



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique

Université Saad Dahlab - Blida

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département des Sciences de l'Eau et de l'Environnement



MEMOIRE DU MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Eau-Environnement et Développement Durable

THEME

Evaluation d'un indice de colmatage (MFI)
en ultrafiltration

Réalisé par :

M^{elle} ANNANE Hanane

Encadré par :

Pr NACEUR M.Wahib

Promotion 2010-2011



REMERCIEMENT

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah, le clément et miséricordieux de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Cette étude a été réalisée sous la direction de Monsieur NACEUR WAHIB Docteur à l'institut de chimie industriel à Université Saad Dahlab –Blida. Qu'il me soit permis ici de lui exprimer ma profonde gratitude pour toute l'aide et les conseils judicieux qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Un grand merci aux enseignants de l'institut de chimie industrielle et des Sciences de l'Eau et de l'Environnement. Ainsi qu'à ma collègue et mon amie Iméne.

Sans oublier mes amis de la promotion 2011. Pour leurs encouragements et leurs soutiens, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Je veux spécialement remercier vivement, toutes les personnes qui se sont intéressées à ce travail et parmi elles, celles qui assistent à la soutenance ; leur présence me fait énormément plaisir et particulièrement les membres de jury.

Pour finir, je n'aurai jamais pu arriver à ce stade là sans les sacrifices consentis par mes parents au cours de mes longues années d'études. Qu'ils trouvent en ces mots la profonde estime que j'ai pour eux.

Résumé

Malgré le fort développement des technologies membranaires, les problèmes de colmatage limitent cette expansion, la matière organique et minérale ou autres composés présents dans les eaux naturelles induisent des chutes de production des membranes et sont à l'origine de fortes diminutions des durées de vie des membranes.

Le MFI-UF basé sur l'exploitation du modèle de filtration sur gâteau a été développé pour aider à mesurer et à prédire le potentiel colmatant des particules contenues dans les eaux d'alimentation des installations de filtration membranaire, cette recherche est donc basée sur la détermination du MFI-UF à pression constante pour des suspensions de bentonite et des solutions organiques d'acides humiques à différentes concentrations et des suspensions inorgano-organique. Une deuxième partie de cette étude s'intéresse au suivi de l'évolution du flux de perméation en fonction du temps pendant l'opération d'UF pour la détermination du pouvoir colmatant de chacune des solutions, les résultats montrent que les acides humiques ont un pouvoir colmatant plus important que celui de la bentonite ainsi que le mélange mixte.

Une dernière partie, représente le noyau de la thèse, concerne la détermination du MFI-UF (Modified Fouling Index), le mécanisme de filtration sur gâteau apparaît à travers le tracé des courbes t/v en fonction de V où on distingue la phase linéaire qui correspond à cette dernière. Il existe une linéarité du MFI-UF en fonction de la concentration des particules en solution ou en suspension. Parmi les espèces les plus colmatantes, les acides humiques en forte concentration qui correspond à des valeurs de MFI-UF les plus élevées ($>58735 \text{ s/L}^2$), Mais ce fort pouvoir colmatant peut se diminuer avec l'ajout des particules de bentonite qui favorisent l'adsorption de l'acide humique sur elles au lieu des pores de la membrane. D'où une réduction de colmatage.

Mots clés : ultrafiltration, flux de perméation, perméabilité hydraulique, colmatage, MFI-UF.

ملخص

على الرغم من التنمية القوية للتكنولوجيات الأغشية، إلا أن مشاكل الانسداد تحد من توسعها. المواد العضوية والمعادن أو غيرها من المركبات الطبيعية التي تتواجد في المياه هي التي تحفز على انخفاض الإنتاج، وهي المسؤولة كذلك عن الانخفاض الكبير في أعمار الأغشية.

MFI-UF يركز على استغلال نموذج الترشيح على الكعكة، والذي يساعد على قياس وتوقع انسداد المحتملة للجزيئات في مرافق إمدادات المياه في الترشيح الغشائي. ويستند هذا البحث على تحديد MFI-UF بضغط مستمر و هذا لكل من علاقات البنتونيت و محلول المركبات العضوية و كذلك محلول عضوي-لا عضوي .

ويهتم الجزء الثاني من هذه الدراسة في رصد تطور تخلل التمويه مع مرور الوقت خلال عملية الترشيح الفائق و هذا لتحديد ختم كل حل من الحلول. وأظهرت النتائج أن الأحماض الدبالية لها قوة أكبر من البنتونيت في ظاهرة الانسداد و أكبر كذلك من مزيج المحلولين .

أما القسم الأخير فهو جوهر الرسالة، يتعلق بتحديد MFI-UF، آلية الترشيح على الكعك حيث يظهر من خلال مسار المنحنيات t/v بدلالة V أين نجد مرحلة خطية و التي تتوافق مع هذه الأخيرة و هنالك كذلك توافق خطي بين MFI-UF و تركيز الجسيمات في المحلول أو في العلق المتكون من معظم الأصناف التي تسبب الانسداد و نجد الأحماض الدبالية ذات التراكيز العالية و التي تتناسب مع القيم العالية لل MFI-UF و التي تفوق 58735 s/L^2 . ولكن يمكن أن يصبح من السهل التقليل من الانسداد مع إضافة جزيئات البنتونيت التي تشجع على امتصاص حمض الدبالية بدلا من مسام الغشاء. وبالتالي الحد من انسداد.

Abstract:

In spite of the strong development of membrane technologies, the problems of fouling limit this expansion, the organic matter and mineral or other compounds present in natural water induce falls of production of the membranes and are in the beginning strong decreases in the lifetimes of the membranes.

The MFI-UF based on the exploitation of the model of filtration on cake was developed to help to measure and predict the fouling potential of the particles contained in feed waters of the installations of membrane filtration, this research is based on the determination of the MFI-UF with constant pressure for bentonite suspensions and organic solutions of humic acids with various concentrations and suspensions inorgano-organics. A second part of this study is interested in the follow-up of the evolution of flow of permeation according to time during the operation of UF for the determination of the sealing-up power of each solution, the results show that the humic acids have a power sealing-up more important than that of bentonite as well as the mixed mixture.

A last part, represents the core of this study, which is for the determination of the MFI-UF (Modified Fouling Index), the mechanism of filtration on cake appears through the drawing of curves t/v according to V where we distinguish the linear phase which corresponds to the latter, through the linearity of the MFI-UF according to the concentration since we notice the increase in the MFI-UF with the concentration. Among the species more clogging, acids humic in strong concentration which corresponds to values of the highest MFI-UF ($>58735 \text{ s/L}^2$).

But it is not hard to reduce the fouling with the addition of bentonite particles that promote the adsorption of humic acid on them instead of the pores of the membrane. (Hence a reduction of fouling).

Liste des tableaux

Tableau (I.1): récapitulatif des principales caractéristiques des différentes configurations

Tableau (I.2): Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition (Habarou 2004)

Tableau (II.1) : ordres de grandeur des vitesses et des pressions d'opération

Tableau(II.2): principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaires

Tableau (III.1) : différents modèles empiriques de filtration en frontale

Tableau (V.1) : caractéristiques des membranes

Tableau (V.2) : Composition chimique de la bentonite brute (Roussel)

Tableau(VI.1) : le rendement d'élimination de la matière organique par l'ultrafiltration.

Tableau (VI.2): le rendement d'élimination de la matière minérale par l'ultrafiltration

Liste des figures

- Figure (I.1) : membrane sélective (adaptée après Malleval et al., 1996)
- Figure(I.2) : module spiralé
- Figure (I.3) : modules à fibres creuses (Bouchard et al-2000)
- Figure (II.1) : Classification des procédés barométriques membranaires.
- Figure (II.2) : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale.
- Figure (II .3) : présentation du fonctionnement de filtration tangentielle
- Figure (III.1) : Conséquence du colmatage selon la conduite des opérations
- Figure (III.2): Paramètres influençant le colmatage. (Fane 1992)
- Figure (III.3) : Phénomène de polarisation de concentration
- Figure (III .4): mécanismes de limitation au transfert
- Figure (III.5) : les résistances en série et flux de perméation correspondants..
- Figure (III.6) : exemple de courbe typique pour déterminer le MFI d'une eau (Shippers et Verdouw 1980)
- Figure(III.7) : Effet des conditions opératoires sur le flux de perméat (d'après Cheryan 1989)
- Figure (V.1): Schéma du montage pour les essais d'UF en laboratoire
- Figure (V.2): Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon-Millipore)
- Figure (V.3) : Modèle de Stevenson d'acide humique
- Figure (VI.1) : Evolution de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire d'une membrane vierge d'UF de 5kDa en cellulose régénérée.
- Figure (VI.2) : Evolution de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire d'une membran propre et des membranes lavées à l'eau distillée après colmatage de (2g/L et 3g/L) de bentonite .
- Figure (VI.3) : Evolution de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire d'une membrane propre et des membranes lavées chimiquement après colmatage de (5mg/L et 10mg/L et 20mg/L)d'AH.

- Figure (VI.3) : évolution du flux de perméat d'une eau bidistillée en fonction du temps.
- Figure (VI.4) : évolution de flux de perméation au cours d'une ultrafiltration d'une suspension minérale modèle à des concentrations différentes (1g/L ,2g/L ,3g/L)
- Figure (VI.5) : évolution de flux de perméation au cours d'une ultrafiltration d'une solution organique modèle d'acides humiques à des différentes concentrations (5,10,20,40 mg/L).
- Figure (VI.6) : Représentation de t/V en fonction de V , membrane 5KDa, $P=2$ bars (suspensions de bentonite (1 ,2,3 g/L))
- Figure (VI.6) : variation du MFI-UF des suspensions minérales en fonction de leurs concentrations.
- Figure (VI.7) : Représentation de t/V en fonction de V , membrane 5KDa, $P=2$ bars(Solutions organique d'AH (10,20,40mg/L))
- Figure (VI.8) : variation du MFI-UF des solutions organiques en fonction de leurs concentrations.
- Figure (VI.9) : évolution du flux de perméation au cours d'une ultrafiltration d'une solution d'AH de 10mg/L et d'une suspension minérale de 1g/L ainsi leur couplage.

Introduction générale

L'homme ne peut pas vivre sans eau, si nous pouvons nous priver de nourriture durant plusieurs semaines, nous ne pouvons pas nous priver d'eau durant plus de 3 jours au risque de mettre en péril notre santé. La ressource en eau est un enjeu mondial ; deux problèmes majeurs se posent aujourd'hui : la diminution des ressources due aux évolutions climatiques et la pollution des eaux par les rejets humains.

Pour protéger des milieux récepteurs sensibles (lacs, étangs lagunaires, milieu marins, cours d'eau à faible débit, ...), et préserver ainsi nos ressources en eau potable, nous pouvons aujourd'hui mettre en œuvre des solutions techniques permettant de pousser les traitements au delà des traitements traditionnels rencontrés. Pour ne pas puiser inutilement dans nos ressources, le dessalement, le recyclage et la réutilisation de l'eau, sont des filières de traitement avec procédés membranaire qui ont connu un développement très important grâce à leur faible consommation énergétique, leur bonne sélectivité, et des conditions de fonctionnement particulièrement douces.

Ces techniques présentent toutefois une limitation : le colmatage. Celui-ci tend à accroître la consommation d'énergie, à augmenter les fréquences de nettoyage et indirectement à réduire la durée de vie des membranes. Le colmatage est un phénomène complexe faisant intervenir à la surface ou dans les pores des membranes, des phénomènes physiques (accumulation de particules), chimiques (adsorption, précipitation..), simples ou couplés, phénomènes liés non seulement à la qualité de l'eau mais aussi à la nature du matériau constitutif de la membrane.

Le besoin de prédire et de mesurer le pouvoir colmatant des eaux d'alimentation a conduit au développement d'indices de colmatage tels que le SDI (silt density index) et le MFI (modified fouling index) qui sont les plus utilisés. Une telle méthode peut être utilisée pour définir le prétraitement adéquat et par la suite de contrôler l'efficacité et les performances du procédé membranaire.

Notre travail constitue une nouvelle contribution à l'étude de ce type d'outil pour l'évaluation du pouvoir colmatant des eaux d'alimentation, en utilisant des membranes d'ultrafiltration et des eaux d'alimentation synthétiques.

Des essais d'ultrafiltration ont été donc effectués en premier lieu sur deux types de solutions : une suspension minérale de bentonite et une solution organique d'acides humiques à différentes concentrations ; l'effet de la concentration sur le colmatage est ainsi mis en évidence.

Ensuite , on étudiera l'influence des particules, de la matière organique et de leur combinaison sur les indices de colmatage.

Sommaire

Résumé	I
Introduction générale.....	III
Liste des tableaux.....	IV
Liste des figures.....	V
Les abréviations	VII

Chapitre I : Généralités sur les membranes

I.1. Introduction	01
I.2. Définition de la membrane	01
I.3. Classification des membranes	02
I.3.1. Classification selon le mécanisme de séparation.....	02
I.3.2. Classification selon la morphologie	03
I.3.3. Classification selon la géométrie des membranes	03
I.3.4. Classification selon la nature chimique	07
I.4. Les caractéristiques des membranes	08
I.4.1. La taille des pores	08
I.4.2. La sélectivité	08
I.4.3. Seuil de coupure	08
I.4.4. Perméabilité d'une membrane	09
I.4.5. Résistance d'une membrane.....	09

Chapitre 2: présentation des procédés de séparation membranaire

II.1. Introduction	10
II.2. Classification des procédés séparatives par membranes	10
II.2.1. La microfiltration	11
II.2.2. L'ultrafiltration.....	11
II.2.3. La nanofiltration	12
II.2.4. L'osmose inverse	12
II.3. Les modes de filtration	14

II.3.1. Ecoulement frontal	14
II.3.2. Ecoulement tangentiel	15
II.4.Applications des procédés de séparation dans le domaine du traitement des eaux	16
II.5. Avantages et inconvénients des procédés membranaires	17

Chapitre III : Le colmatage

III.1.Introduction.....	18
III.2. Le colmatage des membranes	19
III.3. Mécanismes de colmatage	21
III.3.1. Formation de dépôt ou de gel	21
III.3.2. Blocage des pores	22
III.3.3. Adsorption	23
III.4. Modèles de filtration	23
III.4.1.Modèle de colmatage par blocage complet des pores	24
III.4.2. Modèles standard de colmatage par blocage des pores	24
III.4.3. Modèle de filtration sur gâteau	25
III.4.4. Le modèle des résistances en série	26
III.5. Indicateurs de colmatages	28
III.5.1. Le Standard Density Index	28
III.5.2. Le MFI (Modified Fouling Index)	29
III.5.3. MFI-UF	31
III.6. Facteurs influençant le colmatage	32
III.6.1. Influence des caractéristiques physico-chimiques des eaux	33
III.6.2. Influence des caractéristiques de la membrane	33
III.6.3. Effet des conditions hydrodynamiques	34

Chapitre IV : Le nettoyage

IV.1. Introduction	37
IV.2.Méthodes physiques de nettoyage	37
IV.3.Le nettoyage chimique	38
IV.4.Le nettoyage enzymatique	39
IV.5. Efficacité de nettoyage	39
IV.5.1.La propreté hydraulique	39
IV.5.2.La propreté chimique	39
IV.5.3.La propreté microbiologique	39
IV.6.L'effet des produits de nettoyage sur les membranes	40

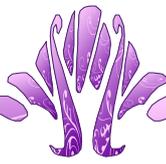
Chapitre V : Matériel et méthodes

V.1 Introduction	41
V.2. Matériels	41
V.2.1.Dispositif expérimental	41
V.2.2. La cellule de filtration.....	42
V.2.3. Les membranes utilisées	42
V.2.4. Suspensions et solutions modèles	43
V.3. Méthodes	43
V.3.4. Protocole de déconditionnement des membranes	43
V.3.5. Préparation des suspensions minérales modèles (bentonite)	44
V.3.6. Préparation des solutions organiques modèles (acides humiques)	45
V.3.7. Ultrafiltration à l'eau bidistillée pour la détermination de la perméabilité	46
V.3.8. Ultrafiltration à pression constante	46

V.3.9. Le lavage	46
V.4. Méthodes d'analyse	46
V.4.1. Spectrophotométrie d'absorbance UV	46
V.4.2. Mesure de la turbidité	47
V.4.3. Mesure de pH	47

Chapitre VI : résultats et discussions

VI.1 Introduction	48
VI.2. Perméabilité hydraulique	48
VI.2.1. détermination de la perméabilité des membranes vierges	49
VI.2.2. Effet de colmatage des suspensions minérales et les solutions organiques sur la perméabilité hydraulique	49
VI.3. Évolution du flux de perméat en fonction du temps.....	51
VI.3.1. Ultrafiltration d'une suspension minérale modèle à base de bentonite	51
VI.3.2. Ultrafiltration d'une solution organique modèle d'acides humiques	52
VI.4. Détermination du pouvoir colmatant des solutions modèles par le calcul du MFI	53
VI.4.1. MFI-UF pour une suspension minérale modèle (bentonite).....	53
VI.4.2. MFI-UF pour les solutions organiques modèles (acides humiques).....	55
VI.5. Influence des particules colloïdales, de la matière organique, et de leur combinaison sur le MFI	56
VI.6. Evaluation de l'efficacité du procédé d'ultrafiltration.....	57
VII. Conclusion.....	58
Bibliographie	60
Annexe 1	62
Annexe 2.....	63
Annexe 3.....	64
Annexe 4.....	65



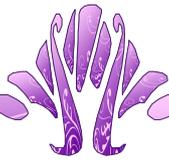
CHAPITRE I
Généralités sur les membranes



CHAPITRE II

Présentation

des procédés de séparation membranaire



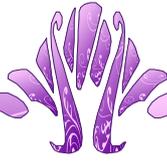
CHAPITRE III
Le colmatage



CHAPITRE IV
Le nettoyage



CHAPITRE V
Matériels et Méthodes



CHAPITRE VI
Résultats et Discussions

Chapitre I : Généralités sur Les membranes

I.1. Introduction :

Si la technologie membranaire s'est fortement développée à l'échelle industrielle dans le domaine du traitement de l'eau, la découverte du principe de perméabilité est associée à l'Abbé Jean-Antoine Nollet et date de 1748. C'est à cette époque que l'Abbé observa pour la première fois le phénomène de l'osmose, soit le transfert de l'eau ou d'un solvant au-travers d'une membrane semi-perméable. En 1845, Matteucci et Cima, puis Schmidt en 1856, mirent en évidence le comportement anisotrope des membranes. Leur comportement est en effet différent selon la face de la membrane se trouvant en contact avec la solution. En 1855, Fick développa la première membrane synthétique probablement en nitrocellulose. Parallèlement aux développements de la thermodynamique, ce domaine de recherche évoluera fortement durant la période 1870-1920. La première commercialisation de membranes se fait en 1927, tandis qu'en 1956, l'Agence américaine de protection de la santé publique reconnaît l'utilisation des membranes pour les processus de séparation de composés. Simultanément, les applications industrielles voient le jour et les perspectives, notamment en vue de la désalinisation de l'eau de mer sont explorées. Les premières applications de dialyse datent toutefois de 1960.

I.2. Définition de la membrane :

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (voir Figure I.1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [2] :

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

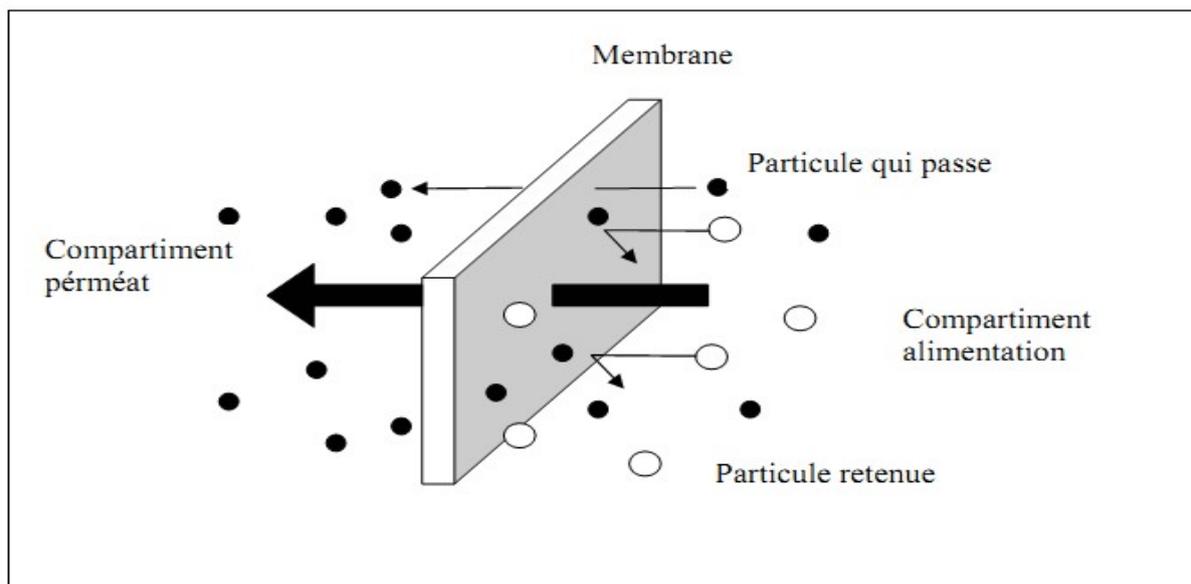


Figure (I.1) : membrane sélective (adaptée après Malleval et al., 1996)

I.3.classification des membranes :

I.3.1.Classification selon le mécanisme de séparation :

Le concept du déplacement sélectif des particules est le principe fondé dans la séparation membranaire, plusieurs processus interviennent dans la séparation tel que : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique

La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

-Membranes poreuses : (MF, UF, NF) où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles important. Les forces de surface peuvent aussi jouer un rôle important comme en NF; les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

Macropores – plus grands que 50 nm (MF, UF); Mésopores – 2 à 50 nm (UF); Micropores – plus petits que 2 nm (NF).

-Membranes non poreuses : (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse) ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;

-Membranes échangeuses des ions : ce type de membranes considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses des anions) ou négative (échangeuses des cations).

« La communauté scientifique ne s'entend pas sur cette classification. Par exemple, certains auteurs considèrent que les membranes d'osmose inverse sont des membranes poreuses. Il faut aussi noter que la plupart des membranes polymériques sont chargées même si leur charge est plus faible que celles des membranes échangeuses d'ions. » [3]

I.3.2. Classification selon la morphologie :

Les membranes sont également classées en fonction de leur structure

-Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope)

-Membranes à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :

Les membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple).

Les membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :

a- **La peau** : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité; La couche

b-**Le support** : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

« La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées. »[3]

I.3.3. Classification selon la géométrie des membranes :

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes plans.
- Membranes cylindriques.

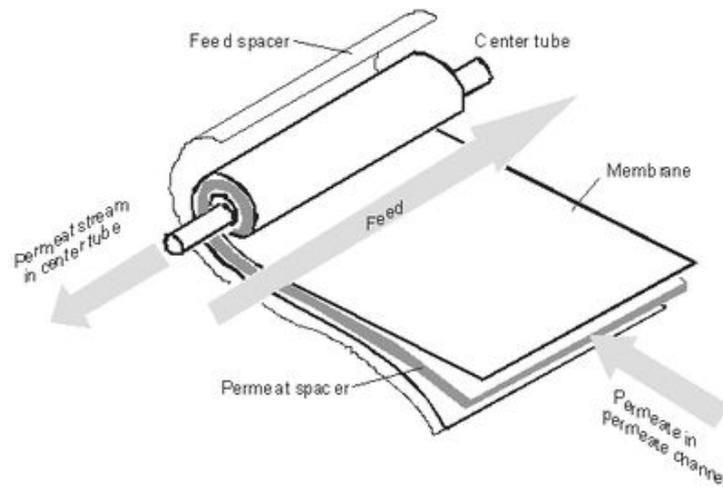
La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules. ces modules sont :

1- Les modules plans :

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Leur arrangement permet une circulation en parallèle ou en série. Ce type de module présente un faible volume et une bonne accessibilité des membranes. Les surfaces de filtration vont de 100 à 400 m² par m³ occupé par le module.

2- Les modules spiralés :

Les feuilles de membranes planes sont empilées et enroulées autour d'un collecteur de perméat. Cette configuration se rencontre principalement dans le dessalement de l'eau. Leur compacité est importante (de l'ordre de $900 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) mais pour les eaux turbides, un prétraitement est nécessaire pour éviter tout encrassement. Ce type de modules est utilisé uniquement en NF et OI. [6]



Figure(I.2) : module spirale

3-Les modules tubulaires

Un module tubulaire contient plusieurs tubes qui peuvent être en série (plusieurs dizaines de tubes sont parfois connectés les uns aux autres) ou en parallèle. Dans ce dernier cas, les tubes peuvent avoir été fabriqués dans une barre comportant plusieurs canaux. L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangentiel. C'est le seul type de module qui peut être nettoyé mécaniquement avec un système de balles de mousse qui raclent les parois des tubes.

D'après Aptel et Buckley, l'écoulement à l'intérieur des tubes est turbulent, voire très turbulent. A cause de la taille des canaux tangentiels cette configuration entraîne a priori une dépense d'énergie plus importante que dans les autres configurations [7]

4-Les modules fibres creuses

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres assemblées en parallèle, dont le diamètre est de l'ordre du mm conduisant à des compacités souvent supérieures à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment eau traitée (perméat) et l'alimentation en eau brute.

On distingue deux types de configurations :

4-1 Configuration Int-Ext (schéma a) : comme c'est le cas pour les modules tubulaires, l'eau à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres. Il y a écoulement tangentiel canalisé à l'intérieur des fibres ;

4-2 Configuration Ext-Int (schéma b et c) : l'eau circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur des fibres. L'écoulement entre les fibres est libre.

Dans les deux cas, les membranes sont assemblées en faisceaux et leurs extrémités sont noyées dans des bouchons de colle qui isolent le perméat de l'eau à traiter (BUISSON et al – 1998). Un module industriel peut-être constitué de dizaines de milliers de fibres. Les fibres creuses supportent des rétrolavages. L'écoulement à l'intérieur des fibres creuses est, selon toutes probabilités, laminaire (APTEL et BUCKLEY – 1996). [7]

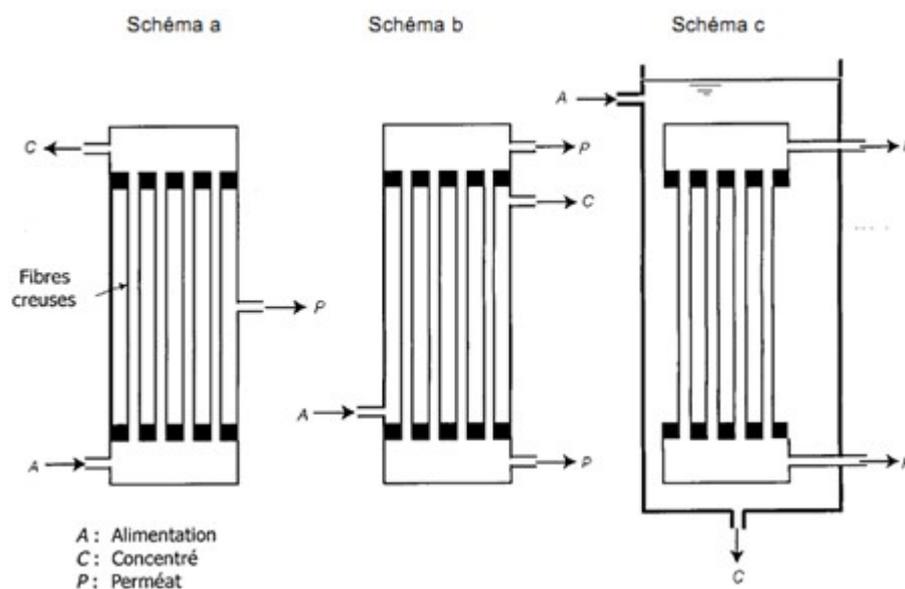


Figure (I.3) : modules à fibres creuses (Bouchard et al-2000)

D'après Hernandez Rojas (2006), la configuration du module exerce un effet important sur le fonctionnement du procédé. Ils concluent qu'une augmentation du flux de filtration est obtenue avec une orientation des fibres verticales et de petits diamètres. Cette disposition conduit à plus de flexibilité dans le mouvement et donc une augmentation des performances de la filtration. Comparées aux membranes planes, les fibres creuses présentent une plus grande surface par unité de volume pour un module donné, elles permettent donc d'atteindre des productions plus élevées. Le tableau (I.1) récapitule les principales caractéristiques des différentes configurations existantes.

Caractéristiques	Tubulaire	Fibres creuse	Plans	Spirales
Matériau	Organique Minérale	Organique	Organique Minérale (rare)	Organique
Compacité m²/m³	10 à 300	9000 à 30000	100 à 400	300 à 1000
Diametre hydraulique (mm)	12 à 20	0 ,1 à 1	1 à 5	0,8 à 1,2
Remplacement des membranes	Tube	Module complet	Feuille	Cartouche
Sensibilité au colmatage	Faible	Elevée	Moyenne	Elevée
Cout	Elevée	Elevée	Elevée	Faible
Avantages	Flexibilité du système modulaire Echange standard par plaque Faible consommation d'énergie Accès aux membranes Performance (flux) Plaques réutilisables	Compacité Faible volume mort Faible consommation d'énergie Prix	En générale : Faible colmatage Facilité de nettoyage Echange standard par tube Traitement de produite visqueux facile Membranes minérales : Durée de vie Tenue mécanique Thermostabilité Résistance aux lavages chimiques Stérilisation à la vapeur	Compacité Faible volume mort faible Faible consommation d'énergie Tenue mécanique prix
Inconvénients	Faible résistance thermique des matières plastiques Colmatage Prix	Performance (flux) Echange standard par module Traitement de produits visqueux difficile Faible résistance thermique des matières plastiques Perte de charge élevée Zones mortes Colmatage Nettoyage difficile	En générale : Volume mort important Consommation d'énergie Prix Membranes organiques : Faible résistance thermique des matières plastiques	Traitement de produits visqueux difficile Echange standard par module Faible résistance thermique des matieres plastiques Colmatage

Tableau (I.1): récapitulatif des principales caractéristiques des différentes configurations.

I.3.4. Classification selon la nature chimique :

Les membranes sont fabriquées à partir de matériaux de type organique ou minéral.

1-les membranes minérales ou céramique sont de types composite (zircone ZrO_2 sur support carbone macroporeux ou sur alumine Al_2O_3 , ou oxyde de titane TiO_2 sur alumine ou encore totalement en carbone ou en alumine). Elles sont largement répandues car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop être alertées. Elles ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique.

2-Les membranes organiques sont fabriquées à partir de polymères. les dérivés cellulosiques restent encore très utilisées, ainsi que les polyamides (en OI et NF), d'autres polymères, tels les polyacrylonitriles (PAN), les polysulfones (PS) et les polyfluorures de vinylidène (PVDF) sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température. [8]

Les principaux avantages et inconvénients des membranes organiques en fonction de leur composition sont regroupés dans le tableau (I.2)

Matériau	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée Sélectivité élevée Mise en œuvre assez aisée Adsorption des protéines faible, d'où un colmatage moindre	Sensibilité à la température Sensibilité au pH Sensibilité au chlore Sensibilité au compactage Sensibilité aux microorganismes
Type Polyamide	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique	Grande sensibilité au chlore Faible perméabilité Phénomènes d'adsorption
Type polysulfone	Bonne stabilité thermique et au pH Résistance au chlore	Sensibilité au compactage Adsorption
Matériaux acryliques	Bonne stabilité thermique et chimique Stockage à sec possible	Faible résistance mécanique Pores de diamètre assez élevé
Matériaux fluorés	Bonne stabilité thermique et chimique	Faible perméabilité Microfiltration uniquement
Membranes composites	Bonne caractéristiques : perméabilité et sélectivité élevées Stabilité de pH a 2 à 11 Bonne tenue en température	Relargage des produits de fabrication Nettoyage en flux inverse souvent interdits

Tableau (I.2) : Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition (Habarou 2004)

I.4. Les caractéristiques des membranes :

I.4.1. La 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. Au-delà de 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 de l'énergie 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. [8]

I.4.2. La sélectivité :

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle, c'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la traversent. Elle est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique, La sélectivité s'exprime par un taux de rétention du soluté par la membrane noté TR, ou par un facteur de sélectivité. [28]

$$TR=1- (C_{SP} / C_{SA}) \dots\dots\dots (I.1)$$

La transmission est définie comme l'inverse du taux de rétention. [6]

I.4.3. Seuil de coupure :

En ultrafiltration l'efficacité d'une membrane est en générale caractérisée par le seuil de coupure (cut-off).

Le SC d'une membrane indique à partir de quelle masse moléculaire les particules sont retenues à plus de 90%. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes

Le SC est mesuré en Da ou KDa (1 Da =1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi il est beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré D'hydratation, le pH le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. C'est pour ces raisons qu'il existe de grandes différences entre les SC rapportés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC. Même si le caractère du

SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique, car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles. [7]

I.4.4. Perméabilité d'une membrane :

La perméabilité (A) 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_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

$$A = J_p / \Delta P_m \quad \dots \dots \dots \quad (I.2)$$

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) :

$$J_p = Q_p / S \quad \dots \dots \dots \quad (I.3)$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation (I.3) dans l'équation (I.2), on obtient :

$$A = Q_p / S \Delta P_m \quad \dots \dots \dots \quad (I.4)$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔP_m . Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane.

I.4.5. 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 filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = 1/A = S \Delta P_m / Q_p \quad \dots \dots \dots \quad (I.5)$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire. En supposant que les pores d'une membrane soient cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = 8 \delta / n_p \pi r_p^4 \quad \dots \dots \dots \quad (I.6)$$

Où δ est l'épaisseur de la couche active de la membrane, n_p est le nombre de pores par unité de surface et r_p est le rayon des pores. Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité. [9]

*Chapitre II : présentation des procédés de
séparation membranaire***II.1. Introduction :**

La filtration membranaire est de plus en plus utilisée comme procédé de séparation dans de nombreux domaines notamment dans le cycle de l'eau (potabilisation de l'eau, traitement des effluents, réutilisation de l'eau, adoucissement, dessalement ...). La filtration membranaire est basée sur l'application d'une force motrice qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés. Ces opérations, classées selon la taille des pores décroissante, sont: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Ce sont des procédés matures technologiquement (une bonne part du développement technologique est déjà réalisé) mais encore en plein développement industriel. A titre d'exemple, dans le domaine de la potabilisation de l'eau, la capacité de production des plus grosses usines est multipliée par dix tous les 5 ans. [11]

II.2. Classification des procédés séparatives par membranes :

La filtration membranaire est un procédé de séparation des composants d'un fluide. Le rôle de la membrane est d'agir comme une barrière sélective, elle permet de laisser passer certains éléments et d'en retenir d'autres en fonction des propriétés respectives de ces éléments sous l'effet d'une force motrice. [12] Les procédés membranaires barométriques, à gradient de pression, peuvent être classifiés en fonction de la membrane utilisée et du seuil de coupure en microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), et osmose inverse (OI) comme présenté sur la figure (II .1)

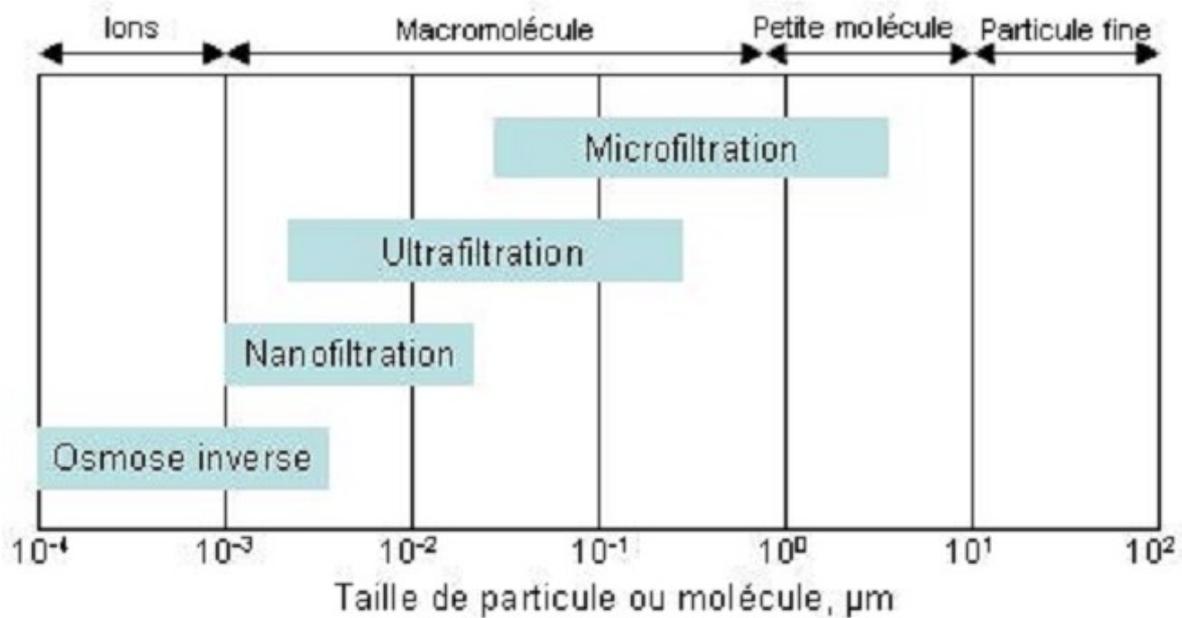


Figure (II.1) : Classification des procédés barométriques membranaires.

II.2.1.La microfiltration :

La microfiltration est le plus ancien de tous les procédés membranaires, étant utilisé et commercialisé pour la première fois par Sartorius Werke GmbH en Allemagne en 1929. L'utilisation d'un tel procédé a été nécessaire pour assurer une eau potable sûre du point de vue bactériologique dans les villes allemandes bombardées durant la Deuxième guerre mondiale (Belfort et al., 1994). [13]

La microfiltration atteint le domaine des particules en suspension de diamètre supérieur à 20nm. les matières en suspension, les colloïdes et les bactéries sont rejetés ; lors de la séparation, la composition physico-chimique de l'eau demeure inchangée.une pression de filtration comprise entre 0,5 et 3 bars [14], un flux d'ordre de 0,2 à 0,45 m³.h⁻¹.m⁻² et une vitesse d'écoulement d'environ 3m/s sont les paramètres moyens de fonctionnement. Mais les membranes de microfiltration ne peuvent pas être utilisées toutes seules, plusieurs travaux ont traité la combinaison des membranes de MF par la floculation (Peucot (A989) ; Vigneswaran (1992) et Al-Malack (1996) [7]

II.2.2.L'ultrafiltration :

La taille des pores des membranes d'UF est moins élevée que celles des membranes de MF et plus élevée que celles des membranes de NF quoiqu'il y ait des chevauchements entre les domaines de l'UF et ceux de la MF et de la NF (les limites ne sont pas clairement

établies). La porosité de la membrane est comprise entre 0,5 et 0,002 μm , la pression de service moyenne est de 0,5 à 3 bars et la vitesse de l'écoulement est $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les flux de perméation sont moins élevés qu'en MF (Anselme et Jacobs, 1996). [7]

Les membranes d'UF permettent d'enlever les colloïdes, les particules, et les macromolécules. Étant donné la taille des pores des membranes d'UF, qui se situe entre quelques nm et une centaine de nm, certaines membranes d'UF (dans le domaine qui est le plus proche de la NF) sont capables d'enlever aussi les virus et possiblement une partie de précurseurs des trihalométhanes (THM) et une partie de la couleur (Bouchard et al., 2003C) quoique cela ne soit pas très documenté dans la littérature scientifique. [3]

II.2.3. La nanofiltration :

Dans les années 80, la NF a gagné beaucoup d'intérêt pour des fins d'adoucissement et pour l'enlèvement de précurseurs de THM. À l'échelle mondiale, et en terme de production d'eau potable. La NF est le deuxième procédé membranaire en importance (Malleval et al., 1996). Les membranes de NF sont fabriquées habituellement à partir de polymères. Ces membranes ont des seuils de coupure entre 300 et 1000 Da (Hong et Elimelech., 1997). En plus de permettre un enlèvement des particules et des macromolécules comme en UF, les membranes de NF sont conçues pour assurer un enlèvement poussé des ions multivalents (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2}) ce qui fait de la NF un excellent choix pour le traitement des eaux souterraines. Une conséquence de la rétention des ions multivalents est une augmentation de la pression osmotique qui peut être significative par rapport à la pression d'opération. La NF permet aussi un enlèvement poussé de la MON et donc une forte réduction de la concentration en carbone organique total (COT). La couleur, en relation avec le Fe et la MON est très bien enlevée par ce procédé. Les ions monovalents sont retenus partiellement par les membranes de NF, phénomène qui limite l'augmentation de la pression osmotique. La pression d'opération en NF varie de 500 à 1500 kPa (Malleval et al., 1996). [3]

II.2.4. L'osmose inverse :

La technique d'osmose inverse OI ne s'apparente en rien aux techniques de filtration décrites ci-dessus, l'espace libre entre les enchevêtrements des matériaux qui composent ces membranes est voisin de l'Angstrom (1/10 du nanomètre ou 1/10000 du micromètre), soit de l'ordre de la taille d'une molécule d'eau, à cette échelle, on ne parle plus de membranes poreuses, mais plutôt de membranes denses. Les phénomènes de transfert de matière à travers

les membranes sont bien différents de ceux qui ont lieu dans les cas de la filtration décrit précédemment . Seul le solvant, l'eau le plus souvent, est diffusé à travers la membrane et la quasi-totalité des sels et autres constituants du système sont retenus.

Rappelons que le principe de l'osmose est basé sur l'équilibre de concentration d'espèces entre deux milieux séparés par une membrane semi-perméable, les solutés ne peuvent changer de milieu et c'est donc le solvant qui traverse de la solution diluée vers la solution concentrée, la différence de concentration est ainsi réduite , mais une différence de pression de part et d'autre de la membrane est aussi créée , ceci jusqu'à l'atteinte d'un équilibre .les applications principales de l'osmose inverse sont l'élimination de sels organiques ou inorganiques ou des molécules dans l'eau. [8]

Les ordres de grandeur des vitesses et des pressions d'opération pour les différents types de procédés sont présentés dans le tableau ci-dessous. Ces valeurs sont celles pratiquées actuellement en matière de filtration sur membrane dans le domaine de l'eau potable.

Procédés	Vitesse de perméation (L/h .m ²)	Pression transmembranaire (KPa)
Osmose inverse	10 à 15	500 à 7000
Nanofiltration	15 à 35	400 à 1400
Ultrafiltration	20 à 100	100 à 7000
Microfiltration	40 à 150	30 à 100

Tableau (II.1) : ordres de grandeur des vitesses et des pressions d'opération.

Par ailleurs, les membranes polymériques ont tendance à se compacter avec le temps, ce qui entraîne une baisse de perméabilité. Afin de limiter cette baisse de perméabilité, qu'il ne faut pas confondre avec le colmatage, les fabricants de membranes définissent des pressions maximales à ne pas dépasser. La pression maximale dépend aussi de la résistance mécanique de la membrane (cas des fibres creuses en particulier).

Les pressions minimales d'opération dépendent de la pression osmotique, qui elle-même dépend de la nature des espèces à séparer et de leur concentration au voisinage de la membrane. Ces considérations permettent de délimiter les gammes de pression de l'opération. [15] le tableau (II.2) représente les principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaires.

	Procédé			
	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
Caractéristiques de la membrane	Poreuse Convection 100 à 10000 nm	Poreuse Convection 1 à 100	Poreuse Solubilisation/diffusion+ Convection 1 à 10 nm	Dense Solubilisation /diffusion
Perméation de	Solvant et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvant
Rétention de	Particules, colloïdes	Macromolécules, colloïdes	Petites molécules (M >300 g/mol) Ions	Sels
Pression d'opération usuelle et débit à travers la membrane	0,2 à 2 bar 150 à 1500 l/h/m ²	2 à 10 bar 50 à 300 l/h/m ²	7 à 40 bar 50 à 100 l/h/m ²	30 à 80 bar 10 à 60 l/h/m ²

Tableau(II.2): principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaires

II.3. Les modes de filtration :

Il existe deux modes de mise en œuvre des membranes :

II.3.1. Ecoulement frontal :

En mode frontal, l'écoulement se fait dans une seule direction soit perpendiculairement à la surface de la membrane. ce type de mise en œuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres, le principal avantage de ce mode et sa simplicité (Belfort et al.,1994) ; en effet , il n'est pas utile de recirculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le montage expérimental, une source de pression statique (bouteille de gaz inerte) peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration .

En filtration frontale, le courant à travers la membrane entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface de la membrane. Les espèces retenues par la membrane s'accumulent très rapidement. En absence de courant de balayage tangentiel de la surface de la membrane, l'efficacité des processus de transport qui limitent l'accumulation à la surface de la membrane est restreinte. Ceci favorise un colmatage rapide de la membrane.[7]

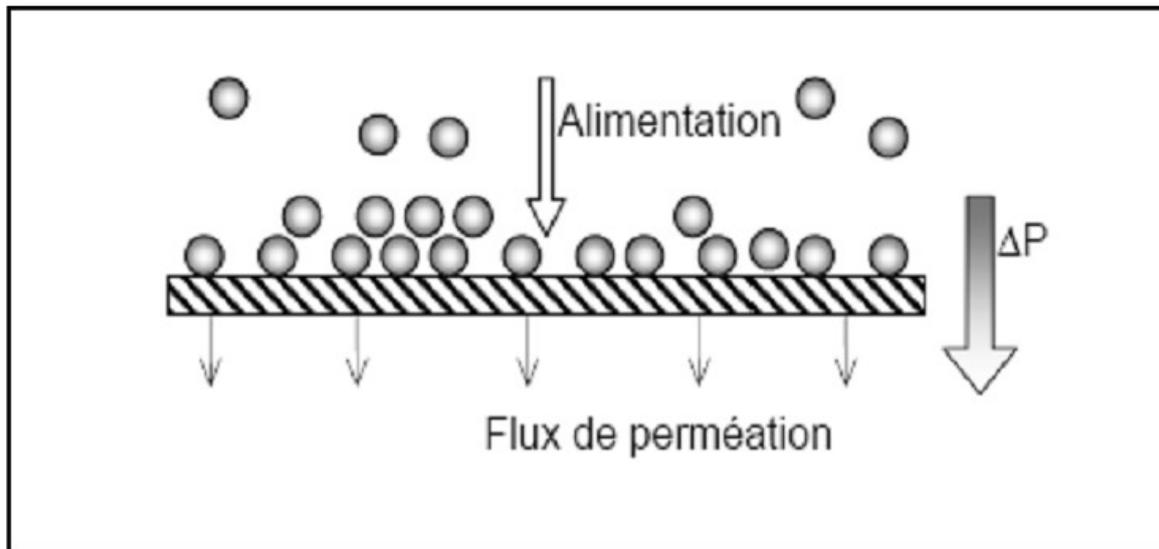


Figure (II.2) : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale.

II.3.2. Ecoulement tangentiel :

En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane avec une certaine vitesse moyenne, imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière. En filtration tangentielle lors d'un changement de pression, les espèces arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un certain temps à se construire, durant cette phase, le flux décroît. Ensuite, un équilibre peut être atteint et le flux peut se stabiliser dans un état stationnaire.

La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler – une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures) – avec un flux de perméat à peu près constant. [16]

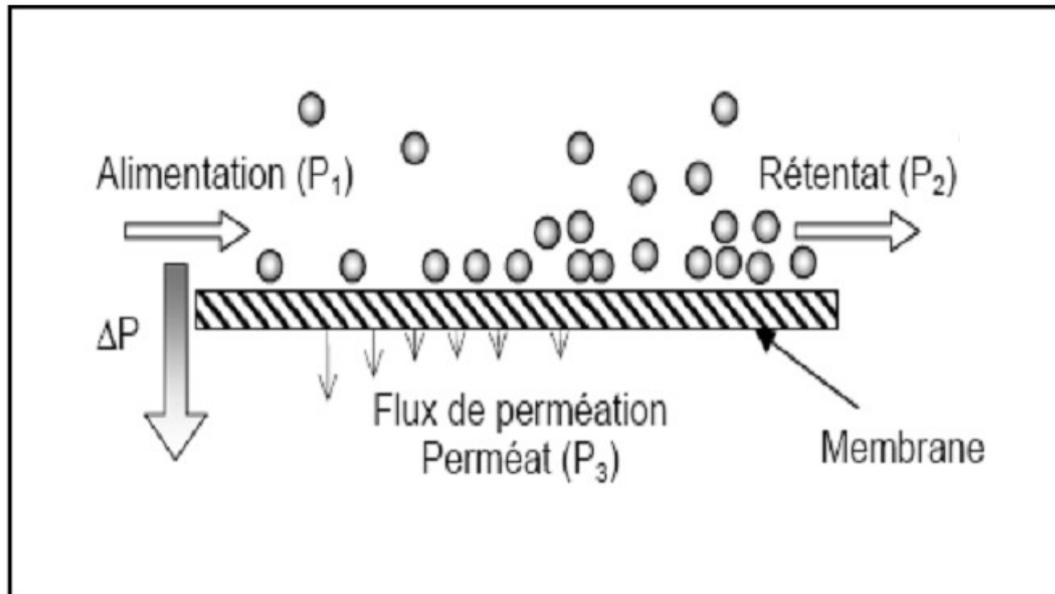


Figure (II .3) : présentation du fonctionnement de filtration tangentielle.

II.4.Applications des procédés de séparation dans le domaine du traitement des eaux :

Les opérations de filtration par membranes sont très largement utilisées dans le domaine du traitement des eaux, essentiellement dans :

-Le dessalement des eaux de mers et des eaux saumâtres en utilisant des membranes d'Osmose Inverse.

-La potabilisation des eaux de surface ou des eaux souterraines par l'ultrafiltration et la microfiltration.

-Production d'eau ultrapure pour :

- l'industrie électronique ;
- l'industrie pharmaceutique et biomédicale.

-Traitement des effluents et des eaux résiduaires dans le but d'améliorer l'acceptabilité de l'effluent avant rejet dans l'environnement ou dans une station de traitement municipale et aussi dans le but de récupérer des produits valorisables.

- la clarification et désinfection par UF.

- utilisation de l'UF autant que prétraitement à l'OI. [26]

II.5. Avantages et inconvénients des procédés membranaires :

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux. Dans la plupart des cas:

- Le procédé est réalisé à température ambiante, ce qui permet de traiter les produits thermosensibles
- Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très avantageux au niveau énergétique comparé à la distillation ou à l'évaporation
- Il n'y a pas d'utilisation de réactifs chimiques (coagulants, floculants, désinfectants, ajustement de pH)
- La séparation est fondée sur des critères physiques (diamètres de pores) et ne fait pas intervenir de réactifs chimiques comme extractant (solvants, acides, bases...), réactifs qui sont, en général, une source importante de pollution.
- Une eau produite de qualité constante en termes d'élimination des particules et des microbes, indifféremment de la qualité de l'eau d'alimentation
- les installations sont modulables et peuvent fonctionner en continu
- les installations sont compactes
- De plus, ces procédés membranaires sont des techniques de séparation peu consommatrices d'énergie : de 1 à quelques dizaines de kWh/m³ de produit traité, suivant la taille des composés qui doivent être séparés. Leur consommation énergétique est faible (quelques kWh/m³ de perméat) par rapport à des procédés thermiques (de 100 à 900 kWh/m³ de produit traité pour un évaporateur, avec ou sans effets multiples) [10]

Ces techniques à membranes présentent aussi quelques inconvénients tels que :

- Le colmatage des membranes, qui perturbe le fonctionnement du procédé ;
- La sélectivité imparfaite qui n'est jamais égale à 100 % ;
- La durée de vie parfois limitée des membranes, soit par perte de résistance mécanique, soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage, soit par une mauvaise conduite du procédé. [10]

Chapitre III : Le colmatage

III.1.Introduction :

Le frein principal au développement des procédés membranaires réside dans l'altération des capacités de production des membranes : le colmatage, qui découle de l'accumulation de matière à la surface des membranes. Quand un système fonctionne à pression transmembranaire constante, le colmatage se traduit par une diminution du flux de perméation dans le temps. Lors d'opérations menées à flux constant, comme le sont le plus souvent les opérations de traitement de l'eau, la conséquence directe est une augmentation de pression figure (III .1).

Quel que soit le mode opératoire utilisé, d'autres conséquences découlent de cette accumulation de matière, qu'il s'agisse d'une diminution de la durée de vie des membranes du fait de lavages plus fréquents, des dépenses supplémentaires d'énergie liées à l'augmentation de la résistance au transfert ou encore des pertes en eaux occasionnées lors des séquences de décolmatage. [17]

Dans le cas de notre travail, on va s'intéresser au colmatage, ses origines, ses mécanismes, ses modèles et ses indicateurs.

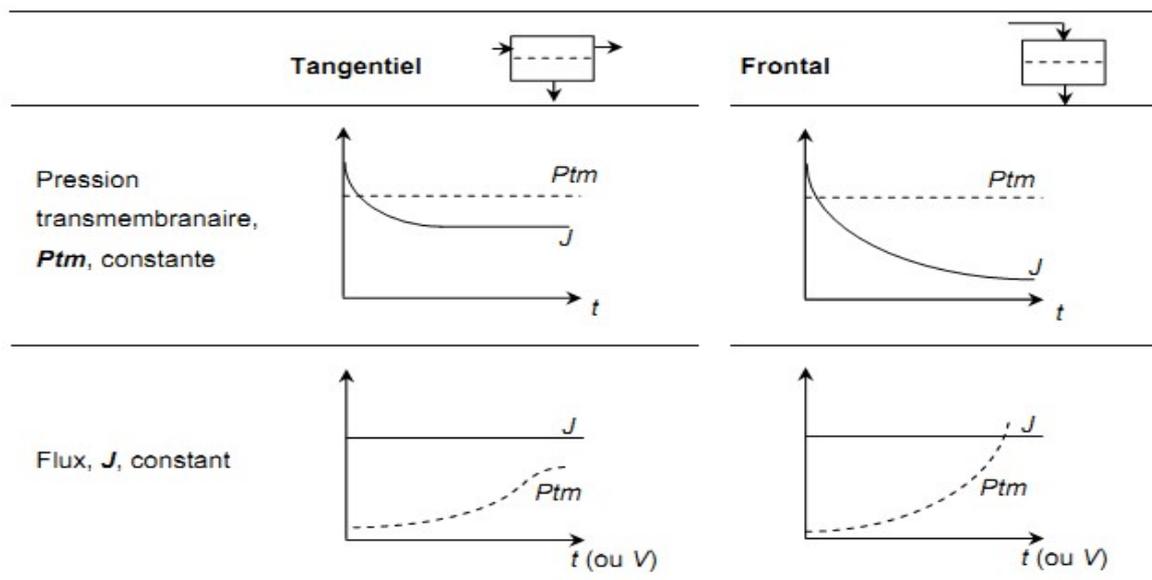


Figure (III.1) : Conséquence du colmatage selon la conduite des opérations

III.2. Le colmatage des membranes :

Le colmatage peut être défini comme le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux en quelques secondes ou en quelques mois. Le type de séparation et le type de membrane déterminent l'étendue du colmatage. La cause peut être un précipité organique ou minéral, ou encore le dépôt de particules solides. Pour certaines solutions, le colmatage dépendra de paramètres physiques ou chimiques comme la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et des composés, et le choix du matériau membranaire.

Ce serait un non sens de vouloir supprimer complètement le colmatage puisqu'il est inhérent à la conception des procédés à membranes, mais il est possible de le prévoir et de le réduire. Les modèles les plus simples donnant une description raisonnable du phénomène sont de type semi-empirique. [16]

Le colmatage des membranes résulte d'un grand nombre de facteurs qui interfèrent comme l'indique la figure (III .2)

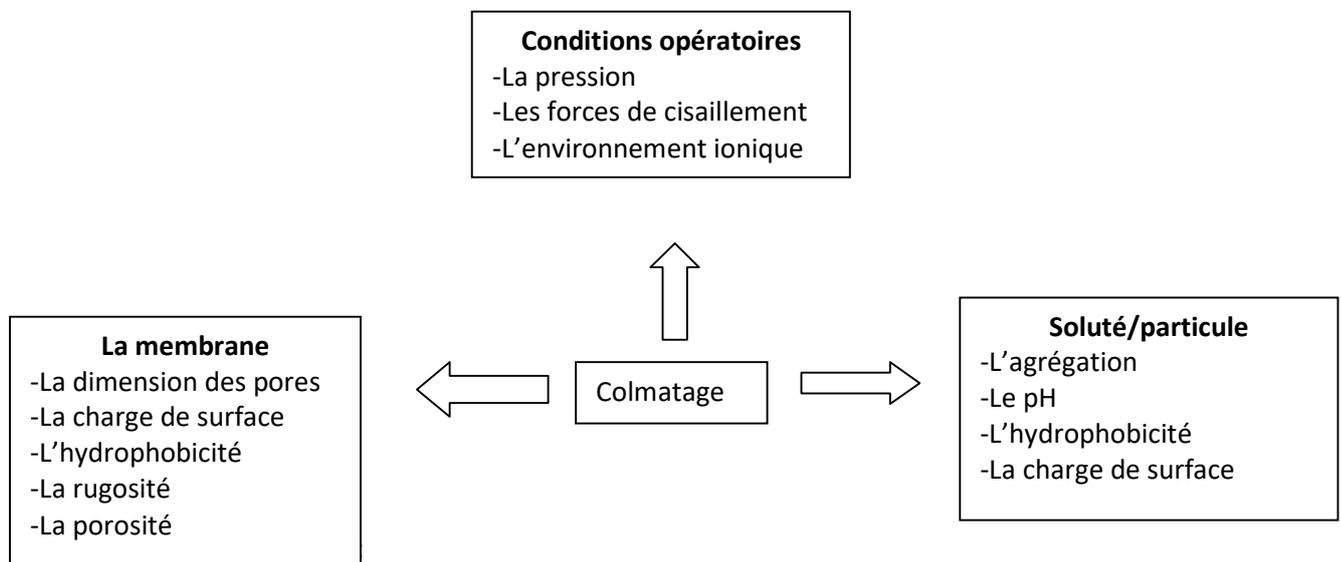


Figure (III.2): Paramètres influençant le colmatage. (Fane 1992)

Il est généralement admis qu'il existe trois voire quatre catégories de colmatage, les deux dernières catégories étant parfois rassemblées dans la littérature en une seule et même classe de composés colmatants:

- Minéral
- Colloïdal
- Organique
- Biologique

De plus une distinction supplémentaire a été introduite par de nombreux chercheurs quant à la nature réversible ou irréversible du colmatage. On parle en effet de colmatage réversible lorsque les performances initiales de la membrane peuvent être récupérées soit après simple rétrolavage (à l'eau pure ou perméatée), soit après nettoyage chimique. Si le flux initial n'est pas récupéré après nettoyage chimique on parle alors de colmatage irréversible [19], ce type de colmatage est essentiellement dû à une forte adsorption de substances qui ont une grande affinité pour la membrane. À noter que le caractère réversible du colmatage est très relatif aux moyens qui sont mis en œuvre pour laver les membranes. [3]

Un autre phénomène qui participe à la limitation de transfert, la polarisation de concentration, qui est la conséquence de l'accumulation de solutés à la surface de la membrane qui engendre un gradient de concentration. Celui-ci entraîne un flux de rétro-diffusion de soluté qui tend à équilibrer les concentrations. L'équilibre entre le flux convectif et diffusif conduit à un profil de concentration sur une distance à la paroi correspondant à l'épaisseur de la couche polarisée. [18]

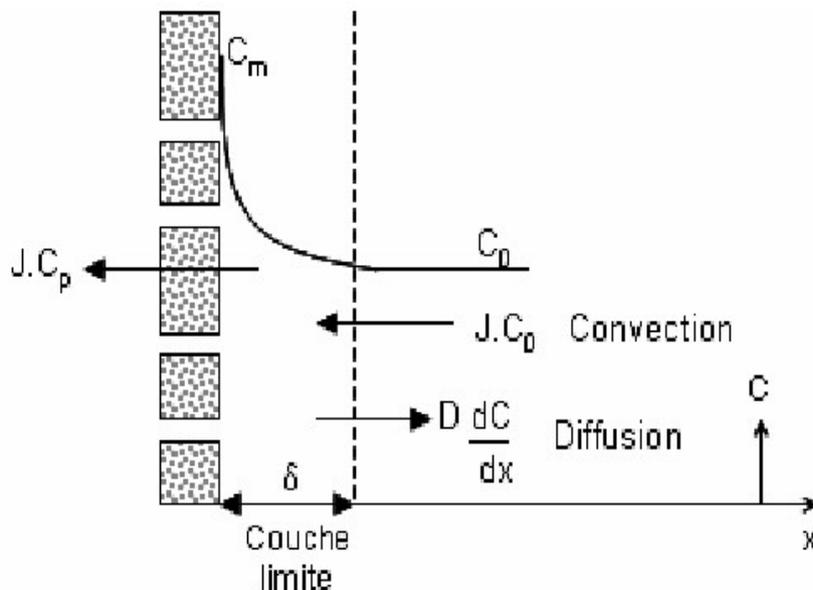


Figure (III.3) : Phénomène de polarisation de concentration

III.3. Mécanismes de colmatage :

Les solutés et particules peuvent également colmater la membrane de façon plus ou moins irréversible du fait d'interactions physiques et/ou chimiques spécifiques entre la membrane et les composés présents en solution, ou entre les composés eux-mêmes, entraînant ainsi une résistance additionnelle au transfert. Ces interactions sont généralement attribuées à un ou plusieurs des mécanismes suivants : (a) formation de dépôt ou de gel, (b) blocage des pores, (c) adsorption. La prépondérance relative de chacun de ces phénomènes peut dépendre tant de la membrane (matériau, seuil de coupure) que de la nature des solutés, des caractéristiques du milieu (pH, température, force ionique, etc.) ou encore des conditions opératoires.

III.3.1. Formation de dépôt ou de gel

Si l'état d'équilibre n'est pas atteint (filtration frontale ou filtration tangentielle dans le cas où la diffusion est faible par rapport au flux convectif), la concentration au voisinage de la membrane C_m augmente jusqu'à atteindre la limite de solubilité des macromolécules entraînant ainsi la formation d'un gel ou l'agrégation de colloïdes qui mène indubitablement à la formation d'un dépôt.

Ce dépôt forme une couche poreuse engendrant une résistance additionnelle d'importance variable selon sa structure. L'expression alors utilisée pour le flux comprend, outre la contre pression osmotique et la résistance de la membrane, une résistance de dépôt notée R_d :

$$J = \frac{P_{tm} - \Delta\Pi}{\mu_s \cdot (R_m + R_d)} \quad \dots \dots \dots \quad (III.1)$$

Durant la filtration, l'épaisseur du dépôt augmente du fait de l'apport en particules ; de ce fait, la résistance du dépôt elle-même est fonction de la masse déposée, M , par surface de membrane

$$R_d = \alpha \cdot M \quad \dots \dots \dots \quad (III.2)$$

Où α est la résistance spécifique du dépôt qui est souvent liée aux caractéristiques des particules (diamètre d et densité ρ) et de leur arrangement (degré de vide ε) par la relation de Carman- Kozeny :

$$\alpha = \frac{180 \cdot (1 - \varepsilon)}{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon^3} \quad \dots \dots \dots \quad (III.3)$$

Lorsque l'on considère la formation d'un dépôt incompressible et une contribution en terme de pression osmotique négligeable, on peut proposer une description dynamique de la formation de ce dépôt en filtration frontale menée à flux constant. La masse déposée est liée à la concentration d'alimentation et au flux de perméation :

$$M = c_a \cdot J \cdot t \quad \dots \dots \dots \quad (III.4)$$

En exprimant le flux en fonction de la pression transmembranaire initiale :

$$J = \frac{P_{tm_0}}{\mu_s \cdot R_m} \quad \dots \dots \dots \quad (III.5)$$

Et en combinant avec les équations (III.1) et (III.2) on peut exprimer l'évolution de la pression transmembranaire au cours du temps :

$$\frac{P_{tm}}{P_{tm_0}} = 1 + \frac{\alpha \cdot c_a \cdot J \cdot t}{R_m} \quad \dots \dots \dots \quad (III.6)$$

Il est à souligner que certains travaux proposent une relation permettant d'exprimer la dépendance de la résistance spécifique à la pression de filtration [Gourgues 1991] de façon à rendre compte de la compressibilité éventuelle des dépôts formés.

Ainsi, les caractéristiques du dépôt en terme de porosité, de densité ou encore de stabilité dépendent des interactions particulières, de la taille et de la forme des particules, de leur mode d'empilement ou encore des conditions opératoires [Fred Fu et Dempsey 1998]. L'élimination des dépôts nécessite de réaliser des rétrolavages dont la mise en œuvre sera présentée ultérieurement.

III.3.2. Blocage des pores

Le blocage des pores découle de propriétés stériques : des particules de diamètre proche ou inférieur à la taille des pores viennent s'inclure dans ces derniers et les bouchent diminuant ainsi la surface disponible pour l'écoulement. Les conséquences dynamiques sur la filtration ont été établies [Hermia 1982].

Ce mécanisme nécessitera lui aussi la réalisation de rétrolavages à une pression sensiblement supérieure à celle de la filtration.

III.3.3. Adsorption

L'adsorption résulte d'interactions entre la membrane et les solutés présents en solution. Elle peut intervenir tant à la surface de la membrane qu'à l'intérieur des pores, la conséquence en étant la formation de couches conduisant à une diminution de la section de passage dans les pores et, par voie de conséquence, à une augmentation de la résistance hydraulique.

Ce phénomène est facilité par la polarisation de concentration dans la mesure où celle-ci participe au déplacement des équilibres d'adsorption vers des conditions plus propices à une accumulation importante à la surface des membranes.

C'est généralement à l'adsorption chimique (interaction forte par liaisons covalentes) qu'est attribuée la part irréversible du colmatage nécessitant la mise en œuvre de nettoyages chimiques. [17]

En gros les mécanismes de limitation au transfert que l'on pourra rencontrer en filtration d'eau sont représentés sur la figure (III.4).

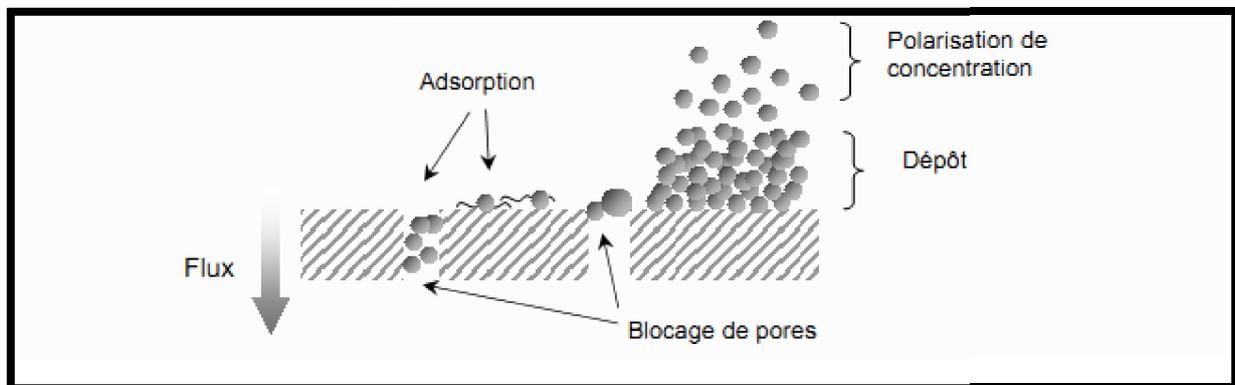


Figure (III .4): mécanismes de limitation au transfert

III.4. Modèles de filtration :

Il n'existe pas actuellement de modèle de colmatage pour la filtration tangentielle de solution colloïdale qui puisse s'appliquer de manière satisfaisante à la filtration des eaux de surface. Par contre, plusieurs auteurs ont appliqué des modèles classiques de filtration frontale à la filtration tangentielle. Ces modèles sont présentés ci-dessous.

III.4.1. Modèle de colmatage par blocage complet des pores

L'hypothèse de base de ce modèle est que chaque particule présente dans la solution à filtrer va participer au blocage complet des pores (Hermia, 1982). La surface poreuse (surface totale des pores) diminue proportionnellement au volume d'eau filtré. Le débit de perméation est donc relié au volume filtré, V , par l'équation suivante (Hermia, 1982) :

$$Q_p = Q_{p0} - K_b V \quad \dots \dots \dots \quad (III.7)$$

Le débit de perméation est lié au temps de filtration, t , par la relation suivante :

$$Q_p = Q_{p0} e^{-k_b t} \quad \dots \dots \dots \quad (III.8)$$

En combinant les équations précédentes, on obtient :

$$K_b V = Q_{p0} (1 - e^{-k_b t}) \quad \dots \dots \dots \quad (III.9)$$

Jaffrin et al.(1997) proposent une formulation différente de l'équation de Hermia (1982)

$$K_b V = Q_{p0} (1 - e^{-k_b t}) \quad \dots \dots \dots \quad (III.10)$$

L'équation précédente est équivalente à l'équation suivante :

$$Q_p = Q_{p0} \exp\left(-\frac{\Delta P_m S}{\mu R_m} t\right) \quad \dots \dots \dots \quad (III.11)$$

III.4.2. Modèles standard de colmatage par blocage des pores :

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que le volume des pores de la membrane diminue en proportion avec le volume filtré à cause du dépôt de particules sur paroi interne des pores (Hermia, 1982). le rapport entre le débit de perméation Q au temps t et le débit initial de perméation Q_0 (qui correspond à la membrane propre) peut être exprimé en fonction du volume cumulé de perméat (Hermia, 1982)

$$K_S = \frac{2c}{\pi \delta N^* r_{p0}^2} \quad \dots \dots \dots \quad (III.12)$$

Ou

$$\frac{Q_p}{Q_{p0}} = \left(1 - \frac{K_S V}{2}\right)^2 \quad \dots \dots \dots \quad (III.13)$$

En terme de variation du débit de perméation dans le temps, Hermia (1982) a développé l'équation suivante :

$$\frac{Q_P}{Q_{P0}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K_S Q_{P0} t}{2}\right)^2} \dots \dots \dots \text{(III.14)}$$

Hermia (1982) a obtenu aussi l'équation suivante qui lie V et t :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{Q_{P0} t} + \frac{K_S}{2} \dots \dots \dots \text{(III.15)}$$

Jaffrin et al. (1997) proposent une formulation différente de l'équation de Hermia (1982)

$$J_P = J_{P0} \left(1 + \frac{\beta J_{P0} t}{\delta \varepsilon}\right)^{-2} \dots \dots \dots \text{(III.16)}$$

III.4.3. Modèle de filtration sur gâteau

Le modèle de filtration sur gâteau est très répandu. Celui-ci décrit le processus de filtration quand un gâteau est formé progressivement et régulièrement à la surface de la membrane. L'hypothèse de base de ce modèle est que la quantité de matière déposée à la surface du filtre est proportionnelle au volume d'eau filtré (Hermia, 1982). L'équation suivante exprime le débit de perméation en fonction du temps de filtration pour une filtration frontale à gradient de pression constant (Hermia, 1982) :

$$\frac{Q_P}{Q_{P0}} = \frac{1}{(1 + 2K_C Q_{P0}^2 t)^{\frac{1}{2}}} \dots \dots \dots \text{(III.17)}$$

Ou

$$K_C = \frac{r_A v S \mu}{S^2 \Delta P_m (1 - m s)} \dots \dots \dots \text{(III.18)}$$

Jaffrin et al. (1997) ont exprimé le flux de perméation en fonction du temps de filtration pour la filtration sur gâteau :

$$J_P = J_{P0} \left(1 + \frac{2\alpha \Delta P_m S t}{\mu R_m^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \dots \dots \dots \text{(III.19)}$$

Par multiplication par la surface de la membrane de la relation précédente, on obtient l'équation suivante :

Ces trois résistances sont définies graphiquement sur la Figure (III.5). La résistance additionnelle en fin d'essai est également représentée sur cette figure de même que les variations du flux de perméation qui correspondent aux variations de la résistance totale à l'écoulement. Mathématiquement, si la loi de Darcy s'applique, cela correspond à l'équation suivante :

$$J_P = \frac{\Delta P_m - \Delta \Pi}{R_{totale}} = \frac{\Delta P_m}{(R_m + R_{A0} + R_A)} \dots \dots \dots (III.24)$$

Dans le cas où le gradient de pression osmotique, $\Delta \pi$, n'est pas négligeable, cette équation devient :

$$J_P = \frac{\Delta P_m - \Delta \Pi}{R_{totale}} = \frac{\Delta P_m - \Delta \Pi}{(R_m + R_{A0} + R_A)} \dots \dots \dots (III.25)$$

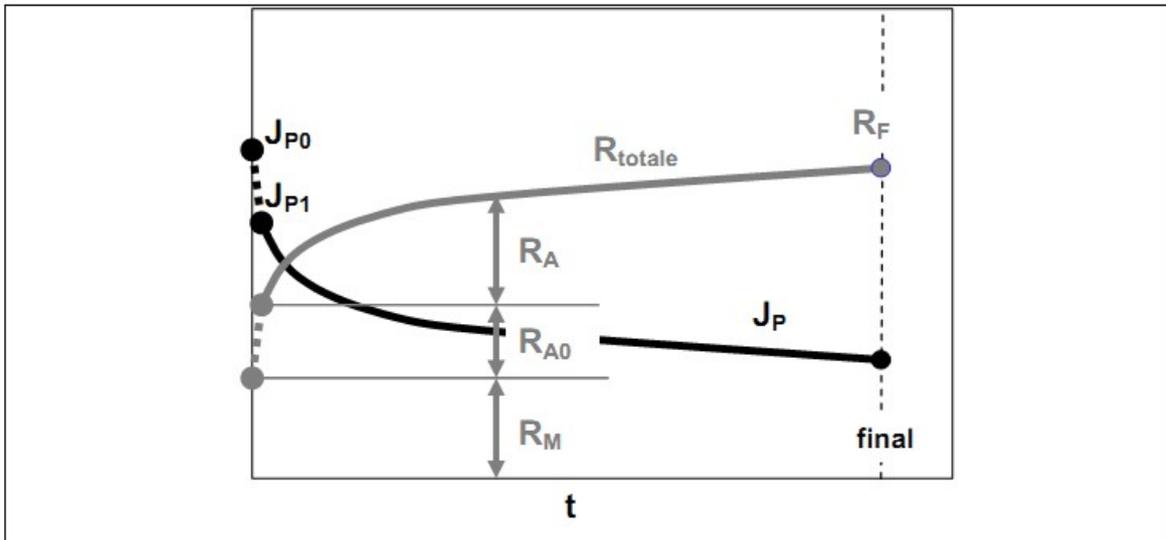


Figure (III.5) : les résistances en série et flux de perméation correspondants.

Dans un cas où la résistance R_{A0} est négligeable, Hong et Elimelech (1997) ont réarrangé l'équation (III.25) sous la forme :

$$\frac{J_{P0} - J_P}{J_P} = \frac{R_A}{R_m} \dots \dots \dots (III.26)$$

Ils ont relié la résistance du gâteau à la masse de colloïdes M_d déposée sur la surface de la membrane [3] :

$$R_A = \frac{r_A M_d}{S} \dots \dots \dots (III.27)$$

Tous les modèles de filtration classique peuvent être exprimés sous la forme suivante [20.21] :

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \dots \dots \dots (III.28)$$

La valeur de la puissance 'n' caractérise un modèle spécifique : 'n' =0 pour la filtration sur gâteau ; 'n'=1 pour le blocage intermédiaire , 'n'=1,5 pour l'obstruction des pores , et 'n'=2 pour le blocage complet des pores

Ensuite, différentes lois de filtration ont été proposées par Hermia (1982) selon les mécanismes de colmatage. Ces lois expliquent le comportement du flux sous une condition de pression transmembranaire constante (tableau III.1).

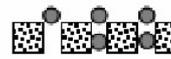
Loi	Description		Equation
Filtration sur gâteau	Dépôt de particules plus grandes que la taille des pores sur la surface de la membrane		$\frac{t}{V} = a_1 V + b_1$
Blocage complet (Blocage des pores)	Obstruction des pores par des particules non superposées et bouchage des pores		$-\ln\left(\frac{J}{J_0}\right) = a_2 t + b_2$
Blocage intermédiaire (Adsorption long-terme)	Obstruction des pores par des particules superposées qui vont boucher les pores		$\frac{1}{J} = a_3 t + b_3$
Blocage standard (Obstruction des pores)	Dépôt des particules plus petites que la taille des pores sur les parois des pores et réduction de la taille des pores		$\frac{t}{V} = a_4 t + b_4$

Tableau (III.1) : différents modèles empiriques de filtration en frontale.

III.5. Indicateurs de colmatage :

Les indicateurs de colmatage ont été développés dans l'objectif d'intégrer les facteurs susceptibles de jouer un rôle sur le colmatage (taille, nature, caractéristiques physico-chimiques des composants ...) en un seul paramètre. Ce paragraphe vise à faire un inventaire des tests développés et utilisés jusqu'à présent afin d'en voir les avantages mais aussi les limitations. [17]

III.5.1. Le Standard Density Index

Le Standard Density Index ,plus connu sous son abréviation de SDI ,est considéré comme l'indicateur le plus classique dans le domaine de la filtration membranaire .Il s'agit d'un test de l'American Society for Testing and Materials (ASTM, 1995) qui a été adopté en 1995 (test D 4189-95). La détermination du SDI est basée sur la mesure de la vitesse à laquelle une membrane, ayant un diamètre de pores de 0,45µm, se colmate à une

III.5.2. Le MFI (Modified Fouling Index) :

Schippers et Verdouw (1980) ont proposé un indicateur de colmatage appelé « Modified Fouling Index » (MFI). Cet indicateur de colmatage ne rend compte que du seul mécanisme de colmatage de type gâteau. Schippers et Verdouw (1980), et par la suite Boerlage et al., (2003a, 2003b, 2004), considèrent que le colmatage d'une membrane en filtration frontale où le gradient de pression est constant a lieu en 3 étapes:

- Blocage des pores;
- Formation d'un gâteau incompressible;
- Formation d'un gâteau compressible.

Quand il y a formation d'un gâteau incompressible, et d'après les hypothèses, il doit y avoir une relation linéaire entre le rapport t/V et V (Schippers et Verdouw 1980).

Les 3 phases de colmatage lors d'une filtration frontale, d'après Schippers et Verdouw (1980), sont représentées sur la figure (III.6). La phase qui correspond à la formation d'un gâteau incompressible est la partie linéaire du graphe t/V versus V comme cela apparaît sur cette figure.

L'indicateur MFI correspond spécifiquement au colmatage par formation d'un gâteau à la surface de la membrane. [22]

De façon pratique la détermination du MFI est similaire à celle du SDI. Le même dispositif expérimental est utilisé : le volume de perméat est mesuré avec un cylindre gradué à chaque intervalle de 30 secondes, pour une durée totale maximale de 20 minutes. L'origine du temps correspondant au moment où la pression d'opération de 210 kPa (30 psi) est stabilisée. Comme une membrane de 0,45 μm est utilisée dans le MFI original, et pour se différencier d'un autre indicateur qui a été développé ultérieurement, l'indice «0,45» est ajouté, l'indicateur est donc appelé $\text{MFI}_{0,45}$.

Les résultats du test sont donc une série de mesures de temps et de volumes cumulés de perméat.

L'indicateur de colmatage est la pente de la partie linéaire du graphe t/V versus V , (figure III.6).

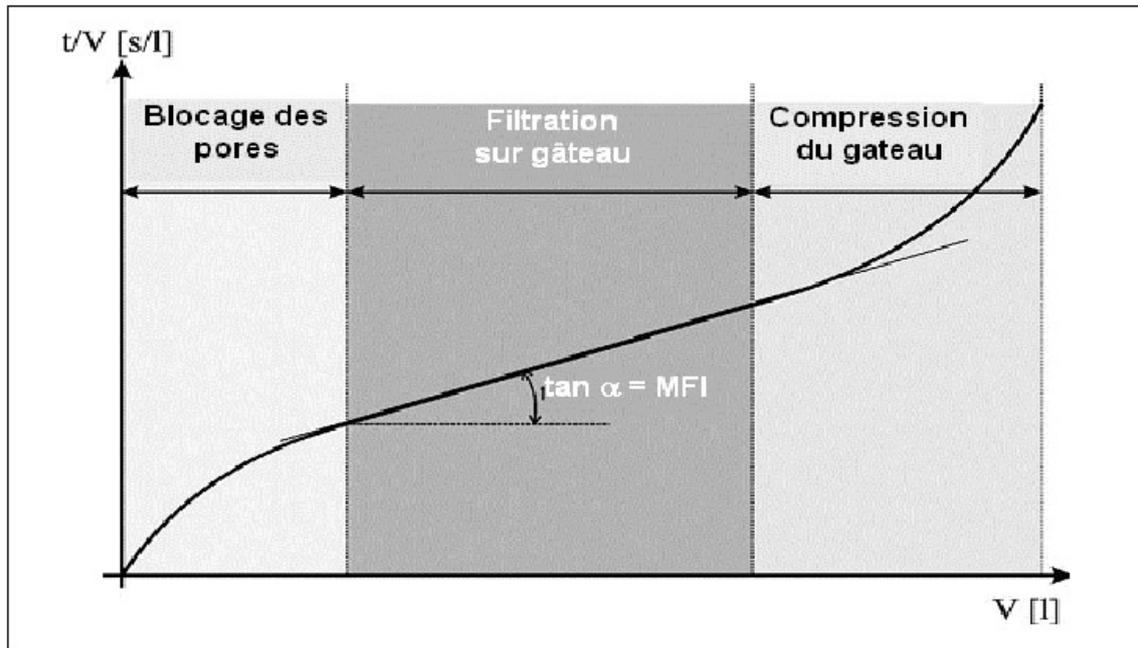


figure (III.6) : exemple de courbe typique pour déterminer le MFI d'une eau (Shippers et Verdouw 1980)

La valeur de l'indicateur de colmatage peut être ramenée à une température de 20° C et à une pression de 210 KPa , considérées comme des conditions standards , avec la relation suivante :

$$MFI_{0.45} = \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \times \frac{\Delta P}{210} \times \tan \alpha \quad \dots \dots \dots \quad (III.30)$$

III.5.3. MFI-UF

Boerlage et al.,(2000,2002 et 2003aetb) ont développé un nouvel indicateur de colmatage appelé «Modified Fouling Index-Ultrafiltration» (MFI-UF). Contrairement aux indicateurs précédents (SDI et MFI),cet indicateur est déterminé à partir d'un test réalisé avec une membrane d'UF donc avec des pores plus fins .Cela vise à mieux caractériser le pouvoir colmatant des eaux qui contiennent des colloïdes assez fins pour passer à travers une membrane dont la porosité est de 0,45 μm . Les colloïdes Organiques sont en effet considérés comme des agents colmatants importants dans le cas de la NF des eaux douces de surface. Il est vrai que le gâteau formé sur une membrane de 0,45 μm retient une partie des particules de plus petite taille que celle des pores de la membrane, mais en choisissant une membrane d'UF de faible SC ,tous les colloïdes devraient être retenus .Donc le MFI-UF devrait mieux rendre compte que le SDI et le MFI du colmatage observé en NF ou en OI où les membranes ont des pores extrêmement fins.

Boerlage et al., (2002) ont sélectionné une membrane ayant un seuil de coupure de 13KDa pour déterminer le MFI-UF. Cette membrane semblait la plus appropriée d'après les essais de filtration que ces auteurs ont conduit avec plusieurs types de membranes. Les mécanismes de filtration pris en considération en MFI-UF sont exactement les mêmes qu'en MFI_{0,45}. [19]

III.6. Facteurs influençant le colmatage :

Nombreux sont les exemples trouvés dans la littérature qui soulignent l'importance de plusieurs paramètres tels que les caractéristiques physico-chimiques des eaux, les caractéristiques des membranes et les conditions opératoires, vis-à-vis du colmatage observé (Mohammadi et al., 2004 a et 2004 b, Elimelech et al., 1997, Mänttari et al., 2006, Korbutowicz et al., 1999, Lawrence et al., 2006).

Il apparaît délicat et peut-être un peu arbitraire de séparer ces différents paramètres dans la mesure où le colmatage résulte de la combinaison de tous ces facteurs. Néanmoins nous avons choisi de traiter ces différents aspects en les examinant individuellement.

III.6.1. Influence des caractéristiques physico-chimiques des eaux :

D'après leur étude, Speth et al., (1998) ont montré que la perte de flux ne peut pas être corrélée au paramètre température, ce qui indique que les variations de flux en fonction des saisons est principalement liée aux changements des caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'eau. Le dépôt d'acides humiques ainsi que leur agrégation semblent être le résultat à la fois d'interactions électrostatiques et hydrophobes, suggérant ainsi l'importance du pH et de la salinité sur le colmatage (Yuan et Zydney 1999). [19]

1- Le pH

Yuan et al. (1999) ont étudié le colmatage par l'acide humique en MF. Ils ont trouvé qu'un faible pH (pH égal à 3) cause une diminution du flux et une augmentation du taux de rétention de l'acide humique. Ceci est dû à la réduction des répulsions électrostatiques entre les molécules d'acide humique, et donc à leur agrégation. Les gros agrégats sont déposés sur la surface de la membrane conduisant à une grande rétention pendant la filtration.

De plus, Costa et De Pinho (2002) ont également mis en évidence l'effet du pH sur la rétention de l'acide humique à l'aide de deux membranes d'UF en acétate de cellulose de différents seuils de coupure (60 et 150 kDa). Ils ont constaté qu'un pH de 5,3 permet une

rétenion plus importante qu'un pH de 7 pour les deux membranes, ce qui est dû à l'effet des interactions électrostatiques. Au contraire, l'étude de Ruohomäki et al. (1998) sur l'ultrafiltration d'un mélange d'acide humique et d'eau naturelle par une membrane en polyéthersulfone hydrophile montre une réduction de la rétenion à faible pH. Ces résultats différents s'expliquent par la différence de propriétés des matériaux membranaires, ainsi que celle des caractéristiques de l'eau naturelle utilisée. [12]

2-La force ionique

La force ionique joue aussi un rôle fondamental (Schäfer et al.,2000, Aoustin et al.,2001).Hong et Elimelech (1997) ont montré que plus la force ionique de l'eau est élevée (ajustement avec du NaCl) , et plus la perte de flux de perméation est élevée. Ces auteurs expliquent cela par le fait que la résistance hydraulique du gâteau augmente avec son épaisseur et sa compacité .A force ionique élevée, la charge électrique de la membrane et celle des macromolécules humiques est réduite d'une manière significative ,ce qui réduit la répulsion électrostatique entre ces macromolécules .Par conséquent ,le dépôt de MON sur la surface est facilité et le gâteau devient plus épais .De plus ,avec l'augmentation de la force ionique , la répulsion électrostatique entre les chaînes organiques diminue ,et les molécules humiques tendent à avoir une structure plus compacte ,ce qui donne un gâteau plus compact et donc une plus grande résistance à l'écoulement. Par ailleurs ,la densité ou compacité du dépôt augmente avec l'accroissement de la force ionique (Yuan et Zydney 1999). [19]

III.6.2. Influence des caractéristiques de la membrane :

Les interactions des substances colloïdales organiques et non organiques avec les surfaces membranaires en milieu aqueux dépendent des propriétés de surface des membranes (Childress et Deshmukh 1998). Pour Marshall et al., (1993) les propriétés colmatantes des protéines sont étroitement dépendantes des caractéristiques physiques et chimiques des membranes utilisées.

1- Le seuil de coupure :

Le seuil de coupure indique la taille à partir de laquelle les particules sont retenues par le « média » filtrant .La taille des pores joue un rôle non négligeable dans le phénomène de colmatage .Ce dernier peut avoir lieu dans les pores par réduction partielle de la taille des pores ,par bouchage de pores ou encore par simple accumulation en surface . Les espèces

d (cm):diamètre hydraulique de la membrane,

L (cm):longueur de l'unité de filtration.

Amy et Cho (1999) notent qu'une augmentation de la valeur du rapport f/k s'accompagne d'une augmentation de la perte de flux. Par ailleurs, le taux de rejet (en termes d'abattement de COD) est plus élevé aux faibles rapports f/k pour les membranes d'ultrafiltration. Aoustinetal.,(2001) suggèrent que l'application de flux plus faibles diminue le colmatage en limitant la pénétration de matériaux dans les pores et la formation d'une couche de gel à la surface . Par ailleurs, ils ajoutent que le volume filtré n'a pas d'impact sur le colmatage, mais que ce sont bien les conditions de flux qui en déterminent l'importance (notion de flux critique récemment développée par Bacchin et Aimar).

Les paramètres du procédés comme la température , la vitesse de circulation , la pression et la concentration d'alimentation aussi bien que le « design » de l'équipement peuvent avoir une grande influence sur le colmatage de la membrane :

1-La température :

Classiquement la température agit sur la viscosité et cette dernière diminue si la température augmente (Cheryan1989).D'après le modèle de Hagen-Poiseuille , augmenter la température devrait résulter en un flux plus important ,

Mohammadi et al.,(2002a) ont étudié l'effet de la température de la solution d'alimentation sur le colmatage des membranes d'OI en PA par une eau de rivière prétraitée . Des essais ont été réalisés à différentes températures de 17 à 45°C. Les résultats montrent que le colmatage augmente linéairement avec la température . D'un point de vue théorique , quand la température augmente ,le coefficient de diffusion augmente par contre la viscosité diminue . Ceci induit à la réduction du nombre de Schmidt caractéristique du rapport des forces visqueuses à la diffusivité ($N = \mu/D$) . Utilisant cette équation on peut remarquer que la réduction du nombre de Schmidt entraîne une polarisation de concentration plus importante et le colmatage peut s'en trouver augmenté.

2-Vitesse de circulation :

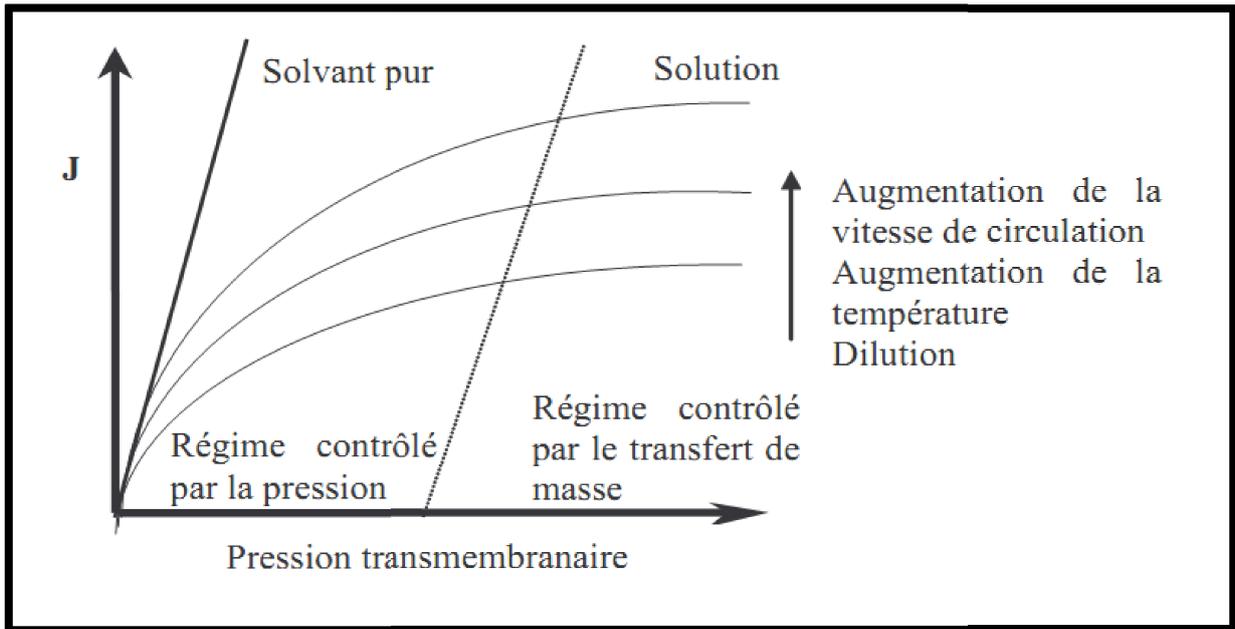
De façon générale ,plus la vitesse de circulation est élevée ,plus le colmatage est limité car des vitesses élevées tendent à détacher de la surface les matières déposées ,mais le phénomène inverse peut être observé et deux effets peuvent l'expliquer .Tout d'abord la

pression transmembranaire joue aussi un rôle important , à basses pressions , les forces de cisaillement sont assez importantes pour minimiser le dépôt de toutes particules sur la surface de la membrane ,à pression élevée , les particules vont à la surface de la membrane plus rapidement que les forces de cisaillement ne les en éloignent ,le colmatage est donc plus important .L'autre effet à prendre en compte est la stratification des particules due à la diffusion induite par le cisaillement ,les plus grosses particules sont rejetées loin de la surface et les petites particules restent proches de la surface la colmatant par blocage des pores.

Mohammadi et al., (2002a) ont étudié l'effet de la vitesse de recirculation sur la colmatage des membranes d'OI en PA par une eau de rivière prétraitée pour des vitesses de 0,1– 0,97 m/s. Ils ont montré que l'augmentation de la vitesse de recirculation augmente la turbulence et le coefficient de transfert en affaiblissant l'effet de polarisation et augmentant ainsi le flux du perméat . Il a été prédit que l'augmentation de la vitesse de recirculation n'augmente pas le flux du perméat.

3-La pression :

Quand la pression transmembranaire est dans la région de pré-gel ,le débit augmente ; la figure (III.4) illustre ce phénomène. Si la pression augmente encore, la concentration de polarisation atteint une concentration limite et le débit devient indépendant de la pression .La situation change quand la couche colmatante se forme et commence à être compressée aux pressions élevées .Augmenter la pression au dessus de ce point critique diminue davantage le débit .Toute fois à ces pressions les coûts énergétiques ne sont plus acceptables et les membranes immergées deviennent intéressantes.



Figure(III.7) : Effet des conditions opératoires sur le flux de perméat (d'après Cheryan 1989)

*Chapitre IV : Le nettoyage***IV.1. Introduction :**

Le nettoyage consiste à éliminer d'une surface donnée toute souillure visible ou invisible pouvant s'y trouver. Ceci est réalisé par la détergence, processus selon lequel les agents colmatants sont détachés de la surface où ils sont fixés, et mis en solution ou en suspension, et qui est la résultante de plusieurs phénomènes physico-chimiques survenant aux interfaces dans le système support/souillure/détergent.

IV.2.Méthodes physiques de nettoyage :

Nous pouvons décrire à ce stade les procédés hydrauliques de décolmatage comme une optimisation possible du fonctionnement de la technique de filtration sur membrane. Il existe plusieurs méthodes physiques de décolmatage: le backflush, le backpulse et la méthode par ultrasons (Bégoïn2004).

1- backflush :

La technique du contre-lavage ou rétrolavage (backflush) est une méthode physique de décolmatage qui consiste à effectuer des rétrofiltrations brèves et périodiques par pressurisation du compartiment perméat du système membranaire. Cette technique, qui est utilisée industriellement, est parfois associée en complément d'un nettoyage chimique. Le «backflush» a l'effet bénéfique d'éliminer tout ou une partie du colmatage interne des pores, et évite l'effet de compactage de la couche d'encrassement sur la surface membranaire. L'efficacité du décolmatage dépend de la solution à filtrer, du type de colmatage (réversible/irréversible,interne/externe), de la fréquence et de l'amplitude de rétrolavage.

2- backpulse

Une technique très proche du rétrolavage, est le «backpulse». La pression transmembranaire est inversée une fois toutes les 5 secondes sur une durée inférieure à la seconde (0,1–1seconde), avec le but d'éliminer le dépôt de la surface de la membrane. Cela permet d'augmenter le flux net (calculé sur la base de gain de perméat moins ce qui est perdu durant la rétrofiltration). Cette technique à l'avantage de permettre un décolmatage in-situ et est utilisée industriellement. Les techniques «backflush » et «backpulse» ne peuvent être

employées qu'avec des membranes de résistance mécanique suffisante pour éviter le décollement de la peau active.

3-Ultrasons :

Une autre méthode de décolmatage utilise les ultrasons. L'intensité des vibrations des ondes ultrasonores doit toute fois être contrôlée pour ne pas détériorer la membrane (Masselin2001) cité par Bégoin 2004. L'effet des ultrasons est relié au phénomène de cavitation : déformation, croissance et implosion de bulles formées quand une forte pression est appliquée à un milieu liquide. La destruction de cavité a une énergie suffisante pour vaincre les interactions et ainsi enlever la matière en crassante de la surface membranaire. Simonetal.,(2000) cité par Bégoin (2004).

De nombreux auteurs (Lietal.,2002,Kobayashi et al.,2002et Muthukumaran et al.,2005,etc) ont montré que le nettoyage par ultrasons est efficace particulièrement dans le domaine de la laiterie. [19]

IV.3.Le nettoyage chimique :

Il se compose d'une séquence de lavage acide et basique, ainsi que de phases de rinçage. La durée d'une séquence de nettoyage peut aller de 30 à 60 min. les nettoyages sont généralement effectués à la température la plus élevée que la membrane peut supporter sans dégradation, pour une meilleure efficacité, les principales étapes de nettoyage se déroulent ainsi :

-Le premier rinçage a pour but d'éliminer les composants solubles accrochés à la membrane. On utilise donc l'effet mécanique d'un écoulement tangentiel à haute vitesse ainsi que l'effet solvant de l'eau ;

-Le premier nettoyage à base d'acide à pour objectif de solubiliser les couches d'entartage contenant le calcium, tartre et minéraux, et ainsi d'éviter la formation d'hydroxydes insolubles donc très difficiles à éliminer ;

-Le deuxième rinçage permet d'éviter la neutralisation de la deuxième solution de nettoyage.

-Le deuxième nettoyage alcalin, a principalement pour effet d'hydrolyser la matière organique et biologique. [8]

IV.4. Le nettoyage enzymatique :

Ce type de nettoyage constitue une alternative aux traitements chimiques. Il peut être appliqué dans les cas de membranes sensibles aux réactifs chimiques, au pH ou à la température élevée, ainsi que dans les cas de colmatage avancé.

IV.5. Efficacité de nettoyage :

On détermine l'efficacité d'un nettoyage par sa capacité à ramener une surface membranaire d'un état colmaté à un état jugé propre. En général on se base sur la notion de propreté hydraulique, critère sur lequel est également jugé l'efficacité du décolmatage. Blanpain-Av et(2001) cité par Bégoïn (2004), proposent deux critères supplémentaires : la propreté chimique et la propreté microbiologique.

IV.5.1. La propreté hydraulique

La propreté hydraulique est une méthode grossière pour juger l'efficacité du nettoyage, car elle est rapide, facile à mettre en œuvre et non destructive. On estime qu'un nettoyage est efficace lorsqu'il est capable de ramener les caractéristiques hydrauliques de la membrane à celles de la membrane initiale. Cela se traduit par le fait que le flux à l'eau de la membrane nettoyée doit être supérieur ou égal à 90% du flux à l'eau de cette membrane avant son utilisation. C'est le critère utilisé le plus couramment dans les laboratoires de recherche et dans les industries.

IV.5.2. La propreté chimique :

La propreté hydraulique n'est pas un critère assez fin pour évaluer l'état de surface de la membrane. La propreté chimique est caractérisée par l'absence d'agents colmatants ou de résidus de solutions de nettoyage sur la membrane. Ce critère est accessible avec l'utilisation de techniques analytiques performantes (AFM, MEB-EDX, FTIR, SP), mais malheureusement destructives à l'exception des mesures de potentiel d'écoulement (SP) d'où l'intérêt de couplage des mesures de potentiel d'écoulement aux mesures de perméabilités hydrauliques afin de conclure sur l'efficacité hydraulique et chimique des membranes. [30]

IV.5.3. La propreté microbiologique :

La propreté microbiologique est définie par l'absence de microorganismes vivants. La démarche actuelle consiste à autopsier des modules industriels ayant fonctionné sur un long laps de temps pour en déterminer la propreté microbiologique (Rabiller-Baudry 2002, Bégoïn 2004).

IV.6. L'effet des produits de nettoyage sur les membranes :

L'utilisation fréquente des produits chimiques pour le nettoyage des membranes semble être responsable du changement de propriétés des membranes à savoir la réduction de leur durée de vie et la dégradation du matériau. Ces effets sont spécialement observés sur les membranes organiques. [14]

*Chapitre V : Matériel et méthodes***V.1 Introduction :**

Dans cette étude expérimentale, on s'est intéressé préalablement à la filtration des suspensions de bentonites et des solutions d'acides humiques sur des membranes d'ultrafiltration avec un seuil de coupure de 5 kDa.

L'étude consiste en les étapes suivantes :

- Déconditionnement des membranes utilisées (de 5KDa en cellulose régénérée).
- Préparations des suspensions de bentonite ; et des solutions d'acides humiques à des différentes concentrations.
- Faire les essais de perméabilité a l'eau bidistillée pour des membranes propres ainsi que pour des membranes colmatées.
- Ultrafiltration des différentes solutions et suspensions préparées.
- Effectuer quelques opérations d'analyse (pH , Spectrophotométrie d'absorbance UV , Turbidité)

Ces travaux ont été effectués au niveau des laboratoires du département de chimie industrielle de l'université de BLIDA

V.2. Matériels :**V.2.1. Dispositif expérimental**

La cellule d'UF est remplie de la solution à filtrer et l'air est complètement évacué du système, par une soupape située sur le couvercle de la cellule de filtration, mettant le système à pression atmosphérique. La bouteille d'azote assure la pression de l'opération, réglée par l'intermédiaire d'un manomètre détenteur, situé sur la bouteille. Le perméat est récupéré par le bas de la cellule d'ultrafiltration. Le montage de filtration est schématisé dans la figure (V.1) ci-dessous :

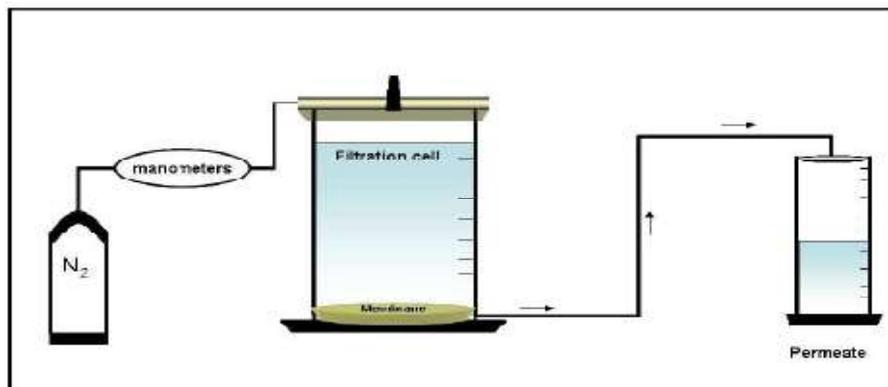


Figure (V.1): Schéma du montage pour les essais d'UF en laboratoire

V.2.2. La cellule de filtration

La cellule de filtration est de type Amicon-Millipore 8200. Cette cellule est un cylindre en polyéthylène, pouvant contenir 180 ml de solution (voir Figure V.2). Son couvercle est muni d'une valve pour relâcher la pression, et est connecté au tuyau de mise sous pression. La pression maximale d'opération est de 4,7 atm. La membrane repose sur une fine grille plastique.



Figure (V.2): Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon-Millipore)

V.2.3. Les membranes utilisées :

Les membranes hydrophiles conduisent à un colmatage plus faible par les matières organiques et minérales que les membranes hydrophobes. Pour cette étude des membranes planes hydrophiles en cellulose régénérée ont été choisis, de seuil de coupure de 5KDa. Le tableau (V.1) présente les caractéristiques de la membrane d'UF commercialisée par Millipore.

La membrane est emballée dans un emballage sec. Avant utilisation, elle doit être déconditionnée.

Caractéristiques	Membrane
Fournisseur	Millipore
Référence	YM30
Matériau	Cellulose régénérée
Seuil de coupure (kDa)	5
Perméabilité à l'eau ultra pure (L/h.m ²)	25-37

Tableau (V.1) : caractéristiques des membranes

V.2.4. Suspensions et solutions modèles :

La difficulté amenée par la variabilité de qualité des eaux naturelles rend délicate l'étude comparative de filtrations ; c'est pourquoi des suspensions et des solutions dites « modèles » sont dans un premier temps étudiées puisqu'elles permettent d'assurer des expériences reproductibles. Il s'agit de suspensions colloïdales et de solutions d'acides humiques; rappelons que les colloïdes sont des particules de taille comprise entre 1 nm et 1 µm dont les interactions sont régies par leurs propriétés de surface. Les colloïdes sont une classe importante des composés présents dans l'eau qui, par leur taille du même ordre de grandeur que les pores d'une membrane d'ultrafiltration, se prêtent bien à l'étude du procédé [17]. Les acides humiques se dissolvent dans des solutions alcalines diluées, et précipitent dès que la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est moyenne, leur poids moléculaire oscille entre 5000 et 100 000 Daltons. [23]

V.3. Méthodes :

V.3.4. Protocole de déconditionnement des membranes :

Le déconditionnement des membranes est une étape très importante et indispensable. Cette étape permet d'enlever les produits dits de conditionnement utilisés par les fabricants pour éviter toute contamination des membranes lors du transport et/ou du stockage et aussi de permettre le compactage et le mouillage total des pores de la membrane. Parmi ces produits, on trouve le bisulfite de sodium, qui est un antibactérien, et la glycérine, qui est un antigel. D'après le fabricant. Le déconditionnement des membranes se fait par filtration d'eau bidistillée jusqu'à ce que les mesures de perméabilité hydraulique et du potentiel d'écoulement soient stables. Cette étape nécessitant des volumes d'eau et un temps important. Après cette étape, la membrane est dite déconditionnée.

V.3.5. Préparation des suspensions minérales modèles (bentonite) :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites.

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis).

Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

En Algérie, d'importants gisements sont localisés à Mzila (Mostaganem) et Hammam Boughrara (Maghnia).

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- Leur forme et leur surface spécifique;
- Leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement;

Leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

La bentonite brute utilisée est extraite du gisement de Roussel de Maghnia, Ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau (V.2).

Composition	SiO ₂	FeO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	AS	Al ₂ O ₃	PAF 900°C
%	69.4	1.17	1.1	0.5	0.8	0.2	0.05	14.67	11

Tableau (V.2) : Composition chimique de la bentonite brute (Roussel) [25]

Des suspensions de bentonite de concentration qui varie de 1g/L à 3g/L ont été préparées la veille de leurs utilisations, elles sont mises en agitation pendant 2h, après on laisse reposer pour que la bentonite se gonfle. Avant le début de l'opération d'ultrafiltration, les suspensions sont mises en agitation encore une fois pendant 1h. (voir annexe 1)

V.3.6. Préparation des solutions organiques modèles (acides humiques) :

Le concept général des acides humiques est que ce sont des macromolécules complexes dans lesquelles sont liés des acides aminés, des aminoglycoses, des peptides aromatiques et des composés aliphatiques.

Parmi les modèles de structure proposés pour les acides humiques, le modèle de Stevenson [24] figure (V.1). Les groupes aromatiques sont substitués par des composés aliphatiques et la liaison de peptides et de sucres aminés explique la présence de l'azote dans ces structures.

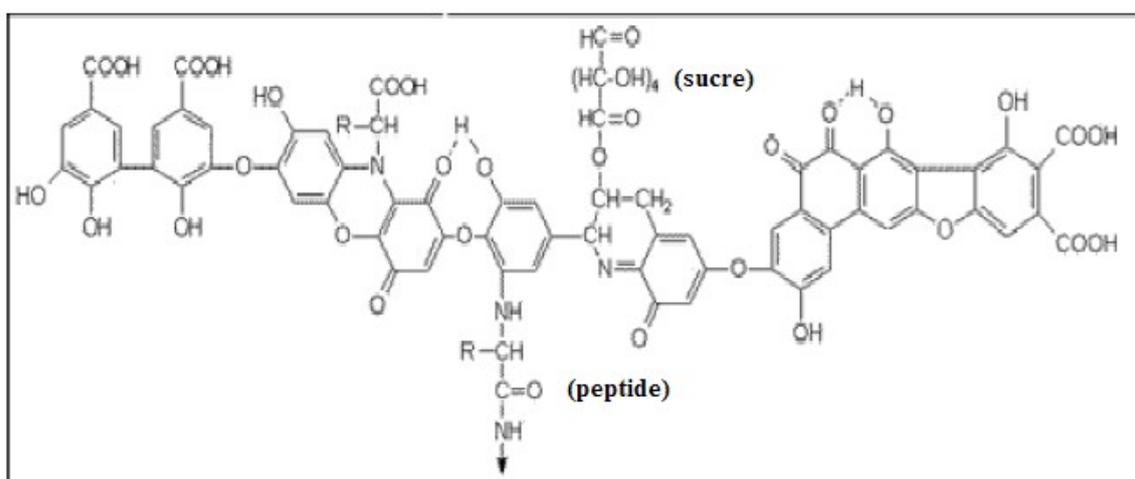


Figure (V.3) : Modèle de Stevenson d'acide humique

Pour la préparation des solutions on prend 1g d'acide humique synthétique de marque : “**ACROS-Sodium Salt. New Jersey USA** ” (voir annexe 2), se présentant sous forme de poudre. On dissout cette masse dans 62.5 ml d'une solution de NaOH (2N) et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge dans la fiole de 1 L.

Le mélange est mis sous agitation pendant 24 heures, à l'abri de la lumière (la fiole est recouverte de papier aluminium) afin d'éviter, aux acides humiques, toute sorte de dégradation. La conservation de la solution se fait dans un endroit sombre et à une température de 4°C [26].

Par la suite, des solutions filles d'acides humiques sont préparées à des concentrations de 10mg/L, 20mg/L, 40mg/L (annexe 3)

Puisque le pH est l'un des paramètres influençant le colmatage des membranes, on le maintient fixe (pH=6) pour les solutions filles et ceci par ajustement en utilisant des solutions de HCl (0.1 et 0.01 N) et de NaOH (2N).

V.3.7. Ultrafiltration à l'eau bidistillée pour la détermination de la perméabilité :

Pour chaque opération d'ultrafiltration, une membrane est déconditionnée puis installée dans la cellule Amicon qui est totalement remplie d'eau bidistillée. La mesure de perméabilité de la membrane est réalisée, avec de l'eau bidistillée, par paliers de pression. Cinq paliers de pression transmembranaire sont réalisés : 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 bar. Les volumes à filtrés sont de 2,5 mL par palier de pression.

V.3.8. Ultrafiltration à pression constante :

Après avoir mesuré la perméabilité initiale à l'eau bidistillée suivant le protocole décrit précédemment, l'eau bidistillée est évacuée de la cellule. Une solution à filtrer (organique/minérale) de 500 mL est préparée, est introduite dans la cellule (de 180 mL) jusqu'à remplissage, et l'autre partie est laissée à part pour un autre remplissage.

Une fois l'installation du système réalisée, la pression transmembranaire appliquée et réglée à 2 bar est maintenue constante tout au long de la filtration. Pendant la filtration on mesure le temps à l'aide d'un chronomètre le temps cumulé correspondant au passage de chaque 5mL de perméat récupéré, ces mesures vont servir à la détermination des MFI-UF. La filtration est stoppée lorsque toute la solution a été filtrée.

V.3.9. Le lavage

Après la filtration, la membrane est nettoyée par un lavage basique qui consiste en une immersion de la membrane pendant 30 min dans 50 ml d'une solution de NaOH (0,1 M). Puis la membrane est nettoyée par de l'eau ultra pure et réutilisée pour un nouvel essai de filtration, après contrôle de sa perméabilité. La membrane nettoyée est conservée dans une solution d'éthanol à 10 % à une température de 4°C.

V.4. Méthodes d'analyse :

V.4.1. Spectrophotométrie d'absorbance UV

L'absorbance de la matière organique (acide humique) est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (SCHIMADZU 1700) avec une cuve en quartz de 1cm à une longueur d'onde de 254 nm.

*Chapitre VI : résultats et discussions***VI.1 Introduction :**

Dans cette partie de travail on étudie l'évolution de la perméabilité hydraulique des membranes au cours d'une opération d'UF, ainsi l'évolution du flux de perméation en fonction du temps, et à la fin on détermine les indices de colmatage MFI-UF de chaque solution pour envisager le pouvoir colmatant.

VI.2. Perméabilité hydraulique :

La mesure de la perméabilité hydraulique est un paramètre de suivi des performances hydrauliques des membranes. Chaque essai de filtration doit être précédé et suivi par la mesure de la perméabilité de la membrane à l'eau propre, qui constitue la caractéristique fondamentale de la membrane.

Selon la loi de Darcy, la perméabilité (A) reliant le flux de perméat à la pression transmembranaire est définie par :

$$J_{20^{\circ}\text{C}} = A\Delta P = \frac{\Delta P}{\mu_{20^{\circ}\text{C}}R_m} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (\text{V.1})$$

Avec

A Perméabilité de la membrane ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

J Flux de perméat ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

ΔP Pression transmembranaire (bar)

$\mu_{20^{\circ}\text{C}}$ Viscosité de l'eau à 20 °C (Pa.s^{-1})

R_m Résistance de la membrane (m^{-1})

Pour différentes valeurs de pression appliquées (de 1 à 3 bar), le flux instantané à l'eau bidistillée a été déterminé en mesurant le volume de perméat recueilli au cours du temps. Le flux est

$$J = \frac{V}{\Delta t.S} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (\text{VI.2})$$

Avec

J Flux de perméat ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

V volume de perméat filtré (L)

S Surface filtrante de la membrane (m^2)

Δt le temps nécessaire pour filtré le volume V de perméat (second)

Plusieurs essais ont été effectués sur des membranes propres ainsi des membranes colmatées en variant l'eau d'alimentation de point de vu nature et concentration.

VI.2.1. détermination de la perméabilité des membranes vierges :

Les deux membranes utilisées sont de la même nature, cellulose régénérée de 5KDa, une pour l'ultrafiltration de la solution minérale et l'autre pour la solution organique, possédant la même surface spécifique ($33,16 \text{ cm}^2$) ainsi la même perméabilité ($24 - 30 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$).

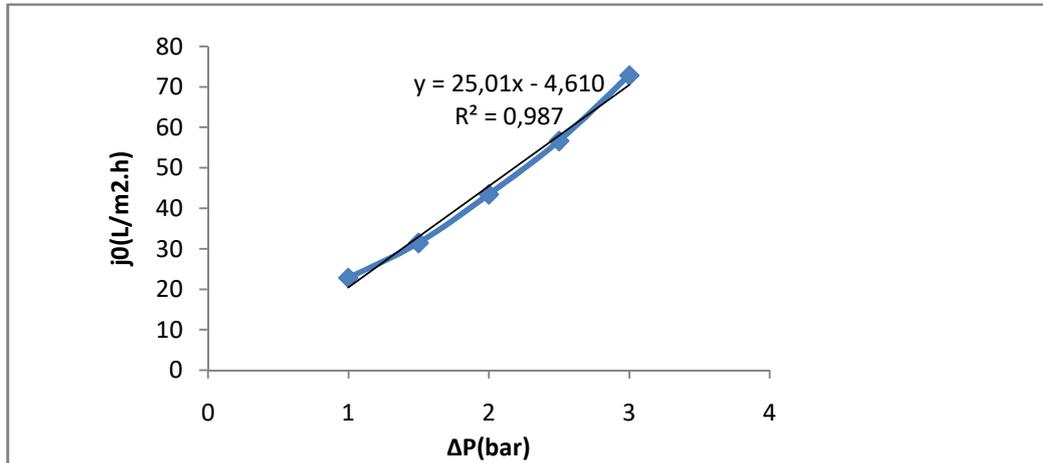


Figure (VI.1) : Evolution de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire d'une Membrane vierge d'UF de 5kDa en cellulose régénérée.

Il apparaît d'après (la figure (VI.1)) que la perméabilité hydraulique augmente linéairement en fonction de la pression transmembranaire, ce qui est en bon accord avec la loi phénoménologique de Darcy, qui traduit la proportionnalité du flux de perméation en fonction de la perte de charge.

La valeur expérimentale de perméabilité hydraulique à l'eau bidistillée est proche de celle donnée par le fournisseur, mais des écarts non significatifs sont observés, ceci est peut être attribué à un problème de reproductibilité du procédé de fabrication ou encore à l'efficacité plus ou moins grande de la phase de déconditionnement.

VI.2.2. Effet de colmatage des suspensions minérales et les solutions organiques sur la perméabilité hydraulique :

Afin de différencier entre l'effet de nettoyage d'une membrane colmatée par les matières minérales et organiques, la vérification de la perméabilité hydraulique, est l'une des paramètres utilisée à ce propos.

a-effet du colmatage des suspensions minérales :

Après une ultrafiltration des suspensions minérales de 2g/L et 3g/L, les membranes utilisées à cette opération (M1 : UF-2g/L- , M2 :UF-3g/L-) sont nettoyées simplement par l'eau distillée ,les résultats de la perméabilité hydraulique sont donnés par (la figure (VI.2)) à partir de la courbe de l'évolution de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire .

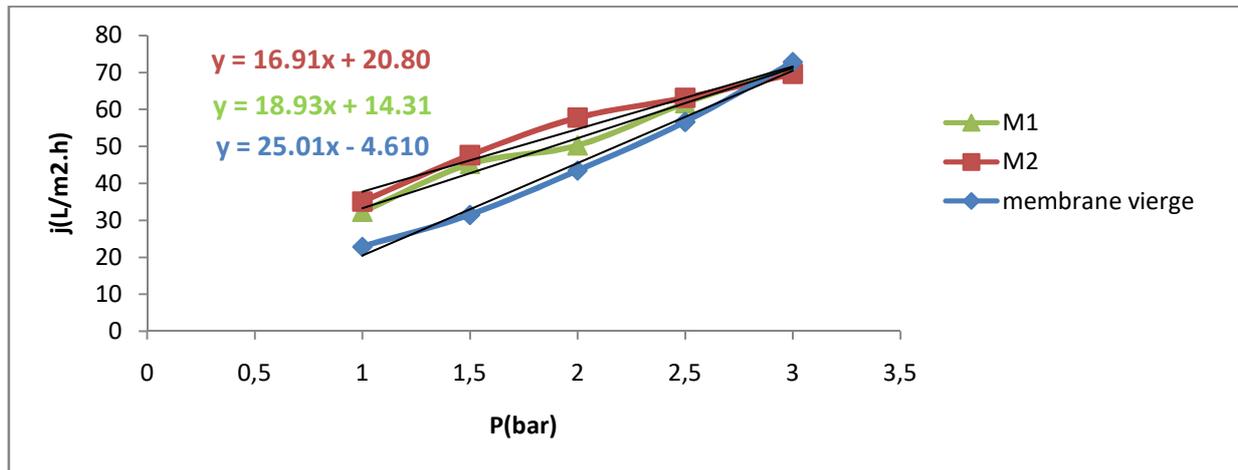


Figure (VI.2) : Evolution de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire d'une membrane propre et des membranes lavées à l'eau distillée après colmatage de (2g/L et 3g/L) de bentonite .

Pour une ultrafiltration d'une suspension minérale à base d'une argile, un simple lavage à l'eau bidistillée permet de retrouver les performances initiales de la membrane utilisée comme l'indique (la figure (VI.2)).

b-effet du colmatage des solutions organiques :

Dans le cas des acides humiques, la perméabilité des membranes M1', M2', M3' qui sont utilisées pour les opérations d'UF pour les concentrations respectives 5mg/L , 10mg/L , 20mg/L , est calculée après un lavage chimique .

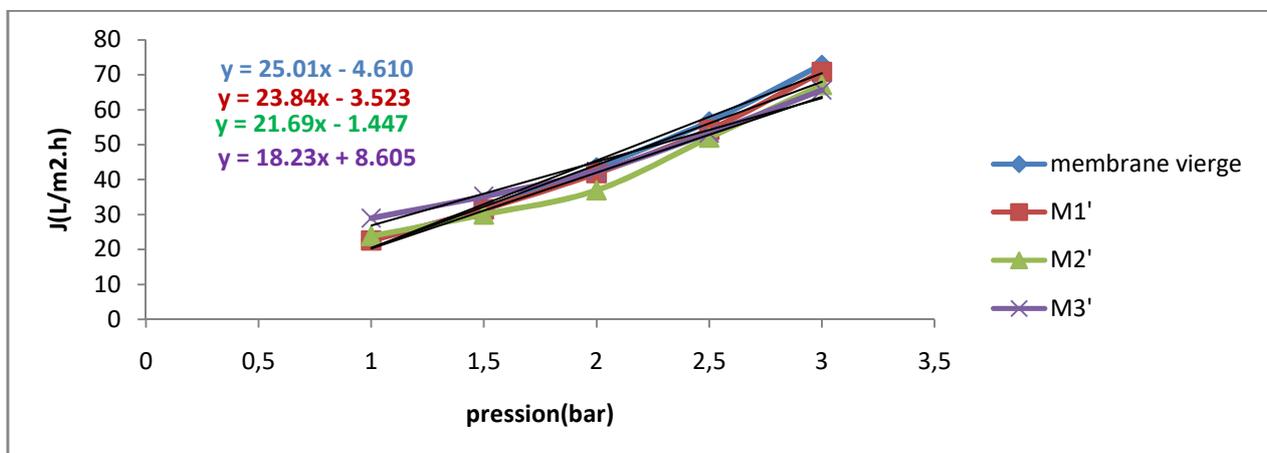


Figure (VI.3) : Evolution de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire d'une membrane propre et des membranes lavées chimiquement après colmatage de (5mg/L et 10mg/L et 20mg/L)d'AH.

L'utilisation de la solution organique d'acides humiques à 5 mg/L, 10 mg/L et 20 mg/L occasionnant un colmatage réversible, puisque un lavage avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0.1 M a permis de retrouver les caractéristiques initiales de la membranes comme l'indique(la figure (VI.3))

L'efficacité de la membrane est réduite par le colmatage, ce qui est traduit par la diminution de la perméabilité hydraulique. Avec un simple nettoyage à l'eau bidistillée ou un nettoyage chimique de ces membranes, les performances initiales peuvent se retrouver.

VI.3. Évolution du flux de perméat en fonction du temps :

Lorsqu'une pression transmembranaire constante est appliquée sur une membrane, il y a perméation d'eau à travers cette membrane. Au fur et à mesure que la membrane se colmate, le débit de perméation diminue. Cette diminution dépend de la membrane, de l'eau filtrée et des conditions opératoires.

Le transfert d'une eau bidistillée à travers une membrane de 5KDa reste constant au cours de toute l'opération d'ultrafiltration. Ce flux de perméation est la caractéristique initiale de la membrane, il est à noter que pour une pression de 2 bar, le flux est égale à 25 L/h .m² correspondant à une perméabilité de la membrane de 25, qui est en accord avec les données du fournisseur Millipore.

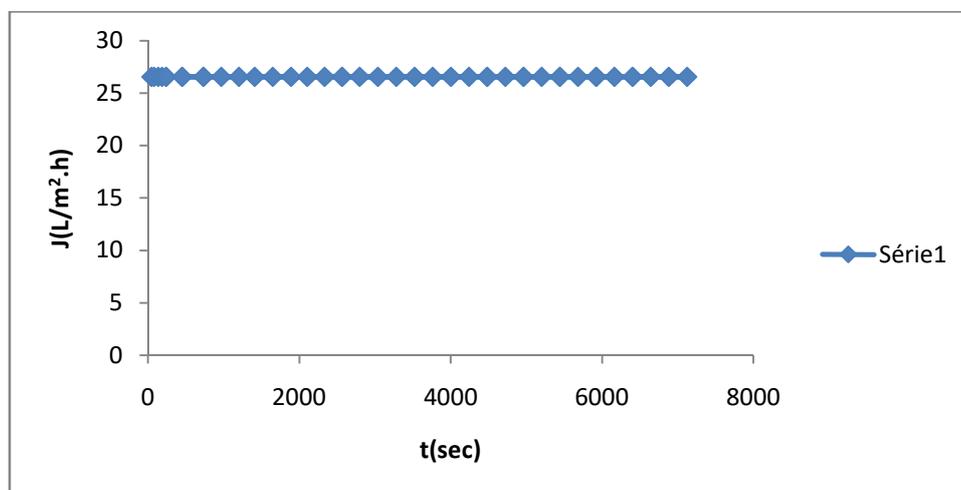


Figure (VI.3) : évolution du flux de perméat d'une eau bidistillée en fonction du temps.

VI.3.1. Ultrafiltration d'une suspension minérale modèle à base de bentonite

La variation de flux de perméation en fonction du temps pour une suspension de bentonite d'une concentration variant de 1g/L à 3g/l révèle une chute de flux variant de(40 % à 85%) dès les premiers instants, pour atteindre par la suite un état quasi stationnaire (figure (VI.4)) .

L'écart entre le flux de perméat d'une suspension dont la concentration passe de 1g/L à 3g/L occasionne une perte en flux d'environ (22 L/h.m²). En effet, le flux de perméation diminue lorsque la concentration augmente. Par conséquent il y a formation d'un gâteau qui limite considérablement la perméation .

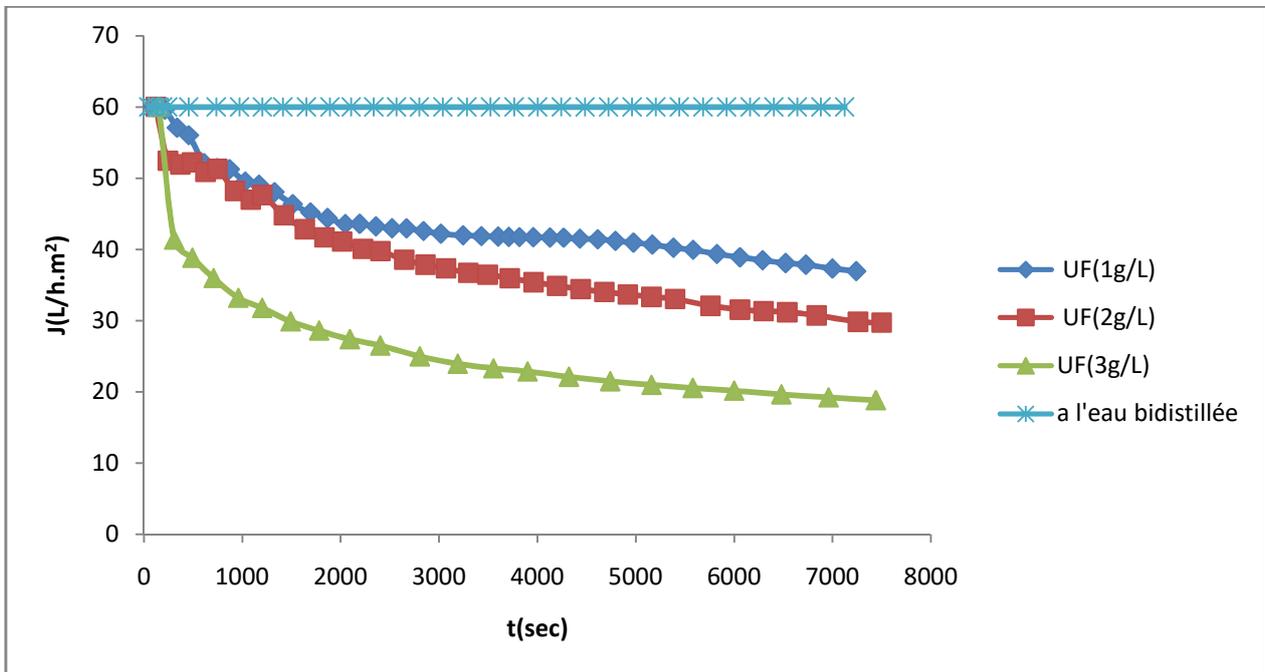


Figure (VI.4) : évolution de flux de perméation au cours d'une ultrafiltration d'une suspension minérale modèle à des concentrations différentes (1g/L ,2g/L ,3g/L)

VI.3.2. Ultrafiltration d'une solution organique modèle d'acides humiques

Dans le cas de la solution d'acides humiques la variation de flux de filtrat en fonction du temps à différentes concentrations, suggère une décroissance très rapide de flux de filtrat des les premiers instants de l'opération, pour atteindre par la suite un état quasi stationnaire (figure (VI.5))

Par ailleurs, la variation de flux de filtrat pour un temps donné est indépendante de la concentration des acides humiques .vraisemblablement, le colmatage est instantané caractérisé par une première étape correspondant à un blocage des pores suivie d'une deuxième étape relative à la formation du gâteau.

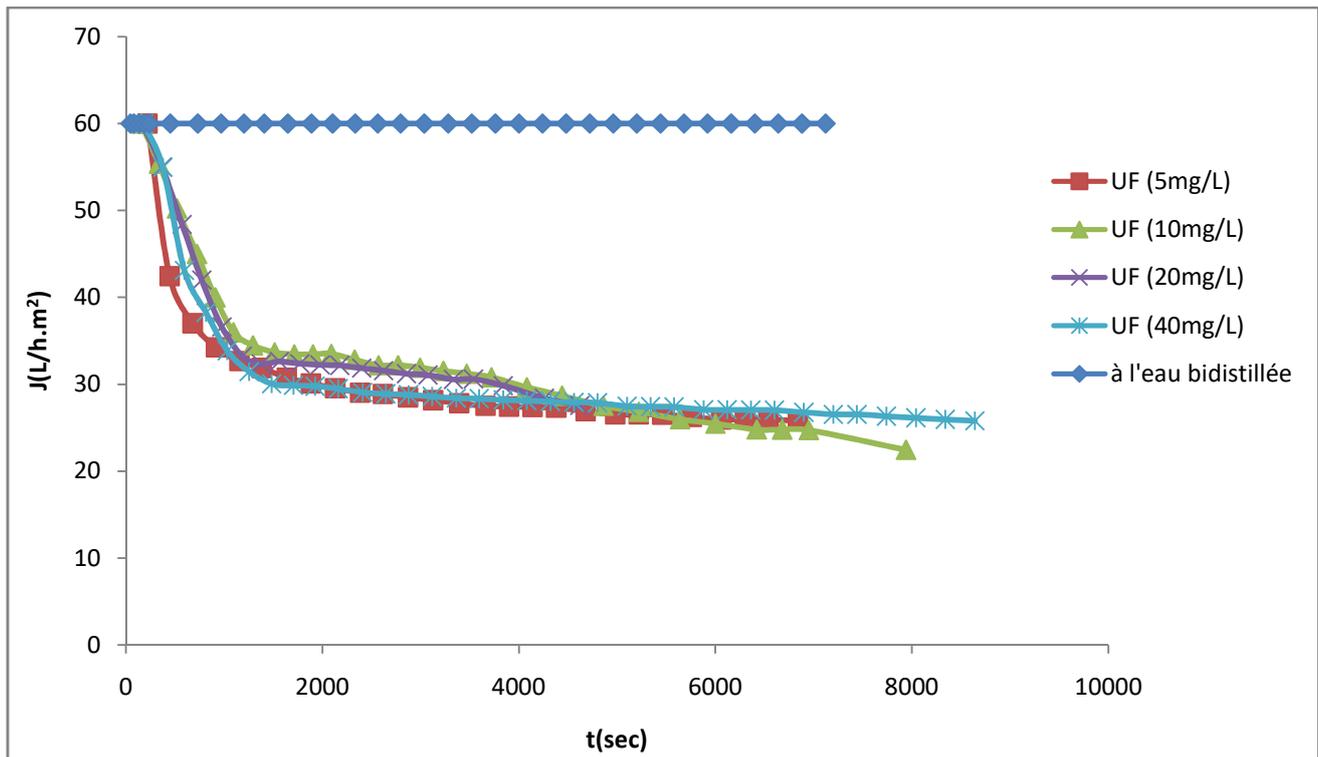


Figure (VI.5) : évolution de flux de perméation au cours d'une ultrafiltration d'une solution organique modèle d'acides humiques à des différentes concentrations (5,10,20,40 mg/L).

VI.4. Détermination du pouvoir colmatant des solutions modèles par le calcul du MFI :

Le MFI est un indice de colmatage basé sur l'exploitation du modèle de la filtration de type gâteau. Cette étude préliminaire des modèles de colmatage devrait nous aider à évaluer l'importance de la présence de matières colmatantes à la surface des membranes d'UF. Sa détermination est basée sur la présentation de l'évolution du rapport t/V en fonction de V .

VI.4.1. MFI-UF pour une suspension minérale modèle (bentonite) :

Cette partie consiste à ultrafiltrer une suspension minérale modèle à des concentrations différentes variant de 1g/L à 3g/L. Pour déterminer le pouvoir colmatant et la nature du colmatage, la (figure (VI.6)) représente l'évolution du rapport t/V en fonction de V ,

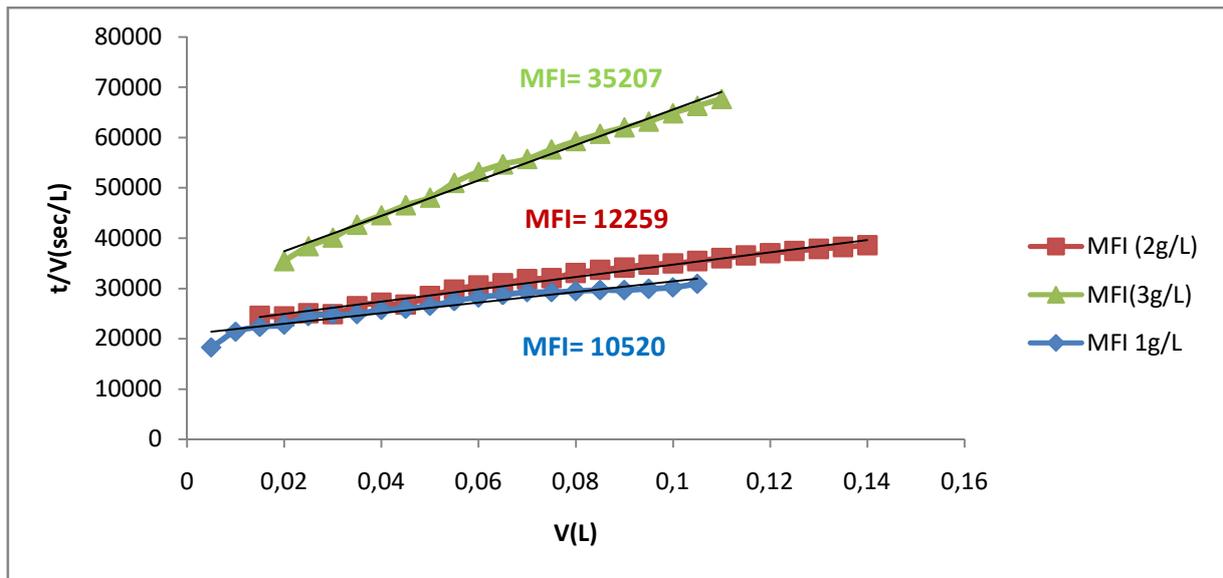


Figure (VI.6) : Représentation de t/V en fonction de V , membrane 5KDa, $P=2$ bars (suspensions de bentonite (1, 2, 3 g/L))

Il apparaît d'après cette figure que la courbe $t/V=f(V)$ varie linéairement, traduisant ainsi la filtration sur gâteau et que le colmatage prépondérant est un colmatage en surface.

Les valeurs calculées du MFI-UF confortent les observations précédentes, vis-à-vis de la variation du flux de perméat en fonction du temps. En effet, l'accroissement de la concentration occasionne une augmentation des MFI, Ce qui est en bon accord avec la théorie de la filtration sur gâteau .autrement dit le MFI-UF est proportionnel à la concentration, comme le montre (la figure (VI.6)).

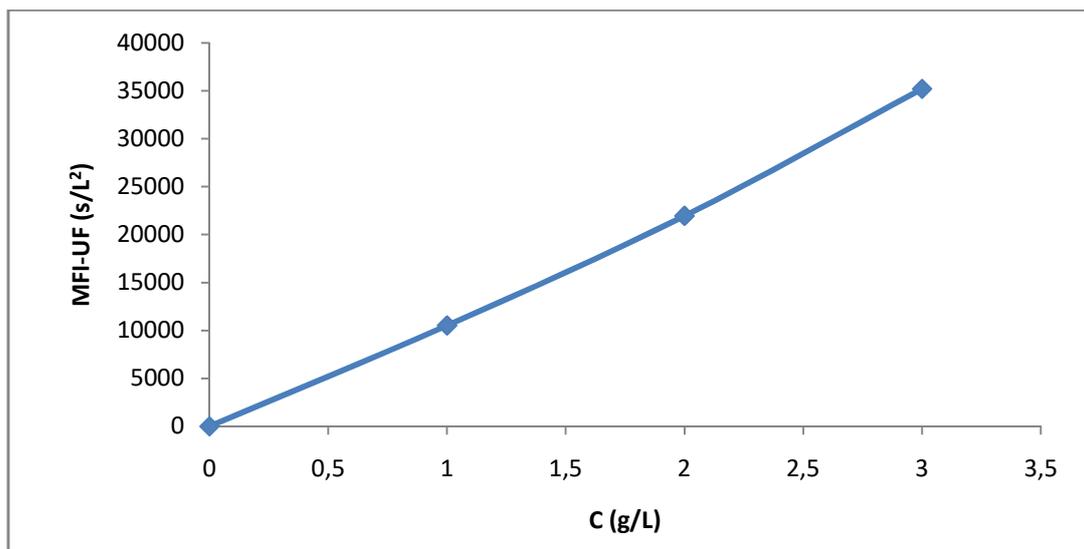


Figure (VI.6) : variation du MFI-UF des suspensions minérales en fonction de leurs concentrations.

VI.4.2. MFI-UF pour les solutions organiques modèles (acides humiques):

Pour la détermination du pouvoir colmatant des acides humiques une ultrafiltration à des concentrations différentes (10 mg/L , 20mg/L ,40mg/L) est effectuée .(la figure (VI.7))représente la variation de t/V en fonction de V pour la solution macromoléculaire d'acide humique .il apparait nettement l'existence de deux parties distinctes , une première zone non linéaire pouvant correspondre au blocage des pores et une deuxième zone linéaire qui représente la formation du gâteau .

Le calcul du MFI-UF se fait exclusivement sur la partie linéaire de la courbe, en calculant la pente de sa tangente.

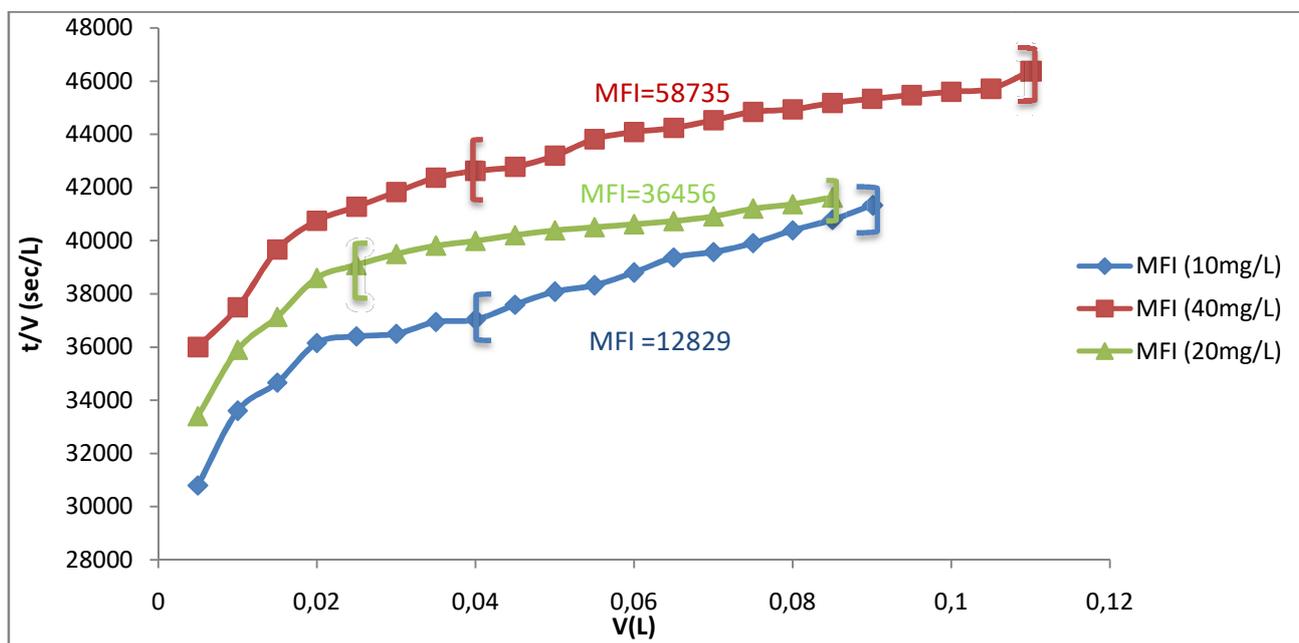


figure (VI.7) : Représentation de t/V en fonction de V , membrane 5KDa, $P=2$ bars (Solutions organique d'AH (10,20,40mg/L))

Les résultats de MFI-UF des acides humiques donnés par (la figure (VI.7)) pour les différentes concentrations, montrent l'importance du pouvoir colmatant de ces acides par rapport à la suspension minérale. Alors que la solution de 40mg/L correspond au pouvoir colmatant le plus important par rapport aux autres concentrations. La figure ci-contre (figure (VI.8)) représente la variation des MFI-UF des différentes solutions d'acides humiques en fonction de leurs concentrations.

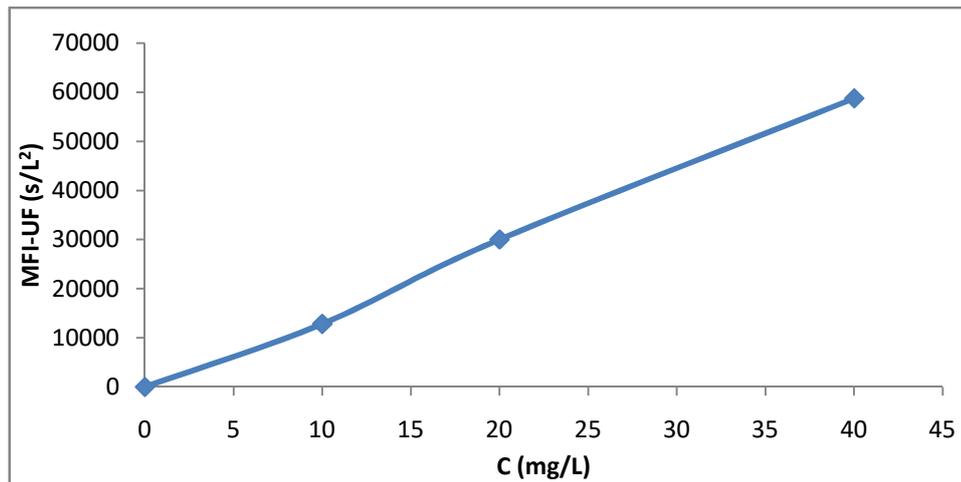


Figure (VI.8) : variation du MFI-UF des solutions organiques en fonction de leurs concentrations.

VI.5 Influence des particules colloïdales, de la matière organique, et de leur combinaison sur le MFI :

La solution modèle constituée par le mélange d'une suspension minérale qui est une argile et une macromolécule organique (AH) souvent rencontré dans les eaux. L'ultrafiltration d'une telle suspension inorgano-organique permettra incontestablement d'identifier la fraction qui contribue le plus au colmatage de la membrane utilisée.

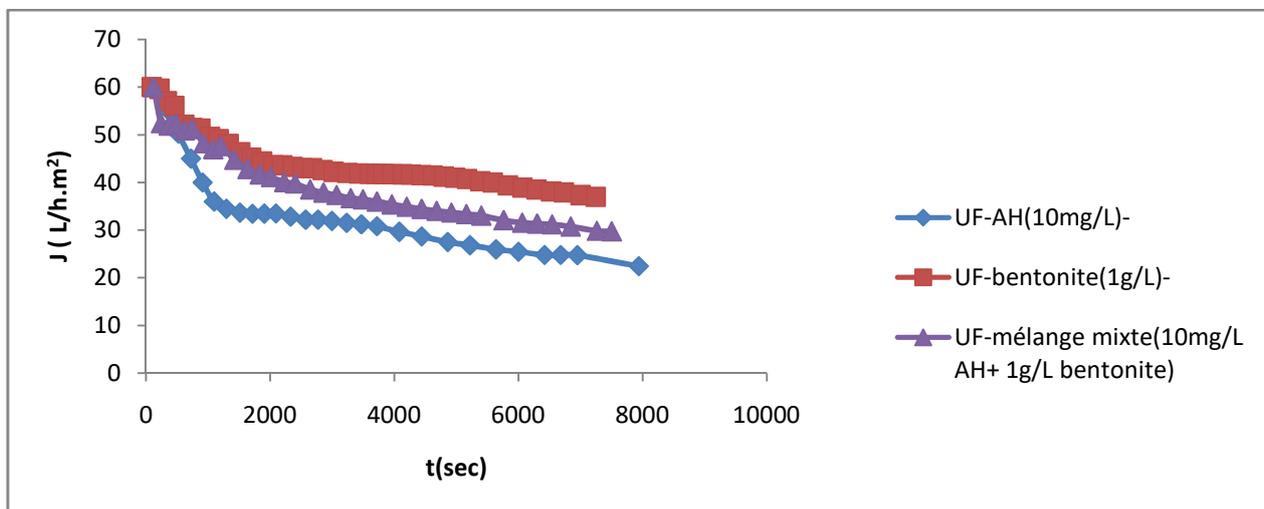


Figure (VI.9) : évolution du flux de perméation au cours d'une ultrafiltration d'une solution d'AH de 10mg/L et d'une suspension minérale de 1g/L ainsi leur couplage.

Les expériences précédentes ont montré que la matière organique engendre un colmatage plus important que celui de la matière minérale, en effectuant le couplage inorgano-organique, les résultats de l'évolution du flux de perméation au cours de l'opération d'UF de ce couplage montrent que l'ajout de la fraction minérale dans une solution organique diminue son pouvoir colmatant traduit par l'écart entre le flux de perméat d'une solution d'acide humique seul et celui d'une solution couplée à une suspension de bentonite.

La matière humique aura tendance à s'adsorber sur la bentonite, ce qui réduit l'adsorption sur la membrane ou dans ses pores, ceci explique le fait que le colmatage soit moins important pour la solution mixte par rapport à la solution organique d'acides humiques.

VI.6. Evaluation de l'efficacité du procédé d'ultrafiltration:

Pour évaluer l'efficacité de l'opération d'ultrafiltration des mesures globales de certaines propriétés du filtrat sont effectuées, ce qui permet d'évaluer la performance de la membrane quant à la rétention.

Les paramètres qualitatifs qui ont été suivis pendant les opérations d'ultrafiltration sont :

1-Spectrophotométrie d'absorbance UV :

Le rendement d'élimination de la matière organique par l'ultrafiltration montre son efficacité, alors on considère habituellement que l'absorbance UV à 254 nm est un indicateur de la matière organique de type humique. Le tableau suivant représente le rendement d'élimination des différentes solutions d'acides humiques:

Concentration mg/L	UV 254 nm (avant UF)	UV 254 nm (après UF)	R%
10	0.214	0.083	61.21
20	0.437	0.124	71.62
40	0.872	0.22	74.77
Mélange mixte	0.196	0.030	84.69

Tableau(VI.1) : le rendement d'élimination de la matière organique par l'ultrafiltration.

Le rendement d'élimination de la matière organique par l'ultrafiltration est très élevé, ce qui renforce l'idée que l'ultrafiltration est l'un des procédés de séparation les plus efficaces.

2-La turbidité :

Dans le cas de la matière minérale, le test de la turbidité est effectué pour les suspensions de bentonite de différentes concentrations le tableau suivant représente le rendement de l'élimination de la matière minérale par l'ultrafiltration.

Concentration g/L	Turbidité NTU(avant UF)	Turbidité FTU (après UF)	R%
1	145	0.4	99.72
2	353	0.6	99.83
3	545	0.8	99.85

Tableau (VI.2): le rendement d'élimination de la matière minérale par l'ultrafiltration.

Les résultats de rendement d'élimination, montrent que l'élimination de la matière minérale est presque totale, même de point de vue couleur, surtout pour les grandes concentrations ou la membrane d'UF à presque tout retenu.

Nomenclature :

Symbole	Grandeur	Unité
MFI	Modified Fouling Index	Sec/L ²
C _{SP}	Concentration d'un soluté dans le perméat	Kg/m ³
C _{SA}	Concentration d'un soluté dans l'alimentation	Kg/m ³
T _R	Taux de rétention	%
A	Perméabilité d'une membrane	m/(s.Pa)
J _p	Flux de perméation	m/s
J _{p0}	Flux de perméation initial	m/s
Q _p	Débit de perméation	m ³ /s
Q _{p0}	Débit de perméation initial	m ³ /s
ΔP _m	Pression transmembranaire effective	m ³ /s
S	Surface effective de la membrane	m ²
T	Température du fluide	C°
R _m	Résistance hydraulique d'une membrane	Pa/s/m
V	Volume filtré	L
r _A	Résistance spécifique du gâteau	Mg/kg
R _{A0}	ésistance qui correspond au colmatage rapide en tout début de filtration assimilée au blocage des pores	Pa/(s.m)
M _d	Masse totale de colloïdes déposés sur la surface de la membrane	Kg
K _b	Constante reliée au pouvoir colmatant d'une eau	L/s
M	Masse molaire d'un soluté	Kg/mol
K _S	Constante reliée au pouvoir colmatant d'une eau	L/m ³

Lettres grecques

Symbole	Grandeur	Unité de mesure
M	Viscosité dynamique du fluide	Pa.s
Ω	Constante empirique, propre à chaque membrane, déterminée par des essais de laboratoire, en variant la température	
ς	Paramètre qui dépend de la nature de la suspension à filtrer et qui caractérise son pouvoir colmatant	L/m
ε	Porosité initiale de la membrane	-
V	Masse volumique du perméat	Kg/m ³
P _p	Masse volumique des particules qui forment le gâteau	Kg/m ³

Abréviations :

UF : ultrafiltration

NF : nanofiltration

MF : microfiltration

OI : osmose inverse

AH : acides humiques

VII. Conclusion :

Les procédés membranaires sont les opérations de séparation qui se sont le plus développées ces 15 dernières années. Dans le domaine de traitement des eaux.

Le problème le plus aigu de ces opérations concerne le colmatage des membranes, qui réduit leur productivités, accroît la fréquence des lavages et les volumes d'effluents générés, concourt à augmenter les dépenses d'énergie et à réduire les durées de vie des membranes. Afin de prédire et métriser le potentiel colmatant, des indicateurs ont été développés, Parmi ces indicateurs nous citerons le SDI (le Standard Density Index), le FI (fouling index), le MFI (modified fouling index) et le MPFI (mini-plugged factor index).

Le paramètre choisi dans cette étude est le MFI .Cet indice est basé sur l'exploitation du modèle de colmatage de type gâteau. Dans notre travail on s'est intéressé à la détermination du MFI-UF pour des solutions synthétiques (bentonite, acides humiques, mélange des deux). Cette étude du colmatage nous a aidé à évaluer l'importance de la présence de la matières colmatantes à la surface des membranes d'UF, alors que les mesures de la perméabilité hydraulique donnent un résultat plus globale. La détermination du MFI-UF s'obtient en relevant l'évolution du débit de perméat au cours du temps, la présentation de l'évolution du rapport t/V en fonction de V , possède une partie linéarisable , dont la pente permet de déduire le MFI.

Cette étude nous a permis de se rendre compte de l'efficacité de l'ultrafiltration, car son application avec des solutions synthétiques à travers une membrane de cellulose régénérée de 5kDa, nous a montré que le rendement d'élimination peut atteindre 99.85 % pour la matière minérale et 84.69% pour la matière organique.

En revanche, cette forte sélectivité est accompagnée par des chutes des flux de perméat importantes, dans le cas ou la matière colmatante est minérale, le pouvoir colmatant devient important avec l'augmentation de la concentration de ces matières en suspension, qui se traduit par une chute de flux de perméat importante variant de (40%-85%) et qui atteint un état quasi stationnaire après quelques instant correspondant à la formation du gâteau ,alors que, dans le cas ou la matière colmtante est organique ,la chute de flux est beaucoup plus importante mais indépendante de la concentration des matières organique en solution ,ce qui veut dire que le colmatage dans ce cas est instantané, caractérisé par deux phases, la première correspondant au blocage des pores , et la deuxième à la formation du gâteau.

L'ultrafiltration d'une suspension inorgano-organique nous a permis incontestablement d'identifier la fraction qui contribue le plus au colmatage de la membrane. On a constaté que l'ajout de la bentonite (1g/L) à une solution d'acide humique (10mg/L) a diminué son effet de colmatage jusqu'à 10%. La diminution du flux est paradoxalement moins importante dans la solutions mixtes par rapport a la solution organique, ceci est due a la présence de particules et s'explique par l'adsorption de la MO à la surfaces des particules ce qui réduit l'adsorption de la MO a la surface et dans les pores de la membranes.

A l'œil nu, des observations font apparaitre un dépôt en surface traduisant ainsi une filtration sur gâteau avec un colmatage en surface. La représentation de $t/V = f(V)$ permet de conforter ces observations par la détermination de l'indice de colmatage MFI-UF d'une membrane de 5kDa en cellulose régénérée qui est de l'ordre de 35207 s/L^2 pour une suspension de 3g/L de bentonite , et de 58735 s/L^2 pour une solutions de 40mg/L d'acides humiques, de plus le MFI est directement proportionnel à la concentration des particules colmatantes en solution

La représentativité de cet indice et sa fiabilité à prédire les risques de colmatage restent discutables, toutefois les professionnels du traitement d'eau sont toujours à la recherche d'outils mieux adaptés à leur problématique car aujourd'hui aucun indice de colmatage n'est encore vraiment fiable.

Bibliographie

- [1] Maxime PONTIE. *''les techniques séparatives à membranes pour la potabilisation''*.
- [2] Audinos R., Isoard P., *''Glossaire des termes techniques des procédés à membrane''*.
- [3] Adrian Paul TAMAS. *''Étude comparée du colmatage en Nanofiltration et en Ultrafiltration d'Eau de Surface''*.
- [4] Zeman, L.J. and A.L. Sydney. *''Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications''* 1st ed., Marcel Dekker Inc.
- [5] Aptel Ph., Buckley C ,A., *'' Categories of membrane operations: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 2''* McGraw-Hill.
- [6] Ch.Mesli, *''prétraitement de l'eau de mer par l'ultrafiltration''*
- [7] Farida HARRLEKAS, *'' Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'industrie de Textile''*.
- [8] Brun J-P. *''Procédés de séparation par membranes : Transport, Techniques Membranaires et Applications''*.
- [9] Belfort, G., Davis, R.H, Zydney A.L., *''The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration''*.
- [10] ADEME/DABEE, *''Les techniques membranaires à gradient de pression''*.
- [11] Patrice BACCHIN, *''Principes de Bases de la Filtration Membranaire''*.
- [12] Chatkaew TANSAKUL, *''Procédés Hybrides à membranes pour le prétraitement de l'eau de Mer avant Dessalement par Osmose Inverse''*.
- [14] Squires, R.C., *''Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration''*.
- [15] Jean-Marc BERLAND., *''Catherine JUERY ,Les Procédés Membranaires pour le Traitement de l'Eau''*.
- [16] Radia ZAAMOUCHE , *''Modélisation Basée sur le concept hydrodynamique de la couche formée sur la surface d'une membrane d'ultrafiltration''*.
- [17] Yolaine BESSIERE , *''Filtration Frontale sur Membrane : Mise en Evidence du Volume Filtré Critique pour l'Anticipation et le Contrôle du Colmatage''*.
- [18] Julie MENDRET, *''Mise au Point de Méthodes de Caractérisation du Colmatage de Membranes : Application à la Caractérisation in situ d'un Dépôt Particulaire en Ultrafiltration Frontale en Lien avec les Performances du Procédé''*.

- [19] Karima KECILI, '*Etude et caractérisation de membranes synthétiques organiques immergées de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) employées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine : Intensification des opérations de déconditionnement et de nettoyage*' .
- [20] J.HERMIA, '*constant pressure blocking filtration law-application to power-law non Newtonian fluids*' .
- [21] J.C Shippers ,J. Verdow, '*the modified fouling index, a methode of determining the fouling chacteristics of water desalination*' .
- [22] J.C Shippers ;I.H.HANEMAYER, C.A.Smolders and A.Kostense, Desalination.
- [23] AIKEN G., McKNIGHT D. et WERSHAW R., eds. "*Humic Substances in Soil, Sediment, and Water* .
- [24] SCHNITZER M. et KHAN S.U., '*Humic substances in the Environment. Newyork*' .
- [25] Khalaf, H ; Bouras, O ; Perrichon, V ; '*Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfact modified Algerian bentonite*' .
- [26] Philippe APTEL, '*Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines (OI ,NF,UF,MF), Applications en traitement des eaux*' .
- [27] Pontié M. et coll., '*les techniques séparatives à membranes-Théorie,applications et perspectives*' .
- [28] Alfa Azrate,Ph.D .'*Procédés de Séparation Membranaire et leur Application dans l'industrie Alimentaire*' .
- [29] Chanhyuk Park , Hana Kim, Seungkwan Hong, Suing-II Choic, '*Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics*' .
- [30] Marlène STRICOT, '*bioréacteurs a membranes a configuration externe : influence de la configuration du procédé sur la structuration des matrices biologiques et le colmatage des membranes*' .

-Annexe 1-

Préparation des suspensions minérales modèles de bentonite

Matériel utilisé

- ✓ 4 fioles de 500 ml.
- ✓ Quantité suffisante de bentonite.

Mode opératoire :

A l'aide d'une balance, on fait la pesée de bentonite pour la préparation des concentrations suivante 3 ,2 , 1, et 0,5 g/L Ces suspensions sont obtenues à partir de la relation suivante :

$$m_1 \longrightarrow V_1$$

$$m_2 \longrightarrow V_2$$

Avec :

m_1 : masse voulue (3, 2, 1, 0,5 g) .

V_1 : 1000mL

m_2 : à déterminer

V_2 : 500mL

Exemple :

$V_1 = 1000 \text{ mL}$, $m_1 = 0,5$ et $m_2 = ? \text{ g}$, $V_2 = 500 \text{ mL}$

$$m_2 = \frac{m_1 \times V_2}{V_1} = \frac{0,5 \times 500}{1000} \Rightarrow m_2 = 0,25 \text{ g}$$

En procédant de la même manière pour le reste des concentrations, on obtient les résultats résumés dans le tableau ci-dessous :

C (g.l⁻¹)	3	2	1	0,5
m₁ (g)	1,5	1	0,5	0,25

-Annexe 2-
Caractéristiques de notre acide humique synthétique
(ACROS Organics-Product 12086)
Humic Acid, Sodium salt

Spécifications :

Apparence	poudre cristalline noir
Origine	végétale
Pureté	50 à 60 %
Pertes par séchage	15 % à 25 % (105°C, 4 heures)
Cendres	15 % à 25 % (800°C, 4 heures)
Point de fusion	300°C

Risques liés à l'utilisation de ce produit :



Xi

Substance irritante.

Danger : irritation des yeux, du système respiratoire et de la peau.

En cas de contact avec les yeux, rincer immédiatement avec beaucoup d'eau et consulter un médecin.

Mesures de sécurité : porter des gants et des lunettes de protection.

Site officiel : <http://www.acros.com>

-Annexes 3-

Préparation des solutions filles d'acides humiques

Matériel utilisé

- ✓ 4 fioles de 500 ml.
- ✓ Solution d'acide humique à 1 g.l⁻¹.

Mode opératoire :

A partir de la solution d'acide humique à 1 g.l⁻¹, on procède à des dilutions consécutives : 40, 20, 10, et 5 mg.l⁻¹. Ces dilutions sont obtenues à partir de la relation suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Avec :

$$C_1 = 1000 \text{ mg.l}^{-1}.$$

V₁ : à déterminer.

C₂ : dilution voulue (40, 20, 10, 5 mg.l⁻¹).

$$V_2 = 500 \text{ ml.}$$

Exemple :

C₁ = 1000 mg.l⁻¹, V₁ = ? Et C₂ = 10 mg.l⁻¹, V₂ = 500 ml

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{10 \times 500}{1000} \Rightarrow V_1 = 5 \text{ ml}$$

En procédant de la même manière pour le reste des dilutions, on obtient les résultats résumés dans le tableau ci-dessous :

C (mg.l⁻¹)	5	10	20	40
V₁ (ml)	2,5	5	10	20

- Annexe 4 -

Etablissement des courbes d'étalonnage

L'une des applications de la spectrophotométrie est dans le domaine de l'analyse quantitative.

Connaissant le spectre d'absorption d'une espèce chimique, on peut mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde λ_{\max} (là où l'absorption est maximale) les variations de l'intensité I d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur L de solutions de concentrations diverses.

Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe $Abs=f(C)$ reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée (avec $L=1$ cm), en effectuant les mesures d'Abs pour diverses concentrations. Cette courbe est une **courbe d'étalonnage**.

La courbe expérimentale d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution de cette substance par simple mesure de son absorbance et report sur le graphe $Abs=f(C)$.

Matériel utilisé :

- ✓ 6 fioles de 25 ml.
- ✓ Une fiole de 100 ml.
- ✓ Solution d'acide humique à 1 g.l^{-1} .

Mode opératoire :

A partir de la solution d'acide humique à 1 g.l^{-1} , on prépare une nouvelle solution en prenant 10 ml de la précédente dans une fiole de 500 ml et en complétant jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, cette nouvelle solution est une solution à 20 mg.l^{-1} .

De cette dernière, on procède à des dilutions consécutives : 1, 2, 5, 10, 20 et 40 mg/L. Ces dilutions sont obtenues à partir de la relation suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Avec :

$$C_1 = 1000 \text{ mg.l}^{-1}.$$

V_1 : à déterminer.

C_2 : dilution voulue (40, 20, 10, 5, 2, 1 mg.l^{-1}).

$$V_2 = 100 \text{ ml}.$$

Exemple :

$C_1 = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$, $V_1 = ?$ Et $C_2 = 1 \text{ mg.l}^{-1}$, $V_2 = 100 \text{ ml}$

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{1 \times 100}{1000} \Rightarrow V_1 = 0.1 \text{ ml}$$

En procédant de la même manière pour le reste des dilutions, on obtient les résultats résumés dans le tableau ci-dessous :

C (mg.l⁻¹)	1	2	5	10	20	40
V₁ (ml)	0.1	0.2	0.5	1	2	4

Dans le but d'établir une courbe d'étalonnage à un pH : 6, on ajuste le pH de la solution à 20 mg.l^{-1} à la valeur voulue avant de faire les dilutions et ceci en utilisant des solutions d'HCl (0.1 et 0.01 N) et de NaOH (2N).

Après avoir préparé les différentes dilutions à pH = 6, on achemine ces dernières vers l'analyse spectrale UV/Vis (VARIAN, CARY 50 Scan) avec $\lambda = 254 \text{ nm}$, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

C (mg.l⁻¹)	1	2	5	10	20	40
Abs (nm)	0.029	0.039	0.092	0.214	0.437	0.872

A partir de ces résultats, on trace la courbe d'étalonnage $\text{Abs} = f(C)$ correspondant chacune :

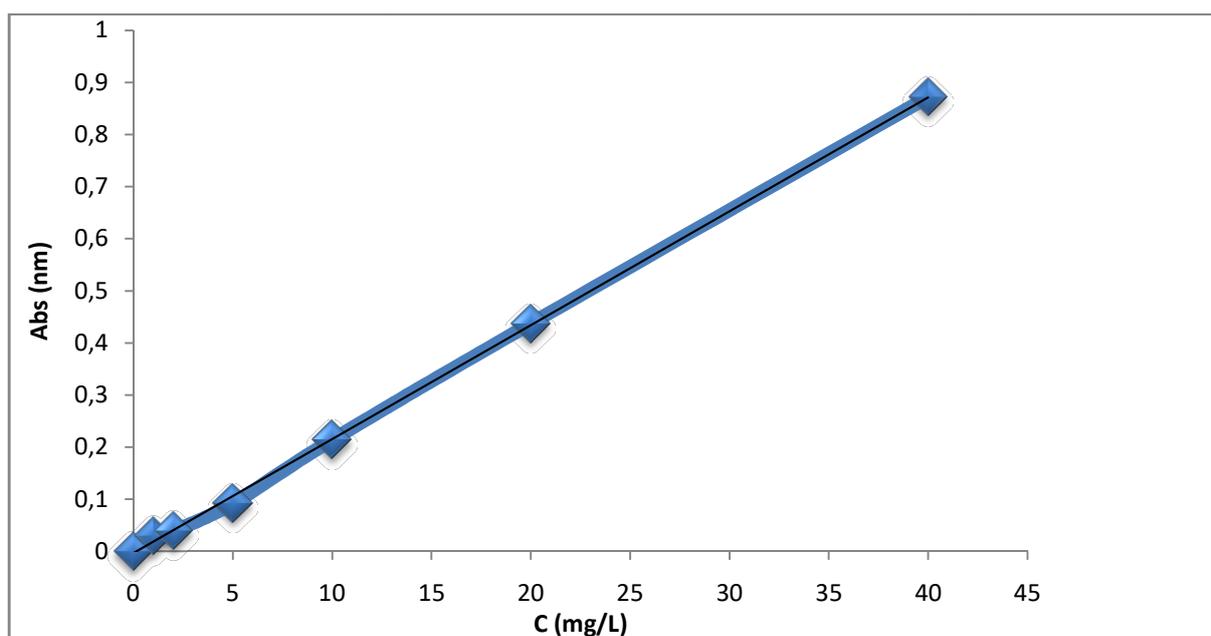


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=6.