].

L'activation peut être influencée par la présence d'impuretés métalliques faisant partie de la composition élémentaire du précurseur, ils peuvent jouer le rôle de catalyseur et activer le processus ou au contraire inhiber la gazéification du CA.

Il existe deux types d'activation (figure.III.08) : l'activation dite physique et l'activation dite chimique.

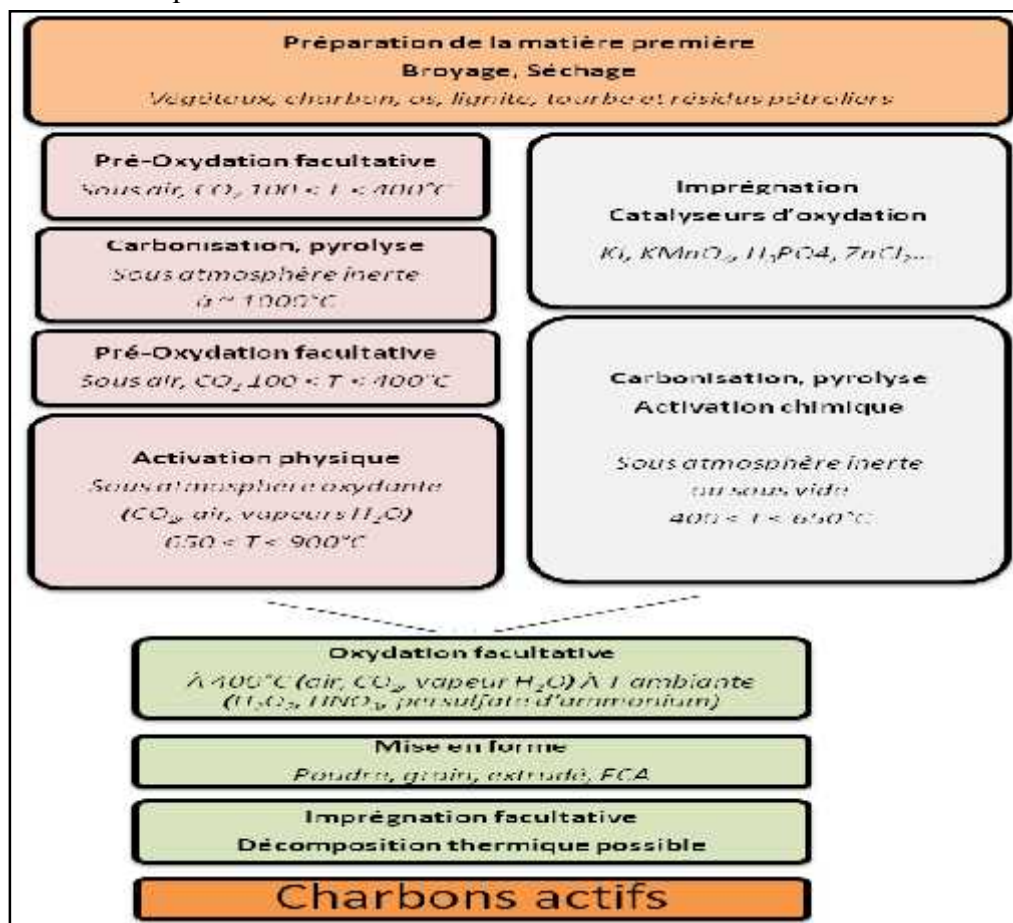


Figure III.5 : Représentation du principe de fabrication des CA [59].

III.6.3.1 L'activation physique

Elle peut s'effectuer, entre 650 et 900°C ou entre 800 et 1000°C selon les procédés de fabrication, sur un matériau déjà carbonisé, et en fonction des agents oxydants sous atmosphère oxydante (dioxyde de carbone, vapeur d'eau, ou un mélange des deux). L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

La température de gazéification influence le développement de la porosité. En effet, à basse température le développement de la microporosité sera favorisé au détriment de celui de la mésoporosité, tandis que pour de hautes températures on obtient une proportion plus grande de larges pores (mésopores).

Plusieurs facteurs influencent cette étape de gazéification, et donc les caractéristiques finales des CA, comme la présence d'impuretés inorganiques, la concentration en sites actifs de surface, la cristallinité et la structure du résidu carboné obtenu après pyrolyse [60].

III.6.3.2 L'activation chimique

Contrairement au cas précédent, la carbonisation et l'activation peuvent se faire simultanément. Le traitement thermique se fait entre 400 et 650°C sous gaz inerte. L'agent activant est ajouté au précurseur avant sa carbonisation, il est ensuite éliminé par lavage approprié. Ces agents activant sont en général des acides de Lewis tel que le chlorures de zinc $ZnCl_2$, des sels d'acides (acides phosphorique H_3PO_4 , borique...) ou des carbonates de métaux alcalins.

L'imprégnation par des agents chimiques entraîne plusieurs réactions venant contrebalancer la pyrolyse, et permet entre autre d'éviter la perte de masse trop importante observée lors de l'activation physique [61].

- L'activation par $ZnCl_2$

Quelques auteurs [77-80] ont décrit que pendant l'imprégnation, le $ZnCl_2$ pénètre à l'intérieur de la particule produisant une fragmentation partielle de la cellulose et une fragmentation partielle dans les bio-polymères de structures végétales telles que l'hémicellulose et la lignine.

Le $ZnCl_2$ agit en tant qu'agent déshydratant favorisant l'élimination de l'hydrogène et d'oxygène au lieu de CO_x ou les hydrocarbures, empêchant ainsi la perte de matière et favorisant la fixation du carbone, et par conséquent, un rendement de réaction plus élevée.

Le lavage étendu du matériau avec de l'eau créera la microporosité. Ceci signifie que la quantité et la distribution du produit chimique exercent un grand effet sur la distribution des micropores du CA final [61].

III.7 Principales applications

Le charbon est probablement l'agent de décontamination le plus simple, le plus valable et le moins cher que nous connaissons.

Les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable afin d'éliminer le mauvais goût provenant de la décomposition des matériaux organiques et de développements bactériens, la décoloration provenant des acides humiques, la rétention d'impuretés dans différents procédés chimiques, la séparation de composés pharmaceutiques ou de composés miniers.

Les applications en phase gazeuse sont tout aussi diverses : la récupération des solvants, la séparation de composés gazeux, le stockage de gaz, le traitement des biogaz afin d'éliminer le H₂S, le traitement des fumées en incinérateur pour la réduction des dioxines. Le CA est aussi répandu dans la purification des COV (composés organiques volatils) issus des gaz d'échappement [62].

III.8 Précurseur matriciel phénolique

III.8.1 Les résines phénoliques

La sélection du précurseur polymère de la matrice carbone se fait sur les critères suivants :

- (i) de haut rendement en carbone lors de la pyrolyse,
- (ii) de faible viscosité de la résine non polymérisée,
- (iii) de mouillage élevé des fibres constituant le renfort par cette résine,
- (iv) de retrait modéré de la résine à la polymérisation
- (v) et des propriétés microstructurales et mécaniques adaptées du carbone résiduel pour les Composite de carbone.

Les résines phénoliques satisfont les quatre premiers critères, tout comme les résines furaniques qui ont un rendement en carbone plus faible et les résines polyimides moins utilisées en raison de leur coût et difficulté d'emploi.

Les résines phénoliques sont constituées de chaînes de motifs phénoliques reliés par des ponts méthylènes, et sont obtenues par polycondensation de monomères polyfonctionnels phénol et formaldéhyde. Après polymérisation, elles constituent un réseau tridimensionnel amorphe et infusible. Aux propriétés décrites plus haut s'ajoutent des performances correctes en termes d'isolation thermique.

Le rendement en carbone lors de la pyrolyse est influencé par le taux de carbone initial et le mécanisme de pyrolyse du précurseur, la pression, la température, les vitesses et durées de traitement thermique [63].

III.8.2 Pyrolyse de la résine phénolique

Modèle chimique

La pyrolyse d'une résine phénolique polymérisée à 180°C met en jeu plusieurs réactions mises en évidence par les pertes de masses consécutives à l'élimination de différents produits. Ces étapes constatées lors de la pyrolyse de résines phénoliques jusqu'à 1000°C ont donné lieu à de nombreuses propositions de mécanismes. Ouchi [64] et Jackson [65] ont proposé chacun un mécanisme, qui s'oppose sur de nombreux points, et en particulier sur la réaction générant l'eau à basse température.

De plus, si H₂ intervient de manière continue pour Ouchi, Jackson considère que ce gaz n'est jamais disponible dans le milieu réactionnel, mais que O₂ est en revanche produit et réagit pour permettre l'oxydation de la résine.

III.9 Travaux antérieurs

Ces dernières années les supports tubulaires à bas prix sont en concurrence par rapport aux supports composite. Les chercheurs se sont penchés dans ce domaine pour pouvoir élaborer des supports à base des matières premières tels que l'argile et le carbone qui prend une place de plus en plus importante dans diverses applications, par exemple, le domaine de la filtration membranaires (traitement des eaux), parmi les travaux nous citons :

K.KHIDER. Elaboration de supports membranaires à base d'argile algérienne et étude comparative de membranes minérales en ultrafiltration, elle a fait une étude comparative entre les supports élaborés à base d'argile et les supports industriels (2005) ;

IAICH S.IAICH. Elaboration et caractérisation de nouveaux supports membranaires tubulaires monocanaux à base d'argiles de la région MEKNES-TAFILALET, destinés au traitement des eaux usées domestiques par filtration tangentielle. (publiée en juillet 2013) ;

A. Larbot & Xuebing Hu. Elaboration et caractérisation du support céramique tubulaire macroporeuse pour membrane de kaolin et de dolomite. (2010);

P. BAUDRY Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique. (2004).

Le nombre d'articles sur les membranes carbonées et les supports tubulaires à base de carbone a augmenté rapidement après 1990, plus de 2000 travaux de recherche ont été étudiés ou déposés, y compris plusieurs revues.

III.10 Conclusion

Après avoir parlé brièvement sur les composites carbone-résine thermodurcissables et l'exposition de quelques travaux antérieurs qui ont été faits dans le domaine des supports tubulaires à bas prix. Nous présentons dans le prochain chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées dans notre travail.

Chapitre IV

Techniques expérimentales

IV.1 Introduction

L'étude porte sur la caractérisation d'un composite (carbone/résine phénolique) constitué d'un rapport massique carbone / résine 1/1, une teneur en PVB de 6% et 3% de Méthocel.

La première partie de notre travail consiste à faire des tests préliminaires de porosimétrie à mercure suivi d'un test de trois points pour savoir la porosité de notre support et la force appliquée sur nos différents échantillons de support en carbone s'ils résistent à des fortes pressions. La deuxième partie comporte sur le test de perméabilité à l'eau suivi d'une optimisation des différents paramètres de vieillissement hygrothermique dont nous effectuons en dernier la caractérisation de nos échantillons avant et après la dégradation. Ce chapitre décrit toutes les méthodes et les techniques expérimentales utilisées.

IV.2. Matériaux utilisés

IV.2.1 Support de microfiltration

Les échantillons utilisés dans notre étude sont des tubes poreux de carbone élaborés par madame Sadjia. AROUA à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier avec un diamètre intérieur de 6 mm et de diamètre extérieur de 10 mm dont la taille nominale des pores est de 0,1 μm . Les tubes utilisés ont une longueur de 10 à 15 mm. La figure IV.1 présente les supports carbonés.



Figure IV.1 : support composite carbone / résine

Le support carbone / résine est lui-même une membrane de microfiltration, ce dernier a été élaboré en utilisant les matières premières suivantes :

- Poudre de charbon actif comme source, précurseur local d'origine végétal et charge de carbone. Cette espèce trouve son origine en Afrique du nord et en Europe du Sud. Les composés majeurs de ce matériau lignocellulosique sont : l'hémicellulose, la cellulose et la lignine qui forment la masse carbonée des futurs charbons actifs. Nous avons constaté que le charbon actif activé chimiquement par $ZnCl_2$ utilisé dans l'élaboration de notre support a une grande pureté.
- La résine phénolique (Durez 33 304) sans durcisseur comme matrice, liant et précurseur de carbone.
- Ethanol est le solvant le plus couramment utilisé pour des questions de coût et de sécurité, ainsi sa vitesse d'évaporation est grande, le séchage est par conséquent rapide.
- Le PVB (polyvinyl butyral) est un polymère thermoplastique. Il est utilisé comme agent de porosité. Sa présence dans la pâte permet de conserver un certain volume poreux lors du traitement thermique. Ce dernier est aussi utilisé comme liant. Le rôle du liant est d'assurer la tenue mécanique de la pièce à cru, qui peut alors être manipulée.
- Le Méthocel (The Dow chemical Company), dérivé cellulosique contenant de 20 à 25% de groupements méthyl et 10 à 15 % de groupement hydroxy-propyl, qui est utilisé comme liant et plastifiant.

IV.2.2 Procédé d'élaboration

Les tubes poreux de carbone sont préparés par extrusion et présentent une géométrie tubulaire monocanale.

IV.2.2.1 Préparation de la pâte

Pour la réalisation du support de carbone nous avons élaboré une poudre de charbon actif de diamètre moyen de grains de $2,28 \mu m$. La mise en forme par extrusion pourra avoir lieu si une pâte plastique est réalisée. Pour cela, divers ajouts organiques sont mélangés avec le carbone. Les composés organiques utilisés sont les suivants :

- du Méthocel solubilisé dans l'éthanol qui joue le rôle d'un liant-plastifiant
- du polyvinyle butyral (PVB) comme agent poreux et plastifiant solubilisé dans l'éthanol.

Finalement nous obtenons une pâte de composition d'un rapport massique carbone /résine 1/1, une teneur en PVB de 6% et 3% de Méthocel.

Dans un premier temps, le PVB, le Méthocel et la résine phénolique sont mélangés pendant 15 minutes dans un mélangeur. La poudre de charbon actif est ensuite ajoutée ; après 15 minutes de mélange à sec, le mélange de poudre est transféré dans un batteur-mélangeur afin d'effectuer le malaxage. L'éthanol est alors incorporée en une seule fois et la durée du malaxage est de 20 minutes ; on obtient une pâte plastique est malléable. Après le malaxage, on a remarqué qu'un temps de repos était nécessaire à la pâte afin que l'éthanol et les ajouts organiques migrent au sein de cette dernière. Pour cela, on a laissée la pâte reposer pendant une nuit dans une enceinte étanche, le temps qu'un durcissement par polymérisation partielle palliera à son aspect un peu mou.

IV.2.2.2 Mise en forme de la pâte (Extrusion)

La pâte est mise en forme par extrusion, l'extrusion consiste à faire passer une pâte plastique sous pression à travers une filière dont la conception conduira à l'obtention de pièces de géométrie désirée (dans notre cas la filière est choisie de manière à avoir des tubes de diamètre intérieur de 6 mm et de diamètre extérieur de 10 mm). C'est l'action d'un piston qui entraîné par une vis sans fin, qui contraindra la pâte à sa mise en forme [66].

L'extrusion est réalisée sous vide afin d'éviter l'obtention des supports avec défauts liés à la présence d'air dans la pâte. Le schéma de l'extrudeuse est donné par la figure IV.2.

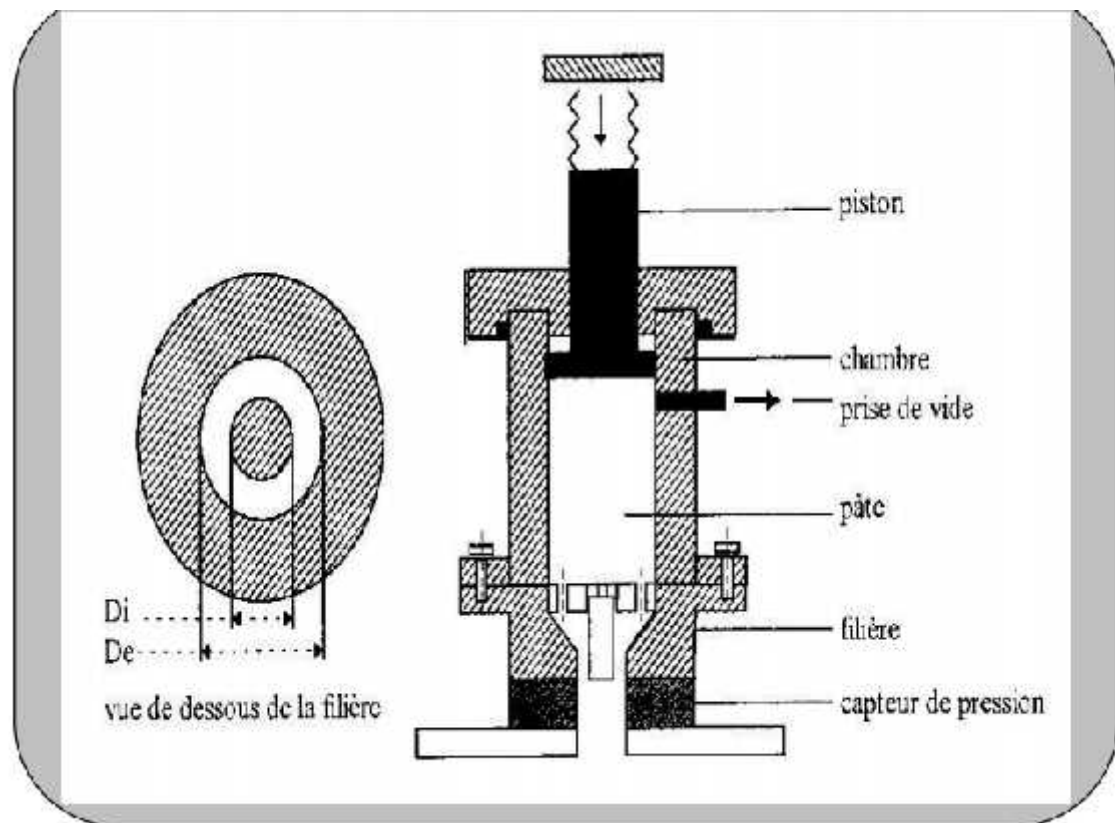


Figure IV.2 : Extrudeuse à piston vertical [66].

IV.2.2.3 Séchage des tubes

A la sortie de l'extrudeuse les tubes sont coupés à des longueurs désirées et sont déposés sur des rouleaux d'aluminium qui tournent uniformément pour permettre aux tubes de ne pas se déformer grâce à un séchage homogène. Le programme de traitement thermique doit être établi sur la base d'une étude thermique qui détermine la température d'élimination de l'éthanol, des additifs organiques et éventuellement la température des transitions allotropiques.

IV.2.2.4 Traitement thermique des tubes

Le traitement thermique permet la consolidation définitive des tubes après élimination des ajouts organiques.

En conclusion, les échantillons étaient chauffés selon le cycle thermique suivant : jusqu'à 350°C , sous le débit d'azote, pour 1h au taux de $2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et jusqu'à 600°C au taux de $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. La pyrolyse est effectuée pendant une heure et puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Un traitement thermique adéquat est effectué.

L'échauffement des échantillons jusqu'à 350°C avec un taux de 2°C/min permet la réticulation et la volatilisation douce de sorte que la forme du matériel demeure sans changement. La Figure IV.3 regroupe tous les procédés d'élaboration de support.

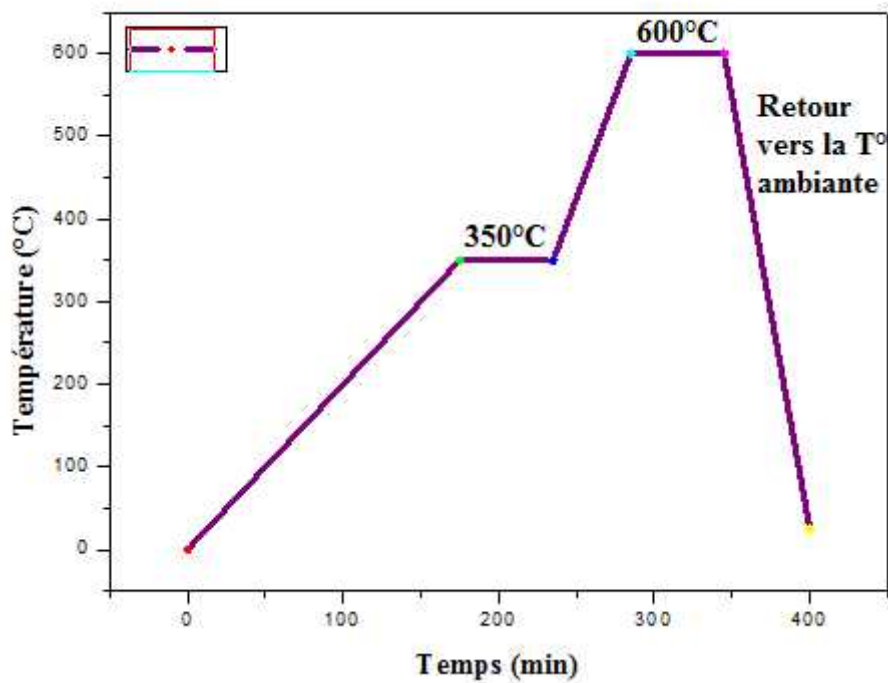


Figure IV.3: Cycle de traitement thermique de support

L'organigramme sur la figure IV.4 présente les principales techniques de façonnage utilisées dans l'élaboration des supports de carbone.

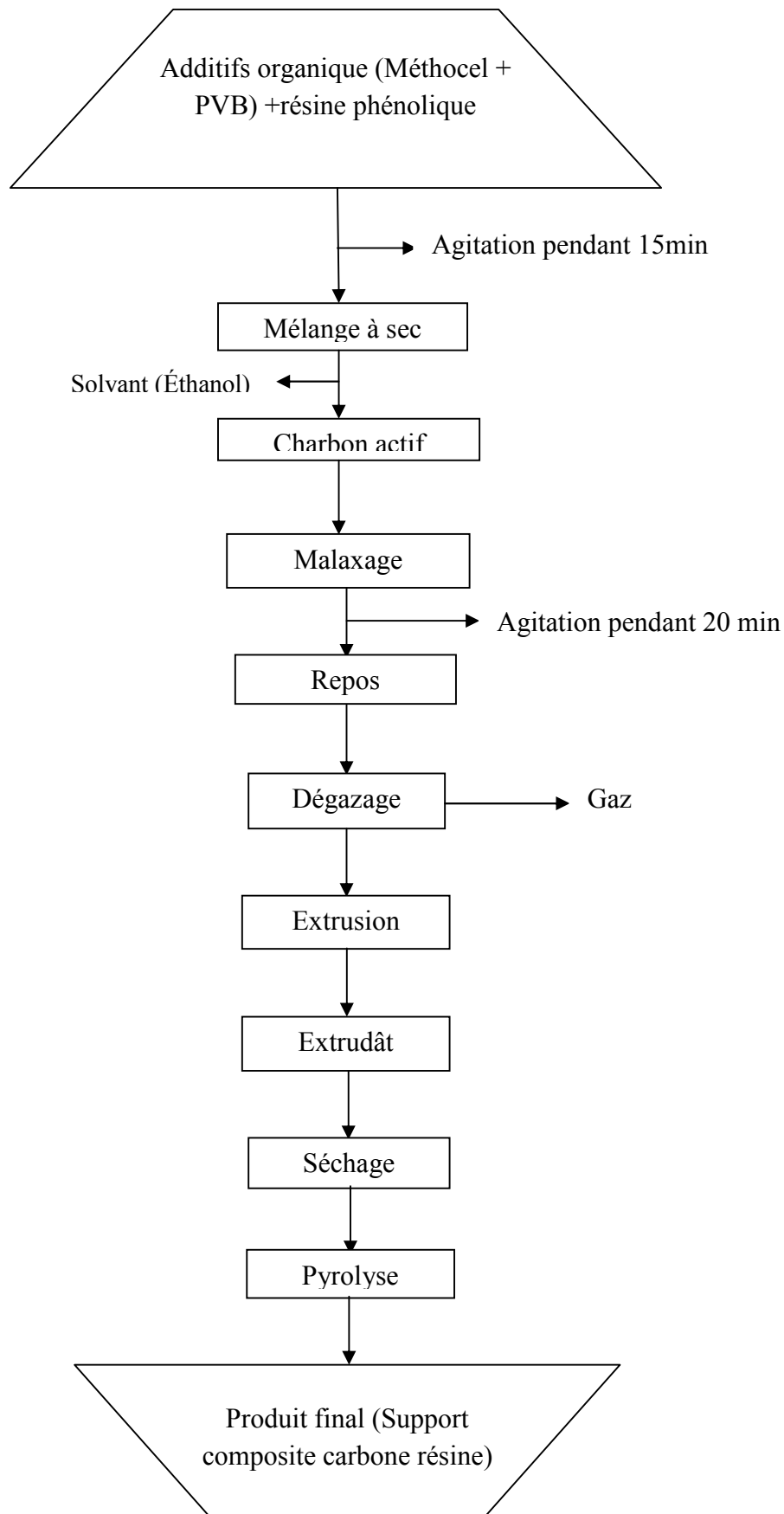


Figure IV.4 : Étapes de la réalisation d'une pâte organique malléable par extrusion

IV.3 Méthode expérimentale

IV.3.1 Porosité à mercure

La prosimétrie à mercure consiste à forcer progressivement du mercure (liquide non mouillant) à l'intérieure des cavités, en augmente sa pression pour vaincre les force de tension superficielle qui le maintiennent à l'extérieur. La diminution du volume de mercure continu dans le pénétromètre correspond au volume des pores envahis dont le diamètre d_p , l'instant donné, est relié à la pression par la loi de LAPLACE :

$$P \cdot d_p = 4 \cdot \sigma \cdot \cos\varphi$$

- σ : tension superficielle du liquide
- φ : angle de raccordement du liquide aux parois

Simple dans son principe, la méthode a l'inconvénient majeur de ne pouvoir être utilisée qu'avec des matériaux indéformables d'une résistance mécanique élevée (matériaux fritté, céramiques, membrane minéral), des pressions de plusieurs kilobare sont en d'entrée des pores, et pas nécessairement leur taille réelle [67].

IV.3.2 Test trois points

Le test trois points consiste à mesurer le couple déformation/force appliquée au cours de la déformation de l'éprouvette rectangulaire reposant sur deux appuis par l'intermédiaire d'une sonde appliquée à égale distance des appuis et se déplaçant à vitesse constante. La sonde est fixée à un capteur mobile permettant d'enregistrer la force appliquée en fonction du déplacement.



Figure IV.5 : appareil de test de trois points.

IV.3.3. Technique de mesure de la perméabilité à l'eau

IV.3.3.1.a Conception d'un micro pilote (réalisé au laboratoire LSGM)

Le montage du pilote de filtration est réalisé au laboratoire. Il est représenté par la figure IV.6. Le pilote fonctionne en mode discontinu. Il contient les éléments suivants :

- 1- un réservoir d'alimentation en plexiglas, contenant la solution à filtrer, de capacité égale à 1000 ml .
- 2- un carter isolant permettant de positionner le support membranaire de 40 mm de longueur et 10 mm de diamètre.
- 3- Deux manomètres, l'un à l'entrée et l'autre après la membrane afin de contrôler la pression exercée.
- 4- Une pompe permettant la circulation de la solution à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane contient un régulateur de vitesse pour contrôler le débit.
- 5- Des vannes permettant de régler la différence de pression transmembranaire.

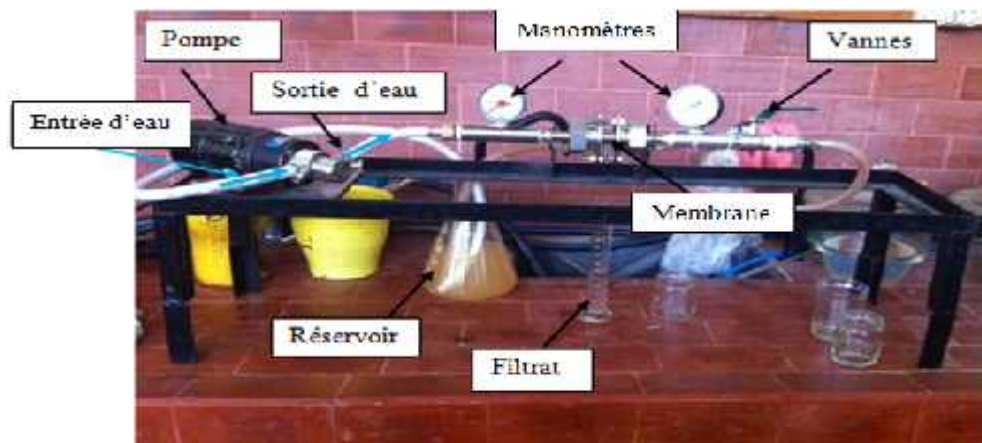


Figure IV.6 : Micropilote de laboratoire : filtration tangentielle

IV.3.3.1.b. Protocole de mesure

La pression peut varier de 0 à 10 bars. La solution à traiter est introduite dans le bac d'alimentation et mise en circulation dans le circuit grâce à une pompe. Le refoulement de la pompe est relié à l'entrée du carter par l'intermédiaire d'une vanne (vanne amont). Un manomètre placé entre cette vanne et le carter permet de lire la pression en amont de la membrane (P_1). La sortie retentât du carter est reliée au bac par l'intermédiaire d'une vanne (vanne aval). Un manomètre placé entre la vanne retentât et le carter permet de lire la pression en aval de la membrane (P_2). La pression transmembranaire est calculée par la relation :

$$\Delta P = \frac{F_1 + F_2}{2} \dots \dots \dots \text{Equ IV.1}$$

La température de la solution est maintenue constante grâce à un échangeur thermique.

IV.4 Caractérisation

Les échantillons ont été vieillis dans trois milieux différents : dans une solution d'acide HCl, HNO₃ et H₂SO₄ à différents pH 1,5 ; 3 et 5; une solution basique NaOH et KOH à plusieurs pH= 9 ; 12 et 14 ; dans l'eau distillée à pH 6 et on a pensé à compléter cette étude dans les deux milieux des solvants d'acétone et kérosène. La masse et les dimensions des échantillons et le pH des solutions sont contrôlés en fonction du temps.

Les échantillons vieillis et les étalons seront caractérisés par différentes méthodes, à savoir:

- Mesure de la sorption par gravimétrie.
- Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier.
- Microscope électronique à balayage (MEB).
- Microscopie optique.
- Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).
- Mesure de dureté (micro-dureté, éclatement).

IV.4.1. Technique de mesure de la sorption par gravimétrie

La méthode gravimétrique est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude de la sorption d'un liquide dans un matériau solide, et qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon immergé dans ce milieu. On peut noter que la gravimétrie ne peut être mise en œuvre que dans la mesure où un seul composé est étudié à la fois, mais elle reste universelle vis-à-vis du produit à quantifier. Le protocole consiste tout d'abord à préparer préalablement les échantillons, puis à les mettre en contact avec la solution choisie. Au cours du temps, l'échantillon est retiré, essuyé, séché et pesé afin de calculer la différence de masse avant et après contact [68].

a. Matériels utilisés

Pour la mesure de masse des échantillons, on a utilisé une balance électronique de marque KERN, type : ABS 220-4 ayant une marge d'erreur $e = 10^{-4}$ gramme, appartenant aux laboratoires de génie de procédé de l'USTHB (figure IV.7), elle permet de peser jusqu'à 220 grammes avec une précision de 0,1 mg.



Figure IV.7 : balance électrique de type de KERN ABS 220-4

b. Protocole de mesure

Les mesures de prise de masse sont réalisées dans la balance à température et humidité ambiante. La cinétique est suivie par des pesées périodiques et avant chaque pesée les échantillons sont séchés par contact avec du papier dans le but d'éliminer l'eau excédentaire à la surface des échantillons.

Le calcul de prise de masse de tous les échantillons à partir de la formule suivante:

$$M_t(\%) = (m_t - m_0) / (m_0 \cdot 100) \dots\dots\dots \text{Equ IV.2}$$

Où m_0 : masse initiale de l'échantillon (après post-cuisson et séchage)

m_t : masse de l'échantillon après une durée de vieillissement t M_t : teneur en eau à l'instant t (en %)

Le but d'étudier la cinétique d'absorption d'eau est pour déterminer les deux paramètres de la loi de diffusion de FICK

- le coefficient de diffusion D en cm^2/s ;
- la quantité maximale d'eau retenue à la saturation M_m en %

D : c'est l'estimation de la quantité maximale d'eau retenue à la saturation du composite carbone / résine à partir de la courbe maîtresse $M = f(t)$

IV.4.2. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques,

d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [68, 69]. Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Le spectre obtenu représente

$$I/I_0 = f(\tau).$$

Avec: I = intensité absorbée,
 I_0 = intensité initiale,
 $\tau = 1/\lambda$ nombre d'onde.

IV.4.3. Analyse microscopique [70]

Elle est réalisée en utilisant un microscope métallographique de type Nikon Figure (IV.8) qui permet l'observation des échantillons, avec un grossissement qui varie de x50 à x1500. Ce microscope s'accompagne d'un appareil photo et d'un ordinateur permettant l'acquisition des photos



Figure (IV.8) : microscope optique.

L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée. Mais compte tenu de sa faible résolution, il n'est pas possible de l'utiliser pour une observation fine d'objets rugueux de petite taille; la microscopie électronique à balayage (MEB) est alors mieux adaptée. Pour cela nous avons eu accès au MEB de type JEOL JSM 6830 dans le but d'avoir une meilleure approche de caractérisation des échantillons, notamment les interfaces des joints assemblés en traçant ainsi les profils de

concentration afin de pouvoir suivre l'évolution des différents constituants en les analysant chimiquement par EDAX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

IV.4.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les différentes phases étudiées, la structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de maille.

Les diffractogrammes RX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque PANalytical, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha = 1,541874 \text{ \AA}$) excitée sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.

L'appareil est piloté par le logiciel HighScore Plus ; il est disponible au Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux (LSGM).

L'identification des phases de nos échantillons s'effectue par superposition du diffractogramme obtenue expérimentalement avec celui contenu dans les bases de données maintenues par l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) regroupées dans les fichiers PDF (Powder Diffraction File), dans le logiciel HighScore Plus.

IV.4.5. Caractérisation mécanique

Une caractéristique essentielle des supports de carbone est leur résistance mécanique, et dans le cas de la filtration, leur résistance à l'écoulement.

La résistance mécanique des produits pyrolyses est à la fois fonction de la surface des joints de grains et de la porosité. Son évolution en fonction de la température de pyrolyse suit généralement la même évolution que le retrait. Elle atteint un minimum après élimination des liants, puis augmente pour être à son maximum correspondant au minimum de porosité.

Divers essais mécaniques ont été réalisés afin de déterminer les limites d'utilisation des supports.

- **Éclatement**

La résistance des tubes à la pression (interne) est évaluée à l'aide de dispositif expérimental (micro-pilote **Figure IV.6**). L'étanchéité est assurée grâce à un manchon caoutchouc, facilement déformable.

- **Microdureté**

Les essais de la micro-dureté ont été réalisés avec un microduromètre de type BUEHLER LTD, de charge minimale de 5 g et de charge maximale de 1 kg. Ces essais ont été effectués sur les quatre types d'échantillons par l'application d'une série de pénétration sur

toute la surface sous une charge de 300g au centre de soudage de charaga. Nos échantillons sont des poudres (support broyé).

IV.5 Conclusion

Les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude permettront de caractériser notre support de microfiltration élaboré par extrusion.

Chapitre V

Résultats et interprétations

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les résultats des différents essais expérimentaux que nous avons réalisés. En premier lieu nous avons ciblés : la détermination de la taille et de la répartition des pores par la méthode dite porosimétrie à mercure et pour calculer la force maximale que pourrait supporter notre membrane en carbone, le test de trois points se révèle être le mieux indiqué. En second lieu pour avoir une indication précise sur la perméabilité de notre support, nous avons réalisés une étude de perméabilité à l'eau, et ce sur un dispositif expérimental (micropilote) que nous avons réalisées au niveau du laboratoire, suivi d'une étude sur le phénomène de vieillissement de composite carbone /résine phénolique par l'effet de pH. Pour cette dernière expérience, nous commençons par donner des résultats de composite non vieilli. Ensuite nous présentons les résultats après détérioration.

Avant de présenter nos différents résultats, nous avons jugé intéressant d'exposer quelques résultats de caractérisation du charbon actif utilisé comme matière première dans l'élaboration de notre support. Référence faite à la littérature, nous citons ci-après les différentes caractérisations à savoir ; FTIR, MEB et DRX du charbon actif de précurseur végétal (alfa) :

V.2. Caractérisation du charbon actif d'alfa élaboré sous azote ($ZnCl_2$)

V.2.1 Caractérisation par analyse FTIR

La figure V.1 montre le spectre obtenu par spectroscopie infrarouge pour le CA élaboré. D'une manière générale nous retrouvons des bandes d'absorption caractéristiques de groupements en particulier à 1290 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} ; que l'on peut assigner à :

- faibles bandes qui apparaissent entre 400 et 850 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations (C-H) correspondant à des systèmes avec des atomes d'hydrogène adjacents [68].
- Le coude autour de 1290 cm^{-1} est relatif aux vibrations (C-O) provenant des groupes éther et éventuellement phénoliques [69].
- A 1420 cm^{-1} , se situe la bande correspondant à la vibration de déformation du CH_2 .
- Pour les matériaux carbonés, l'absorption correspondant au « stretching » de la liaison C=C se situe vers 1635 cm^{-1} [70].
- Dans le domaine de $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ plus précisément 3460 cm^{-1} , on trouve la bande de vibration de la liaison O-H, dû à l'existence de groupes alcools et l'existence de groupes hydroxyliques à la surface et de l'eau chimisorbée.

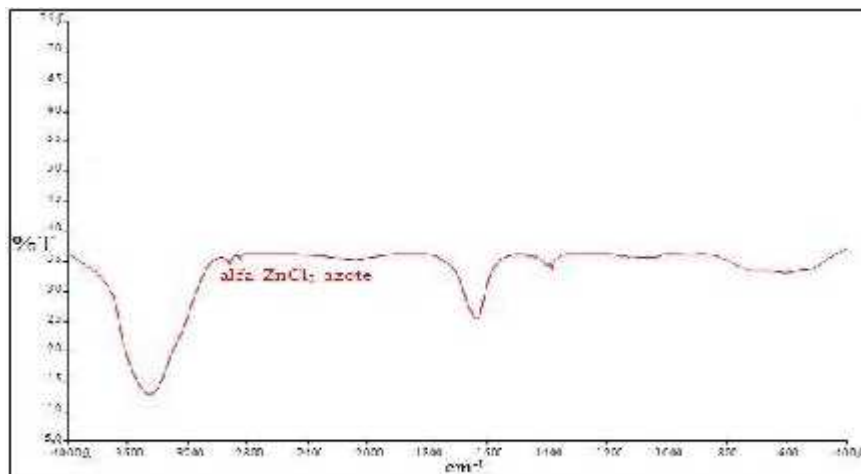


Figure V.1: Spectre F.T.I.R de CA d'alfa élaboré sous azote (ZnCl_2).

V.2.2 Caractérisation par MEB

Les charbons actifs sous forme de poudre ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La micrographie obtenue est présentée par la figure ci-dessous :

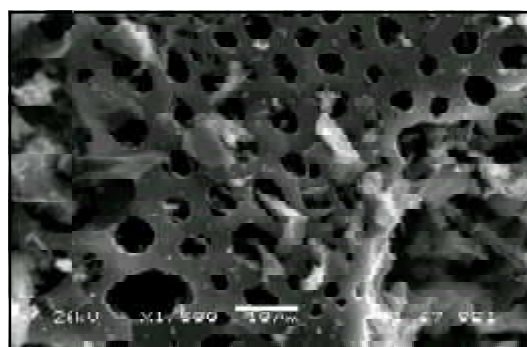


Figure V.2: Micrographies (M.E.B) de CA d'alfa activé par ZnCl_2 (sous azote)

La figure V.2 montre une micrographie du CA issu de l'élaboration sous atmosphère contrôlée.

Nous remarquons une détérioration partielle de la structure interne d'alfa d'un côté, aussi une apparition des pores de différentes tailles en surface et en volume d'un autre côté.

Les résultats des travaux de Capon [98] indiquent que l'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse, et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà existants.

Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles. Les résultats des travaux Li P., Quinlivan P. A., et Knoppe D. R. U [50] montrent que les charbons actifs en grains (CAG) et en poudre (CAP) possèdent à la fois des micropores, des mésopores et des macropores. Leur structure poreuse est hétérogène.

V.2.3 caractérisation par DRX

Les premiers résultats de l'analyse par diffraction des rayons X montrent une formation d'une phase sur les charbons activés par le chlorure de zinc au cours d'élaboration sous atmosphère la zincite (ZnO). Les pics caractéristiques de cette phase sont illustrés dans la figure ci-dessous :

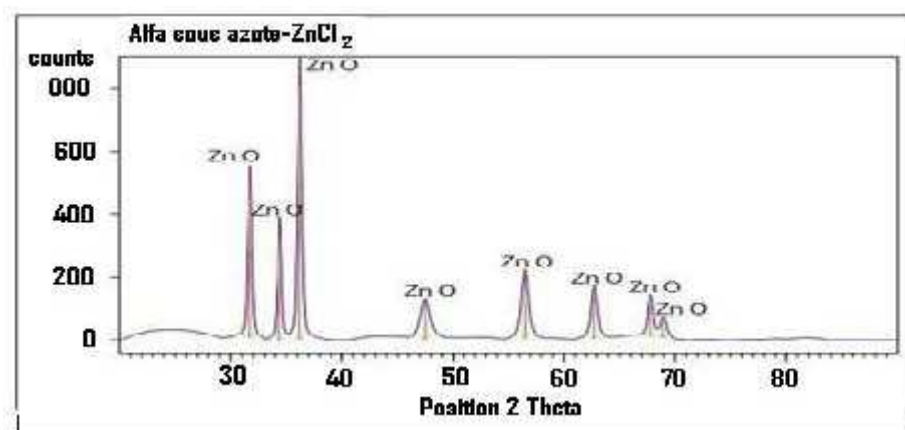


Figure V.3: Spectre S.A.X.S de CA d'alfa activé par ZnCl₂ sous azote

La formation de la zincite (ZnO) peut être expliquée par l'oxydation qui peut avoir lieu après le traitement, soit par l'interaction du zinc avec l'oxygène échappé lors de la carbonisation des échantillons.

V.3. caractérisation du composite carbone/résine

V.3.1 caractérisation par porosité à mercure

L'appareillage utilisé est un Metrics 9600, possédant un système à basse pression et haute pression. La figure V.4 présente la répartition des diamètres des pores, mesurés par porosimétrie à mercure, du support macroporeux à base de charbon actif [58].

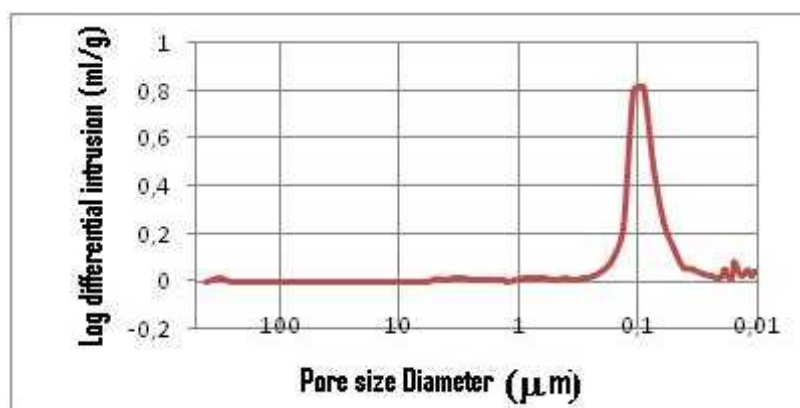


Figure V.4: Répartition des diamètres des pores du support tubulaire élaboré à partir de la poudre de charbon actif, pyrolyse à 600°C pendant 1h (composite charbon actif / résine)

Nous notons une distribution monodispersée de pores à la température de 600°C. Le tube obtenu présente un diamètre (D_{moy}) moyen de l'ordre de 0,1 μm , avec un taux porosité de l'ordre de 30%. L'ajout de l'agent de porosité a permis l'obtention d'un tube présentant un important volume poreux. L'intervalle de pas s'étale d'environ 0,05 à 0,3 μm .

V.3.2 Caractérisation par le test de trois points

Un essai préliminaire par le test de trois points a été réalisé pour choisir les supports de bonnes qualités. L'enregistreur de la force appliquée sur des échantillons de support en carbone nous informe que celui-ci peut résister à une pression de 67,3 MPa.

Les supports sont donc de bonnes qualités et de bonnes propriétés mécaniques.

V.3.3 caractérisation par tests de perméation à l'eau potable

Le support composite carbone / résine élaboré est conditionné dans de l'eau pure pendant 24 heures avant son utilisation ; ceci permet d'obtenir une stabilité rapide du flux de perméat. Des tests de perméation à l'eau ont été réalisés. Ce qui permet d'évaluer son flux (l/h.m^2) en fonction de la pression d'utilisation, et du temps de filtration. C'est une caractéristique importante du support que l'on utilisera assez souvent en milieu aqueux.

Les valeurs obtenues pour les flux de perméation de l'eau potable en fonction du temps et à différentes pressions sont représentées par la figure V.5.

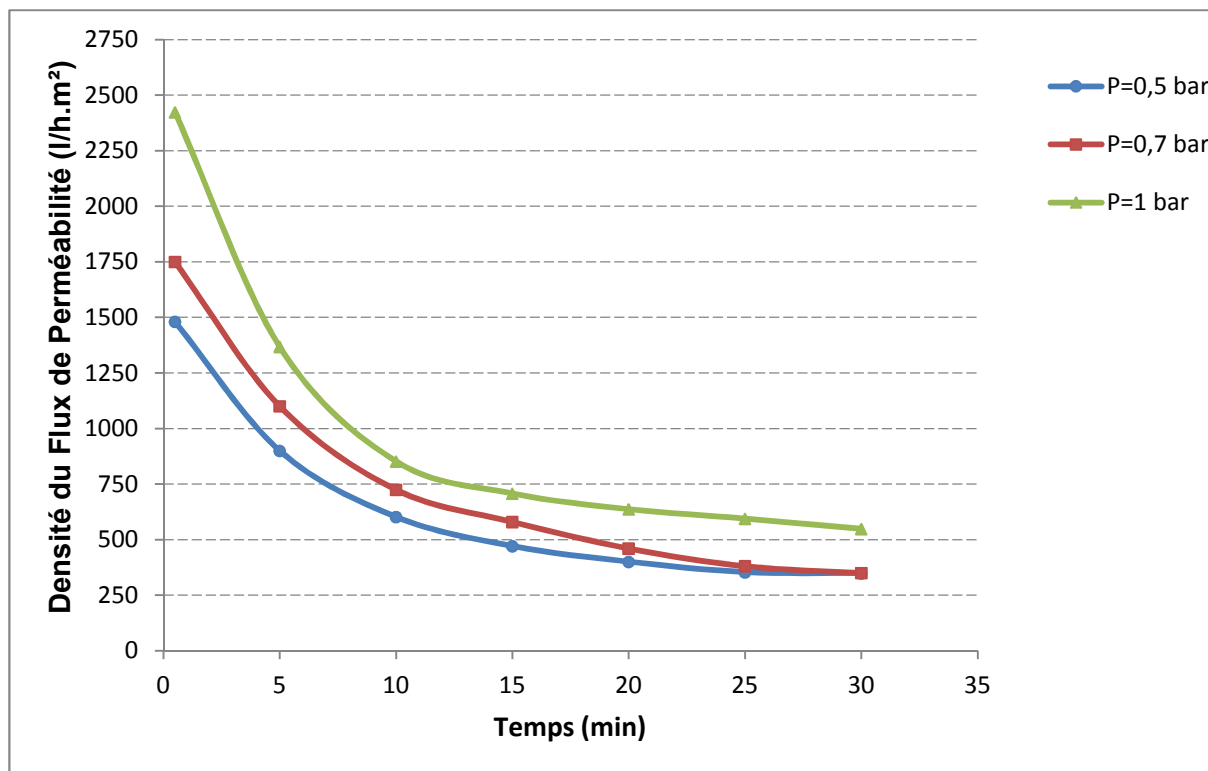


Figure V.5: Evolution du flux de perméat en fonction du temps à T=600°C

Nous notons l'élévation importante des flux lorsque la pression appliquée est égale à 1 bar, malgré la chute observée en fonction du temps. Tous les flux sont constants après 20 minutes.

Le flux à ce moment se stabilise à 350 et 550 l/h.m² respectivement pour les pressions de 0,7 et 1 bar.

Nous remarquons lors de notre expérience concernant la perméation à l'eau, la première goutte de l'eau apparaît à 0,5 bar. Nous pouvons dire que 0,5 bar c'est la valeur de pression seuil en dessous de laquelle, nous ne pourrions pas effectuer une perméation.

On peut noter que la chute très rapide des flux en fonction du temps, notée sur les trois courbes pressions, est due à la diminution de la quantité d'eau qui passe à travers les pores, cette diminution est certainement liée à la section des pores qui pourrait être expliquée par le phénomène d'obstruction (colmatage des pores par les particules de calcaire ou les sels minéraux présents dans la quantité d'eau de robinet.

V.4.Dégradation chimique du composite carbone/résine:

V.4.1.Action d'acide

V.4.1.1Résultats d'essais de gravimétrie

Les échantillons ont été immergés pendant 23 jours dans différents acides : chlorhydrique (HCl), sulfurique (H₂SO₄) et nitrique (HNO₃) à différents pH (1,5 ; 3 et 5). Nous avons tracé le graphe gain de masse (%) en fonction de temps selon le tableau V.1.

Tableau V.1 : Le gain de masse du composite immergé dans HCl, H₂SO₄ et HNO₃

Support composite carbone/résine phénolique										
Temp s (heures)	Mass e initial e (g)	pH=1,5			pH=3			pH=5		
		HCL	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCL	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCL	H ₂ SO ₄	HNO ₃
1		0,6428	0,7069	0,6750	0,6476	0,7090	0,6859	0,6568	0,6882	0,6820
	Gain de masse %	0,024	0,007	0,005	0,014	0,006	0,006	0,014	0,009	0,007
3		0,026	0,011	0,012	0,015	0,010	0,012	0,019	0,013	0,015
6		0,030	0,012	0,015	0,016	0,012	0,013	0,020	0,014	0,017
12		0,040	0,018	0,029	0,021	0,017	0,019	0,030	0,021	0,025
24		0,050	0,024	0,043	0,027	0,022	0,024	0,041	0,028	0,034
48		0,061	0,034	0,059	0,034	0,044	0,036	0,045	0,050	0,054
72		0,088	0,057	0,074	0,054	0,057	0,038	0,081	0,060	0,055
120		0,130	0,079	0,116	0,075	0,084	0,065	0,132	0,064	0,093
144		0,158	0,104	0,135	0,093	0,101	0,091	0,160	0,127	0,118
168		0,182	0,115	0,149	0,113	0,114	0,106	0,169	0,133	0,134
288		0,189	0,146	0,152	0,134	0,138	0,126	0,171	0,149	0,164
312		0,190	0,149	0,163	0,139	0,139	0,136	0,172	0,150	0,173
360		0,200	0,151	0,169	0,145	0,144	0,141	0,176	0,151	0,175
456		0,218	0,173	0,180	0,160	0,153	0,158	0,184	0,158	0,178
552		0,221	0,175	0,185	0,161	0,155	0,160	0,197	0,162	0,179

D'après la figure V.6 nous remarquons trois stades : Au début de l'immersion des échantillons, le gain de masse est très rapide (une pente importante), la dégradation peut être considérée comme linéaire. L'augmentation de masse devient moins importante dans la deuxième phase où l'accroissement de masse a une allure parabolique ; puis nous observons un palier dans la troisième phase. Nous remarquons que (le rapport carbone /résine étant constant) favorise l'absorption de la solution aqueuse.

Pour les valeurs de pH étudiées l'allure de l'évolution de la masse est identique avec une tendance asymptotique.

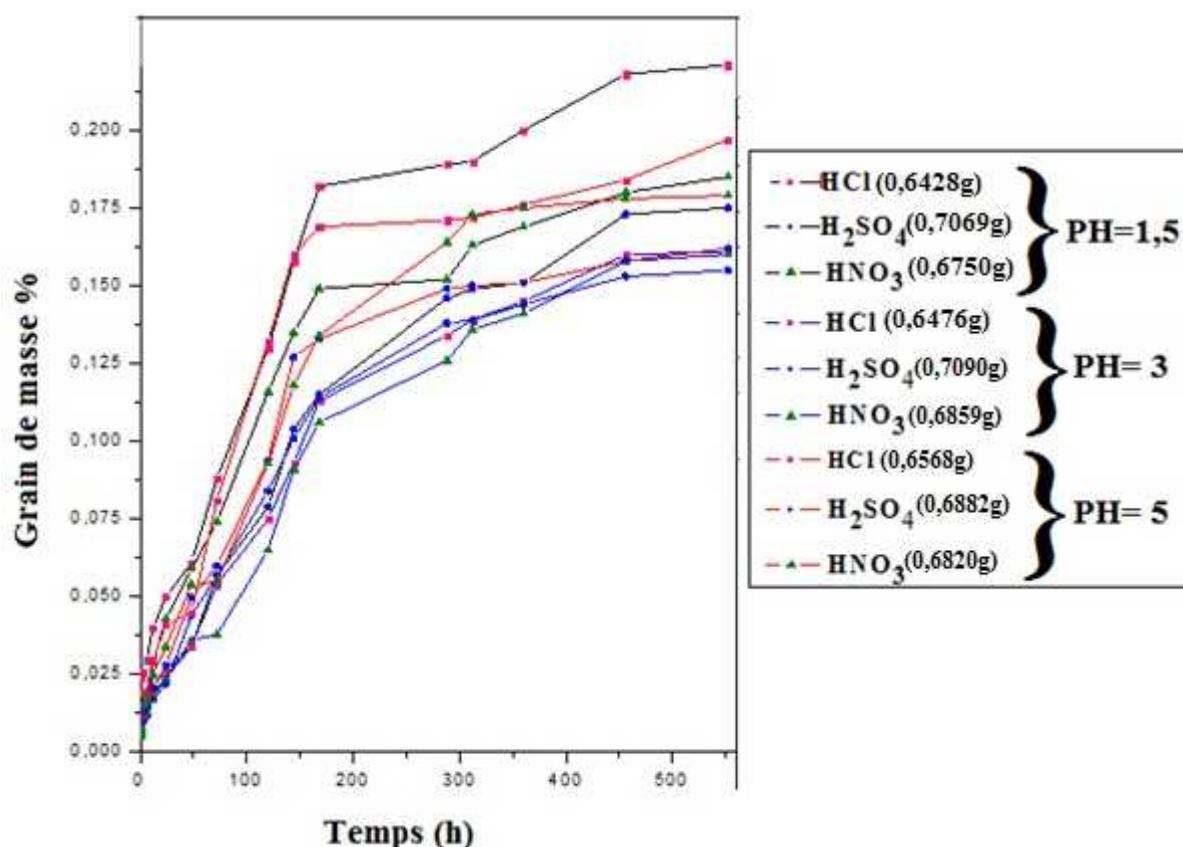


Figure V.6 : Prise de masse des échantillons immergés dans différents acides

La variation de masse dans les trois acides HCl, HNO₃ et H₂SO₄ n'est pas importante, surtout après une longue période. Le contact avec les solutions acides montre que le tube carbone / résine présente une stabilité convenable. Cette stabilité peut être exploitée pour l'utiliser comme support pour l'élaboration d'une membrane tubulaire par exemple : un dépôt de zéolite sur ce support.

Cependant nous avons jugé utile d'interpréter la variation de masse qui atteint un maximum de 0,22 % en 23 jours (HCl avec un pH de 1,5).

V.4.2 L'action du milieu basique (NaOH, KOH)

V.4.2.1 Résultats d'essais de gravimétrie

Les échantillons ont été immergés pendant 23 jours dans les bases respectivement sont NaOH et KOH à différents pH= 9,12 et 14. Nous avons tracé le graphe gain de masses(%) en fonction de temps selon le tableau V.2.

Tableau V.2 : Le gain de masse de composite immergé dans NaOH et KOH

Support composite carbone/résine phénolique							
Temps (h)	Masse initiale (g)	PH=9		PH= 12		PH=14	
		NaOH	KOH	NaOH	KOH	NaOH	KOH
		0,6020	0,5908	0,6430	0,5966	0,6350	0,5749
1	Gain de masse %	0,018	0,010	0,009	0,010	0,012	0,184
3		0,032	0,013	0,013	0,014	0,029	0,221
6		0,045	0,015	0,025	0,016	0,041	0,222
12		0,050	0,019	0,030	0,026	0,057	0,231
24		0,055	0,024	0,036	0,036	0,072	0,239
48		0,081	0,039	0,063	0,064	0,086	0,240
72		0,098	0,042	0,077	0,083	0,092	0,242
120		0,137	0,052	0,102	0,100	0,111	0,261
144		0,151	0,061	0,108	0,111	0,118	0,264
168		0,159	0,066	0,119	0,117	0,120	0,267
288		0,203	0,068	0,127	0,118	0,121	0,271
312		0,211	0,071	0,131	0,120	0,126	0,284
360		0,212	0,073	0,141	0,124	0,130	0,290
456		0,232	0,075	0,145	0,133	0,165	0,299
552		0,238	0,079	0,159	0,138	0,171	0,303

D'après la figure V.8 nous avons remarqué qu'au début de l'immersion des échantillons (des temps de 0-2 jours) la diffusion est rapide et, c'est ce qu'on remarque d'après l'allure de la courbe avec une pente importante. A partir du 19^{ème} jour, on observe le début de palier de stabilisation.

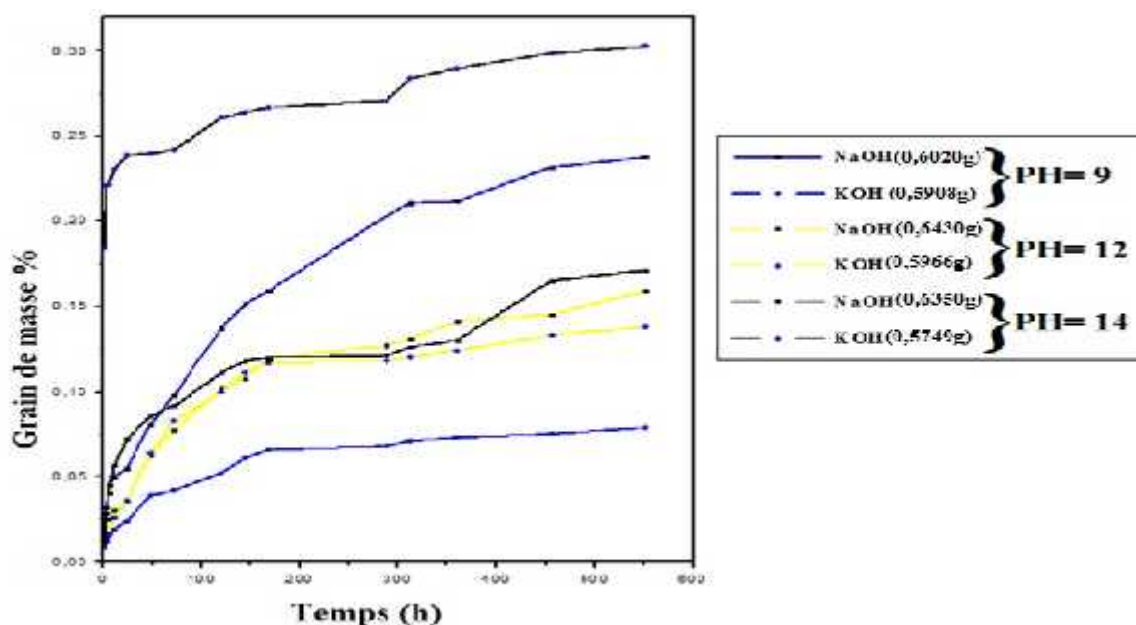


Figure V.7 : Prise de masse des échantillons immergés dans différentes bases.

Nous discernons que notre échantillon émergé dans le NaOH est plus endommagé que celui immergé dans l'acide. Nous obtenons un pourcentage de gain de masse de 0,30 % dans la base suscitée, contre de 0,23 % dans l'acide HCl.

Nous avons observé aussi lors de l'immersion dans ce milieu un changement de couleur entre jaune brun et rouge foncé qu'on peut expliquer par la présence d'une réaction chimique entre notre composite de carbone/résine phénolique et la base (présence d'une liaison OH). (Figure V.8



Figure V.8 : Changement de couleur des échantillons immergés dans différentes bases.

V.4.3.L'action de l'eau distillée et d'autres solvants (Kérosène,acétone)

V.4.3.1. résultats d'essai de gravimétrie

Les échantillons ont été immergés pendant 23 jours dans de différents solvants à savoir : Kérosène, Acétone et l'eau distillée. Nous avons tracé le graphe de gain de masses (%) en fonction de temps selon le tableau V.3.

Tableau V.3 : Le gain de masse de composite immergé dans kérosène, acétone et l'eau distillée,

Support composite carbone/résine phénolique				
		PH	PH	PH= 6
		Kérosène	Acétone	L'eau distillée
Temps (h)	Masse initiale (g)	0,7128	0,7359	0,5625
1	Gain de masse %	0,089	0,121	0,008
3		0,097	0,137	0,009
6		0,098	0,139	0,012
12		0,099	0,141	0,019
24		0,101	0,146	0,025
48		0,113	0,150	0,044
72		0,115	0,151	0,048
120		0,116	0,153	0,063
144		0,123	0,154	0,074
168		0,125	0,161	0,078
288		0,127	0,167	0,080
312		0,130	0,179	0,081
360		0,131	0,180	0,085
456		0,143	0,193	0,090
552		0,145	0,195	0,097

D'après la figure V.9 nous avons remarqué qu'au début de l'immersion des échantillons (entre 0-6 jours) la diffusion est rapide et, c'est ce qu'on remarque d'après l'allure de la courbe avec une pente importante. ce n'est qu'à partir du 13^{ème} jour, on observe le début de palier de stabilisation.

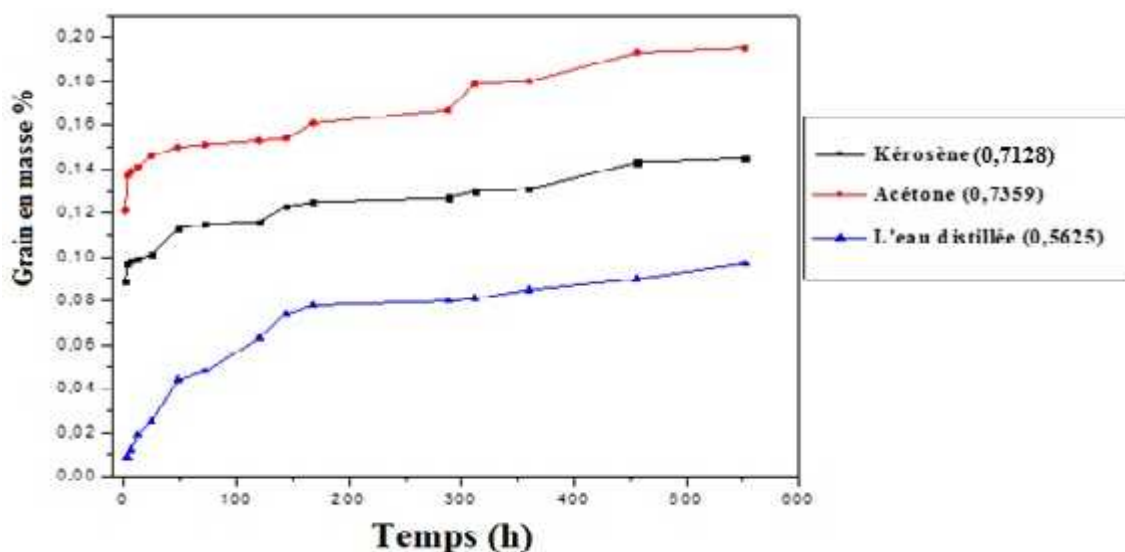


Figure V.9 : Prise de masse des échantillons immergés dans différents solvants.

Nous remarquons aussi que l'eau distillée à une diffusion très rapide par rapport aux autres solvants ce qui explique son utilisation dans l'élaboration et la dégradation des supports tubulaires plus que l'aspect économique existant.

Nous observons que notre échantillon émergé dans l'acétone représente un pourcentage de 0,18 % environs, ce qui résulte que l'échantillon le plus endommagé c'est celui qui est émergé dans la base NaOH.

Ces résultats montrent que les supports élaborés sont caractérisés par une bonne résistance chimique à la corrosion et peuvent être utilisés dans les opérations de filtration.

V.5.Caractérisation du composite avant et après dégradation :

V.5.1.Analyse FTIR

V.5.1.1.Analyse FTIR de notre support non vieilli

Le spectre FTIR de l'échantillon de carbone / résine étalon est montré dans la figure V.10.

Nous observons des bandes à 3413 cm^{-1} correspondant à la vibration caractéristique de la fonction alcool (du groupement OH) du phénol et de l'hydroxyméthyl et des bande d'absorption à 2920 cm^{-1} indique la présence de la vibration de la liaison C-H (dans ou hors plan).

La bande d'absorption 1621 cm^{-1} correspondant à l'élongation C=C du cycle phénolique. Quant à la série des bandes à 1380 cm^{-1} elle correspond aux déformations dans le plan du groupement OH phénolique. Sa bande de vibration caractéristique de la fonction alcool du phénol avec 4 atomes H adjacents (O-substitués) détectée à 602 cm^{-1}

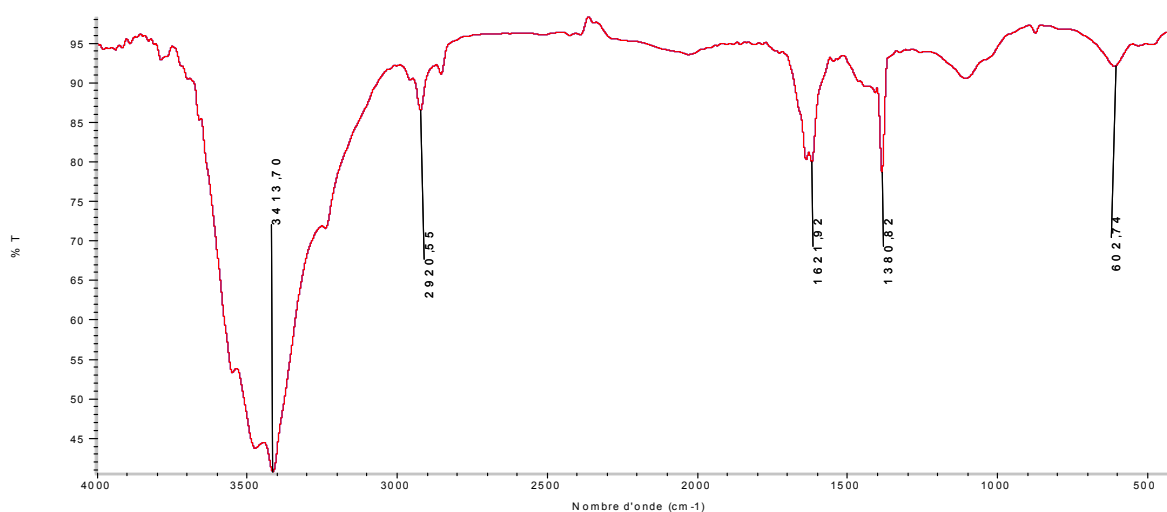


Figure V.10.Spectre FT-IR de composite carbone / résine (étalon)

Il faut noter que, dans la limite de détection de la technique, les principales bandes du spectre de notre produit élaboré correspondent bien aux fonctions attendues, et les principales bandes obtenues sont portées dans le tableau V.4

Nous avons complété le tableau ci-dessus avec les bandes de 760.790 et 820 pour l'interprétation des spectres à venir.

Tableau V.4 : Bandes d'absorption des fonctions caractéristiques

Bandes IR (cm-1)	groupe chimique fonctionnel
3500-3100	vibration du groupement OH du phenol et de l'hydroxymethyl
3010	vibration de la liaison C-H aromatique
2980-2920	vibration de la liaison C-H(dans ou hors plan)
1610	Vibration de la liaison C=C du cycle phénolique
1500	Vibration de la liaison C=C du cycle phénolique
1480	CH ₂ bending
1370	Déformation dans le plan du groupement OH phénolique
1231	Vibration de la liaison phénolique C-O
1160	Déformation dans la plan de la liaison aromatique C-H
1120-1080 C-O-C	Déformation dans le plan de la liaison aromatique C-H et de L'ether C-O-C
1020	vibration de la liaison C-O de l'hydroxymethyl
820	Phenol avec 2 atomes H adjacents (p-substitués)
760	Phenol avec 4 atomes H adjacents (o-substitués)
790	Phénol avec 5 atomes adjacents libres.

Après avoir illustré le spectre FTIR de l'échantillon de notre composite carbone / résine non veillé, nous remarquons que les mêmes bandes d'absorption apparaissent sauf une différence dans les pourcentages (citons par exemple : notre spectre dont la bande est de 3413 a un pourcentage de 40% par contre dans le spectre de charbon actif élaboré d'alafa est de 15%).

V.5.1.2. Analyse FTIR de notre support veillé (dans l'acide H₂SO₄)

La figure suivante montre le spectre FT-IR de l'échantillon de carbone / résine après immersion dans l'acide H₂SO₄.



Figure V.11 : Spectre FT-IR de composite détérioré dans H₂SO₄

La comparaison des spectres de FT-IR de l'échantillon étalon de composite carbone/résine avec le composite immergé dans l'acide confirme l'endommagement eu égard des interprétations des spectres obtenus qui font ressortir les observations suivantes:

- Atténuation appréciable des bandes d'absorption à 3000 cm⁻¹ qui correspondent aux groupements méthylène.
- Dépréciation de la bande d'absorption à 2915cm⁻¹ caractéristique de la vibration de la liaison C-H.
- Le pourcentage de transmission passe de 77% à 86% pour la caractéristique de la vibration de la liaison C=C du cycle phénolique à 1632 cm⁻¹

V.5.1. 3. Analyse FTIR de notre support veillé (dans la base NaOH)

La figure suivante montre le spectre FT-IR de l'échantillon de carbone / résine après immersion dans la base NaOH.

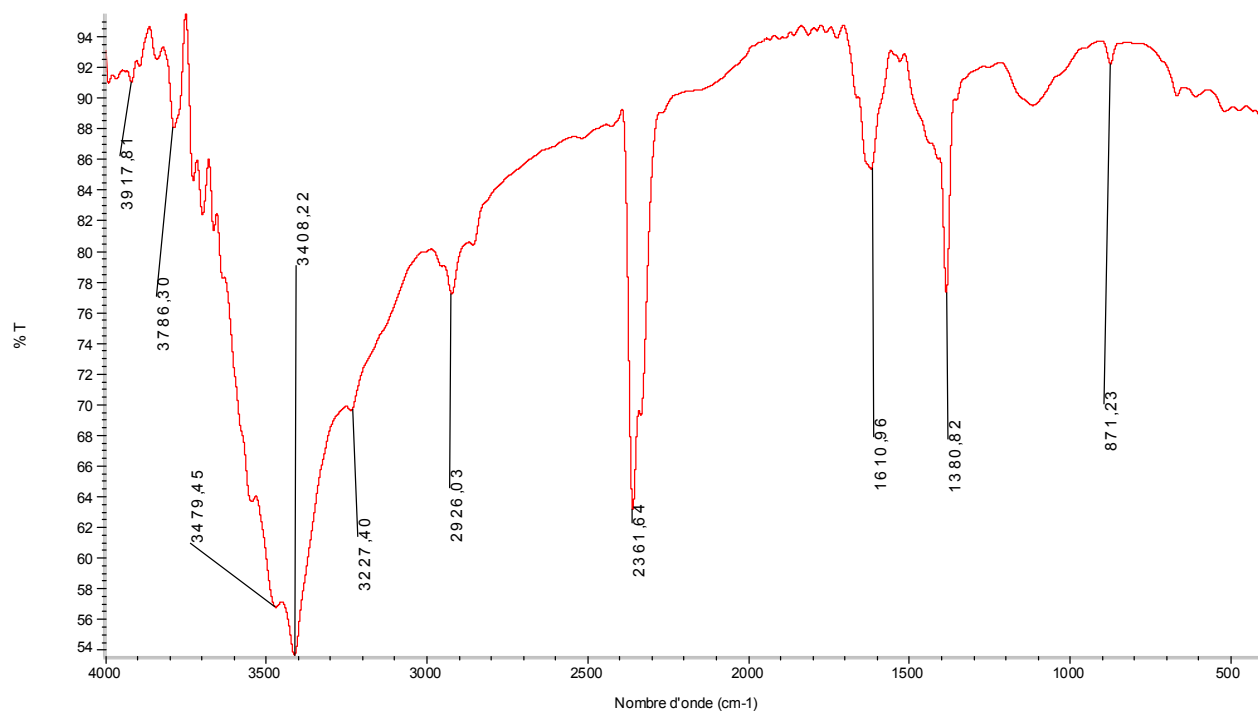


Figure V.12 : Spectre FT-IR de composite détérioré dans NaOH

Nous avons remarqué dans des spectres de FT-IR de l'échantillon de notre membrane en carbone de microfiltration vieilli dans un milieu basique et de l'échantillon étalon confirme l'endommagement. Nous observons pratiquement les mêmes bandes d'absorptions par rapport à l'acide seulement une différence de pourcentage et déformation de la liaison alcool OH qui est plus importante dans la base à cause de la présence de cette liaison dans cette dernière.

V.5.1. 4. Analyse FTIR de notre support veillé (dans l'eau distillée)

La figure suivante montre le spectre FT-IR de l'échantillon de carbone / résine après immersion dans l'eau distillée.

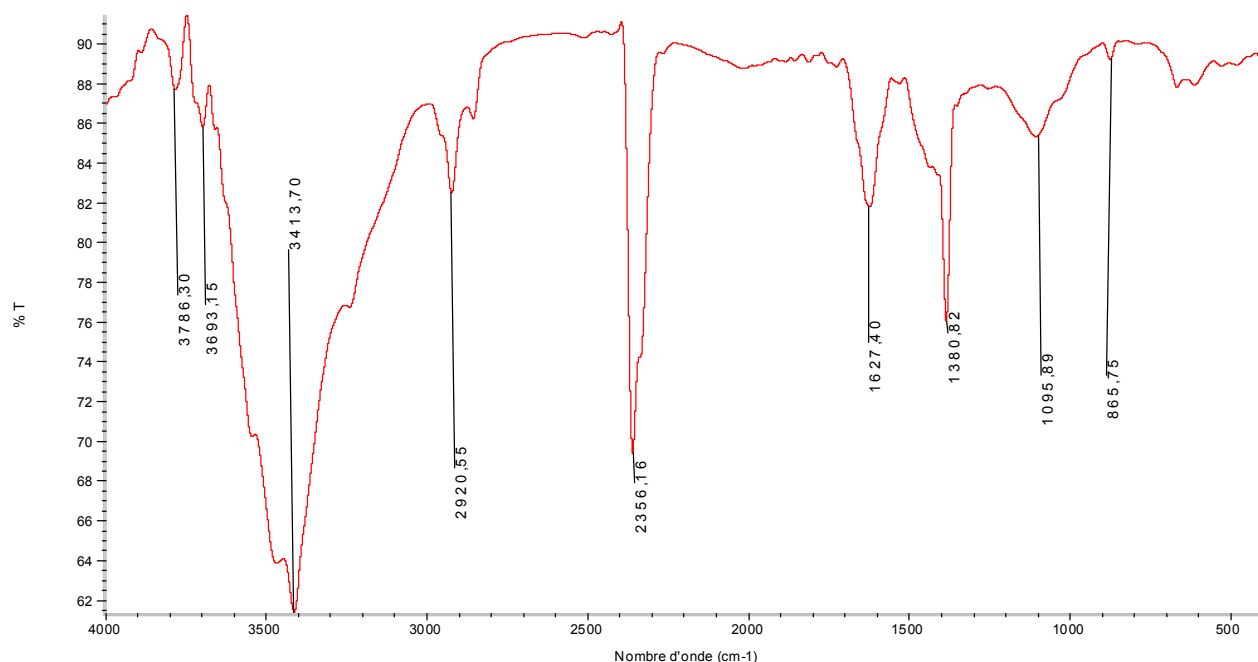


Figure V.13 : Spectre FT-IR de composite détérioré dans l'eau distillée

Nous avons remarqué dans des spectres de FT-IR de l'échantillon de notre support de microfiltration vieilli dans l'eau distillée et de l'échantillon étalon confirme l'endommagement. Nous remarquons toujours les mêmes fonctions caractéristiques à savoir les différentes déformations des liaisons qui forment notre support carbone est qui sont OH, C-H, C-O et C-C dont la différence qui se situe essentiellement dans le nombre d'onde et le pourcentage.

V.5.2. Observation microscopique

V.5.2.1 Observation microscopique de notre échantillon non veillé et veillé dans l'acide

Les observations au microscope optique sur les échantillons laissent apparaître des défauts sous forme polygonale à faible grossissement (x 100).

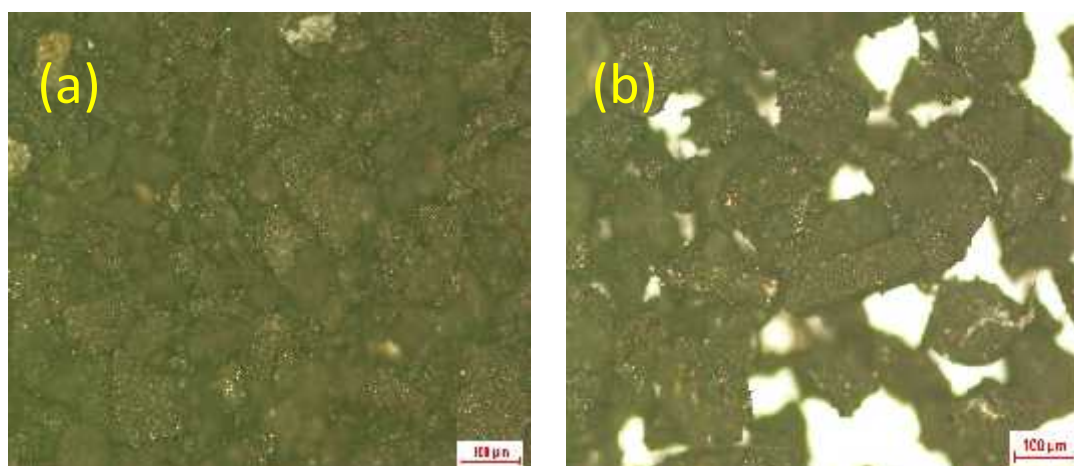


Figure V.14 : Micrographie optique .a) étalon, b) échantillon immergé (H_2SO_4 , pH= 1,5)

En observant les micrographies des figures V.14 nous distinguons des craquelures, des fêlures et un endommagement régulier.

La figure suivante (V.15) montre une micrographie de la membrane en carbone avec une apparition des formes de géométrie déférente.

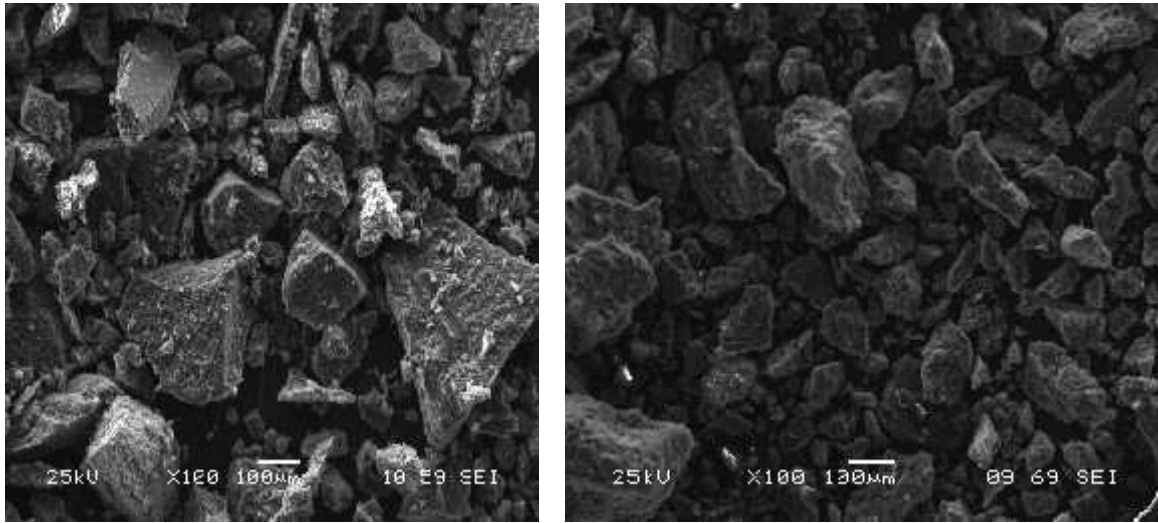
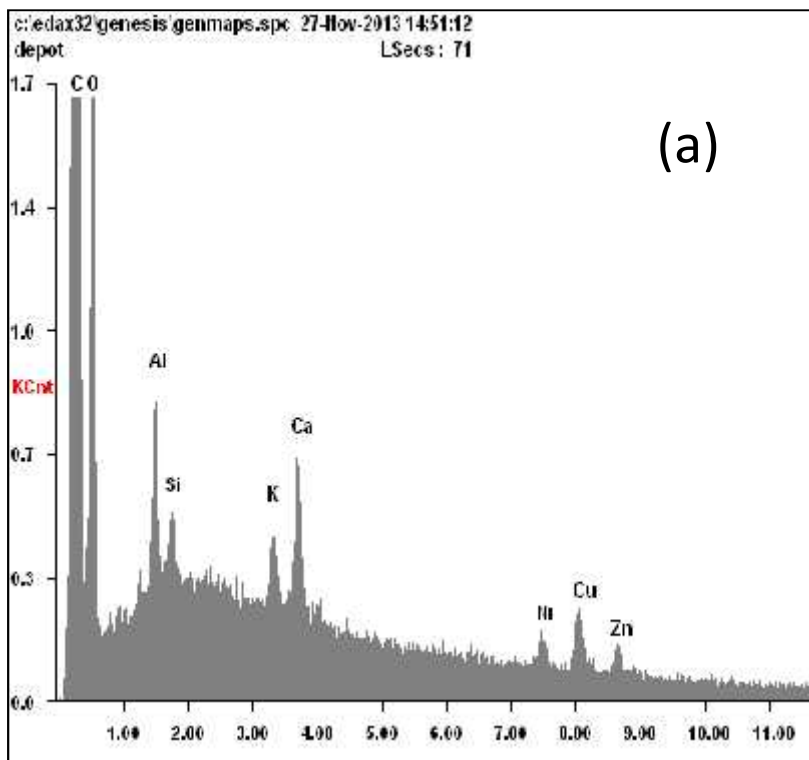


Figure V.15 : Micrographies (MEB) de l'échantillon étalon et celui immergé dans l'acide H_2SO_4

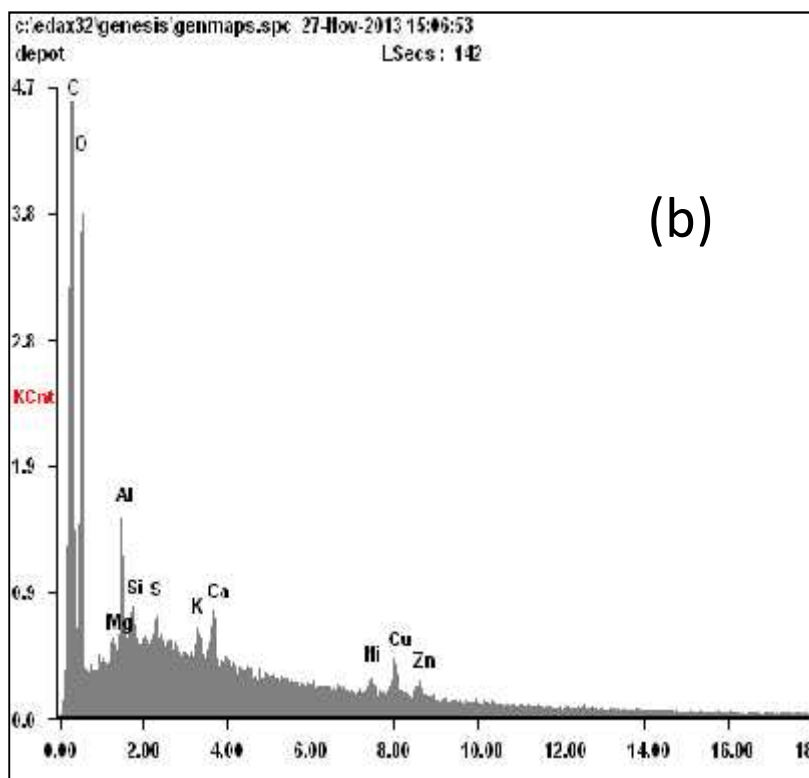
Le pH de notre solution est de 1,5 nous suggère la présence de plusieurs cations complexons SO_4^{-2} , HSO_4^- . De ce fait le contact d'une vingtaine de jours a détérioré notre matériau qui présente des microcavités.

V.5.2.2EDX (Echantillon non veillé et veillé dans l'acide)

Le M.E.B, assisté d'une microsonde électronique (E.D.X), nous a permis aussi d'apprécier la composition chimique élémentaire majoritaire de nos échantillons. Cette sonde ne détecte que les éléments dont la teneur est supérieure à environ 0,5 % et la teneur en hydrogène ne peut être déterminée par cette technique.



Element	Wt%	At%
C K	86.89	90.90
O K	10.72	08.42
Al K	00.37	00.17
Si K	00.13	00.06
K K	00.20	00.07
Ca K	00.39	00.12
Ni K	00.28	00.06
Cu K	00.65	00.13
Zn K	00.36	00.07



Element	Wt%	At%
C K	86.61	90.61
O K	11.14	08.75
Mg K	00.06	00.03
Al K	00.41	00.19
Si K	00.10	00.04
S K	00.08	00.03
K K	00.10	00.03
Ca K	00.19	00.06
Ni K	00.25	00.05
Cu K	00.67	00.13
Zn K	00.40	00.08

Figure V.16: E.D.X d'échantillon étalon (a) et immergé dans l'acide H₂SO₄(b)

Nous constatons qu'il y a différents constituants chimiques dans notre support en carbone: la majeure partie, en masse, est de nature organique avec un faible pourcentage de minéraux, de métaux ou de traces d'ions métalliques (figure V.16).

Comme on pouvait s'y attendre, le CA est composé principalement de carbone (pic majoritaire), mais aussi d'oxygène provenant des nombreuses fonctions oxygénées de surface.

On remarque aussi la présence des ions métalliques en faible quantité tels que : silicium, calcium, fer, cuivre, nickel, potassium, aluminium et enfin le zinc provenant du chlorure de zinc (agent activant lors de l'étape d'activation).

Nous remarquons aussi l'apparition des ions de soufre en faible quantité provenant de l'acide H₂SO₄.

V5.2.3 Observation microscopique de notre échantillon non veilli et veillé dans la base

Les observations au microscope optique sur les échantillons laissent apparaître des défauts et des porosités visibles à faible grossissement (x 100).

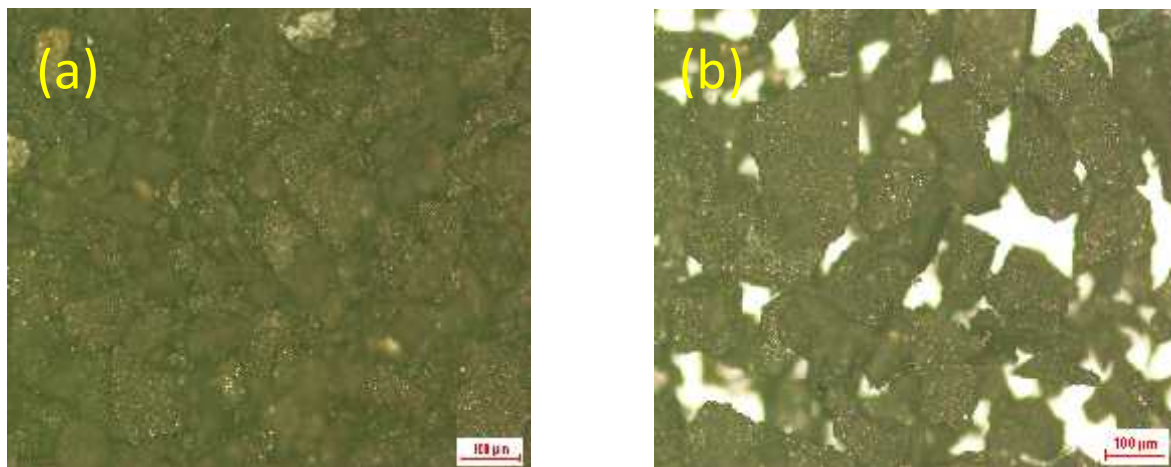


Figure V.17 : Micrographie optique .a) étalon, b) échantillon immergé (NaOH, pH= 14)

Nous constatons que la taille des pores dans l'échantillon émergé dans l'acide est plus élevée que dans la base avec une augmentation de volume poreux de ce dernier

La figure suivante (V.18) montre une micrographie de la membrane en carbone avec une apparition des pores de différentes tailles en surface et en volume.

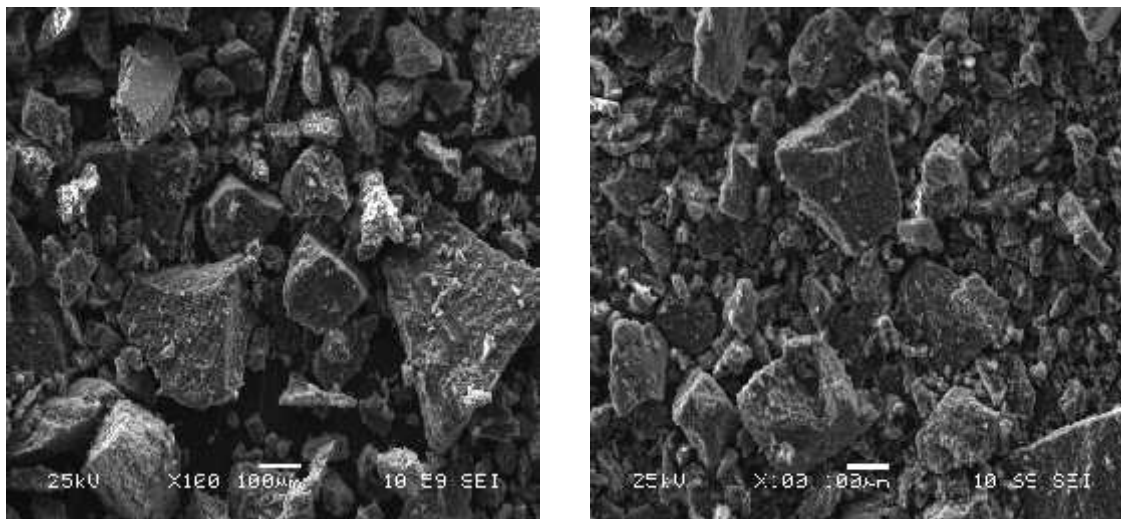


Figure V.18 : Micrographies (MEB) de l'échantillon étalon et immergé dans la base NaOH

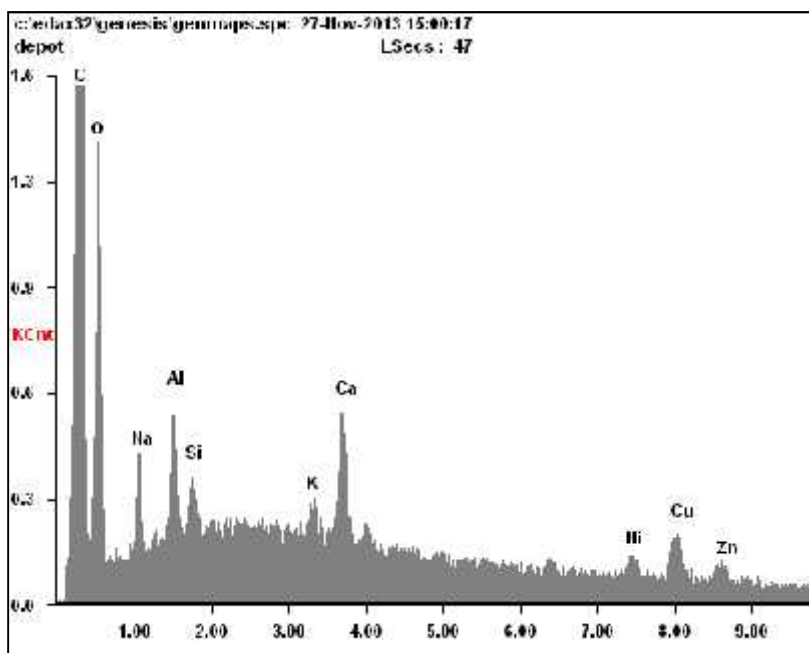
V.5.2.4 EDX (Echantillon non veillé et veillé dans la base)

Nous écrivons qu'il y a différents constituants chimiques dans notre support en carbone: la majeure partie, en masse, est de nature organique avec un faible pourcentage de minéraux, de métaux ou de traces d'ions métalliques (figure V.19).

Le CA est composé principalement de carbone (pic majoritaire), mais aussi d'oxygène provenant des nombreuses fonctions oxygénées de surface.

On remarque aussi la présence des ions métalliques en faible quantité tels que : silicium, calcium, fer, cuivre, nickel, potassium, aluminium et enfin le zinc provenant du chlorure de zinc (agent activant lors de l'étape d'activation).

Nous remarquons aussi l'apparition des ions de sodium en faible quantité provenant de la base NaOH.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	85.76	90.47
<i>OK</i>	10.53	08.34
<i>NaK</i>	00.57	00.32
<i>AlK</i>	00.44	00.21
<i>SiK</i>	00.18	00.08
<i>KK</i>	00.12	00.04
<i>CaK</i>	00.55	00.17
<i>NiK</i>	00.35	00.08
<i>CuK</i>	00.97	00.19
<i>ZnK</i>	00.52	00.10

Figure V.19: E.D.X d'échantillon étalon immergé dans la base NaOH

V.5.2.5 Observation microscopique de notre échantillon non veilli et veillé dans l'eau distillée

Les observations au microscope optique sur les échantillons laissent apparaître des défauts et des porosités visibles à faible grossissement (x 100).

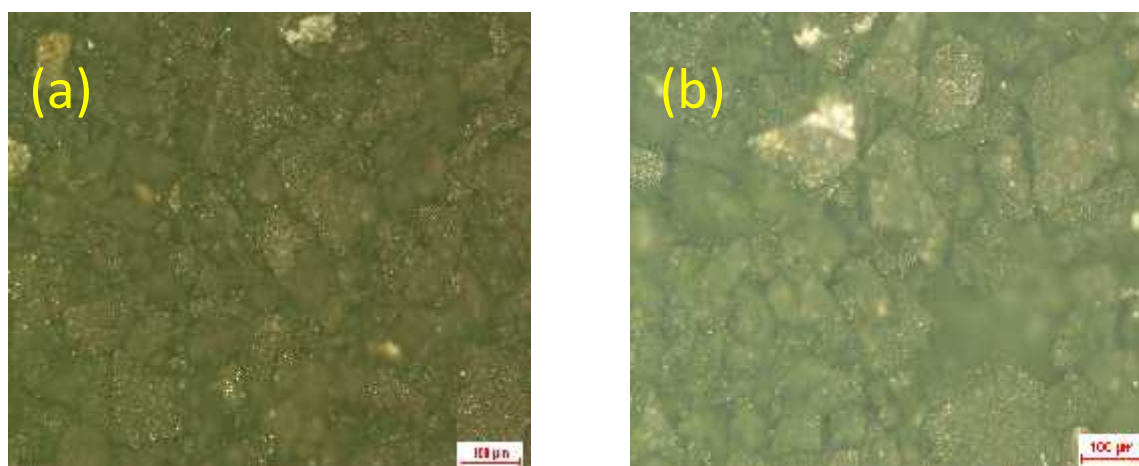


Figure V.20 : Micrographie optique .a) étalon, b) échantillon immergé (l'eau distillée pH= 6).

Nous constatons que la taille des pores dans l'échantillon émergé dans l'eau distillée est moins importante en comparant à celle de la base et l'acide.

La figure suivante (V.21) montre une micrographie de la membrane en carbone avec une apparition des pores de différentes tailles en surface et en volume.

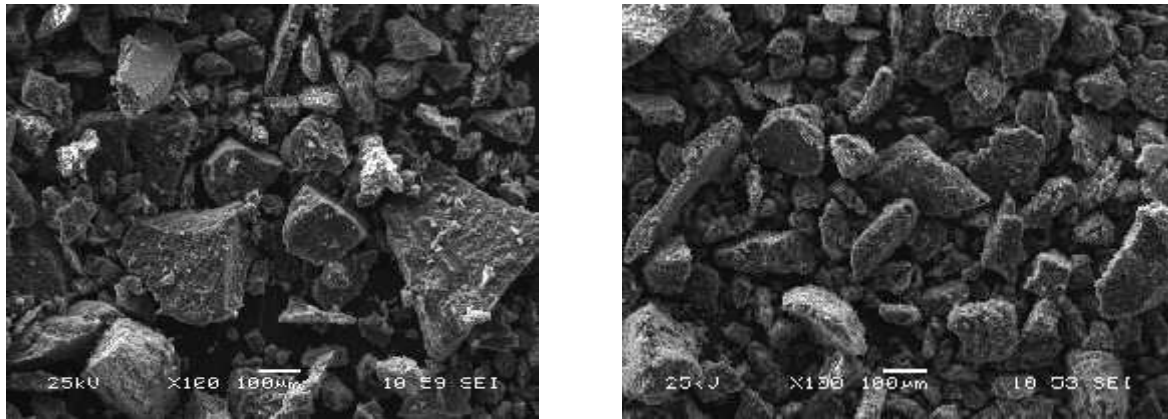
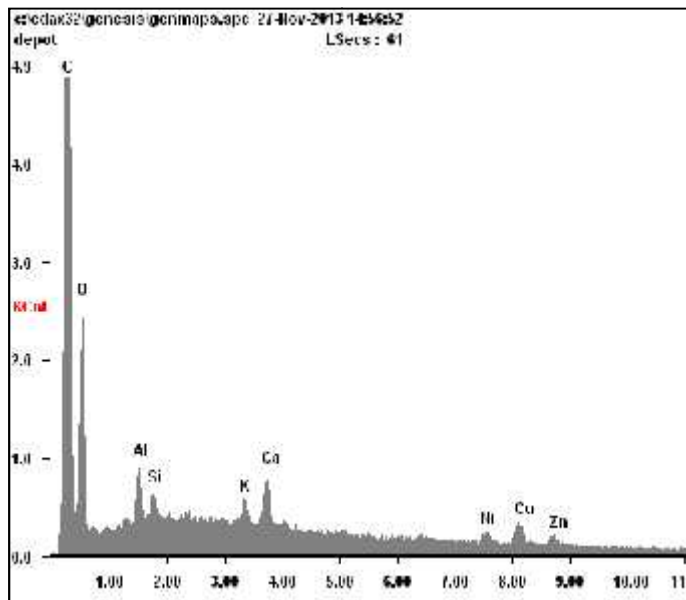


Figure V.21 : Micrographies (MEB) de l'échantillon étalon et immergé dans l'eau distillée

V.5.2.6 EDX (Echantillon non veillé et veillé dans l'eau distillée)

Nous observons les mêmes constituants chimiques que ce soit dans notre support en carbone étalon et émergé dans l'eau distillée et ce, explique le fait que l'eau contient seulement les particules d'hydrogènes et de l'oxygène.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	85.55	90.03
<i>OK</i>	11.65	09.20
<i>AlK</i>	00.35	00.17
<i>SiK</i>	00.14	00.06
<i>KK</i>	00.20	00.06
<i>CaK</i>	00.42	00.13
<i>NiK</i>	00.37	00.08
<i>CuK</i>	00.82	00.16
<i>ZnK</i>	00.51	00.10

Figure V.22: E.D.X d'échantillon étalon immergé dans l'eau distillée.

V.5.3 Diffraction des RX :

Pour définir les résidus d'oxydes métalliques, nous avons analysé nos échantillons à base de charbon actif par diffraction des rayons x (diffusions des rayons x de petits angles). La Fig V.23 montre la formation d'oxyde de zinc de phases oxygéné (ZnO). La présence de ZnO était due à l'oxydation de $ZnCl_2$ à cette haute température ($650\text{ }^\circ\text{C}$) température de pyrolyse. Pour ces échantillons, les profils de diffraction montrent que les volatiles et autres impuretés sont évacués.

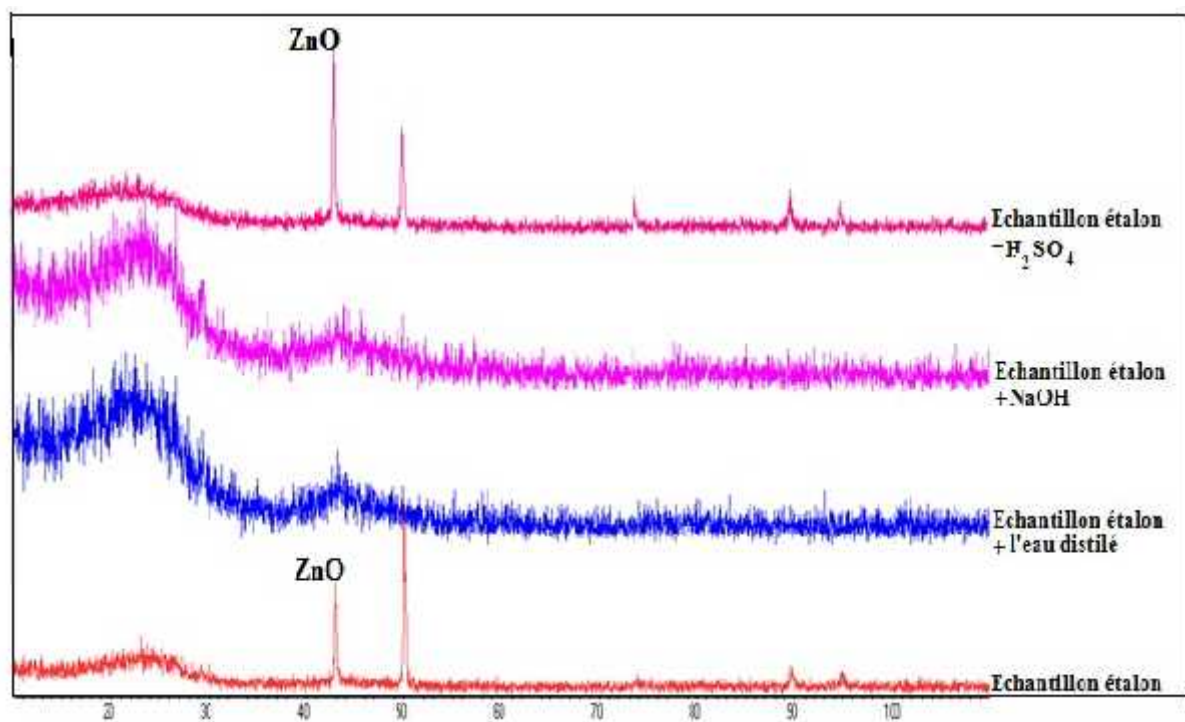


Figure V.23: Spectre S.A.X.S d'échantillon étalon et immergé dans différentes solutions

V.6. Mesure de la résistance mécanique :

V.6.a Eclatement :

La membrane à été éclatée sur une pression de 8 bars pendant 1 minute approximativement la zone de la membrane éclatée transversalement est due à l'écoulement tangentiel. La figure ci dessous montre le test d'éclatement de notre membrane.



Figure V.24 : membrane éclatée

V.6.b : Micro-dureté :

	Échantillon(1) Etalon	Échantillon(2) L'eau distillée	Échantillon(3) NaOH	Échantillon(4) H ₂ SO ₄
Mesure N°01	20,5	55,3	25,3	55,8
Mesure N°02	19,1	56,9	24,4	56,7
Moyenne	19,8	56,1	24,85	56,25

Les tests mécaniques montrent que notre support a des propriétés mécaniques appréciables lors de l'éclatement et les mesures de micro-dureté, et on remarque qu'il résiste mieux dans l'eau distillée et le milieu acide en comparant avec les autres milieux.

V.7 Conclusion

Les résultats obtenus répondent parfaitement aux bonnes caractéristiques mécaniques et physicochimiques de nos supports élaborés à base de charbon actif.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans le but d'obtenir des supports tubulaires ayant des caractéristiques finales très intéressantes avec un coût de revient bas, nous avons utilisé comme matière première un matériau naturel et abondant qui est le carbone. Ce carbone a été utilisé comme matière première de base pour l'élaboration des supports pour membranes de microfiltration et de nanofiltration.

Nous avons élaboré des supports de géométrie tubulaires on utilise la poudre de charbon actif incorporée dans la résine phénolique avec des ajouts organiques qui sont respectivement, le PVB et la résine thermodurcissable (moins cher et disponible), et les résultats de caractérisation des supports sont les suivants :

- ✓ Le test de perméabilité à l'eau a donné une élévation importante des flux lorsque la pression appliquée est égale à 1 bar, malgré la chute observée en fonction du temps. Tous les flux sont constants après 20 minutes ;
- ✓ Nous observons à l'aide d'un prosimètre à mercure une distribution monodispersée de pores à la température de 600°C. Le tube obtenu présente un diamètre (D_{moy}) moyen de l'ordre de 0,1 μm , avec une porosité de l'ordre de 30%. L'ajout de l'agent de porosité a permis l'obtention d'un tube présentant un important volume poreux ;
- ✓ Dans l'analyse FT-IR, nous avons observé des bandes à 3413,70 cm^{-1} correspondant à la vibration caractéristique de la fonction alcool (du groupement OH) du phénol et de l'hydroxyméthyl et des bande d'absorption à 2920,55 cm^{-1} indique la présence de la vibration de la liaison C-H (dans ou hors plan) ;
- ✓ Les supports obtenus présentent une bonne résistance à la corrosion et à la rupture ;
- ✓ ils peuvent être utilisés pour le dépôt de membranes minérales de microfiltration et même d'ultrafiltration.
- ✓ Se basant sur les résultats de débits et de porosité, nous avons jugé utile de réaliser des membranes minérales sur ces supports.

Au cours de ce travail, nous avons montré la possibilité d'élaborer des supports tubulaires monocanaux à base de carbone naturel pyrolysé à 600°C pendant 1 heure et caractérisées par différentes techniques expérimentales.

Dans les perspectives de ce travail, nous comptons continuer sur le même axe de recherche, en poussant ces études sur l'élaboration des membranes minérales tubulaires à base

Conclusion Générale

de carbone destinées à la microfiltration et l'ultrafiltration tangentielle des eaux usées domestiques par exemple.

Il serait intéressant de poursuivre ce travail en étudiant le comportement physico-chimique de plusieurs sources de carbone afin de voir ce qui répond le mieux pour la fabrication d'éléments filtrants et son élaboration à l'échelle industrielle.

ANNEXE N° 01

Le Principe Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

La composante principale du spectrophotomètre à transformée de Fourier est l'interféromètre de Michelson (figure 1). Ce dernier contient un miroir fixe (M2), un miroir mobile (M1) et un séparateur de faisceau.

Le séparateur de faisceau réfléchit approximativement la moitié de la radiation incidente au miroir mobile M1 et transmet l'autre moitié vers le miroir fixe M2. Les deux faisceaux sont de nouveau réfléchis par ces miroirs vers le séparateur de faisceau, où ils sont réunis. Les deux faisceaux parcourent des distances différentes dépendant de la position du miroir mobile. Cette différence de trajet optique est appelée le « déphasage ». Les faisceaux interfèrent de façon constructive ou destructive dépendamment de la position du miroir mobile et de la fréquence de la radiation.

Le déphasage diffère en fonction de la position du miroir mobile produisant ainsi le même effet sur l'intensité du signal. Le faisceau modulé est ensuite dirigé du porte échantillon au détecteur. Au niveau du détecteur, le faisceau produit un signal électrique appelé interférogramme. Il s'agit de la signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

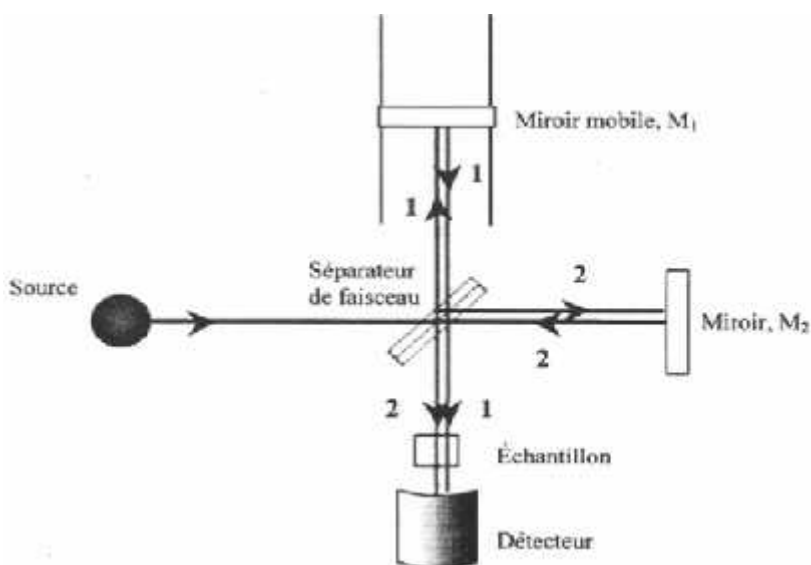


Figure 1. Schéma représentant la partie centrale d'un interféromètre de Michelson.

Annexes

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

Informations qualitatives: Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

Informations quantitatives: L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

ANNEXE N° 02

Principe du MEB

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Les différents constituants du MEB sont donnés sur la figure 2

Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (figure 3) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

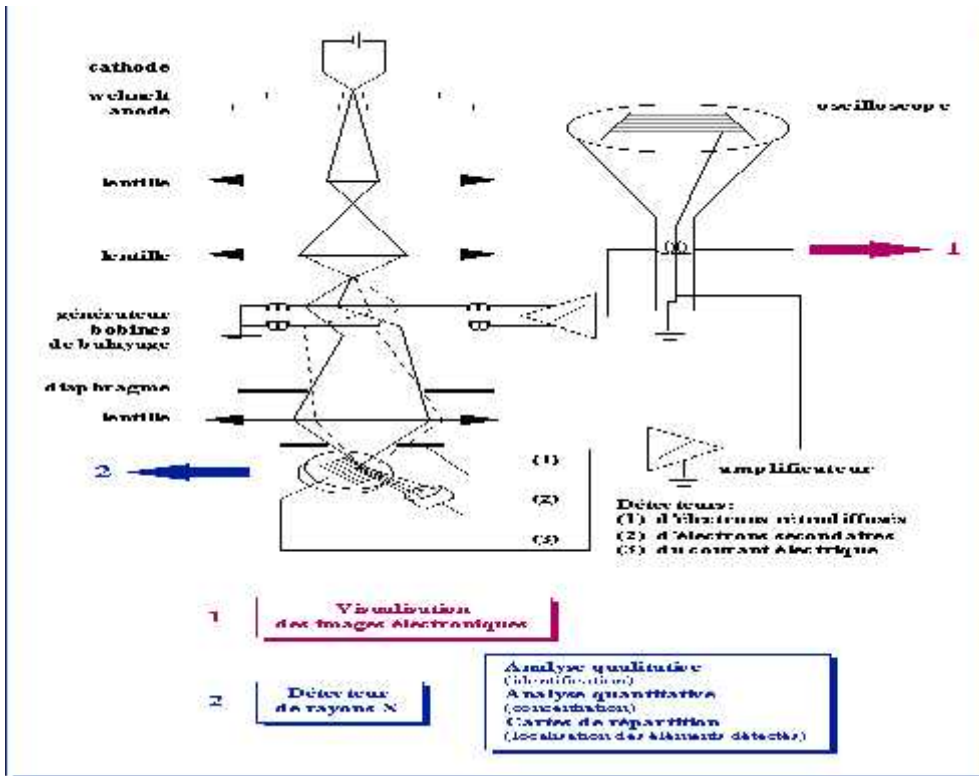


Figure 2 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

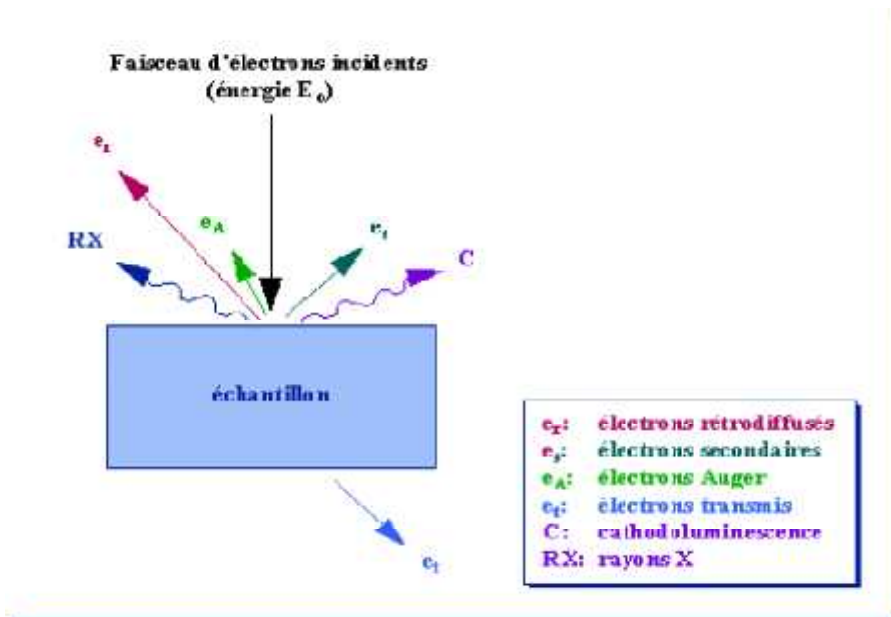


Figure 3 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

ANNEXE N°3

Principe de la DRX

Le principe de la méthode utilisée et un détecteur placé sur le goniomètre, tournant pas par pas selon un cercle géométrique (de focalisation) et recueille les rayons X diffractés par les plans réticulaires (hkl) de l'échantillon en mesurant leurs intensités en coups/seconde. Le pouvoir de résolution de l'appareil est très grand. Il suffit de faire le bon choix de la longueur d'onde (anticathode), qui dépend des informations recherchées, et de la nature de l'échantillon. Après leurs productions et filtrations, les RX de longueur d'ondes λ , tombent sur l'échantillon placé dans l'appareil. Ces rayonnement subissent une réflexion lorsque la loi de BRAGG (1) est satisfaite (figure4):

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n \dots \dots \dots (1)$$

d_{hkl} : distance inter réticulaire

θ : demi-angle de déviation

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

n: ordre de diffraction

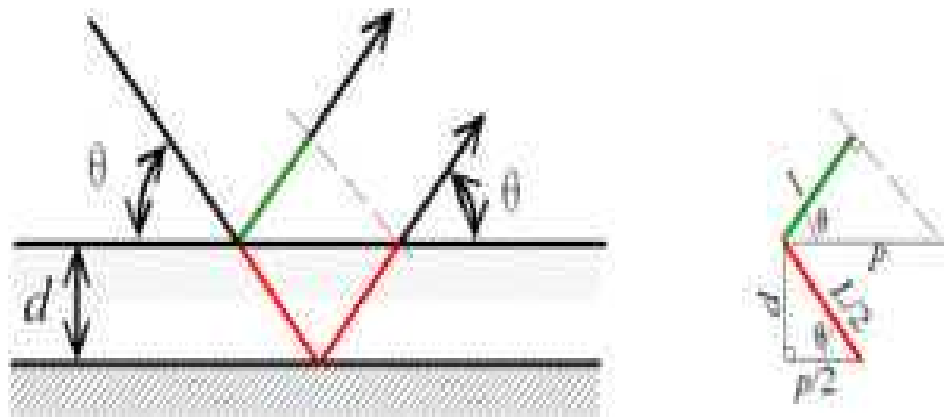


Figure 4 : Schéma représentant la réflexion des rayons X par des plans réticulaires

Pour chaque position de l'échantillon, une intensité proportionnelle à la surface totale du plan hkl doit être mesurée, la courbe finale obtenue $I=f(2\theta)$ se présente sous forme des pics dont les sommets correspondent aux angles vérifiant la loi de BRAGG.

En dehors de pics, l'intensité est à peu près constante; elle est due principalement à la diffusion.

La détermination de la structure, l'identification des phases constituant les échantillons se font par le calcul des distances interréticulaires d_{hkl} à partir de la mesure des angles de BRAGG « θ » correspondants aux pics enregistrés en les comparants à des dépouillements répertoriés dans des fiches ASTM.

Annexes

Tableau 1: perméation à l'eau

Temps (min)	J (l/h.m2) à P=1 bar	J (l/h.m2) à P=0,7bar	J (l/h.m2) à P=0,5bar
0,5	2423,14	1750	1750
5	1367,72	1100,75	1100,75
10	852,33	725,02	725,02
15	707,71	580,32	580,32
20	636,94	460,85	460,85
25	594,47	380,95	380,95
30	548,47	350,47	350,47

Name and formula

Reference code: 3381-016-98
Compound name: Zinc Oxide - B1
Common name: Zinc Oxide - B1
Chemical formula: O_1Zn_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: F m -3 m
Space group number: 225

a(?): 4.2110
b(?): 4.2110
c(?): 4.2110
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 7.24
Volume of cell (10⁶ pm³): 74.67
Z: 4.00

RIR: 6.26

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure(=)

Comments

Creation Date: 2009/08/01
Modification Date: 1899/12/30
Original ICSD space group: FM3-M. Density functional theory with plane-wave pseudopotential method. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper .
Structure type: NaCl. Structure calculated theoretically. Standard deviation missing in cell constants. Electron structure calculation
Structure type: NaCl
Recording date: 2009/1/8
ANX formula: AX
Z: 4
Calculated density: 7.24
Pearson code: cF8
Wyckoff code: b a
Publication title: Structural and electronic properties of Zn O under high pressure

ICSD collection code: 163381
Structure: NaCl
Chemical Name: Zinc Oxide - B1
Second Chemical Formula: Zn O

References

Structure: Wang Yuan Xu;Feng Zhenbao;Hu Hai Quan;Feng Wenxia;Cui Shou Xin ,
Journal of Alloys Compd(2009) ,310 - 306 ,**476** ,.

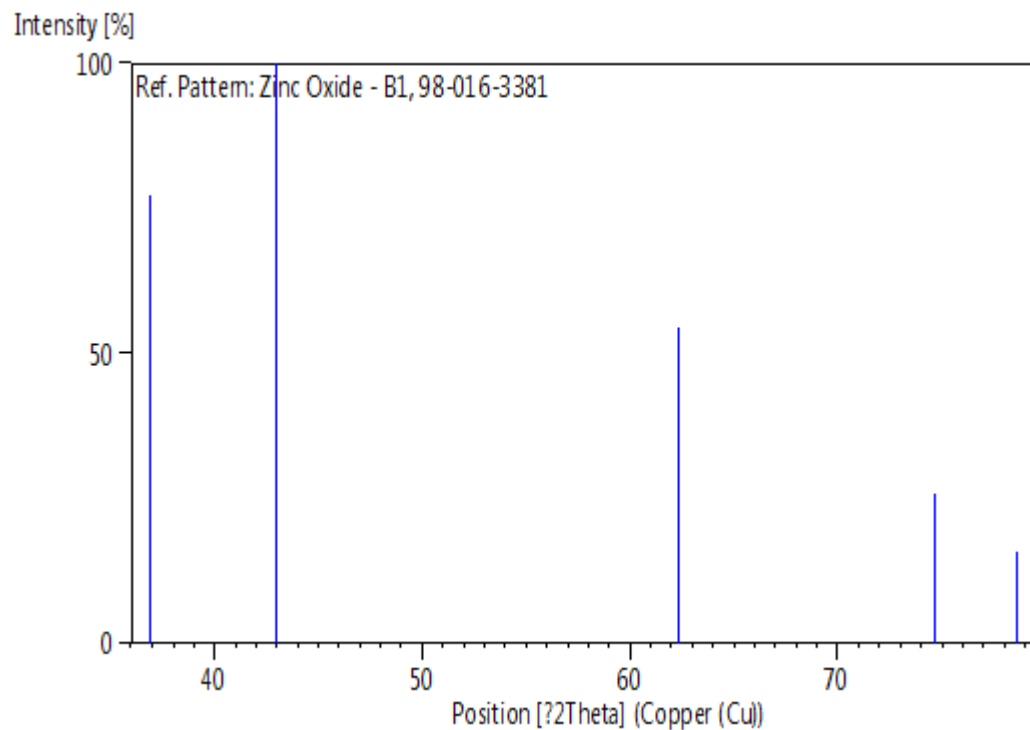
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]			I [%]
77.4		36.943		2.43122	1	1	1	1
100.0		42.920		2.10550	2	0	0	2
54.6		62.315		1.48881	2	2	0	3
25.7		74.702		1.26966	3	1	1	4
15.8		78.643		1.21561	2	2	2	5

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
	1O1	O	0.50000	0.50000	0.50000	0.5000	1.0000	4b
	2ZN1	Zn	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a

Stick Pattern



Références Bibliographiques

- [1] : A.LARBOT, L. Garagnes, S. Krajewski. Water desalination using ceramic membrane distillation: Desalination 168» (2004) 367-372.
- [2] : S.SARRADE, G.M.RIOS et M.CARLES. Dynamic characterization and transport mechanisms of two inorganic membranes for nanofiltration». J.Memb.Sci, 97(1994) 155-166.
- [3] : N.AMERAOUI Contribution à l'étude du phénomène de polarisation de la concentration en nanofiltration , mémoire de Magister, USTHB 2006.
- [4] : A.Arlzate, Ph.D , Revue de littérature procédées de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire
- [5] : P.AIMAR,P.BACCHIN, A.MAUREL Elimination partielle du fluo et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nonofiltration et par adsorption sur argile, thèse de Doctorat, DACAR 2010.
- [6] : P.APTEL, colloque Transfert de matière et hydrodynamique dans les procédés de séparation par membrane ; Novembre(1985) 20-21
- [7] : P.AIMAR, S.BAKLOUTI, and V.SANCHEZ ; J.Membr.Sci. 29 (1986) 207-24
- [8] : J.P.BRUN., procédés de séparation par membrane, Masson, 1988.
- [9] : J.Mallevalle, P.E.Odendaal, M.R.Wiesner, The emergence of membranes in water and waste water treatment,In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, 1996 10 p.
- [10] : R.AUDINOS, les membranes artificielles, collection que sais-je ?., Ed PUF 2096, France, (1983)
- [11] : A.WALCH. Desalination, 46 (1983), 303-312.
- [12] : H.MENDJEL. thèse U.S.TL, Montpellier, (1984).
- [13] : C.GUIZARD, A.LARBOT et L.COT. A new generation of membranes based on organic-inorganic polymers, dans: Proc.5th Ann, Meeting North American Membranes Society, Lexington, 17-25 Mai 1992.
- [14] : C.GUIZARD, F.GARCIA, A.LARBOT, L.COT. Symp First International Conference on inorganic Membranes, Montpellier, 3-6(1989), 405-409.
- [15] : A.LARBOT, J.FABRE, C.GUIZAD, L.COT, J.Membr.Sci., 39 (1988)203
- [16] : S.KHEMAKHEM, R.BEN AMAR, R. BEN HASSEN, A.LARBOT, M.MEDHIOUB, A. BEN SALAH,L.COT, New ceramic membranes for tangential waste-water filtration. Desalination 167(2004) 58-63

Références Bibliographiques

- [17] : C.Combe, Estimation de la sélectivité en nanofiltration à partir des propriétés du matériau membranaire. Modèles de transport, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique. Toulouse. (1996).
- [18] : R.W.Baker, Membrane technology and applications. Jhon Wiley and Sons, Chichester. (2004).
- [19] : R.Ferrarini, A.Versari, S. Galassi, A preliminary comparison between nanofiltration and reverse osmosis membranes for grape juice treatment, Journal of Food Engineering. 50 (2001) 113-116.
- [20] : A.Paul Tamas, étude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface.2004.
- [21] : Y.LANTERI, TRANSPORT A TRAVERS DES MEMBRANES DE NANOFILTRATION : CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES, thèse doctoral ,2009
- [22] : A.MAUREL., Techniques séparatrices à membranes, osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, Microfiltration tangentielle, Considérations théoriques, dans : Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés, 1993,-1-24.
- [23] : A.Versai,Techntendances .C.P.E. Innovation 128 Décembre (1984), oc.Int.
- [24] : J. L. HUMPHREY, G. E. KELLER, "Procédés de séparation: Techniques, sélection, dimensionnement". Dunod, Paris, 2001.
- [25] : P.A.SCHWEITZER, "Handbook of separation techniques for chemical engineers". Mc Graw-Hill, 3ème édition, 1997.
- [26] : G.TCHOBANOGLIOUS, F. L. BURTON, H. D. STENSEL, "Wastewater engineering : Treatment and reuse". Mc Graw-Hill, 4^{ème} édition, 2003.
- [27] : L.Boualga, N.Said. Caractéristique et optimisation d'une installation d'ultrafiltration : application au traitement des eaux usées.
- [28] : J. P. BRUN, "Procédés de séparations par membranes". Masson, 1989.
- [29] : A.Frérôt. *Le dessalement de l'eau de mer*. Le magazine de la chronique scientifique de Veolia environnement. 2005. pp 2-4.
- [30] : E.BENJAMIN, Espinasse. *Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïde : Flux critique et colmatage*. Thèse du doctorat. Génie des procédés. Toulouse III. 2003. p198.
- [31] : F.DUFOUR ; Etude de faisabilité d'une membrane tubulaire de microfiltration à partir d'un poudre d'alumine ; 1994 ; p (10-11).
- [32] : A.DEGREMONT, "Mémento technique de l'eau". Tome1, 9 Eme édition, 1989.

Références Bibliographiques

- [33] : TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, "Opérations unitaires : Osmose inverse et ultrafiltration". J 2797.
- [34] : C. GUIZARD, "Guide de la nanofiltration". Club Français des Membranes (CFM), Lavoisier, 2000.
- [35] : G. TCHOBANOGLIOUS, F. L. BURTON, H. D. STENSEL, "Wastewater engineering : Treatment and reuse". Mc Graw-Hill, 4^{ème} édition, 2003.
- [36] : M.C.PORTER, Proceedings of the NATO. Advanced. Study Institute on Synthetic Membranes: Sci,Engineering and Application, Alcabièche (portugal) 26 juin-8 juil.(1983), 249-305
- [37] : M.Bonnely. Etude pilote d'affinage par nanofiltration pour la production d'eau potable.2005.
- [38] : F.HARRLEKAS, Farida. *Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologique pour le traitement des rejets liquide de l'industrie de textile*. Thèse du doctorat. Génie des procédés et des produits. Lorraine. 2008. p162.
- [39] : C.CAUSSERAND, Christel .*Caractérisation des membranes*. Technique de l'ingénieur. 2006. J2792-PP1-16.
- [40] : J.Valerie Violleau. Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum thèse doctorat/1999.
- [41] : E.Babacar LY, « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose » .Thèse de doctorat, Institut national polytechnique, Grenoble 2008
- [42] : J.Marie Berthelot «Matériaux composites: Comportement mécanique et analyse des structures », Edition MASSON, Paris 1992, 620page
- [43] : M.ROKBI « Comportement a la rupture et caractérisation mécanique de composites polyester-fibres de verre ». Thèse de Magister ; Centre universitaire Mohamed Boudiaf de M'sila ,2001
- [44] : K.BOURAI « Etude du comportement thermique d'un composite bois-polymère pour une application en rotomoulage »; mémoire de maître ès science ; Université LAVAL Québec, 2010
- [45] : Glossaire des matériaux composite centre d'animation régional en matériaux avances (CARMA) octobre 2006.
- [46] : Nomenclatures, classification et formules chimique des polymères « technique d'ingénieur »A3035
- [47] : P.E .Bourban ; L.Carlsson ; J.P. Marcier ; J.A. E. Manson, traité des matériaux 15 « matériaux composites à matrice organique, constituants, procédés, propriétés »presse polytechniques et universitaires .chapitre 1 page 1-2.

Références Bibliographiques

- [48] : O.ZAKI ; « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », Thèse de doctorat, l'Université de Paris-Est, France 2008.
- [49] : N.YAHIAOUI ; « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Thèse de magister, l'Université de Tizi ouzou .MOULOUD MAMMERI ;Alger 2012.
- [50] : M.Jelly et Lurgi. 1997. Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération. Information chimique n° 166.
- [51] : O.Ferrandon et Bouabane H. (2001).Influence des alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif. Laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement. France. C.R.Acad.Sci.Paris,Chimie/Chemistry. 4, 879-883.
- [52] : R.C.Kuhad, A.Singh, K.L.Eriksson, Microorganisms and enzymes involved in the degradation of plant fiber cell walls, Springer-Verlag (1997) 46-125.
- [53] : R.P.Overend, E.Chornet, Pyrolysis of olive stones in different reactions, Pergamon/Elsevier, UK, (1999).
- [54] : A.Ghebalou, Une approche de gestion et d'exploitation des nappes alfatières, CIPA (2001) 12-13.
- [55] : G.J.McDougall, I.M.Morrison, D.Stewart, J.D.B.Weyers, J.R.Hillman, Plant fibres: Botany, chemistry and processing for industrial use, J. Sci. Food Agric 62(1993) 1-20
- [56] : International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure et Appl, Chem 57(1985) 603.
- [57] : E. Soltes , T.Elder, Pyrolysis in Organic Chemicals from Biomass, CRC press, Boca Raton, FL, (1981).
- [58] : F.R.Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, Carbon 36(1998)159-175.
- [59] : D.Cheret, Elaboration et caractérisation d'un tissu de carbone activé, Thèse de Doctorat de Sciences Appliquées, Mulhouse (1996MULH0433).
- [60] : J.A.Monge, J.C.Amoros, D.L.Solano, S.Yoshida, Adsorption and growth inhibition of bacteria on carbon materials, Carbon, 33(1995)1085-1090.
- [61] : J.J.Freeman, F.G.R.Gimblett, R.A.Roberts, K.S.W.Sing, production and use of activated carbons, Carbon, 26(1988)7-11.

Références Bibliographiques

- [62] : P.Serp,M.Corrias ,and.P.Kalck,carbon nanotubes and nanofibres in catalysis.Applied catalysis A:General,2003.253(2):p.337-358
- [63] : R.Chetty,etal.pt Ru nanoparticles supported on nitrogen dopped multialed carbon nanotubes and catalyst for methanol electrooxidation.Electrochimica acta,2009.54(17):p.4208-4215
- [64] : F.Kaouah , Adsorption de quelques composés organiques sur charbon local. Etude comparative et modélisation du phénomène.Application au traitement des eaux, Thèse de Doctorat d'état, USTHB (2001).
- [65] : C.Couderc , Contribution à l'adsorption binaire par les carbones poreux et non poreux, Thèse de Doctorat, Neuchâtel, (2002).
- [66] : Q.Y.L, R.GHOH, Z.F.CU, et al; Enhancement of ultrafiltration with Flat Sheet Membrane Module by Gas Sparging. In Euromembrane 97(1997).Twente, Hollande
- [67] : K.KHIDER née MOULTI ; «Elaboration de supports membranaires à base d'argile Algérienne et étude comparative de membranes minérales en ultrafiltration », Thèse de doctorat, l'Université de M'hamed BOUGARA-BOUMERDES, Alger 2005.
- [68] : O.ZAKI; <<Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène >>, Thèse de doctorat, l'Université de Paris-Est, France 2008.
- [69] : T.Nicolet << Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry>>U.S.A.2001
- [70] : B.AIGUS, M.FROMET «Surfaces Interfaces et Films Mince- Observations et Analyses» Edition Bordas , ISSN 2-04-01877-5 Paris (1990).