

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DE L'ENVIRENNEMENT

Intitulé du mémoire

**ELABORATION DES MEMBRANES CARBOXYMETHYL
CELLULOSE/POLYSULFONE ET APPLICATIONS POUR LES EAUX
SALINES**

Présenté par : **Amel Meklati & Walaa Djar**

H.ABURIDEH	MRA	UDES	Directrice de mémoire
Y.BOUTOUMI	Professeur	U. Blida 01	Co-directeur de mémoire
O.BOURAS	Professeur	U. Blida 01	Président
W.BENROUANE	MAA	U. Blida 01	Examinatrice

Année universitaire 2020-2021
Soutenu le 04 juillet 2022

Dédicace

Avant tout, je voudrais avoir pitié de mon grand-père AHMED, et je voudrais perpétuer sa mémoire en ce jour glorieux. Je sais que si tu étais présent avec moi ce jour-là, tu serais fier de ce que je suis maintenant mais, Dieu interdit ce qu'il veut faire. Que Dieu ait pitié de toi mon amour, et t'accorde le plus haut des paradis.

A mon grand-père maternel RACHID, tu as toujours été mon fan et mon soutien. Que Dieu te bénisse au-dessus de nos têtes et prolonge ta vie.

A mes chères parents MOHAMED et NASSIMA, je dédie ce mémoire à vous autant de phrases et d'expressions soit-il ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Vos conseils, vos patiences sans fin, vos compréhensions et vos Encouragements sont pour moi le soutien indispensable que vous avez toujours su m'apporter. Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester toujours votre fierté et ne jamais vous décevoir. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour vous, reçoit ce travail en signe de ma reconnaissance et profonde. Que Dieu vous donne tout puissant vos préserve, vous accorde la santé, le bonheur, quiétude de l'esprit et vous protège de tout mal.

A mes grands-mères « SALIHA et KHADIDJA », vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

A mes belles et adorables sœurs « ANFEL et SOHA », ma seule nièce « MERIEM LEILA », mon beau-frère « HOUSSEM » Que Dieu vous protège et vous garde toujours pour nos.

A mon homme « SIDAHMED », je te remercie beaucoup pour votre encouragement, votre soutien et votre aide, je porte beaucoup de tendresse et de respect à toi. Que Dieu te protège à moi et nous accorde le bonheur dans notre vie.

Dédicace spéciale à tonton L.FERKOUSS grand merci pour votre soutien.

Dédicace spéciale à ma belle et chère cousine « ASMA », je te souhaite une vie pleine de bonheur, succès et des objectifs atteints. Que Dieu vous protège et vous garde.

A toutes la famille en générale.

A mon binôme Amel.

Walaa

Dédicace

À la mémoire de mon grand-père Ali qu'il me manque beaucoup, que ton âme repose en paix, et que dieu t'élève au range de ses illustres proche, et t'accueille dans son vaste paradis et t'accorde sa miséricorde.

Je dédie ce mémoire à mon très cher père Hacene autant de phrases et d'expressions soit-il ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester ta fierté et ne jamais te décevoir. Que dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal ;

À ma très chère ma mère autant de phrases aussi expressives sont-elles ne sautaient monter le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Vous plus combine avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir dans mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime

que le tout puissant te donne santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour ;

À mes chers et adorable sœurs Ahlem et Hassina, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et succès et que dieu, le tout puissant vous protège et vous garde ;

À tous les membres de la famille ;

À mon binôme Walaa ;

Une spéciale dédicace à cette personne qui m'a beaucoup aidé et qui je porte beaucoup de tendresse et de respect à toi Houssam.

Amel

Remerciements

Tout d'abord on remercie Allah qui nous a donné la force et la patience pour terminer nos études et qui nous a donné l'effort pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

On adresse notre reconnaissance particulière à nos parents qu'ils soient chéris, pour leur soutien et aide sans faille qu'ils nous ont apporté tout au long de notre scolarité. On tient également à remercier toute nos familles, nos amis et nos proches qui ont su nous encourager et nous offrir leur support tout au long de la réalisation de ce mémoire.

On tient à remercier notre Directrice de mémoire Mme. **H. ABURIDEH** et Co-directeur de mémoire **Mr. Y. BOUTOUMI** qui a ménagé un grand effort afin de nous permettre de mener à bien notre modeste travail et à qui nous exprimons notre gratitude et notre respect. On le remercie pour sa générosité, sa gentillesse, sa patience et ses précieux conseils tout le long de ce travail.

Enfin, on remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci

المخلص

يتمثل الهدف الرئيسي لهذا العمل في تصنيع الأغشية المركبة في كربوكسي ميثيل السليلوز، بولي سلفون عن طريق الربط المشابك للجلوتارالدهيد او حمض اللاكتيك باستخدام طريقة الانعكاس.

تمت دراسة تأثيرات العوامل المختلفة مثل نوع ودرجة التشابك وطريقة الغمر والطلاء بما في ذلك المعالجة الحرارية. تم تحليل الخواص الفيزيائية والكيميائية للأغشية المحضرة بواسطة تحويل الاشعة تحت الحمراء.

من حيث المحتوى المائي ومن حيث نقل الكتلة. الغشاء المُحسَّن الذي يحتوي على 2% بالوزن من كربوكسي ميثيل السليلوز و2% في حمض اللاكتيك بوقت نقع 10 دقائق يمثل كفاءة رفض بنسبة 97.3% و88.3% و34% لمحاليل كبريتات المغنيزيوم وكربونات الكالسيوم و كلوريد الصوديوم على التوالي كان التدفق الأمثل للماء الغشائي 127.37 لتر على المتر مربع ، ساعة تحت ضغط غشاء منخفض 10 بار ونفاذية 26 لتر على المتر مربع. كان معدل استعادة تدفق الغشاء أكبر من 94% مما يشير إلى مقاومة مرضية للغاية للقاذورات.

:الكلمات المفتاحية

.كربوكسي ميثيل السليلوز، طلاء، ربط متقاطع، غشاء مركب، حمض اللاكتيك، جلوتارالدهيد

Summary

The main objective of this work is the synthesis of composite membranes in carboxymethyl cellulose (CMC)/polysulfone (PSf) by glutaraldehyde crosslinking (GA) or lactic acid (Al) and using the NIPS phase inversion method. The effects various parameters such as the type and degree of cross-linking, the immersion method, the coating including the heat treatment have been studied. The physical properties of the prepared membranes were analyzed by FTIR, in terms of water content and in terms of material transfer. The optimized membrane containing 2% by weight of CMC and a crosslinking of 2% in lactic acid by a soaking time of 10 min represented a rejection efficiency of 97.3%, 88.3% and 34% for MgSO₄, CaCO₃ and NaCl solutions, respectively. The optimal membrane pure water flux was 127.37 L/h under a low transmembrane pressure of 10 bar and a permeability of 26 L/m² h bar. The rate of membrane flux recovery was greater than 94% indicating resistance to very satisfactory fouling.

Keywords: Carboxymethyl cellulose (CMC), Coating, Crosslinking, Membrane composite, Lactic acid, Glutaraldéhyde.

Résumé :

L'objectif principal de ce travail consiste à la synthèse des membranes composites en carboxyméthylcellulose (CMC)/polysulfone (PSf) par la réticulation du Glutaraldéhyde (GA) ou l'acide lactique (Al) et en utilisant la méthode d'inversion de phase NIPS. Les effets des différents paramètres tels que le type et le degré de réticulation, la méthode d'immersion, le revêtement y compris le traitement thermique ont été étudiés. Les propriétés physico-chimiques des membranes préparées ont été analysées par FTIR, en teneur en eau et en terme de transfert de matière. La membrane optimisée contenant 2 % en poids de CMC et une réticulation de 2 % en acide lactique par un temps de trempage de 10 min représentait une efficacité de rejet de 97.3%, 88.3% et 34% pour les solutions de $MgSO_4$, $CaCO_3$ et $NaCl$, respectivement. Le flux d'eau pure de la membrane optimale était de $127.37 \text{ L/m}^2\text{h}$ sous une faible pression transmembranaire de 10 bar et une perméabilité de $26 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$. Le taux de récupération du flux de la membrane était supérieur à 94 % ce qui indique une résistance à l'encrassement très satisfaisante.

Mots Clés: Carboxyméthylcellulose (CMC), Revêtement, Réticulation, Membrane composite, Acide lactique, Glutaraldéhyde

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1.2. Procédé de séparation membranaire tangentiel	5
Figure 1.4.1. Schéma de la structure d'une membrane symétrique (isotrope) poreuse (a) et d'une membrane dense (b)	9
Figure 1.4.2. Schéma de la structure d'une membrane asymétrique	9
Figure 1.4.3. Schéma de la structure d'une membrane composite	10
Figure 1.5.1. Schéma de la structure d'une membrane plane.	11
Figure 1.5.2. Schéma de la structure d'une membrane en enroulement spiralé	12
Figure 1.5.3. Schéma de la structure d'une membrane géométrie tubulaire	13
Figure 1.5.4. Ultrafiltration fibres creuses	14
Figure 1.9.4. Représentation de la polarisation de concentration	23
Figure 2.12. Mécanisme d'élimination par séparation membranaire	31

CHAPITRE 2. MATERIELES ET METHODES

Figure 2.2.1.1. Formule chimique de DMAc	33
Figure 2.2.1.2. Formule chimique de Na-CMC	33
Figure 2.2.1.3. Formule chimique de la Polyvinylpyrrolidone	34
Figure 2.3.1. Schéma récapitulatif des différentes étapes d'élaboration des membranes	36
Figure 2.3.2. Schéma de préparation des membranes planes via la méthode d'inversion de phase avec recuit thermique	36
Figure 2.6. Schémas de l'unité de test de filtration	38
Figure 2.4.3. Photos du banc d'essai du système de filtration de membrane conçu à DDESM/UDES	39
Figure 2.5.1. Analyse volumétrique de la dureté totale (TH)	40
	46

CHAPITRE 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure 3.1. Spectres d'absorbance FTIR des différentes membranes(a) en présence d'acide lactique PCA et (b) en présence de glutaraldehyde dans le domaine 4000-2000 cm^{-1}	53
Figure 3.2. Spectres d'absorbance FTIR des différentes membranes (a) en présence d'acide lactique PCA et (b) en présence de glutaraldehydedans le domaine 1600-1800 cm^{-1}	55
Figure 3.4. Spectres d'absorbance FTIR des différentes membranes en présence d'acide lactique PCA dans le domaine 1600-500 cm^{-1}	56
Figure 3.2.2. Variation de flux d'eau pure en fonction du temps pour toutes les membranes.	59
Figure 3.2.3 Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire PCA et PCG	
Figure 3.2.3.1. Perméabilité des membranes PCA et PCG	60
Figure 3.2.3.2. Représente teneur en eau en fonction des membranes	62
Figure 3.4.1. Variation de flux d'eau saline en fonction du temps pour toutes les membranes	63
Figure 3.4.2. Taux de rétention des sels MgSO_4 et CaCO_3 et NaCl	64
Figure 3.5. Taux de rétention d'eau de mer	67
	68

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES

Tableau 2.2. Pourcentages en poids correspondants obtenus sont présentés dans ce tableau	36
---	----

CHAPITRE 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Schéma 3.2.1 Interactions susceptibles de se développer en présence d'un constituant acide dans le mélange	59
Tableau 3.3.3.1. Mesure de la perméabilité pour toutes les membranes élaborées	63
Tableau 3.4.2 : Concentrations des sels Mg^{2+} et Ca^{+2} et NaCl et leurs taux de rétention	63
Tableau 3.4.2.2. Normes de l'OMS des sels pour une eau douce.	63
Tableau 3.4.2.3. Rayon ionique, rayon ionique hydraté et énergie d'hydratation des ions.	64

Sommaire

Dédicace

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des équations

Nomenclature

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Recherche bibliographique	4
1.1. introduction	4
1.2. Définition de membrane.....	5
1.3. Matériaux	6
membranaires.....	6
1.3.1. Les membranes minérales (ou inorganique).....	6
1.3.1.1. Les membranes métalliques	6
1.3.1.2. Les membranes à base de carbone	7
1.3.1.3. Les membranes céramiques	7
1.3.2. Les membranes organiques.....	7
1.3.3. Les membranes composites.....	7
1.3.4. Les membranes échangeuses d'ions (MEI).....	8
1.4. Structure membranaire	8
1.4.1. Les membranes symétriques.....	8
1.4.2. Les membranes asymétriques	9
1.4.3. Membrane composite	10
1.5. Géométrie membranaire.....	10
1.5.1. Membranes planes.....	11
1.5.2. Membranes spiralées.....	11
1.5.3. Membranes tubulaires.....	12
1.5.4. Membranes fibre creuse	13

1.6. Classification des procédé membranaires.....	13
1.6.1. Microfiltration (MF).....	14
1.6.2. Ultrafiltration (UF).....	14
1.6.3. Nano filtration (NF).....	14
1.6.4. Osmose inverse (OI).....	14
1.7. Performance d'une membrane.....	14
1.8. Les propriétés d'une membrane	15
1.8.1. Taille des pores	15
1.8.2. Flux volumique de perméation.....	15
1.8.3. Pression transmembranaire (PTM)	15
1.8.4. Perméabilité hydraulique de la membrane.....	16
1.8.5. Taux de conversion.....	17
1.8.6. La sélectivité	17
1.9. Opération et phénomène associés à la filtration.....	18
1.9.1. Mode de filtration.....	19
1.9.1.1. Mode Filtration frontale.....	19
1.9.1.2. Filtration Tangentielle.....	19
1.9.1.3. Pression / Flux constant.....	19
1.9.1.4. Filtration à pression	20
constante.....	21
1.9.1.5. Filtration à débit constant.....	21
1.9.2. Polarisation de concentration	22
1.9.3. Colmatage des membranes	23
1.9.4. Nettoyage appliqué à la filtration membranaire.....	24
1.10. Les paramètre de formulation du collodion.....	24
1.10.1. Le solvant.....	25
1.10.2. Les additifs	25
1.10.3. La Polyvinylpyrrolidone (PVP)	26
1.11. Elaboration des membranes par la technique d'inversion de phase.....	26
1.11.1. Inversion de phase	26
1.11.1.1.Séparationde phase induite thermiquement (TIPS)	26
1.11.1.2. Séparation de phase induite par évaporation (l'EIPS).....	27
1.11.1.3. Séparation de phase induite par la vapeur VIPS	27

1.11.1.4. Précipitation par Immersion	27
1.11.2. Facteurs à l'origine de la structure de la membrane formée.....	27
1.11.2.1. Choix de polymère.....	27
1.11.2.2. Choix Composition de la solution polymère.....	28
1.11.2.3. Choix de la Composition du bain de coagulation.....	28
1.12. Principe général et mécanisme d'élimination des rejets par procédé membranaire.....	28
1.12.1. Exclusion de taille / encombrement stérique.....	
CHAPITRE 2. Materieles et methodes	31
2.1. Introduction	31
2.2. Produits chimiques utilisés.....	31
2.2.1. Produits chimiques utilisés pour l'élaboration des membranes.....	31
2.2.1.1. Diméthylacetamide (DMAc).....	32
2.2.1.2. Carboxylméthylcellulose de Sodium (<i>Na-CMC</i>)	33
2.2.1.3. Polyvinylpyrrolidone (<i>PVP</i>).....	33
2.2.1.4. Polysulfone	34
2.2.1.5. Glutaraldéhyde (<i>GA</i>).....	34
2.2.2. Produits chimiques pour les essais de filtration et techniques d'analyse.....	34
2.3. Fabrication des membranes.....	37
2.4. Propriétés de transfert de matière.....	37
2.4.1. Dispositif expérimental de filtration tangentielle.....	38
2.4.2. Conditionnement de la membrane.....	38
2.4.3. Essais de filtration.....	39
2.4.4. Propriétés du transfert de matière.....	40
2.4.4.1. Grandeurs caractéristiques de filtration.....	42
2.4.5. Absorption d'eau.....	43
2.5. Caractérisation des membranes.....	43
2.5.1. Caractérisation Chimique.....	43
2.5.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-FTIR).....	44
2.6. Méthodes de dosage titrimétries.....	44
2.6.1. Analyse volumétrique de la dureté totale (TH).....	45
2.6.2. Analyse volumétrique du calcium (Ca^{2+}).....	46
2.7. Performance de la membrane	46

2.7.1. Flux d'eau pure.....	46
2.7.2. Le taux de rejet.....	46
2.7.3. Contrôle et suivi par analyses physico-chimiques des eaux utilisées.....	46
2.7.3.1. Le potentiel d'hydrogène (pH).....	46
2.7.3.2. La conductivité.....	46
2.8. Conclusion.....	
Chapitre 3 : Résultats et discussions	47
3.1. Introduction.....	48
3.2. Caractérisation physico-chimiques des membranes.....	48
3.2.1. Caractérisation chimiques des membranes	48
3.2.1.1. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.....	55
3.3. Etude de performance des membranes.....	55
3.3.1. Étude des performances des membranes.....	55
3.3.2. Étude de la perméabilité à l'eau pure PEP	58
3.3.3. Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire.....	59
3.3.3.1. La perméabilité hydraulique	60
3.3.3.2 Absorption d'eau	61
3.4. Etude de rétention des sels di-monovalents	61
3.4.1. Etude de flux des eaux chargé en sel di-monovalents.....	62
3.4.2. Etude de la rétention des sels MgSO ₄ et CaCO ₃ et NaCl.....	66
3.5. Etude de séparation sélective pour eaux de mer FOUKA.....	68
Conclusion générale.....	70
Références.....	

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est abondante sur terre, elle représente 1380 millions de km³. L'essentiel toutefois est constitué d'eau de mer (97,2 %) et de glace (2,15 %) inutilisables directement. L'eau douce, facilement disponible (lacs, fleuves, certaines eaux souterraines), ne représente que 0,07 % de la ressource totale soit environ un million de km³. Mais la répartition de cette eau est très inégale. En effet, dix pays se partagent 60 % des réserves d'eau douce et vingt-neuf autres principalement en Afrique et au Moyen-Orient, sont au contraire confrontés à une pénurie chronique d'eau douce. Dans ces pays, selon le Water Resources Institute, 250 millions d'individus, ne disposent pas aujourd'hui du minimum vital d'eau défini à 1000 m³ par habitant et par an. 400 millions de personnes vivent en situation de stress hydrique, estimé entre 1000 et 2000 m³ par habitant et par an. On estime que 2,5 milliards de personnes pourraient souffrir du manque d'eau en l'an 2050 compte-tenu de la croissance démographique, des aléas climatiques et la forte consommation de l'eau dans les différents secteurs socio-économiques [01].

Pour faire face à cette pénurie, de nouvelles techniques de production d'eau potable devront être mises en place pour satisfaire les besoins de la population croissante. Une des techniques prometteuses qui a connu un grand essor dans le domaine de traitement des eaux a travers le monde est le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres. Les techniques de dessalement de l'eau de mer sont opérationnelles depuis de nombreuses années. D'ailleurs ces dernières années, la capacité des usines de dessalement s'est fortement accrue et le coût de production par m³ a connu une forte diminution [02-03].

Les techniques généralement utilisées pour dessaler les eaux de mer et saumâtres sont les procédés thermiques et membranaires [04]. La technologie membranaire est en train de devenir un procédé viable de séparation moléculaire offrant de nombreux avantages par rapport aux procédés classiques [05]. Elle consomme moins d'énergie, génère moins d'encombrement et peut être utilisée de manière beaucoup plus simple. Elle consomme jusqu'à un dixième de l'énergie actuellement utilisée pour la distillation classique [06]. Son application a été étendue à un large éventail de domaines, notamment les médicaments, la chimie, la technologie chimique et le génie chimique. La technologie des membranes a fait l'objet d'une attention particulière pour le traitement des eaux usées, car la micro / ultra / filtration permet de rejeter les particules, les colloïdes et les macromolécules et d'aider à la désinfection.

Après le succès commercial significatif de l'osmose inverse (OI) et de l'ultrafiltration (UF), les membranes présentant des caractéristiques de séparation entre ces deux technologies devraient constituer un marché prometteur. De telles membranes sont appelées membranes de nano filtration (NF). C'est une technique essentielle dans les industries alimentaire, chimique et pharmaceutique [03,06]. Typiquement, les membranes NF impliquent la séparation de sels (monovalents et divalents) et / ou de solutés organiques. Elle est en train de devenir une alternative viable aux technologies conventionnelles de traitement de l'eau, car elle peut fonctionner à des pressions plus basses, fournir un flux élevé et être plus économe en énergie que les systèmes OI. Il a été démontré que l'on pouvait obtenir le double du débit de perméat avec NF par rapport à OI et par le remplacement d'OI par NF des membranes d'environ 20% d'énergie électrique peuvent être économisées [01].

Notre projet consiste à évaluer l'efficacité des membranes de filtration en étudiant différents paramètres tels que, le type de coagulant, l'agent réticulant, un revêtement thermique et le traitement thermique. Les membranes ont été préparées à l'aide d'une procédure d'inversion de phase NIPS. Le Glutaraldéhyde (GA) et l'acide lactique (Al) ont été appliqués comme agent réticulant dans une solution contenant le carboxyméthyl cellulose de Sodium (Na-CMC) en produisant un réseau réticulé et forment des membranes insolubles à base de polysulfone (PSf).

Les membranes obtenues seront caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR et teneur en eau. Ensuite des tests de Filtrations ont été effectués d'une manière à étudier le transfert de matière en termes de flux et sélectivité pour des échantillons d'eaux synthétiques riches en sels mono-divalents et une solution réelle en eau de mer. D'autres paramètres ont été pris en considération tel que l'encrassement qui présente un impact sur la durée de vie de la membrane et sa performance.

Ce document s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Il comporte des généralités relatives aux procédés membranaires et aux différentes caractéristiques des membranes de filtration. Il présente aussi les différentes techniques de préparation et de modification des membranes polymères telles que le procédé d'inversion de phase par immersion et la modification chimique.

Le deuxième chapitre regroupe le matériel et les différentes méthodes auxquelles se réfère ce manuscrit. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse utilisés y seront présentés. Nous décrirons aussi la technique suivie pour la synthèse de nos membranes ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des échantillons. Le dispositif expérimental pour tester les membranes conçues y est également décrit.

Enfin, le dernier chapitre porte sur les résultats de la caractérisation de diverses membranes synthétisées en termes de structure et de performance membranaire. Cette partie sera aussi consacrée pour évaluer l'efficacité de ces membranes en utilisant le pilote conçu pour des applications à différentes qualités d'eaux que ce soit de source réelles ou synthétiques.

Nous terminerons par une conclusion générale en reprenant les points majeurs du travail.

CHAPITRE 1

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

Dans ce premier chapitre nous présentons une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur les différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires et les procédés baro membranaires d'une manière générale.

Ensuite, nous détaillons les modèles théoriques de transfert de matière et les facteurs limitant (polarisation de concentration, colmatage) le flux de perméat en technique membranaire.

Les procédés de séparations membranaires sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide.

Le but de recherche peut être de concentrer une solution, d'isoler ou de séparer un ou plusieurs constituants. Pour ce faire, des membranes sélectives sont utilisées, c'est-à-dire des barrières minces, qui sous l'effet d'une force arrêtent ou laissent passer des substances entre les deux milieux qu'elles séparent. Cette force peut être un gradient de pression, un gradient de potentiel électrique ou un gradient de potentiel chimique, souvent assimilé à un gradient de concentration.

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés dans bien des domaines industriels tel que l'industrie laitière, celle des jus de la bière, du vin et des produits dérivés, en traitement des eaux ou encore de l'industrie pharmaceutique. Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique...) et des conditions hydrodynamiques d'opération.

Le transfert sélectif des espèces repose soit sur leur capacité à diffuser à travers le matériau membranaire, soit sur leur taille par rapport à celle des pores de la membrane (effet de tamis, ou effet stérique), soit sur une exclusion ionique, soit encore sur une combinaison de ces différents mécanismes.

Les avantages des procédés de séparation membranaire sur d'autres procédés de séparation sont :

- Une séparation à température modérée, ce qui est particulièrement intéressant.
- Une absence de changement de phase, donc une moindre dépense énergétique comparée à des opérations comme la distillation ou l'évaporation.
- Accumulation nulle de constituants dans la membrane, d'où un fonctionnement quasiment en continu, n'ayant pas besoin de cycle de régénération comme en échange d'ions. Des arrêts sont cependant nécessaires pour le nettoyage périodique des membranes.

1.2. Définition de la membrane

La membrane est une barrière sélective d'une interface entre deux phases séparant deux compartiments le processus est le résultat d'une force motrice, et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action de cette force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression).

En général la membrane laisse les constituants qui sont plus petits que les pores passer à travers sous application de pression par contre les molécules et les substances de taille plus grandes sont retenues [03].

On peut appliquer cette technologie de filtration sur membrane pour :

Séparation fluide/fluide ou particules/ fluides en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux...).

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (Figure I.1.1).

Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- Le Retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.
- Le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.

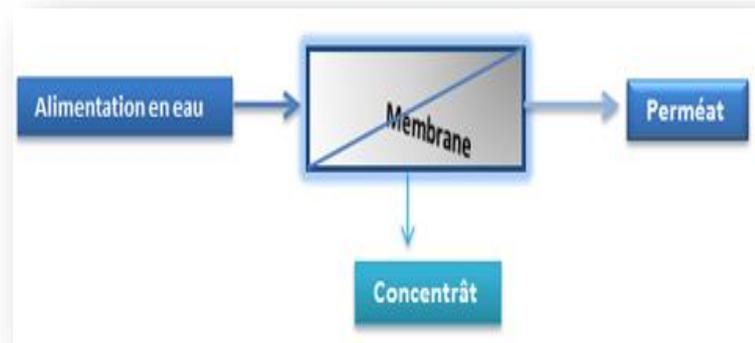


Figure 1.2. Procédé de séparation membranaire tangential

1.3. Matériaux membranaires

Les matériaux membranaires doivent avoir des propriétés chimiques, thermiques et mécaniques compatibles avec le procédé mis en œuvre et les fluides utilisés. Aussi, la mise en forme des matériaux membranaires doit être simple et permettre une fabrication facile des membranes fines, résistantes, perméables et sélectives. Il existe deux grandes familles de membranes : les membranes organiques et les membranes minérales [05].

1.3.1. Les membranes minérales (ou inorganique)

Ce sont des membranes constituées de matériaux minéraux. Les plus répandues sont les membranes céramiques [18]. Les membranes minérales présentent en général de nombreux avantages, notamment, une grande résistance chimique (filtration de solvants organiques ou fluides agressifs tels que des acides, des bases et des oxydants), une résistance thermique assez importante (températures d'utilisation pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés) et une résistance mécanique suffisamment élevée (autorisant des pressions de l'ordre de 10 à 100 bar). Par ailleurs leur forte rigidité limite la variabilité des formes à donner à ces membranes. Ainsi, elles sont disponibles uniquement sous formes planes, tubulaires ou hexagonales de diamètres plus ou moins importants [05].

1.3.1.1. Les membranes métalliques

Ces membranes sont constituées principalement de deux types de métaux : les aciers inoxydables et l'aluminium. Elles sont généralement utilisées en microfiltration ou en ultrafiltration à haut seuil de coupure [06].

1.3.1.2. Les membranes à base de carbone

Ce sont des membranes composées uniquement de carbone ou ayant comme support le carbone. On divise généralement les membranes à base de carbone en deux catégories : les membranes supportées et les membranes non supportées. Les membranes à base de carbone sont utilisées dans la production d'azote, de grande pureté et à faible coût, à partir de l'air.

1.3.1.3. Les membranes céramiques

Les matériaux céramiques sont de plus en plus utilisés pour la réalisation de membranes minérales. Les matériaux les plus souvent rencontrés sont les oxydes métalliques (oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de titane (TiO_2), de zirconium (ZrO_2)) ainsi que les aluminosilicates. Ces matériaux constituent la phase active des membranes minérales asymétriques.

1.3.2. Les membranes organiques

Les matériaux utilisés sont en général des polymères naturels ou synthétiques. Il s'agit en particulier d'acétates de cellulose, de polyamides, de polysulfone, de polycarbonates et de polymères fluorés. Les membranes organiques représentent plus de 80% du marché des membranes dans le monde. Ces membranes présentent de nombreux avantages :

- Une mise en œuvre aisée,
- Une disponibilité dans toutes les tailles de pores,
- Un faible coût de production.

Cependant, elles présentent certaines limitations d'utilisation en milieu industriel : tenue mécanique faible, mauvaises résistances chimique et thermique (à l'exception des polymères fluorés dont la résistance chimique est considérable). Pour aller plus loin, les membranes en polysulfone ont des propriétés mécaniques intéressantes et une stabilité chimique importante [04]. Elles sont souvent utilisées en ultrafiltration, nano filtration ou en osmose inverse et peuvent travailler à des températures proches de 90°C et dans une gamme de pH allant de 2 à 12.

1.3.3. Les membranes composites

Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères où sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes. Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques [06].

1.3.4. Les membranes échangeuses d'ions (MEI)

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) ou membranes perméables aux ions (MPI) ou membranes ioniques utilisées en électrodialyse [06]. Ce sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions :

- Polymères organiques, conducteurs ioniques
 - Membranes cationiques : perméables aux cations
 - Membranes anioniques : perméables aux anions.

1.4. Structure membranaire

Il existe trois types de structure membranaire, symétriques, asymétriques et composites. Les deux premières sont élaborées à partir d'un même matériau, alors que la dernière est composée d'un assemblage de matériaux. Les matériaux utilisés sont de nature organique (polymères) ou minérale (céramiques...).

1.4.1. Les membranes symétriques

Les membranes dites symétriques (ou isotropes) sont constituées d'un seul matériau et leur structure est homogène sur toute l'épaisseur. La résistance intrinsèque d'une membrane étant proportionnelle à son épaisseur, une membrane symétrique doit donc être la plus mince possible. Toutefois, son épaisseur doit être suffisante pour offrir une certaine résistance mécanique [07].

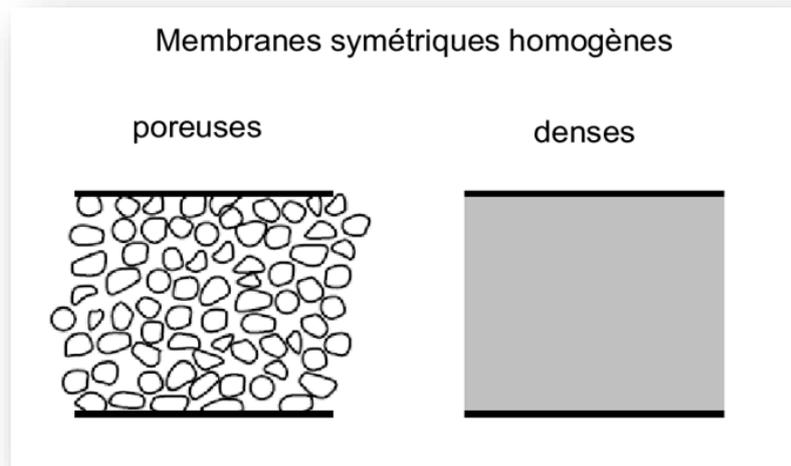


Figure 1.4.1. Schéma de la structure d'une membrane symétrique (isotrope) poreuse (a) et d'une membrane dense (b)

1.4.2. Les membranes asymétriques

Les membranes dites asymétriques (ou anisotropes) sont également composées d'un même matériau mais cette fois la structure est hétérogène : la porosité varie d'une face de la membrane à l'autre. Ce gradient de porosité autorise des débits importants tout en conservant une résistance mécanique suffisante.

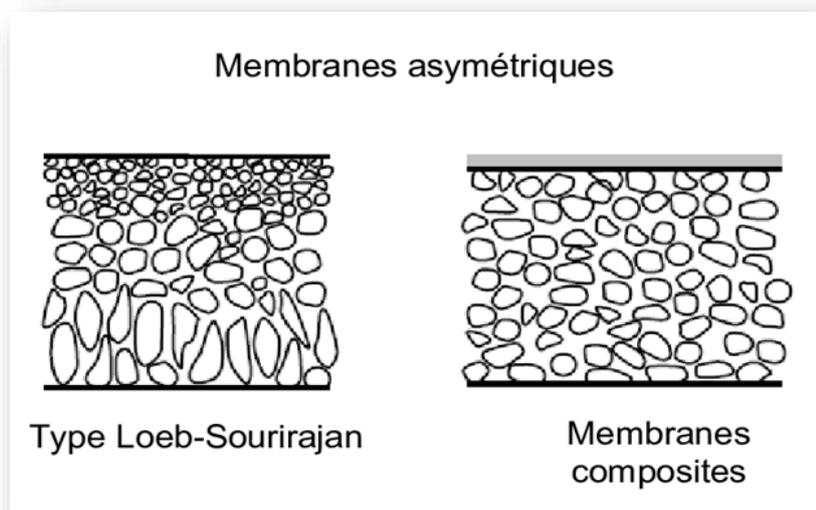


Figure 1.4.2. Schéma de la structure d'une membrane asymétrique

1.4.3. Membrane composite

Les membranes composites sont constituées de plusieurs couches de matériaux différents. Chaque matériau utilisé peut posséder différentes propriétés. Un matériau avec une faible épaisseur possèdera une très bonne sélectivité mais également une faible tenue mécanique. L'utilisation d'un tel matériau est rendue possible en le couplant à un autre matériau ayant une très bonne résistance mécanique [05].

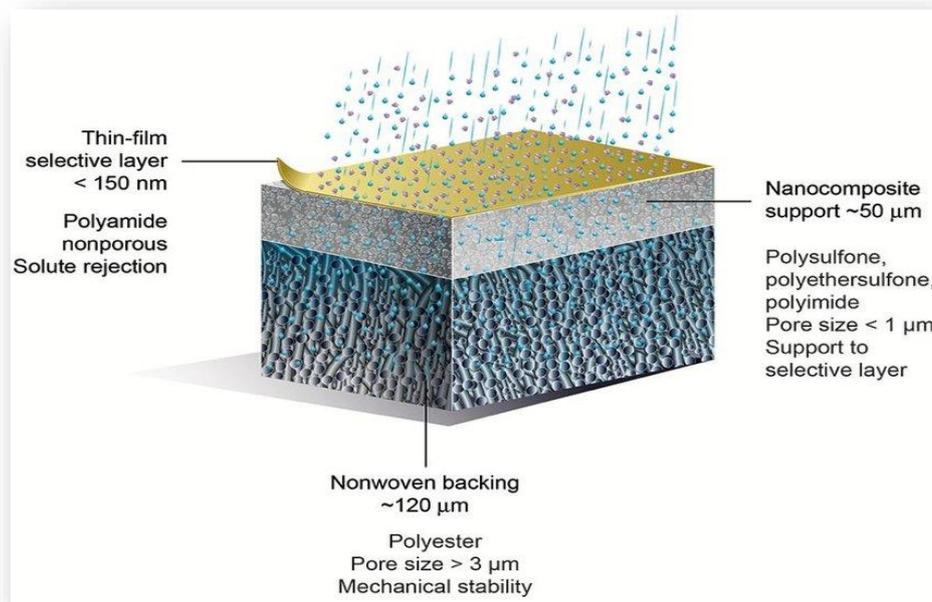


Figure 1.4.3. Schéma de la structure d'une membrane composite

1.5. Géométrie membranaire

Il existe deux grandes catégories de géométrie : les membranes planes et les membranes cylindriques. Chacune se décompose également en deux sous parties. Les membranes planes et spiralées possèdent la même géométrie, seul le conditionnement de ce dernier est différent. Les membranes cylindriques regroupent deux familles : tubulaire et fibre creuse.

1.5.1. Membranes planes

Une membrane plane peut-être composée d'un seul matériau ou être un composite. Dans certains cas, un seul matériau suffit à obtenir des performances acceptables pour une membrane plane. Pour une application industrielle, il est classique d'utiliser des membranes composites. Un matériau servant de support mécanique est utilisé afin de soutenir la couche sélective de la membrane [06].

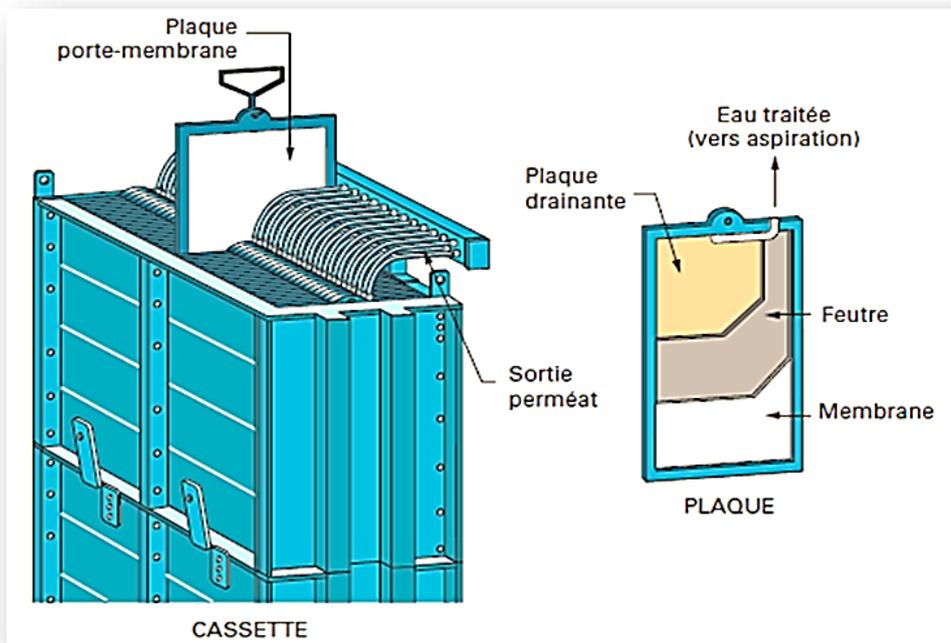


Figure 1.5.1. Schéma de la structure d'une membrane plane.

1.5.2. Membranes spiralées

Les membranes planes peuvent être enroulées afin d'améliorer leur compacité, elles sont alors appelées membranes à enroulement spiralé. La Figure I.5.2 montre la composition d'une membrane spiralée avant et après son enroulement sur l'axe de la spirale [08].

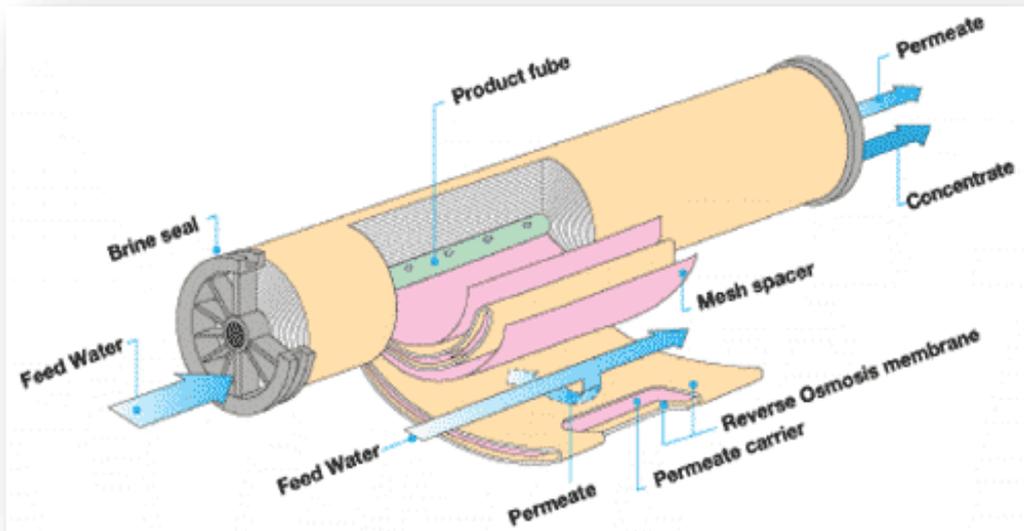


Figure 1.5.2. Schéma de la structure d'une membrane enroulement spirale

1.5.3. Membranes tubulaires

Les membranes tubulaires (cylindriques) possèdent un diamètre interne supérieur au centimètre. Ces dernières peuvent être monocanaux ou multicanaux. Elles sont constituées d'un matériau poreux assurant la tenue mécanique et d'une couche sélective déposée généralement sur la surface interne des canaux. De même que pour les membranes planes, ces membranes ne conviennent pas à la filtration en sens inverse. Il existe un risque élevé de détérioration de la couche sélective.

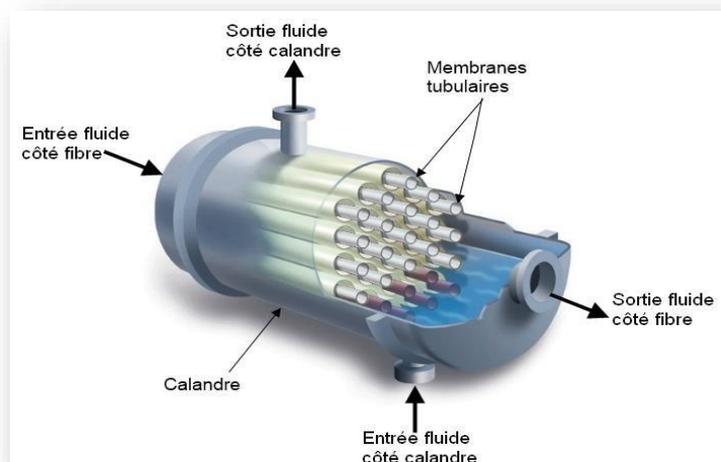


Figure 1.5.3. Schéma de la structure d'une membrane géométrie tubulaire

1.5.4. Membranes fibre creuse

Les membranes fibres creuses sont autosupportées et possèdent une surface active importante par unité de volume. La géométrie fibre creuse représente un choix idéal pour les applications industrielles (Figure 1.5.4). Elles sont généralement composées d'un seul matériau, même s'il existe également des fibres composites.

La membrane fibre creuse se constitue d'une ou deux couches actives en fonction de la méthode d'élaboration. La couche active se situe au niveau de la surface interne, externe ou les deux. L'alimentation de la fibre creuse peut se faire de l'intérieur de la fibre (dans le cas d'une couche active interne) vers l'extérieur et réciproquement. Cette géométrie facilite la filtration en sens inverse, ce qui permet de décolmater les membranes [03].

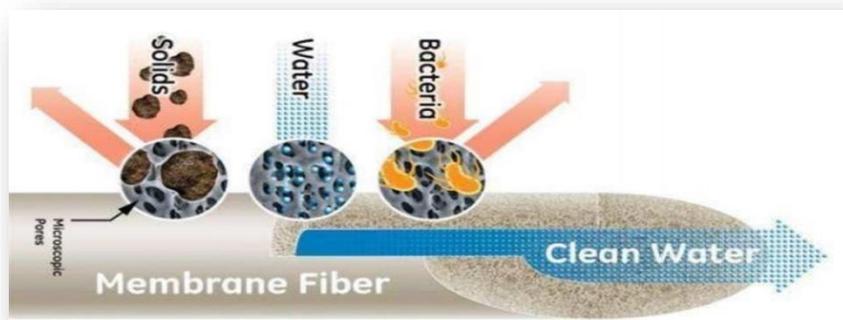


Figure 1.5.4. Ultrafiltration fibres creuses

1.6. Classification des procédés membranaires

La sélectivité d'une membrane dépend du domaine d'application et de la taille des pores. Le domaine d'application influence directement les caractéristiques nécessaires de la membrane. L'affinité chimique entre le milieu d'utilisation et la membrane impacte la sélectivité, cette étude se focalise seulement sur l'utilisation des membranes en phase liquide (eau). La taille des pores permet une sélectivité stérique : la membrane se comporte comme une barrière physique empêchant les particules de taille supérieure à la taille des pores de traverser cette dernière. Dans la suite de l'étude, les membranes seront présentées et regroupées en fonction de la taille des pores [04-05].

1.6.1. Microfiltration (MF)

Les membranes de microfiltration (MF) sont constituées d'une matrice solide avec présence de pore de diamètre $d = 0.1 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$. La séparation des composés se fait alors via un mécanisme de tamisage contrôlé par la taille des pores et la taille des composés [05]. La pression utilisée lors de la microfiltration est de $P = 0.1 \text{ bars} - 2 \text{ bars}$.

1.6.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration, (UF) fonctionne sur les mêmes principes que la microfiltration. La différence réside dans la taille des composés (molécules, petites particules) à séparer et donc une taille de pore de l'ordre de $d = 0.01 - 0.1 \mu\text{m}$. Le seuil de coupure (MWCO) est de $2000 - 500\,000 \text{ Da}$.

La pression utilisée dans ce procédé varie de $P = 0.1 \text{ bars} - 2 \text{ bars}$. La pression osmotique est généralement négligeable pour cette gamme de membrane.

1.6.3. Nano filtration (NF)

La sélectivité des membranes de nano filtration (NF) est constituée d'une combinaison d'effets stériques (exclusion par taille), Donnan (équilibre des interactions entre une espèce chargée et l'interface chargée de la membrane), diélectrique et de transport. La charge de la membrane dépend du matériau, des additifs et du procédé d'élaboration et peut être légèrement altérée par le milieu d'utilisation. La taille des pores est de $1 - 10 \text{ nm}$ et le seuil de coupure (MWCO) des membranes de nano filtration est de $250 - 2000 \text{ Da}$ [05].

1.6.4. Osmose inverse (OI)

Contrairement aux membranes de MF, UF et NF, l'osmose inverse est pilotée par le phénomène de solubilisation et de diffusion. Les membranes d'osmose inverse sont constituées d'une couche active (couche mince, peau dense) contrôlant la sélectivité et d'un support à larges ouvertures permettant une bonne tenue mécanique. Le procédé est généralement utilisé dans le domaine du dessalement des eaux.

1.7. Performance d'une membrane

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

Les propriétés chimiques et physiques des membranes synthétiques et la séparation des particules ainsi que le choix de la force motrice déterminent un processus de séparation membranaire particulier.

1.8. Les propriétés d'une membrane

1.8.1. Taille des pores

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nano filtration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. En deca du nanomètre, le mécanisme de transfert de solvant est plutôt de type solution/diffusion que convection, l'eau n'est pas seulement poussée pour s'infiltrer à travers la membrane, mais aussi elle diffuse à travers le matériau membranaire. La structure polymérique du matériau change en fonction des énergies d'activation, donc de la température [05]. La sélectivité de ces membranes dépend de l'affinité chimique du matériau.

1.8.2. Flux volumique de perméation

Le flux volumique de perméation du solvant correspond au débit volumique (Q_w) par une unité de surface (S) d'une membrane au cours de la filtration. Il présente aussi la vitesse du fluide perpendiculaire à la surface de la membrane. Cette grandeur souvent notée J_w , est déterminée par la formule suivante :

$$J_w = \frac{Q_w}{S}$$

$$J_w : m^3/s.m^2$$

$$Q_w : m^3/s$$

$$S : m^2$$

1.8.3. Pression transmembranaire (PTM)

La différence de pression entre l'amont (alimentation) et l'aval (perméat) de la membrane est appelée la pression transmembranaire (PTM). Il y a une autre définition de la PTM comme la

force motrice qui permet le transfert à travers une membrane. Elle peut être définie par la différence de pression selon l'équation :

$$PTM = P(\text{retentaf}) - P \dots (1.1)$$

$$PTM = (P_{\text{relative retenta}} - P_{\text{atmosphérique}}) - (P_{\text{relative permeat}} - P_{\text{atmosphérique}}) \dots (1.2)$$

P : pression absolue (Pa, unité usuelle = bar = 105 Pa)

P (relative) : est lu au manomètre

A l'exception de la microfiltration, dans la plupart des cas, le compartiment perméat est ouvert à l'air et donc à la pression atmosphérique ($P_{\text{relative perméat}} = 0$) L'Equation (1.2) se réduit à l'Equation (1.3) :

$$PTM = P_{\text{relative retenta}} \dots (1.3)$$

En raison des pertes de charges dans les modules, la pression dans le rétentat (P_{retenta}) chute entre l'entrée et la sortie de la membrane.

Il est donc nécessaire d'avoir des capteurs de pression à l'entrée et à la sortie des modules et la pression moyenne du rétentât $P_{\text{ret moy}}$ est généralement utilisée Equation (1.4) :

$$P_{\text{ret moy}} = PTM = \frac{(P_{\text{entre}} + P_{\text{sortie}})}{2} \dots (1.4)$$

1.8.4. Perméabilité hydraulique de la membrane

La perméabilité est un paramètre qui caractérise l'aisance avec laquelle l'eau traverse la membrane. La perméabilité dépend principalement de la taille des pores ainsi que de

l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses. Elle dépend aussi des propriétés chimiques pour les membranes denses. [06].

La perméabilité est un critère important qui influence sur la performance d'une membrane car elle désigne sa productivité. Elle est définie comme le débit volumique de liquide passant à travers une unité de surface de membrane pour une pression transmembranaire unitaire.

La pente de la droite $J_p = f(\Delta P)$, correspond à la perméabilité de la membrane à l'eau distillée. Le lien entre le flux de perméat J_p et la pression transmembranaire ΔP est donnée par la loi de Darcy :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m}$$

Avec :

J_p : Le flux de perméat.

ΔP_m : La pression transmembranaire.

A : La perméabilité de la membrane.

1.8.5. Taux de conversion

Le taux de conversion correspond à la fraction liquide qui traverse la membrane, il est défini comme suit

$$Q_0 = Q_p$$

$$Q_0 = Q_p + Q_c$$

$$Q_p \ll Q_c \text{ Et } Q_p \perp Q_0$$

La solution à traiter (débit Q_0) se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes :

- Une partie qui passe à travers la membrane ou perméat (débit Q_p)
- Une partie qui ne passe pas à travers la membrane, appelée concentrât ou retentât (débit), et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane. La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion de l'opération de séparation.

$$Y = \frac{Q_p}{Q_0}$$

1.8.2. La sélectivité

Il s'agit d'une grandeur sans dimension qui traduit l'aptitude d'une membrane à rejeter un soluté de type 1 plutôt qu'un soluté 2. On définit la sélectivité d'une membrane pour un composé 1 par rapport à un composé 2 comme :

$$S_{1/2} = \frac{Tr_2}{Tr_1}$$

La sélectivité est définie par un taux de rétention Tr , elle dépend essentiellement de la nature et la structure d'une membrane :

$$Tr = 1 - \frac{Cp}{CA}$$

CA : La concentration d'une espèce à retenir dans la solution

Cp : La concentration de la même espèce dans le perméat

Si :

- $Tr = 0$: le soluté n'est pas retenu par la membrane
- $Tr = 100$: le soluté est totalement retenu par la membrane

Dans le cas de l'osmose inverse, le soluté de référence est souvent le chlorure de sodium (NaCl), la déminéralisation des eaux étant l'application la plus importante. Certaines membranes développées pour le dessalement de l'eau de mer ont un taux de rejet au chlorure de sodium de 99 % environ. D'autres, développées pour le dessalement des eaux saumâtres, présentent un taux de rejet au NaCl de 96 %.

Dans le cas de l'ultrafiltration, l'efficacité de la membrane est, en général, caractérisée par le seuil de coupure. Il s'agit de la masse molaire (g/mol) correspondant à une rétention pratiquement totale (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée.

1.9. Opération et phénomène associés à la filtration

1.9.1. Mode de filtration

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide à travers un milieu poreux. Dans les procédés de séparation membranaire, on distingue deux modes de filtration : la filtration frontale et la filtration tangentielle [07].

1.9.1.1. Mode Filtration frontale

Le fluide circule perpendiculaire, la matière entrante est retenue par la membrane et s'accumule à la surface donc il forme le colmatage qui provoque une diminution de flux.

Quand on fait une filtration frontale, toute l'eau qui pénètre dans le module est pressé contre la membrane. Certains solides et composés, selon la taille des pores des membranes, restent derrière les membranes tandis que l'eau la traverse. Par conséquent il y a ensuite une plus grande résistance pour passer la membrane. Quand la pression de l'eau d'alimentation est continue, le flux traité diminue. Après un certain temps le flux diminue que la membrane a besoin d'être nettoyé.

Ce mode de fonctionnement nécessite une mise en œuvre séquentielle (succession filtrations – actions de nettoyage).

1.9.1.2. Filtration Tangentielle

Le fluide circule parallèlement à la membrane donc entraîne un cisaillement permet de limiter l'accumulation de matière, les espèces qui arrivent à la surface provoque une diminution de flux ensuite un équilibre peut être atteint. Lorsqu'on effectue une filtration tangentielle, l'eau d'alimentation est recyclée. Lors de la recirculation de l'eau, le flux est parallèle à la membrane. La vitesse de l'eau alimentant le système de façon parallèle à la membrane est relativement élevée.

Le fonctionnement tangentiel peut permettre d'avoir des débits stables. Mais on doit quand même procéder à un nettoyage des installations cross-flow de temps en temps. Le nettoyage est effectué par un rinçage Back Ward (lavage à contre-courant) ou avec des produits chimiques. Le système cross-flow est utilisé pour l'osmose inverse, la nano filtration, l'ultrafiltration et la microfiltration, selon la taille des pores de la membrane [08].

1.9.1.3. Pression / Flux constant

Les opérations de filtration sont conduites en imposant soit le gradient de pression, soit le flux de perméat. Il est important de signaler qu'aucune des études précitées ne fait état de différences en termes de qualité du perméat obtenu [09].

1.9.1.4. Filtration à pression constante

La méthode de filtration à pression consiste à appliquer une seule pression constante sur la suspension à filtrer pendant toute la durée de l'essai jusqu'à ce que le déplacement du piston cesse.

Quand le système fonctionne à pression constante avec le temps ça prend forme le colmatage et il provoque une diminution de flux de perméat [09].

1.9.1.5. Filtration à débit constant

La procédure expérimentale de filtration à débit constant consiste à appliquer la pression requise pour obtenir un débit constant de filtrat au travers du filtre. Lorsqu'on augmente la pression va diminuer le colmatage cela lui permet d'être maintenu le débit constant [09].

1.9.4. Polarisation de concentration

La polarisation de concentration est un phénomène qui se met en place en raison de l'apport de soluté(s) à la surface de la membrane sous l'effet de la convection induite par l'application de la PTM. Ainsi, la concentration augmente progressivement sur une épaisseur (δ) correspondant à la « couche de polarisation de concentration ». La concentration à la surface de la membrane (C_m) est alors plus élevée que celle de l'alimentation (Figure I.9.4).

Il s'en suit un phénomène de rétrodiffusion depuis la surface de la membrane vers le cœur de la solution. L'équation du modèle du film résume ces phénomènes et explique l'origine des transferts de solutés dans le perméat :

$$J_p \times C_p = J_p \times C(x) - \frac{d(DC(x))}{dx}$$

Avec :

J_p : Flux de perméat et C_p concentration du perméat

D : coefficient de diffusion du soluté dans la couche de polarisation (m^2/s)

$C(x)$: concentration du soluté dans la couche de polarisation

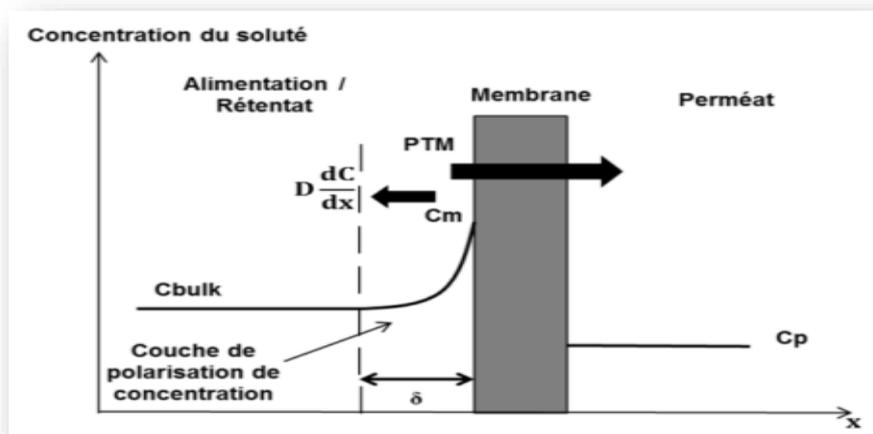


Figure 1.9.4.Représentation de la polarisation de concentration

1.9.5. Colmatage des membranes

Le colmatage des membranes a pour conséquence de réduire le flux d'écoulement ou d'augmenter la pression d'opération, ainsi que de modifier la sélectivité des membranes [10]. Le but du nettoyage est de retrouver, par une procédure chimique, mécanique ou enzymatique, les caractéristiques initiales des membranes. Cependant, les membranes propres ne retrouvent jamais les caractéristiques qu'elles avaient lorsqu'elles étaient neuves et au fur et à mesure des nettoyages elles ont toujours plus ou moins tendance à se dégrader.

La détermination de la nature et de la structure des éléments qui colmatent la membrane est nécessaire pour établir le choix des agents de nettoyage et des conditions d'opération les plus efficaces. Les caractéristiques de ces éléments sont fonction de la composition physicochimique du fluide filtre (solvant et soluté), de la nature chimique de la membrane, de sa perméabilité ainsi que des conditions d'opération (température, pression, hydrodynamique, pH, force ionique, etc.) du procédé de séparation. Il est possible de classer les éléments colmatant en deux groupes :

1. Les résidus solubles dans l'eau, qui peuvent être éliminés par une tape de rinçage (par exemple, les sucres)
2. Les résidus non solubles dans l'eau, qui forment une couche poreuse et résistance, compose principalement de protéines et des sels, ainsi que de microorganismes, colloïdes, polysaccharides insolubilises, etc.
 - Les protéines constituent le principal agent de colmatage dans le domaine agroalimentaire et biologique. L'expérience montre que leur élimination doit être réalisée avec des détergents à ph alcalin, et que plus la valeur du ph est élevée, plus son hydrolyse et sa solubilité augmentent. Les membranes colmatées par des protéines ne doivent pas être conservées sous formaldéhydes, car il en résulte la formation de composes du type bakélite très difficiles à éliminer.
 - Les matières grasses avec leur caractère hydrophobe sont favorablement adsorbées sur les matériaux membranaires hydrophobes et insolubles en milieu aqueux alcalin ou acide l'élimination des lipides qu'appuie sur l'action de tensioactifs qui émulsifient la matière grasse la principale contrainte est qu'ils soient compatibles avec les matériaux membranaires, les espacer et les supports du système. La plupart des tensioactifs et des antimousses commerciaux utilises interagit avec les matériaux de la membrane.il s'en suit des modifications irréversibles des performances de la membrane.
 - Certains sels minéraux sont à l'origine d'un colmatage sévère, par exemple la formation de phosphate de calcium insoluble. Ces sels forment aussi des composes complexes avec les protéines, contribuant ainsi a une autre forme de colmatage des protéines.
 - L'information sur l'effet d'autres composes tel que polysaccharides, huiles, boues microbiologiques sur le colmatage est limitée. Les pectines et autres composes de l'acide polygalacturonique colmatent les membranes utilisées dans les procédés de clarification des jus de fruits.
 - Différentes techniques permettent d'évaluer le niveau de colmatage d'une membrane. La détermination de la résistance hydraulique intrinsèque de la membrane qui résulte de la mesure de la valeur du débit a l'eau pure propre de la membrane dans des conditions bien déterminées de pression et température est une technique de routine des plus efficaces. Une autre technique consiste à analyses la solution de détergent apes nettoyage et de détermine la concentration des principaux colmatant [10].

1.9.6. Nettoyage appliqué à la filtration membranaire

Comme expliqué précédemment, les procédés membranaires sont utilisés dans de nombreux processus de séparation et de concentration. Dans tous les cas d'utilisation, les membranes doivent être nettoyées régulièrement pour retirer toute souillure, organique et inorganique, déposée en surface ou dans la membrane. Cette étape de nettoyage est inévitable pour maintenir les propriétés de la membrane telle que : perméance, sélectivité, productivité [11]. Cependant les réponses sont au cas par cas et l'empirisme est encore trop fréquent d'où un besoin de rationalisation de la démarche et en général un seul détergent ou processus physique est insuffisant pour venir à bout du colmatage généré par un milieu complexe. L'efficacité d'un nettoyage doit être optimale mais il faut aussi ne pas dégrader la membrane. En effet, la durée de vie des membranes est aussi très importante. Il existe plusieurs méthodes conventionnelles pour éliminer le colmatage dans le domaine de la filtration membranaire : le décolmatage hydraulique, le nettoyage chimique et microbiologique, qui sont définis ci-dessous.

- ✓ La propreté hydraulique : c'est la capacité à retrouver la perméabilité initiale de la membrane vierge après un cycle de nettoyage.
- ✓ La propreté chimique : c'est l'élimination totale de tous les résidus des agents colmatant de la surface de la membrane ainsi que des agents de nettoyage.
- ✓ La propreté microbiologique : elle correspond à l'absence de microorganismes vivants à la surface de la membrane.

1.10. Les paramètre de formulation du collodion

1.10.1. Le solvant

Les solvants sont des produits chimiques capables de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les ne modifier ni se modifier eux-mêmes. Un solvant est un liquide dans lequel on introduit une ou plusieurs substances – *les solutés* – de manière à constituer une phase homogène : la solution.

Le solvant est donc défini non par sa structure chimique, mais par son état physique – l'état liquide – et par l'usage qui en est fait ; il existe ainsi une variété infinie de solvants : l'eau, les composés organiques (alcools, acides, hydrocarbures, etc.) sont les plus classiques, et des gaz condensés ou sous pression, comme l'ammoniac ou le dioxyde de carbone. (Solvant)

Le DMAC est fabriqué par réaction de diéthylamide (DMA) et d'acide acétique dans des systèmes fermés. La réaction a lieu à température et pression élevées et la substance est purifiée par distillation. (DMAc).

La plupart des DMAC sont principalement utilisés pour la dissolution des polymères dans l'industrie de production de fibres synthétiques. Le processus utilise la meilleure technologie de récupération (> 99 % en Italie), de sorte que la production de DMAC est uniquement liée au remplacement des pertes de solvant dues à l'hydrolyse acide lors de la récupération et aux rejets dans l'environnement pendant l'ensemble du traitement. Par conséquent, les quantités de DMAC utilisées sur les sites de traitement sont nettement supérieures aux niveaux de production.

1.10.2. Les additifs

Les additifs sont des composés ajoutés dans le collodion lors de sa préparation. Ils confèrent des propriétés particulières aux membranes et en particulier des propriétés structurales, de surface et de transfert de matière. On peut les classer dans différentes sous catégories. Les liquides miscibles (non solvants), les composés solubles, on retrouve les composés solubles inorganiques (sels inorganiques) et les solubles organiques (oligomères, polymères, tensioactifs, copolymères) ainsi dans les (nano) particules métalliques ou céramiques sans oublier les nanotubes de carbones qui font partie des non solubles [12].

Parmi les additifs les plus utilisés :

1.10.3. La Polyvinylpyrrolidone (PVP)

La PVP est l'additif polymère le plus utilisé pour la réalisation de membranes PVP (environ 30-40% des publications). Li et son équipe sont à l'origine de nombreux travaux faisant état de l'utilisation de PVP. Ainsi Kong et Li (collodion à base de DMAc ou de NMP) [62] mais aussi Deshmukh et Li [13] (collodion à base de DMAc) montrent que la porosité effective (définie par les auteurs comme la porosité divisée par la surface de la membrane) augmente de deux ordres de grandeur avec l'ajout de 8wt% de PVP.

La taille moyenne des pores en surface de la membrane reste dans ces cas pratiquement inchangés ; le nombre de pores augmente donc en présence de PVP. Par contre de nombreux macropores sont formés. Au contraire, les travaux de Fontana nova et al. [14] (collodion à base de DMA) montrent que dans certains cas l'ajout de PVP peut doubler la taille des pores,

diminuer la macroporosité d'une membrane et augmenter sa porosité effective (calculée comme le rapport entre la porosité de surface et la perméabilité d'une membrane).

Fontana nova et al. Observons-eux aussi un optimum de concentration en PVP (situé aux alentours de 5wt%) pour améliorer la macroporosité effective mais ils n'observent pas d'optimum concernant l'augmentation de la taille des pores et la diminution des macroporeuse.

1.11. Elaboration des membranes par la technique d'inversion de phase

Il est judicieux de choisir la technique la plus appropriée pour la modification de matériaux et obtenir une morphologie bien spécifique, pour une séparation bien définie. A cet effet, phase plusieurs techniques sont appliquées pour la préparation des membranes synthétiques que ce soit à partir des matériaux inorganiques qu'organiques, parmi eux on trouve l'inversion de phase.

1.11.1. Inversion de phase

L'inversion de phase peut s'expliquer par une procédure de démixtion dans laquelle la solution homogène de polymère est modifiée de manière contrôlée d'un état liquide à un état solide [14] L'inversion de phase peut être décrite par : précipitation par immersion, séparation de phase induite thermiquement, séparation de phase induite par évaporation et séparation de phase induite par la vapeur.

1.11.1.1. Séparation de phase induite thermiquement (TIPS)

C'est un procédé dans lequel des polymères qui ne peuvent pas être dissout à la température ambiante, tels que le polypropylène, sont dissous dans des solvants à haute température et la solution de polymère résultante est coulée sur le support. Ensuite, la température est réduite pour permettre la démixtion [14].

Notamment, pour éliminer le solvant dans le système TIPS, on utilise l'évaporation et l'extraction. Les avantages uniques de TIPS sont les suivantes simplicités de traitement, reproductibilité élevée et porosité élevée.

En général, cette technique est utilisée pour la préparation des membranes de microfiltration.

1.11.1.2. Séparation de phase induite par évaporation (l'EIPS)

Une solution de polymère qui contient un polymère et un solvant ou un mélange de solvants et un non - solvant volatil est coulée sur un support poreux. Le solvant pouvant être évaporé, il se produit une démixtion et une fine membrane poreuse se forme sur le support.

1.11.1.3. Séparation de phase induite par la vapeur VIPS

Solution de polymère est placée dans un environnement contenant un non - solvant (habituellement exposé à faire contenant de la vapeur d'eau en tant que non - solvant). Le non solvant est absorbé par la solution de polymère et il en résulte une démixtion et la membrane est formée. Le film polymérique permet d'obtenir une structure poreuse sans couche superficielle [14].

1.11.1.4. Précipitation par Immersion

Cette technique consiste en l'immersion de la solution polymérique, étalée sur un support approprié, dans un bain contenant le non solvant (coagulant). La séparation de phase (formation de membrane) est due à l'échange diffusif entre le solvant et le non solvant. La structure de la membrane dépend de la vitesse d'échange (transfert de masse) et de la séparation de phase [15].

1.11.2. Facteurs à l'origine de la structure de la membrane formée

La structure de la membrane formée à l'aide de la technique de précipitation par immersion dépend de la diffusion du solvant et du non solvant à l'intérieur du film de solution et du porcidé de séparation des phases. La membrane sera d'autant plus poreuse que la diffusion du solvant et du non solvant sont rapides, en d'autres termes la vitesse de précipitation du polymère est rapide. Les principaux éléments qui ont un impact sur ces deux facteurs sont :

- ❖ Le choix de polymère
- ❖ Le choix du système solvant / non solvant "
- ❖ La composition de la solution polymère (additifs)
- ❖ La composition du bain de coagulation et su température

1.11.2.1. Choix de polymère

Le choix du polymère est important puisqu'il détermine le caractère hydrophobe ou hydrophile de la membrane en plus de la stabilité chimique et thermique. Il limite aussi le choix des solvants et non - solvants qui peuvent être utilisés pour préparer la membrane

1.11.2.1. Choix de système solvant / non - solvant

Plus le solvant est miscible avec le non - Solvant c.à.d. Plus les interactions entre le solvant et le non - solvant sont fortes (interactions de van der Waals et ponts hydrogène), plus la diffusion du solvant vers l'extérieur du film et la vitesse de séparation des phases sont rapides i.e. plus la vitesse de précipitation du polymère est importante et plus la structure est poreuse.

1.11.2.2. Choix Composition de la solution polymère

La présence de non - solvant dans la solution de départ augmente la vitesse de séparation des phases et donc la vitesse de précipitation du polymère. Ceci conduit à une structure plus poreuse.

1.11.2.3. Choix de la Composition du bain de coagulation

La présence de solvant dans le bain de non - solvant, diminue la vitesse de séparation des phases et par conséquent la vitesse de précipitation du polymère et la porosité de la membrane.

1.12. Principe général et mécanisme d'élimination des rejets par procédé membranaire

Le mécanisme d'élimination par séparation membranaire est plutôt simple et est généralement régi par un mécanisme d'exclusion de taille ou d'encombrement stérique, un effet d'exclusion de Donnan (répulsion de charge) et une capacité d'adsorption vis-à-vis de contaminants spécifiques. La figure 1.21 illustre les mécanismes d'élimination des solutés selon différents types de membranes. Certains processus membranaires peuvent impliquer plus d'un mécanisme de séparation.

1.12.1. Exclusion de taille / encombrement stérique

Comme la membrane sert de barrière physique, le mécanisme d'exclusion dimensionnelle est donc le mécanisme le plus important impliqué dans le processus de séparation membranaire [16]. Une des caractéristiques clés qui contrôlent ce mécanisme est la taille des pores de la membrane et la taille du contaminant cibles. La taille microscopique des pores des

membranes peut être obtenue par analyse par prosimètre ou par expériences de coupure de poids moléculaire (MWCO). En confirmant la taille des pores de la membrane fabriquée, le type de contaminants que la membrane pourrait supprimer efficacement peut être déterminé. La figure I.22 (a) montre la taille de coupure des contaminants pouvant être rejetés par différents processus membranaires.

En règle générale, les solutés dont la taille est inférieure à la surface de la membrane traversent la membrane tandis que les solutés les plus grands seront retenus. Parmi les processus membranaires, les membranes TFC (NF, RO et FO) sont efficaces pour éliminer les ions en raison de la présence d'une couche de peau dense au-dessus de leur structure [9]. Ce n'est pas surprenant, car la couche dense ne présente pas de pores ou est très serrée, des pores qui permettent uniquement aux molécules d'eau de se diffuser et de traverser tout en inhibant le passage des solutés dissoutes [17].

D'autre part, les membranes microporeuses, en particulier les membranes MF ou UF, ont des tailles de pores d'environ 0,01 μm et 0,1 μm , respectivement, et sont donc inefficaces pour éliminer les ions des solutions d'alimentation [18]. A titre d'exemple, dans les systèmes aqueux, les métaux lourds existent sous forme d'ions hydratés résultant de l'interaction de molécules d'eau qui se lient aux ions métalliques par l'intermédiaire de liaisons électrostatiques ion-dipôle. Cependant, leurs rayons hydratés sont encore trop petits pour être retenus par des membranes microporeuses [19].

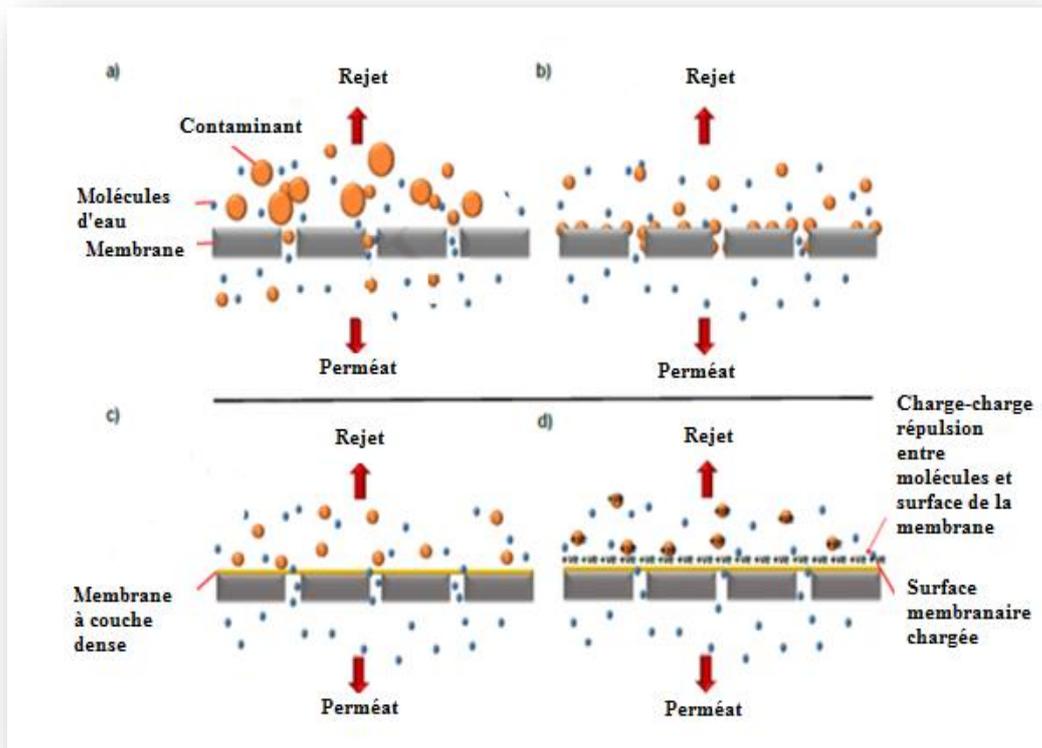


Figure 1.12. Mécanisme d'élimination par séparation membranaire a) Mécanisme d'exclusion stérique / encombrement stérique par membrane basse pression; b) adsorption par membrane basse pression; c) mécanisme d'exclusion de taille / d'encombrement stérique par membrane TFC; d) Exclusion de Donnan / répulsion de charge par membrane TFC

En fait, la taille des pores de ces membranes est de 400 à 500 fois supérieure à la taille des ions métalliques hydratés. Cependant, Il est possible d'éliminer les ions métalliques ainsi que les différents contaminants présents dans les eaux par le procédé UF à l'aide de produits chimiques lors du processus de séparation. Ces méthodes connues sous le nom d'UF à complication (CEUF) et d'UF micellaire (MEUF) nécessitent l'utilisation d'agents complexant ou micellaires [20,22-23].

Lorsque des agents complexant/micellaires sont ajoutés à la solution d'alimentation en présence des ions métalliques réagissent avec ces agents, ce qui donne des ions complexes ou des composés micelliques suffisamment importants pour être filtrés par la membrane UF via le mécanisme d'exclusion de taille (Fig. I. 12 (b), (c)). Il convient de noter que le procédé à membrane MF n'a guère retenu l'attention en raison de la taille extrêmement large des pores de la membrane, ce qui est inefficace pour cette application.

CHAPITRE 2.

MATERIELES ET METHODES

2.1. Introduction

Ce chapitre présente le matériel, les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. Du point de vue méthodologie expérimentale, Nous citerons les différents produits chimiques utilisés pour la fabrication des membranes organiques plane et présenterons les démarches à mener pour l'élaboration des membranes polymères à base d'acétate de cellulose (AC) /Tri Acétate de cellulose (TCA) /polysulfone (PSf) par la méthode d'inversion de phase.

La deuxième partie traite les différentes techniques de caractérisation notamment, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'absorption de l'eau. Une description détaillée du dispositif expérimental mise en place pour tester les films membranes élaborées est présenté afin d'évaluer les performances des différentes membranes sélectionnées du point de vue perméabilité à l'eau, flux et rétention des solutés chargés.

Dans cette partie, les diverses techniques analytiques utilisées tout au long de nos expérimentations sont également présentées.

2.2. Les produits chimiques

Dans la réalisation de ce travail, nous avons utilisé plusieurs types de produits chimiques pour la préparation des membranes et pour les essais de filtration.

Pour étudier la sélectivité des membranes et évaluer leurs performances, des solutions synthétiques en chlorure de sodium NaCl à des concentrations de 7.5g/L ont été utilisé, et MgSO₄ et CaCO₃ à des concentrations 300 mg/L et 3.50 mg/L.

2.2.1. Produits chimiques utilisés pour l'élaboration des membranes

2.2.1.1. Diméthylacetamide (DMAc)

Le Diméthylacetamide (DMAc) est un liquide incolore, à point d'ébullition élevé, polaire et hygroscopique. Le DMAc est un bon solvant pour une large gamme de composés organiques et inorganiques et il est miscible avec l'eau, les éthers, les esters, les cétones et les composés aromatiques. La nature polaire du DMAc lui permet d'agir comme un solvant combiné et un catalyseur de réaction dans de nombreuses réactions produisant rendements élevés et produit pur en peu de temps, c'est un solvant polyvalent en raison de son point d'ébullition élevé et de sa bonne stabilité thermique et chimique.

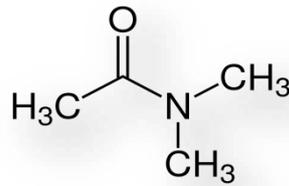


Figure 2.2.1.1.Formule chimique de DMAc

2.2.1.2. Carboxyméthylcellulose de Sodium (Na-CMC)

Le carboxyméthylcellulose de sodium (CMC-Na) est une substance micromole linéaire de type anionique.

Caractéristiques de la substance pure : Blanc ou ivoire, insipidité, Nino cupidité, fluidité, poudre fibreuse, librement soluble dans l'eau froide ou chaude pour former une solution collante transparente, fonction unique.

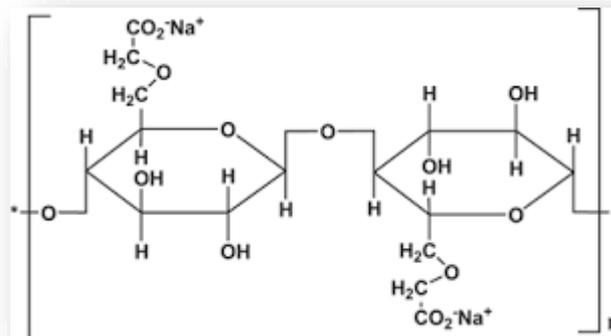


Figure 2.2.1.2.Formule chimique de Na-CMC

2.2.1.3. Polyvinylpyrrolidone (PVP)

- Le PVP est un polymère polyvalent avec des multiples applications dans l'industrie pharmaceutique, biomédicale et papetière.
- Cela n'est dû au fait que le PVP présente un large éventail de propriétés telles que la solubilité dans l'eau, une liaison unique, une solubilité élevée dans l'eau ainsi qu'une large gamme de milieux liquides, une biocompatibilité et une bonne résistance thermique. Dernièrement, l'utilisation de PVP a été explorée dans la fabrication de membranes pour les procédés de séparation.

- Cette étude rapporte l'effet du PVP en tant qu'additif polymère sur la morphologie, l'hydrophile et les performances des membranes polymères en général.

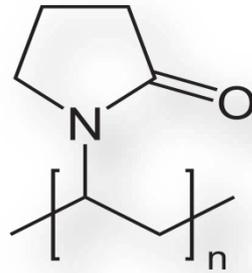


Figure 2.2.1.3. Formule chimique de la Polyvinylpyrrolidone

2.2.1.4. Polysulfone

Le polysulfone (plastique PSU) est un plastique haute performance qui présente une haute résistance mécanique et une grande rigidité avec une température d'utilisation en continu élevée.

Le polysulfone est très résistant à l'hydrolyse, aux acides minéraux, aux bases et aux solutions salines.

Caractéristiques du polysulfone :

- ✓ Bonne tenue sur une large plage de températures.
- ✓ Bonne résistance chimique.
- ✓ Bonnes propriétés électriques.
- ✓ Bonne tenue à l'hydrolyse.
- ✓ Stérilisable.
- ✓ Transparent.
- ✓ Le Polysulfone a une excellente résistance contre infrarouges.
- ✓ Le collage à la colle époxyde durci à chaud présente la meilleure résistance.
- ✓ Le polysulfone possède d'excellentes propriétés électriques qui restent stables jusqu'à 175 °C.
- ✓ La résistivité volumique et superficielle n'est pas modifiée par la température.

2.2.1.5. Glutaraldéhyde (GA)

- Le Glutaraldéhyde est un liquide incolore et huileux, avec une odeur piquante d'aldéhyde. La valeur seuil d'odeur est de 0,04 ppm (1, 7).
- Le Glutaraldéhyde est soluble dans l'eau et l'éthanol en toutes proportions.
- Le Glutaraldéhyde est également soluble dans le benzène, l'éther et des solvants organiques similaires. Le Glutaraldéhyde est corrosif.
- Le Glutaraldéhyde peut réagir violemment avec des oxydants puissants, de la chaleur est produite en présence d'alcalis forts ou d'acides forts, et le Glutaraldéhyde peut initier une polymérisation en présence d'amines.
- Le Glutaraldéhyde ne brûle pas et il n'y a aucun danger d'explosion ou d'auto-inflammation. Les produits de combustion et thermiques sont le monoxyde de carbone et le carbone

2.2.2. Produits chimiques pour les essais de filtration et techniques d'analyse

Pour étudier la sélectivité des membranes et évaluer leurs performances plusieurs composés ont été utilisés. Il s'agit des sels tels que : NaCl (chlorure de sodium à 7.5 g/L), MgSO₄ (sulfate de magnésium à 300 mg/L) et CaCO₃ (carbonate de calcium à 350 mg/L).

2.3. Fabrication des membranes

Les membranes ont été préparées par la méthode d'inversion de phase NIPS (séparation par phase induite par un solvant). Les solutions du mélange de polymères ont été préparées à partir du polysulfone (PSF) en 18 % en poids et Polyvinylpyrrolidone(PVP)en 1 % en poids dans 81% en poids en N, N-diméthylacetamide (DMAc) comme solvant avec une agitation constante de 300 tr/ min pendant 24 h à une température de 50 °C. Une solution homogène a été obtenue puis laissée sans agitation pendant 30 minutes pour éliminer les bulles d'air. Le collodion est étalé sur une plaque en verre à l'aide d'un couteau de coulée (kastingknife) d'une épaisseur de 150 µm. Enfin, on immerge la plaque en verre contenant la solution membranaire dans différents coagulants. Le film polymère se transforme par coagulation progressive, d'une phase liquide (couleur transparente) à une phase solide (couleur blanchâtre) en se détachant de la plaque de verre. Après 17 min, le film membranaire est déplacé dans un bain d'eau déminéralisée pendant 24 h pour accélérer l'échange entre solvant

et non-solvant, et recuits dans un four à 80 °C pendant 10 minutes pour certaines membranes. Toutes les membranes ont été stockées dans de l'eau distillée.

Les différentes étapes d'élaboration des membranes sont illustrées ci-dessous : le passage du collodion à la formation du film membranaire et les différentes étapes d'élaboration des membranes (Passage du collodion à la formation du film membranaire) sont illustrées sur la Figure 2.3 suivantes :

Figure 2.3. Schéma récapitulatif des différentes étapes d'élaboration des membranes

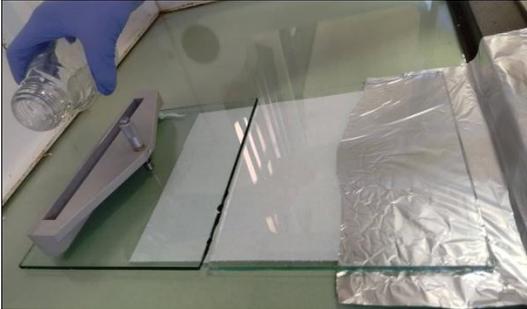
Étape de coulée de la membrane	La description
	<ul style="list-style-type: none"> ❖ les polymères sont dissous dans un solvant à température fixe et agités pendant un temps fixe.
	<ul style="list-style-type: none"> ❖ La solution est étalée sur une plaque en verre et l'épaisseur est ajustée à l'aide d'un castingknife (couteau à mouler).
	<ul style="list-style-type: none"> ❖ la plaque en verre est immergée dans le coagulant, la solution étalée précipite sous forme d'un film membranaire

Tableau 2.2 Pourcentages en poids correspondants obtenus sont présentés dans le tableau II.2 suivant :

Symbole des membranes	Composition (% en poids)						observation
	PSF	PVP	DMAc	CMC-Na	X=GA	X=AL	
PCA _R (2-2%)	9	0.5	40	2%	/	2%	R : revêtement par CMC-X
PCA _E (2-2%)	9	0.5	40	2%	/	2%	E : immergé dans l'eau après solution
PCA _S (2-2%)	9	0.5	40	2%	/	2%	S: immergé dans la solution CMC-X
PCA _S (2-4%)	9	0.5	40	2%	/	4%	S: immergé dans la solution CMC-X
PCA _F (2-4%)	9	0.5	40	2%	/	4%	F: four pendant 10 min.
PCG _F (2-2%)	9	0.5	40	2%	2%	/	E : immergé dans l'eau après solution
PCG _E (2-2%)	9	0.5	40	2%	2%	/	E : immergé dans l'eau après solution
PCG _S (2-3%)	9	0.5	40	2%	3%	/	S: immergé dans la solution CMC-X

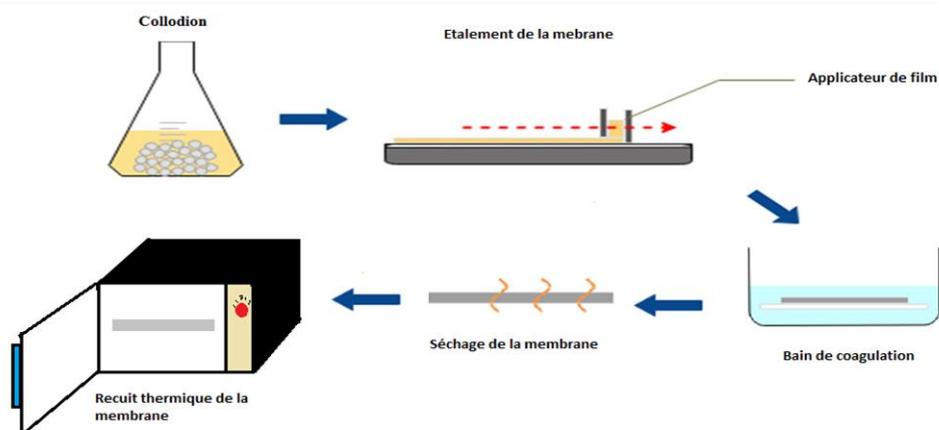


Figure 2.3. Schéma de préparation des membranes planes via la méthode d'inversion de phase avec recuit thermique.

2.4. Propriétés de transfert de matière

2.4.1. Dispositif expérimental de filtration tangentielle

Le système de filtration est présenté dans la figure 2.6. Il est composé d'une cellule de filtration conçue par Delta SRL (Rende (Cs), Italie) accueillant des membranes planes de 60 mm de diamètre correspondant à une surface utile de 28.4 cm². Les membranes sont toujours positionnées sur la surface active en contact avec la solution d'alimentation.

La pression à l'intérieur de la cellule se fait par une connexion à pompe à haute pression. Toutes les mesures ont été effectuées à des pressions transmembranaires comprises entre 2 et 30 bars. Une agitation dans le bac d'alimentation afin d'homogénéiser la solution. La masse récupérée est collecté dans un béccher au cours du temps correspond au perméat. Les expériences de filtration ont été réalisées à la température ambiante.

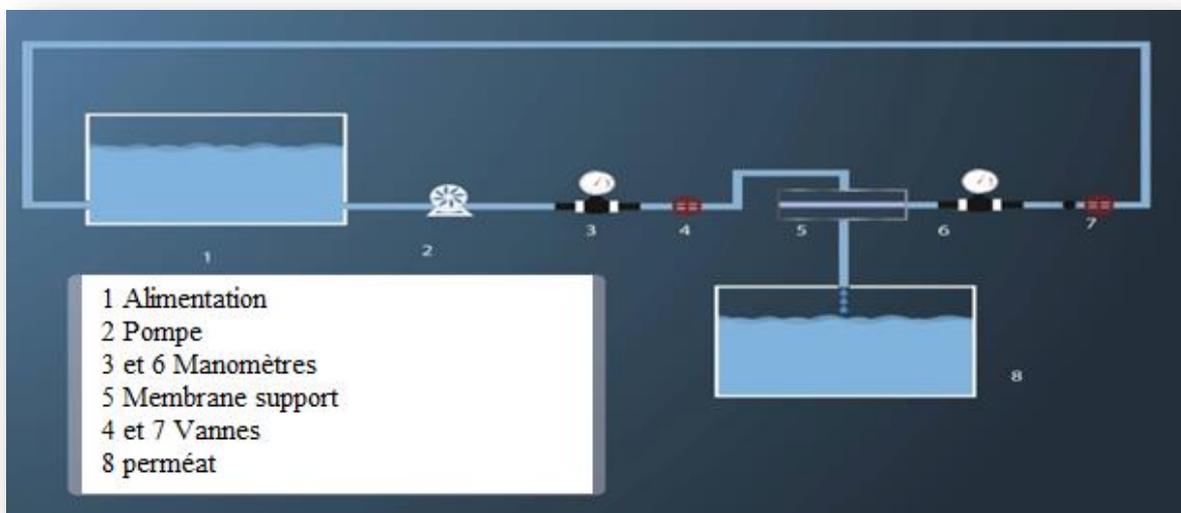


Figure 2.6.Schéma de l'unité de test de filtration

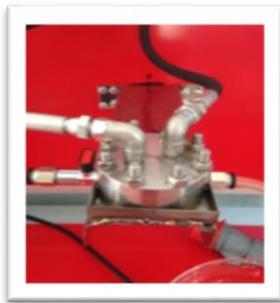
2.4.2. Conditionnement de la membrane

Avant de commencer le premier essai de filtration d'une membrane vierge, une étape de conditionnement est indispensable : il s'agit d'une augmentation de la pression dans le module de filtration de façon graduelle afin d'assurer une mise sous pression progressive de la membrane et son compactage. En effet, une montée trop rapide en pression peut provoquer une détérioration des performances de la membrane. Pratiquement, cette étape est réalisée avec de l'eau ultrapure et l'augmentation de la pression est faite par paliers de 2 bars jusqu'à une

pression maximale de 35 bars. Cette pression est toujours supérieure à la pression maximale du travail (20 bars), est maintenue jusqu'à obtention d'un flux de perméation constant.

2.4.3. Essais de filtration

Les expériences de filtration ont été réalisées en utilisant le pilote présenté sur la figure 2.7 conçu est réalisé au niveau du laboratoire de l'équipe DDESM (Distillation Et Dessalement Des Eaux De Mers Et Saumâtre) de l'unité de développements des équipements solaires l'UDES. Les solutions sont préparées à partir des solutés neutres ou ioniques avec une concentration ne dépassant pas 1g/L. Elles ont été filtrées à des pressions allant de 2 à 25 bars et à température ambiante. Pour la détermination du flux de filtration, nous faisons l'hypothèse que la masse volumique des solutions ne diffère que très peu de celle de l'eau pure du fait de la faible concentration des solutés.



Support de la membrane



Film membrane



Figure 2.4.3.Photos du banc d'essai du système de filtration de membrane conçu à DDESM/UDES

La comparaison de la valeur initiale de perméabilité à l'eau avec celle obtenue après filtration des solutés permet de détecter la présence de colmatage des membranes. En général, nous n'avons pas observé de colmatage résistant à un simple lavage à l'eau. Dans les cas spécifiques de filtration comme celle des eaux usées épurées, des procédures de lavage ont été appliquées. Les concentrations du perméat et de l'alimentation en sels sont déterminées soit par conductimètre (dans le cas d'une solution de sel simple), soit par spectromètre (dans le cas d'une solution de mélange de sels) ou soit par titrage.

2.4.4. Propriétés du transfert de matière

Comme on l'a vu précédemment, une membrane de filtration peut être caractérisée vis-à-vis d'un fluide à traiter par sa perméabilité et le taux de rejet d'une catégorie de solutés ou de particules contenus dans ce fluide. Ces caractéristiques dépendent en grande partie de la structure du matériau comme la taille des pores et l'épaisseur de la couche filtrante. Cependant, d'autres paramètres sont également à prendre en compte comme l'hydrophilie et la charge de surface.

2.4.4.1. Grandeurs caractéristiques de filtration

❖ Flux volumique

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

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (2.2)$$

En remplaçant le débit de perméation J_p défini par l'équation ci-dessus, dans l'équation précédente [86].

$$Q_p = \frac{V}{\lambda_t} \quad (2.3)$$

On obtient :

$$J_p = \frac{V}{\Delta t \cdot S} \quad (2.4)$$

Avec :

J_p : flux de perméation ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$).

Q_p : débit de perméation ($L \cdot h^{-1}$)

S : la surface membranaires (m^2).

V : Quantité de perméat collectée (L).

Δt : Temps d'échantillonnage (h).

❖ Pression transmembranaire PTM

La PTM est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane. Elle peut être définie par la différence de pression selon l'Equation 2.5 [85,115].

$$PTM = (P_R - P_p) \quad (2.5)$$

Où la Force agissante de l'opération caractérisée par la moyenne des pressions d'alimentation, P_A , et Retentât, P_R , à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat P_p [8].

$$PTM = \Delta P = \frac{P_E + P_S}{2} \quad (2.6)$$

❖ Perméabilité hydraulique de la membrane

La perméabilité est un critère important qui influence sur la performance d'une membrane car elle désigne sa productivité. Elle est définie comme le débit volumique de liquide passant à travers une unité de surface de membrane pour une pression transmembranaire unitaire. La pente de la droite $J_p = f(\Delta P)$, correspond à la perméabilité de la membrane à l'eau distillée. Le lien entre le flux de perméat J_p et la pression transmembranaire ΔP est donné par la loi de Darcy [24-25] :

$$L_p = \frac{J_p}{\Delta P_m}$$

(2.7)

Avec :

ΔP_m : pression transmembranaire.

L_p : perméabilité de la membrane.

P_E : Pression mesuré à l'entrée de la cellule membranaire.

P_S : Pression mesuré à la sortie de la cellule membranaire.

❖ Taux de rejet

Le taux de rejet d'une espèce (noté R) est une grandeur sans dimension définie comme le pourcentage d'espèces retenues par la membrane. Dans le cas de mélanges complexes, un taux de rejet individuel est défini pour chaque type de soluté [25].

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_A}$$

(2.8)

Avec :

C_A : concentration massique de l'espèce à retenir dans la solution,

C_p : concentration massique de la même espèce dans le perméat.

2.4.6. Teneur en eau/ Absorption d'eau

Dans le même contexte et pour évaluer le caractère hydrophile/hydrophobe de nos membranes, nous avons jugé utile d'étudier le caractère de mouillabilité par l'absorption de l'eau. Pour obtenir le poids de la membrane mouillée, les films de membrane ont été trempés dans de l'eau pendant 24 h, séchés avec du papier et pesés. Ils sont ensuite séchés dans un four à une température de 80 °C. Pendant 24 heures puis pesé à nouveau pour obtenir le poids de la membrane sèche.

À partir de trois valeurs, le pourcentage d'augmentation de la consommation d'eau est calculé à l'aide de l'équation suivante [26] :

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = \frac{M_h - M_s}{M_h} \times 100$$

(2.1)

Avec :

- M_h est le poids de la membrane humide.
- M_s est le poids de la membrane sèche.

2.5. Caractérisation des membranes

2.5.1. Caractérisation Chimique

2.5.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-FTIR)

La spectroscopie infrarouge est un outil pour l'analyse de la structure chimique d'un polymère. Les énergies de vibrations des liaisons chimiques mesurées permettent d'identifier la nature des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon. L'appareil employé est un spectromètre SHIMADZU à transformée de Fourier (vitesse du miroir: 0.6329 cm.s⁻¹, ouverture de l'iris : 100, détecteur DTGS) équipé d'un accessoire ATR Diamant Golden Gate dont la résolution est fixée à 4 cm⁻¹. La plage de fréquences balayées couvre le domaine de l'infrarouge moyen 400-4000 cm⁻¹. L'acquisition des spectres est réalisée en mode d'absorbance (64 balayages). Avant chaque analyse, la cellule de mesure est balayée en continu par un courant d'air. Les spectres ont été obtenus à partir des membranes sèches.

2.5. Méthodes de dosage titrimétriques

2.5.1. Analyse volumétrique de la dureté totale (TH)

Le titre Hydrotimétrique total (dureté totale) ou le TH total est une mesure globale de la concentration en sels dissous de calcium et de magnésium dans l'eau.

Pour sa mesure, on introduit dans un erlenmeyer 50 ml d'eau à analyser, puis on ajoute 4ml d'une solution tampon ammoniacal (pH = 10) et quelques gouttes d'indicateur coloré (le NET). Cette solution est ensuite dosée par une solution d'EDTA (l'éthylène diamine tétra acétique) (10⁻²M) jusqu'au virage du rose -violette au bleu franche. On note alors V_E le volume de solution d'EDTA versée. Avec les réactifs choisis, il suffit de multiplier le volume versé exprimé en ml par 20 pour obtenir la concentration en mg/L :

$$\text{TH } [\text{CaCO}_3] \text{ (mg/L)} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 20 \times \text{VE}$$

2.5.2. Analyse volumétrique du calcium (Ca^{2+})

Le titre hydrotimétrique calcique ou le TH [Ca^{2+}] est une mesure globale de la concentration en sels dissous calcium dans l'eau.

On introduit dans un erlenmeyer 50 ml d'eau à analyser, on ajoute 2 ml d'une solution dessoude NaOH (2N) et une faible quantité d'indicateur coloré (Murexide). Cette solution est ensuite dosée par une solution d'EDTA (10^{-2}M) jusqu'au virage du rose au violet.

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ mg/L} = 8.016 \times \text{VE}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ mg/L de CaCO}_3 = 20.04 \times \text{VE}$$

2.6. Performance de la membrane

2.6.1. Flux d'eau pure

La perméabilité des membranes (PEP) a été déterminée à partir de mesures de flux d'eau ultra pure, en utilisant l'eau distillée pour une gamme de pression de 25 bars à température ambiante.

2.6.2. Le taux de rejet

Pour étudier la sélectivité des membranes et évaluer leurs performances plusieurs solutions synthétiques et réelles ont été testées.

Les solutions synthétiques en sel ont été préparées en utilisant des concentrations de 50 g.l⁻¹ et de 7,5 g.l⁻¹ en Na Cl.

2.6.3. Contrôle et suivi par analyses physico-chimiques des eaux utilisées

2.6.3.1. Le potentiel d'hydrogène (pH)

Le potentiel d'hydrogène est une mesure de l'acidité, de l'alcalinité ou de la neutralité d'une solution aqueuse.

L'instrument utilisé pour mesurer le pH est un pH-mètre HANNA (HI88703).

2.6.3.2. La conductivité

La conductivité permet de déterminer la présence des minéraux, mais aussi de tous les autres ions plus ou moins néfastes dans l'eau : l'eau douce, pauvre en minéraux, a une conductivité faible, tandis que l'eau dure, riche en minéraux, présente une conductivité élevée.

Elle augmente avec la température et la concentration des sels dissous. Pour mesurer la conductivité on a utilisé un conductimètre électrique de marque de HANNA (HI2550).

2.7. Conclusion

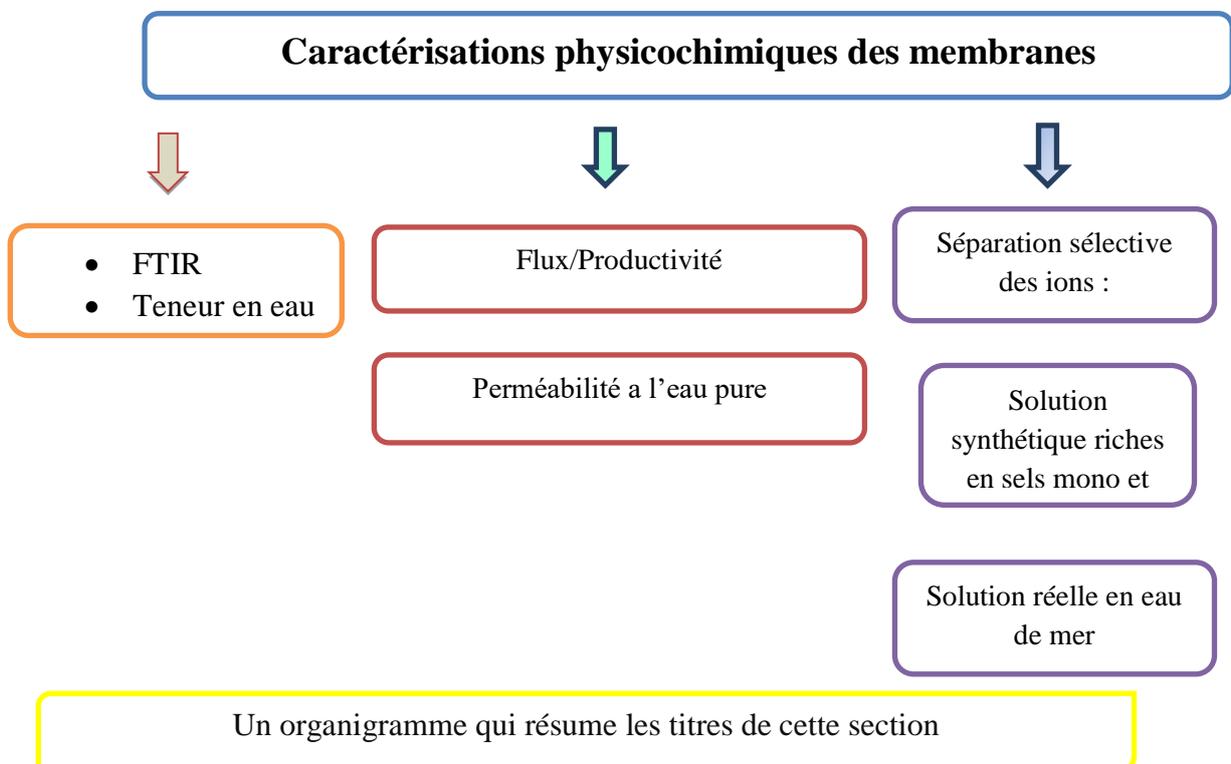
Dans ce chapitre, nous avons détaillé les différentes étapes de synthèse des membranes par le processus d'inversion de phase en premier lieu. Ensuite, nous avons décrit le dispositif expérimental utilisé pour tester les performances de ces membranes ainsi que le protocole opératoire nécessaire pour chaque étude. Les méthodes de caractérisations physico-chimiques et analytiques ont été explicitées à la fin de ce chapitre. Ces analyses sont primordiales pour évaluer l'efficacité des membranes fabriquées, leurs performances et les propriétés requises.

CHAPITRE 3
RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Ce chapitre examine les diverses découvertes expérimentales. La première section examine la caractérisation physico-chimique et les propriétés des membranes qui ont été élaborées. De nombreux facteurs influent sur la forme, les propriétés de transfert de matière et la tolérance chimique des films, y compris la composition (nature et concentration des constituants polymères et additifs utilisés), le processus de préparation du collodion, le traitement ainsi que la nature et la composition du coagulant. En effet pour obtenir des membranes à efficacité régulée, il faut d'abord considérer les effets de chaque paramètre.

Nous nous intéresserons dans une seconde étape aux mécanismes de sélectivités des membranes préparées envers des solutés saumâtres synthétiques. Le choix de la concentration de la saumure a été effectué d'une manière à trouver des solutions et répondre aux problèmes des eaux saumâtres des nappes phréatiques dans le sud algérien. Toutefois nous aborderons le phénomène de colmatage qui provoque des modifications dans l'efficacité et les performances des membranes. Les titres de cette section sont résumés dans un organigramme.



3.2. Caractérisation physico-chimiques des membranes

3.2.1. Caractérisation chimiques des membranes

3.2.1.1. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est l'une des techniques les mieux adaptées dans l'identification et l'analyse des membranes et de leurs mélanges, puisqu'elle permet de mettre en évidence de toutes les bandes caractéristiques des différents groupements fonctionnels des polymères ainsi que les interactions spécifiques de type liaison hydrogène susceptibles de se développer entre les différents groupements fonctionnels au sein des mélanges.

Cette technique a été utilisée pour fournir des informations sur la configuration chimique des membranes modifiées par des acides tel que lactique (Al) et le Glutaraldéhyde (GA) à différentes concentrations. Ainsi, que les différents groupements fonctionnels des molécules du polysulfone PSF et Carboxyméthylcellulose CMC-Na.

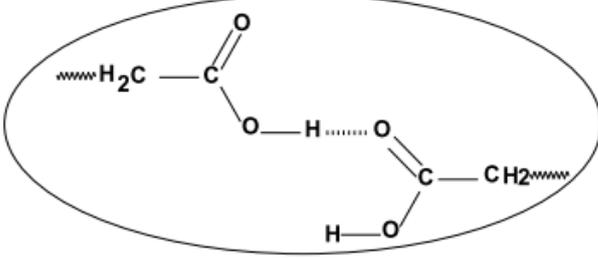
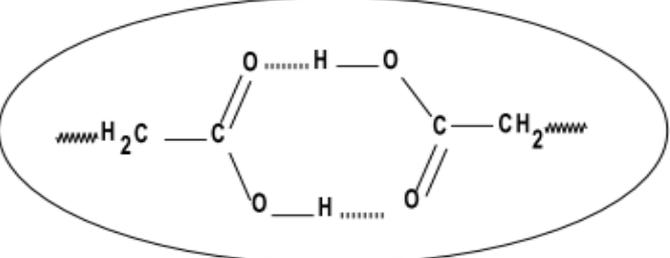
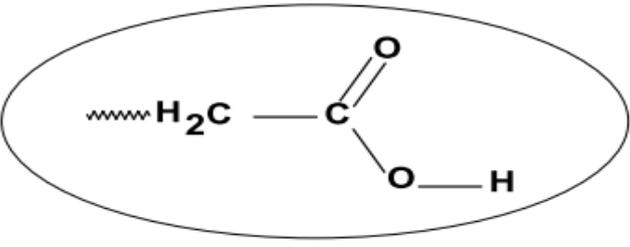
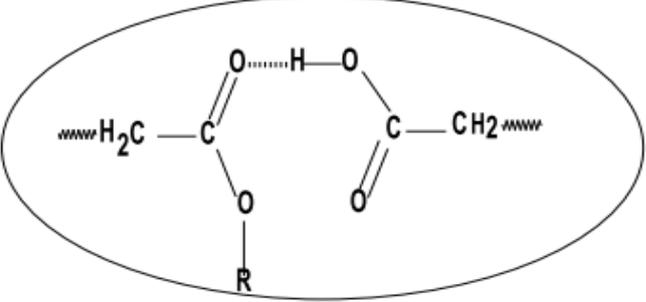
D'après les spectres FTIR et la structure chimique de ces polymères, nous avons identifié trois domaines d'étude sur l'intervalle de 400 et 4000 cm^{-1} .

- Le premier domaine : 4000-2000 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations des hydroxyles.
- Le deuxième domaine : 1790-1650 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations des carbonyles et carboxyliques.
- Le troisième domaine : 1600-400 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations de différents groupements aliphatiques et des groupements du polysulfone qui se recouvrent entre elles.

L'examen du spectre FTIR des membranes à base de polysulfone Carboxyméthylcellulose CMC-Na-X-% (X: Al ou GA) révèle l'existence de plusieurs groupements fonctionnels dans sa structure chimique, capables de former des liaisons hydrogène :

- des groupements carbonyles de l'ester d'acétate de cellulose.
- des groupements carboxyliques de l'acide lactique connus comme étant des donneurs et accepteurs de protons. Ces différents groupements développent des interactions inter et intra chaînes au sein du mélange, elles sont représentées dans les schémas (III.1).

Schéma 3.2.1 .Les différentes interactions susceptibles de se développer en présence d'un constituant acide dans le mélange.

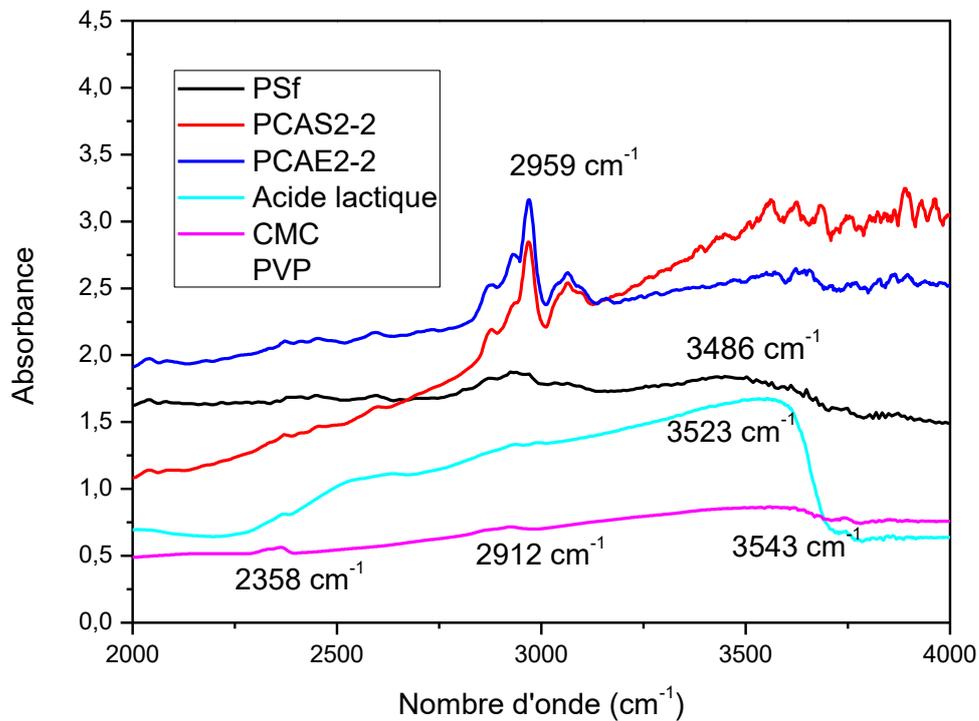
Structure des groupements fonctionnels	Les liaisons
	<p>a) Structure caractéristique des acides carboxyliques associés et libérés.</p>
	<p>(b) Structure attribuée au Dimériques inter et intra chaines.</p>
	<p>(c) Structure caractéristique des groupements carboxyliques libres (non associés).</p>
	<p>(d) Structure des interactions acide-ester inter et intra chaines au sein mélange.</p>

➤ **Dans le domaine 4000-2000 cm^{-1}**

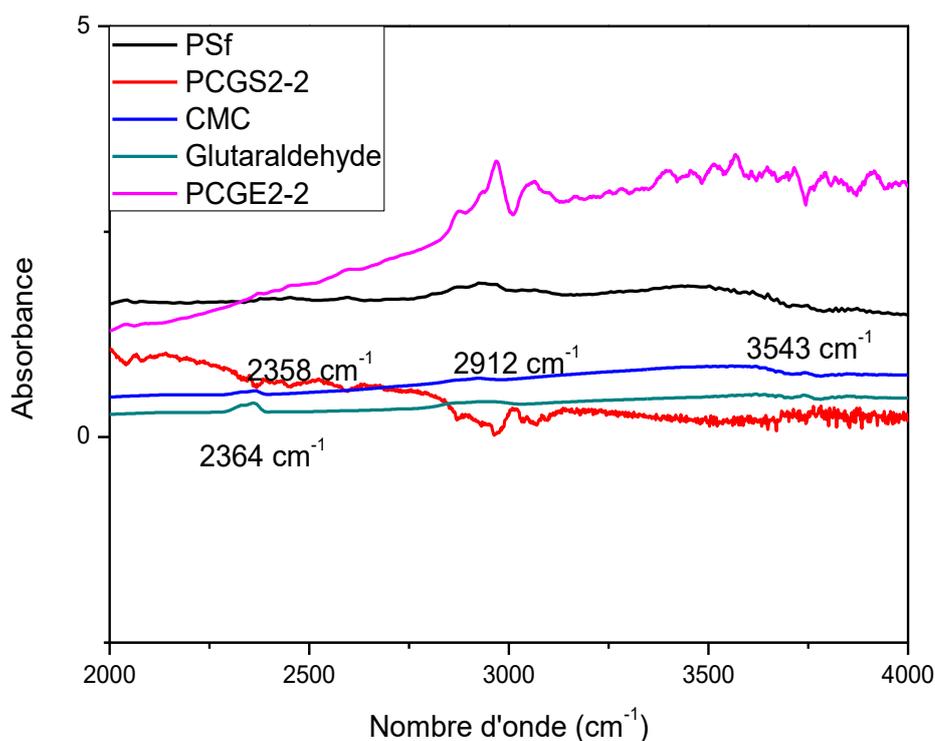
Cette région illustrée dans la figure III.2.1 montre la présence un large pic situé aux alentours de 3523 cm^{-1} , attribuée au groupement OH liée avec des groupements C=O par liaison hydrogène et la seconde correspond au groupement O-H (alcool) libre de l'acide lactique située à 2750 cm^{-1} (schéma c). Il est a noté aussi que cette bande recouvre les différentes liaisons intra chaines susceptible de se développer entre les groupements acides dans le même composé (schéma a et b) [26].

Le spectre de la molécule CMC montre la présence d'une bande à 3542 cm^{-1} spécifique de la vibration du groupement hydroxyle OH de l'alcool en deux de pics localise entre 2358 et 2912 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison CH de groupements méthyles CH_3 et méthylènes CH_2 [27].

La membrane PCA présente plusieurs pics relatifs au groupement OH des deux composés CMC et de l'acide lactique ou Glutaraldéhyde en générale.



(a)



(b)

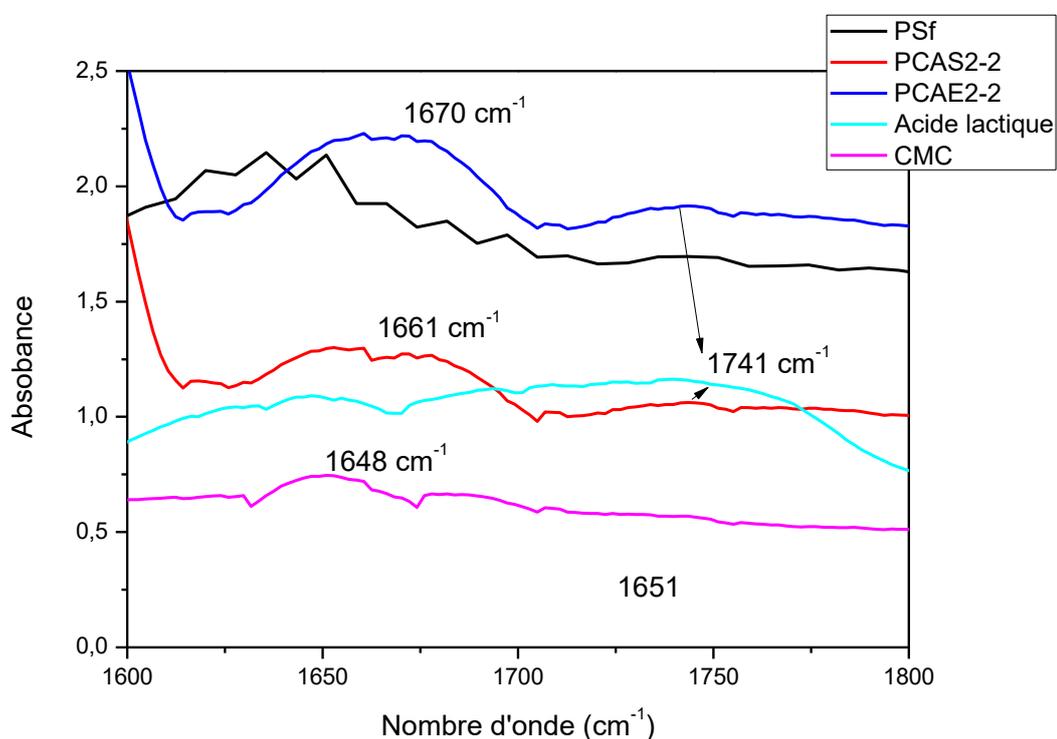
Figure 3.2.1. Spectres d'absorbance FTIR des différentes membranes(a) en présence d'acide lactique PCA et (b) en présence de Glutaraldéhyde dans le domaine 4000-2000 cm^{-1}

Les spectres des membranes PCA montre une atténuation de la bande caractéristique les groupements OH libre confirmant la probabilité des liaisons hydrogènes de type intermoléculaire susceptible de ce développer entre la molécule CMC et l'acide lactique (schéma d). Nous constatons aussi que l'intensité de ces bandes est faible dans les membranes dû à la faible concentration du Carboxyméthylrique cellulose CMC et du l'acide lactiques dans le mélange polymérique.

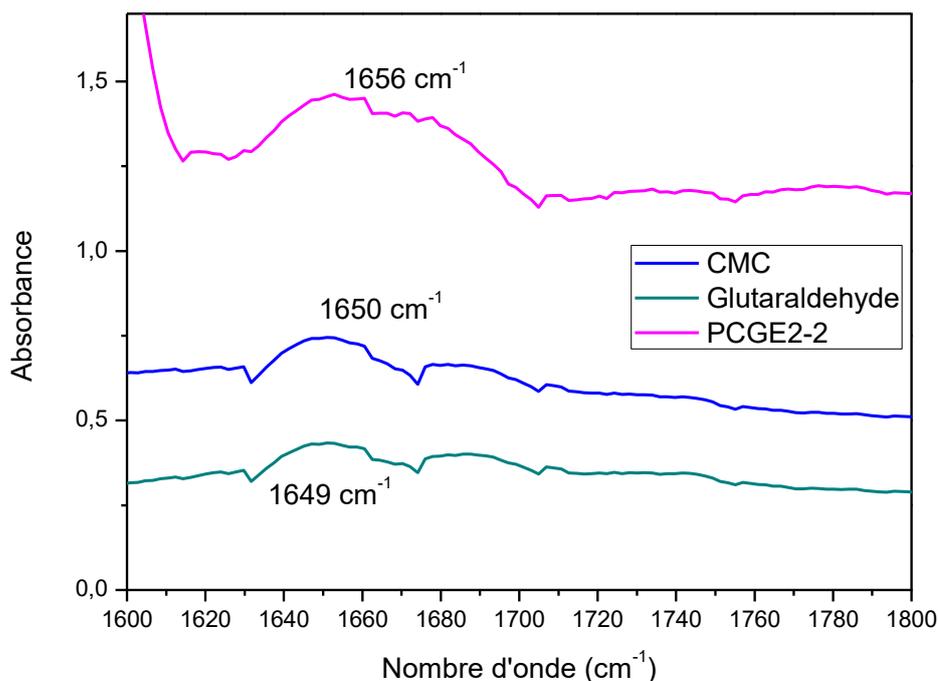
Concernant les membranes PC Glutaraldéhyde. Il a été remarqué que les bandes situées entre 2700 et 2900 cm^{-1} sont attribués au mode de vibration stretching des liaisons C-H des groupements C-OH du Glutaraldéhyde. Les mêmes pics de CMC mentionnés dans le graphe (a) ont été observés.

➤ Dans le domaine 1600-1800 cm^{-1}

Dans cette région les bandes caractéristiques de l'acide lactique sont visibles sur les spectres de la figure I.2, nous observons un pic large situé à 1741.16 cm^{-1} qui décrit les groupements libre C = O. L'intensité de cette bande est plus faible dans les membranes PCA lactique. Un recouvrement très important est observé entre le pic de CMC situé à 1648 cm^{-1} retrouvé dans les mélanges et le pic à 1741 cm^{-1} de l'acide lactique. Ceci est dû à la présence d'une nouvelle interaction intermoléculaire de type liaison hydrogène entre les groupements OH de l'acide lactique et le groupement carboxylate de CMC. La présence d'une bande caractéristique de la vibration des carboxyliques monomériques et la formation d'une interaction acide-acide (Dimériques) est indispensable aux alentours de 1703 cm^{-1} . Logiquement, elle n'apparaît pas à cause du taux faible des acides dans le mélange ou se recouvre avec celle des groupements libre C = O ou les vibrations des groupements voisins [30-32].



(a)



(b)

Figure 3.2.2. Spectres d'absorbance FTIR des différentes membranes (a) en présence d'acide lactique PCA et (b) en présence de Glutaraldéhyde dans le domaine 1600-1800 cm^{-1}

Concernant le spectre FTIR des membranes à base de Glutaraldéhyde dans la région 1600-1800 cm^{-1} , un pic est observé à 1649 cm^{-1} attribué au groupement C=O qui se recouvre avec celui observé dans le composé CMC situé à 1650 cm^{-1} . A titre d'exemple, il est aux alentours de 1656 cm^{-1} dans la membranaire PCGE2-2, confirmant ainsi la présence de ces composés dans la structure et la morphologie de la membrane.

➤ **Dans le domaine 1600-400 cm^{-1}**

Le spectre FTIR autour de 1300-1050 montre la présence de plusieurs bandes caractéristique de plusieurs groupements fonctionnels qui se recouvrent entre elles, nous citons quelque'une à savoir

Les liaisons C-O autour de 1200 cm^{-1} et de 1250 cm^{-1} , cela suggère que l'origine de ces liaisons est due aux acide et groupements carboxyliques impliqué dans le protocole d'élaboration. Les bandes autour de 1050 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} sont attribuées à des liaisons C-O fortes des groupements méthyles.

En ce qui concerne le polysulfone (PSF), plusieurs pics sont observés nous citons les plus importants, à savoir : les bandes à 1230 et 1060 cm^{-1} . Elles caractérisent la vibration d'étirement symétrique des groupes $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ont confirmé la présence de vas (SO_3) & vas (SO_3) respectivement.

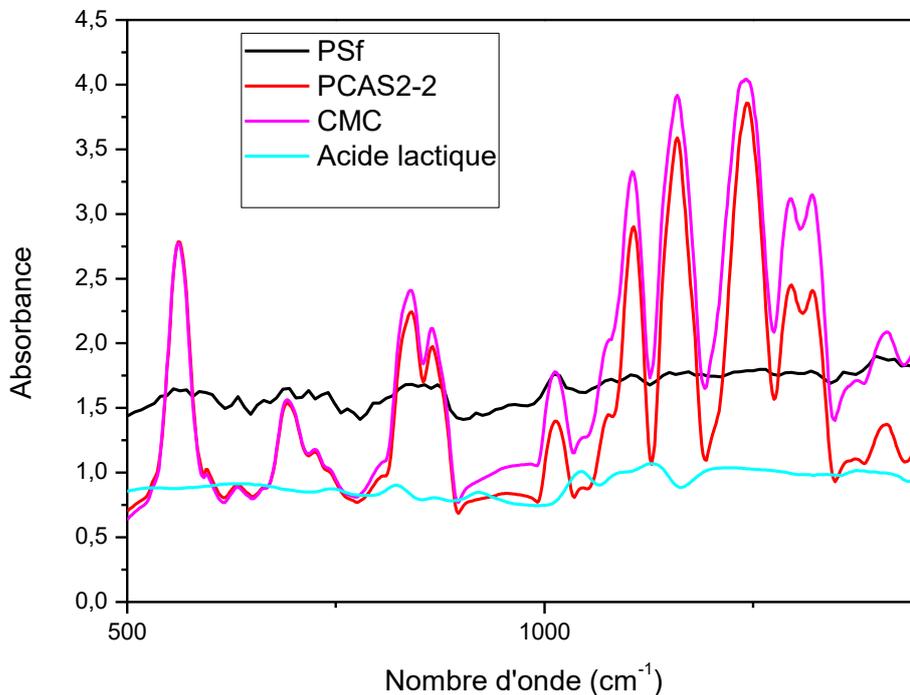


Figure 3.2.3. Spectres d'absorbance FTIR des différentes membranes en présence d'acide lactique PCA dans le domaine 1600-500 cm^{-1}

Le spectre IRTF de la CMC montre de présence des bandes caractéristiques de la vibration de la liaison CH de groupements méthyles CH_3 et méthylènes CH_2 un pic identifié à 1050 cm^{-1} relatif a la vibration de la bonde $\text{C}=\text{C}$ d'un alcène cependant la région entre 1650 -400 cm^{-1} est attribuée a l'empreinte de l'alcène à savoir le CMC.

En conclusion, les résultats FT-IR des différentes membranes sont démontré la présence de tous les groupements fonctionnels des différents constituants du mélange impliqués dans la synthèse des membranes confirmant ainsi leurs présences de ces composés dans la structure membranaire des films.

3.3. Etude des performances des membranes

3.3.1. Étude des performances des membranes

L'étude de la performance des membranes est très importante pour déterminer son efficacité. Elle est évaluée par plusieurs paramètres à savoir la perméabilité à l'eau pure, le flux et la sélectivité. La détermination de la perméabilité à l'eau pure est l'analyse la plus simple qui nous donne une idée générale sur les propriétés d'usage des membranes à étudier. En plus, elle constitue l'état de référence de la membrane. Sa mesure périodique (avant, après utilisation et nettoyage de la membrane) permet d'apprécier l'importance du colmatage et l'efficacité du dé colmatant [32].

3.3.2. Étude de la perméabilité à l'eau pure PEP

Le tracé de la perméation de l'eau pure en fonction du temps illustré dans la figure III.2 indique que le flux d'eau pure PEP des membranes PCA et PCG plongé dans l'eau comme premier coagulant ont donné le meilleur flux pour les différentes pressions. Il est de l'ordre de $744.37 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ à 10 bars pour un temps de 30 min.

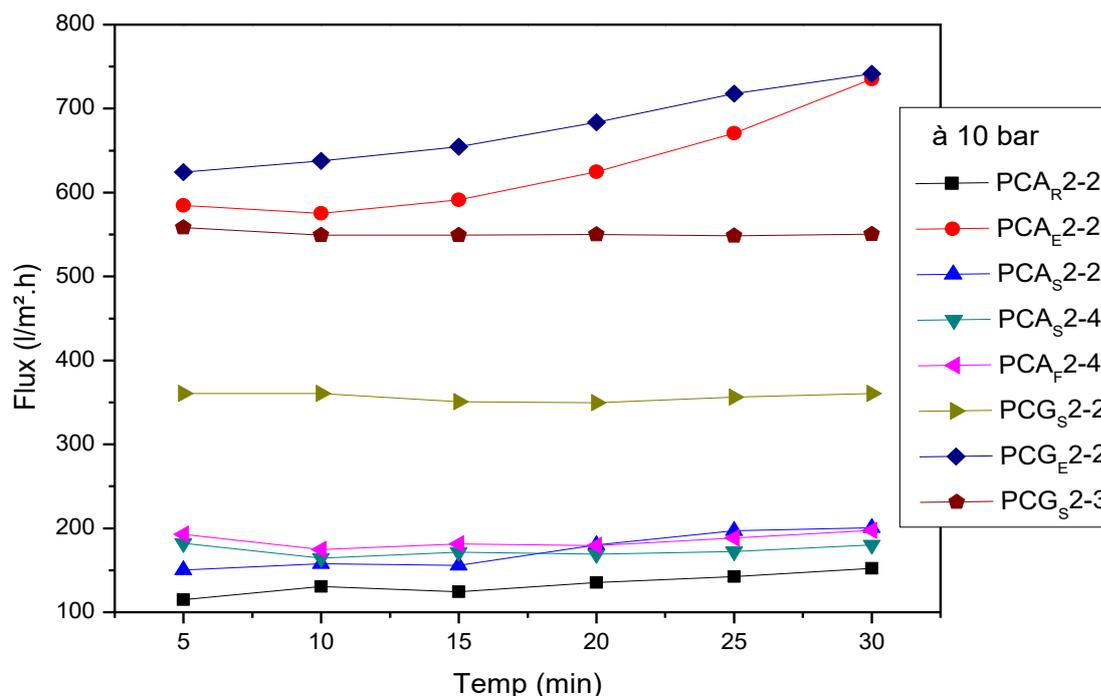
La membrane PCA_R 2-2 % présente le plus faible flux avec une valeur de $127.37 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ à 10 bars ; cette valeur reste aussi faible à des pressions plus élevée à savoir 15 et 20 bar, elles sont respectivement égale à $231,42$ et $267 \text{ L/m}^2 \text{ h}$.

Nous constatons aussi que l'augmentation du taux de l'acide lactique dans la solution quel que soit le protocole expérimentale présente des flux proches pour les pressions de 10 et 15 bar ; l'écart est plus important pour des pressions de 20 bar. Alors que pour les membranes PCA plongées dans un premier temps dans l'eau comme coagulant donnent lieu à des flux de perméabilité à l'eau pure qui est triplement (3.35) plus important pour un taux d'acide identique.

Concernant les membranes à base de 4% en acide lactique (PCA 2-4%), nous avons pris en considération l'influence du traitement thermique sur la perméabilité des membranes à l'eau pure, nous avons constaté que cette dernière est plus faible pour la membrane ayant été séché pendant 10 minute dans le four. Cette différence se manifeste bien à des pressions de 15 et 20 bars où la membrane PCA_F a enregistré des valeurs respectives 428.56 et $605.9 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ contre des valeurs égales à 601.68 et $787.86 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ pour les mêmes membranes qui n'ont pas subi un traitement thermique à des pressions respectives de 15 et 20 bar. Ceci confirme les

études antérieures que les pores des membranes ce rétrécisse après le traitement thermique. Alors que pour les membranes PCG_s en contacte directe avec la solution donne des flux de perméabilité a l'eau pure plus important pour un taux plus élevé en Glutaraldéhyde quelle que soit la pression exercée. A titre d'exemple le flux de la membrane PCG_s 2-2% est égal à 348 L/m² h à 10 bar alors qu'il est de 670L/m² h pour la membrane PCG_s 2-3%, alors que la membrane PCG plongée en premier lieu dans l'eau donne le meilleur flux quelle que soit la concentration en Glutaraldéhyde ou la pression exercée.

Donc nous pouvons conclure que l'immersion en premier temps des membranes dans l'eau distillée donne le meilleur flux quelle que soit la nature ou le pourcentage de l'agent réticulant, nous considérant aussi que le traitement thermique affecte la perméation du flux. De même le revêtement de la membrane PSF-PVP par les solutions CMC-Al n'est pas favorable pour augmenter la densité du flux. En résumé, les membranes plongées dans l'eau distillée sont les plus performant et plus efficace en terme de flux quelle que soit la pression appliquée.



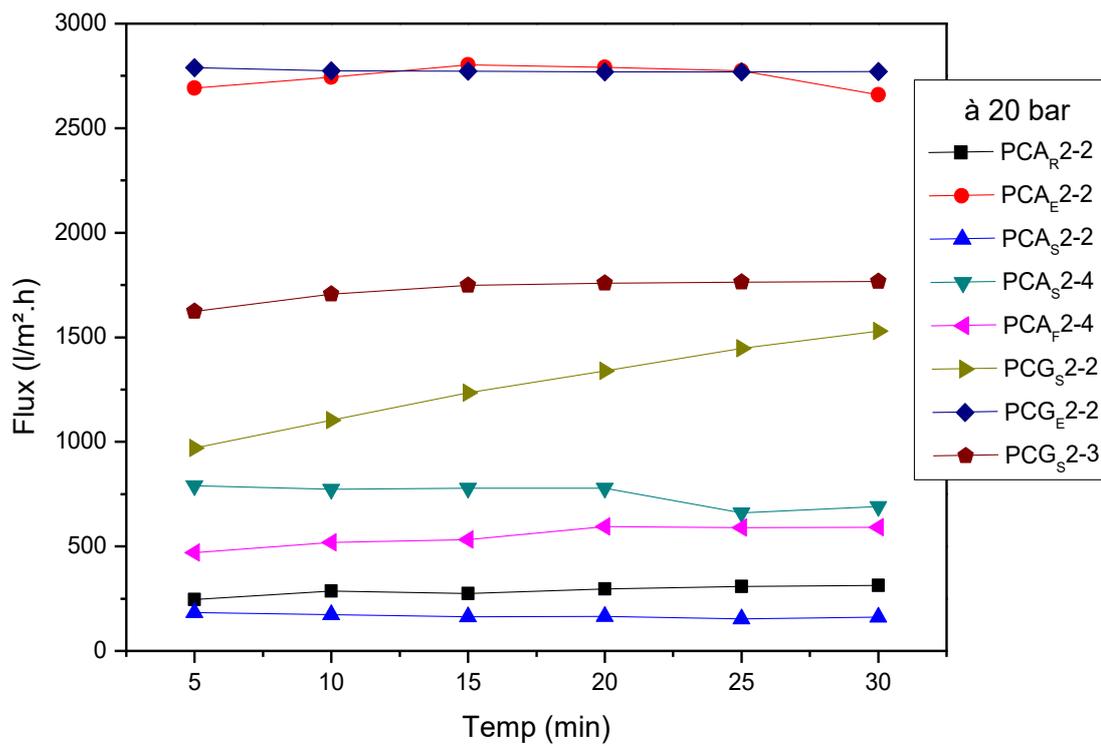
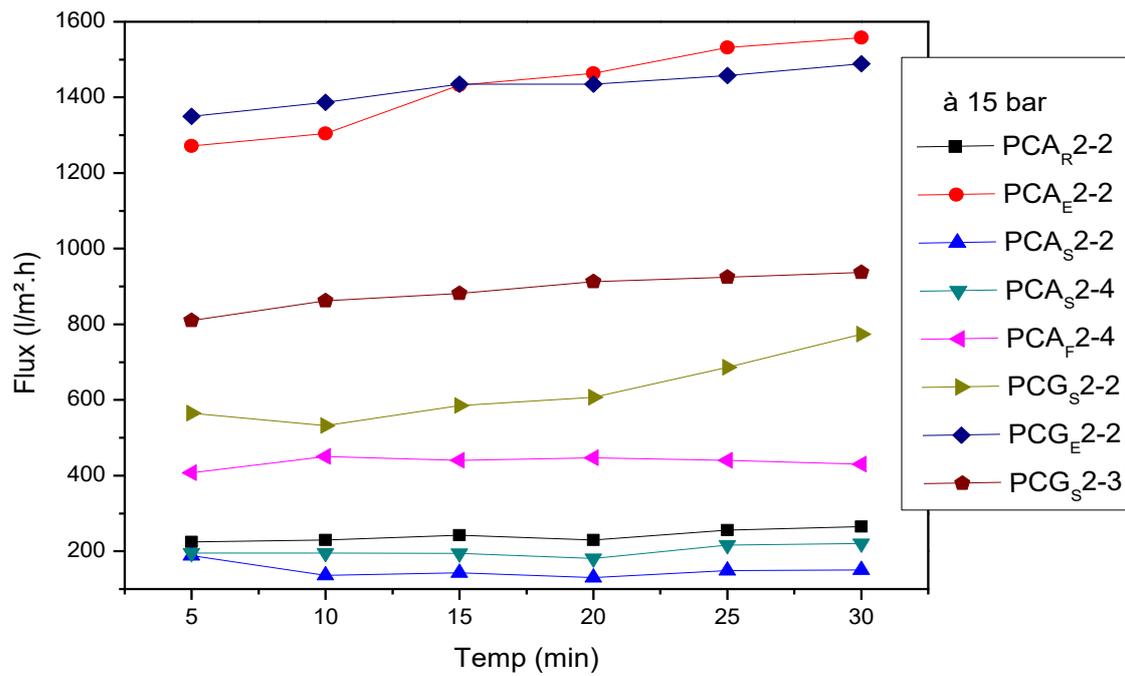


Figure 3.3.2. Variation de flux d'eau pure en fonction du temps pour toutes les membranes.

3.3.3. Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire

L'effet de la pression membranaire a été étudié pour une eau ultra pure et en utilisant les différentes membranes synthétisées. Il est évident qu'au fur et à mesure que la pression transmembranaire augmente la force motrice de la pénétration d'eau pure est renforcée dans les membranes, d'où le flux de chaque membrane croît selon la pression et reflète des lignes linéaires qui obéit à la loi de Darcy [33].

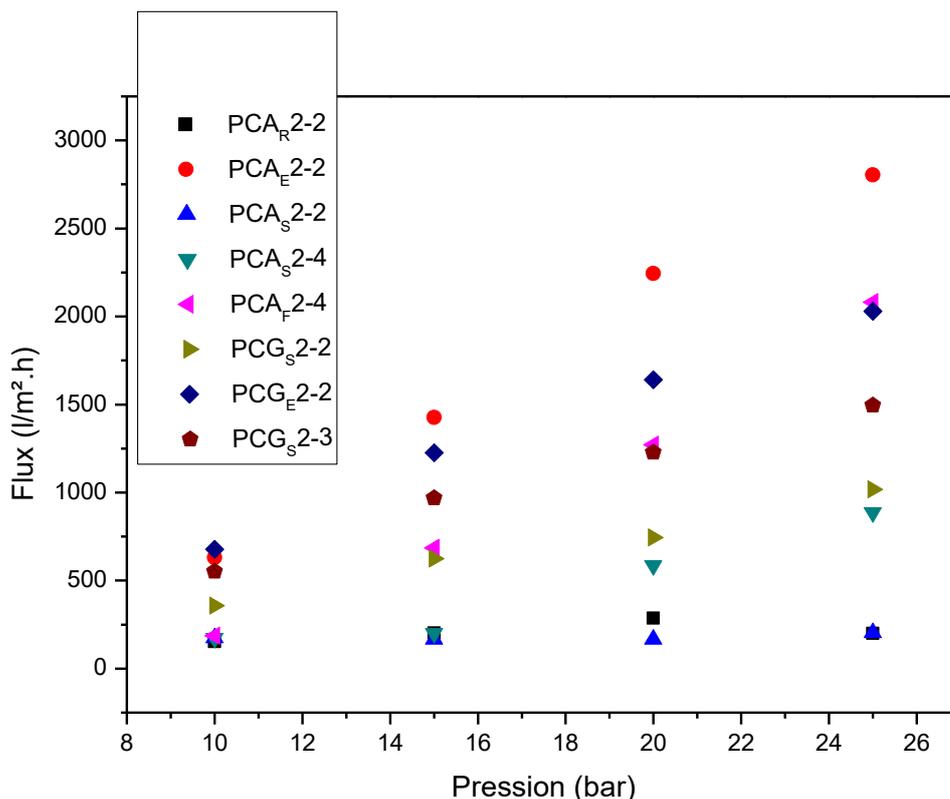


Figure 3.3.3. Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire PCA et PCG.

La Figure 3.3.3 illustre le flux d'eau pure PEP des membranes PCA et PCG en fonction de la pression. Nous notons que la densité du flux des membranes PCA_S 2-2% et PCA_R (2-2%) est faible varie peu et enregistre les plus faibles valeurs, il passe de 173, 61 L/m².h et 133,379 L/m².h, pour une pression de 10 bar à 203,54/m².h et de 287,33L/m².h à 20 bar respectivement. Nous pouvons confirmer que le revêtement à tendance a diminué le flux.

Nous remarquons la membrane à base de l'acide lactique PCA_E donne un flux maximale égal à 2813 L/m².h à 20 bar.

A propos des membranes à base de Glutaraldéhyde, Nous notons que la densité du flux dans la membrane PCA_S (2-2%) varie peu, elle est à 356,34 L/m².h, pour une pression de 10 bar et de 744,84L/m².h à 20 bar. Le meilleur flux a été obtenu pour la membrane PCG_E (2-2%). Il varie de 676,61 L/m².h, pour une pression de 10 bars à 1640,57 L/m².h pour une pression de 20 bar.

3.3.3.1. La perméabilité hydraulique

La perméabilité est un facteur clé qui influence sur la performance de la membrane, car elle définit sa productivité. Le débit volumique de fluide circulant à travers une unité de surface de membrane est déterminé pour une seule pression transmembranaire. La perméabilité à l'eau a été établie en fonction de la pression transmembranaire dans la plage [34-36] bar suivant l'évolution du débit de filtration. Elle est calculée à partir de la pente de la droite $J_v = f(\Delta P)$.

Tableau 3.3.3.1.Mesure de la perméabilité pour toutes les membranes élaborées

Membranes	PCA _R 2-2%	PCA _E 2-2%	PCA _S 2-2%	PCA _S 2-4%	PCA _F 2-4%	PCG _S 2-2%	PCG _E 2-2%	PCG _S 2-3%
Perméabilité L/m ² h bar	26.5	146.58	1.85	52.2	125.46	42.67	89.42	61.85

A partir de la figure 3.3.3.1, nous remarquons que la perméabilité des membranes est proportionnelle au flux. Elle représente l'inverse de la résistance hydraulique de la membrane la plus faible perméabilité est de $L_p = 1.85 \text{ L/m}^2\text{hbar}$ obtenu pour la membrane PCA_S 2-2% coagulée dans la solution contenant 2% en CMC et 2% en acide lactique, le revêtement donne lieu à une valeur faible en perméabilité de l'ordre de 26.5L/ m².h bar. Les meilleures membranes en termes de perméabilité hydrauliques sont enregistrées pour les membranes PCX_E confirmant ainsi que l'eau est le meilleur coagulant. Donc l'amélioration du caractère hydrophobique de la membrane facilitera également la diffusion de l'eau à travers la membrane

En plus la membrane ayant l'acide lactique comme agent réticulant plongée dans l'eau présente la perméabilité la plus élevée de 146.58L/ m².h bar quelque soit le pourcentage de réticulation.

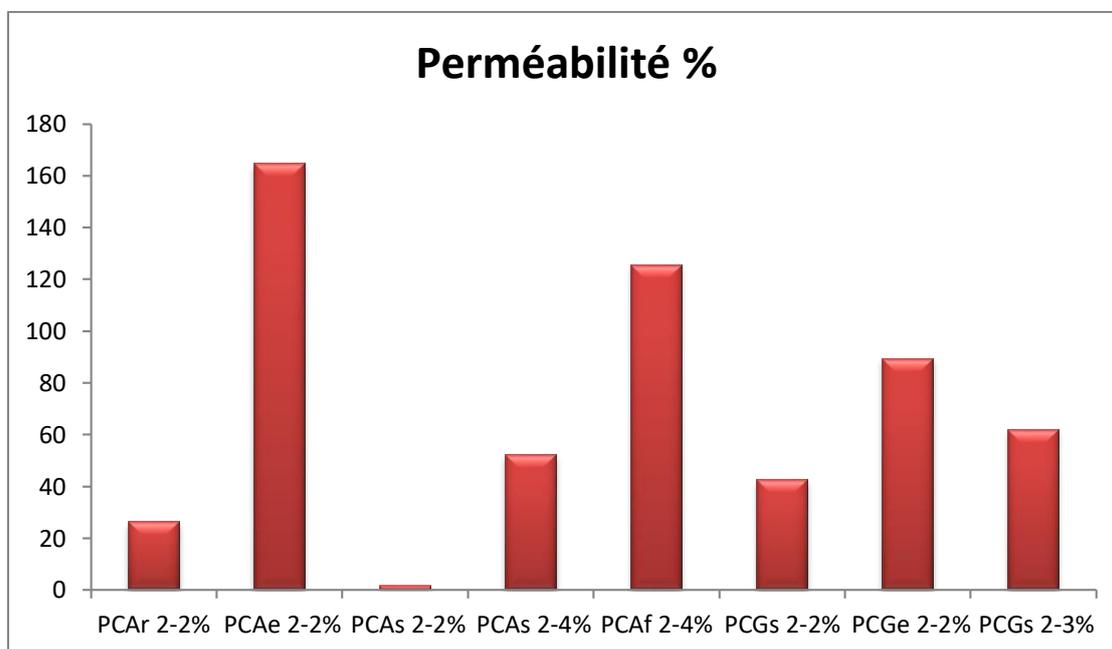


Figure 3.3.3.1. Perméabilité des membranes PCA et PCG.

En conclusion, L'incorporation d'une solution contenant des agents de réticulation de type aldéhyde et acide lactique dans la solution du mélange augmente le taux de pénétration de l'eau dans la membrane. Le flux d'eau des membranes synthétisées est supérieur à celui des membranes en PSF pure qui est de nature hydrophobe quel que soit le taux des composés introduits dans le collodion en raison de l'amélioration du caractère l'hydrophobique des membranes. Ceci affirme les recherches antérieures qui ont déduit que les agents réticulant jouent le rôle d'un agent pyrogène dans la solution impliquant ainsi une faible résistance hydraulique de la membrane [37].

3.3.3.2 Absorption d'eau

Nous avons jugé utile de faire des recherches sur la mouillabilité de nos membranes par absorption d'eau et de déterminer le caractère hydrophile/hydrophobe de ces dernières. Cette grandeur détermine l'aptitude de la membrane à absorber l'eau à la surface de la membrane [13,33].

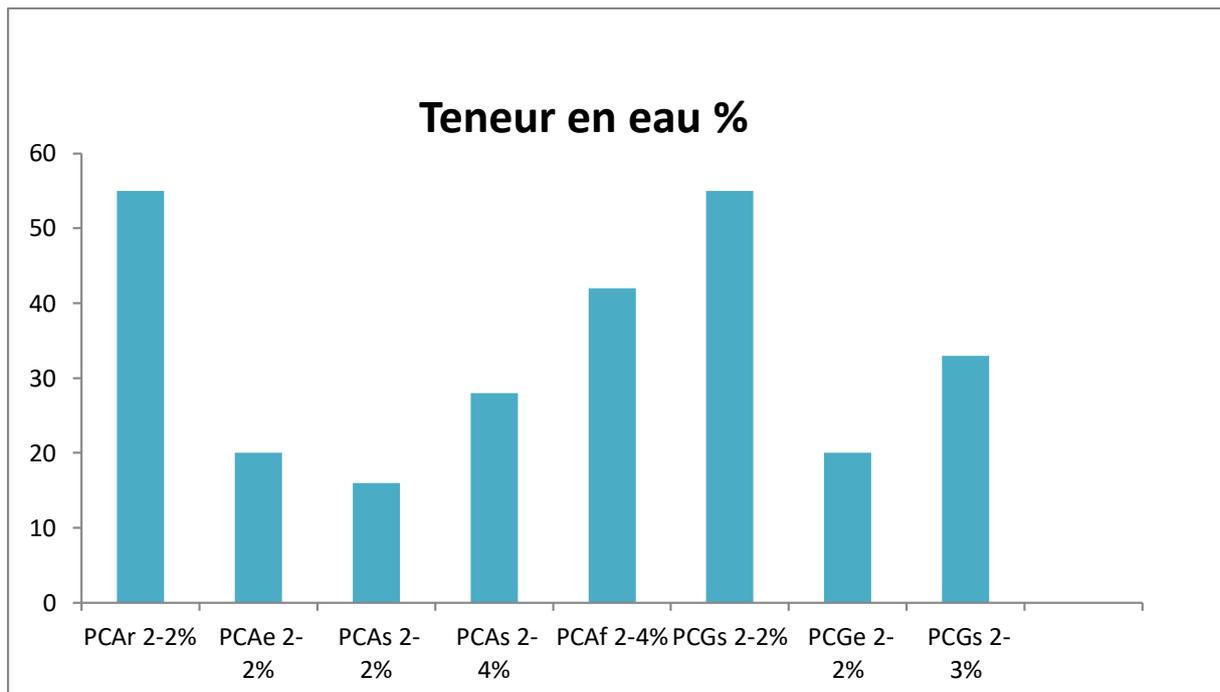


Figure 3.3.3.2. Représente teneur en eau en fonction des membranes

Le comportement d'absorption d'eau des membranes présenté dans la figure III.3.3.2. Indique que la teneur en eau la plus élevée est observée pour les membranes ayant le plus faible flux. La meilleure absorption de 50% est obtenue pour les membranes PCA_R 2-2% et PCG_S 2-2%, suivie de la membrane PCA_F 2-4% avec un pourcentage de 42%. Ceci peut être expliqué par le phénomène du gonflement qui peut se produire au niveau de la surface des membranes et par conséquent affecte en même temps la perméation et la perméabilité à l'eau pure.

3.4. Etude de rétention des sels di-monovalents

3.4.1. Etude de flux des eaux chargées en sel di-monovalents

La figure 3.4.1. Montre l'évolution du flux des eaux synthétiques traitées en fonction du temps à une pression de 10 bars. Les résultats montrent que les flux de la solution synthétique restent constants pour toutes les membranes et présentent le même comportement que celui du flux d'eau pure. Il indique que le meilleur flux d'eau riche en ions mono-divalents est obtenu pour les membranes PCA et PCG plongés dans l'eau comme coagulant. Il est de l'ordre de 735.37 L/m² h pour PCG_E alors que son flux d'eau pure était à 744.37 L/m² h. Ce dernier était

à $127.37 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ pour la membrane PCA_R 2-2 % alors que celui de la solution riche en sel est de $120.37 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ à 10 bars. Il est considéré comme le plus faible flux mais en contrepartie présente une récupération de flux égal de 94.5%.

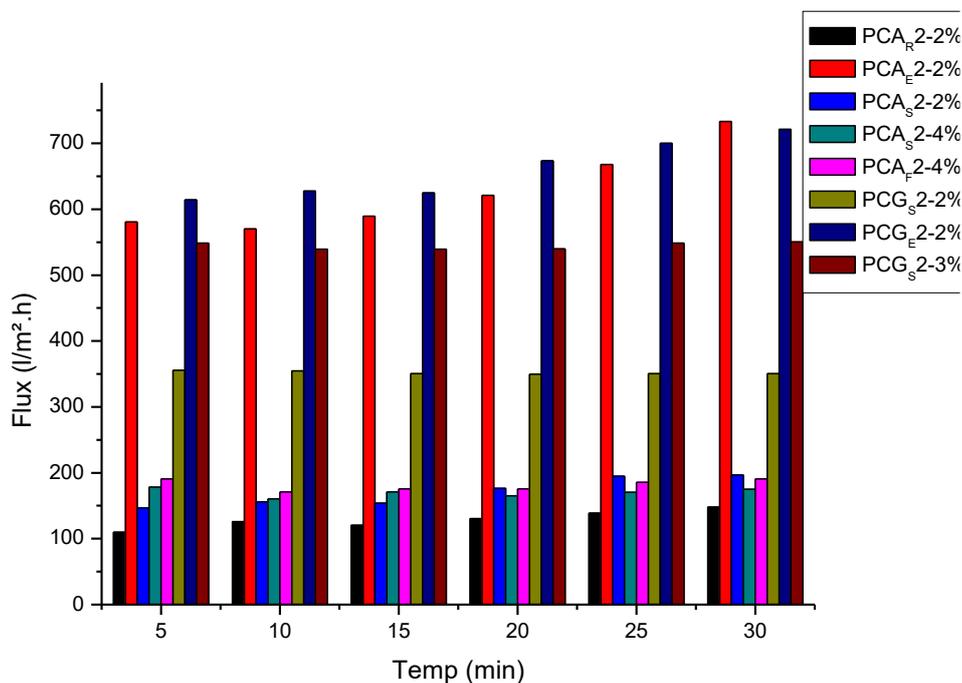


Figure 3.4.1. Variation de flux d'eau saline en fonction du temps pour toutes les membranes

En résumé, toutes les valeurs du flux de la solution eau/sel marquent une diminution par rapport au flux de perméat d'eau pure PEP. Cette perte de flux est observée pour toutes les membranes. Ceci peut être dû probablement soit à la polarisation de la concentration qui conduit à l'accumulation de certaines substances au voisinage de la membrane provoquant la limitation du flux de filtration comme il peut être causé par le phénomène de colmatage des membranes. Ceci est dépendant du comportement de la membrane et de ces propriétés.

3.4.2. Etude de la rétention des sels MgSO_4 et CaCO_3 et NaCl

La dureté d'une eau exprime sa concentration en minéraux dissous, plus particulièrement en ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}). Plus la concentration de ces minéraux est élevée, plus l'eau est dure. Une eau dure a des conséquences sur la santé car elle apporte une plus grande quantité de sels minéraux à l'organisme, et peut provoquer certaines maladies

cardiovasculaires. La Présence de calcaire est également responsable de la détérioration de certaines installations présentes dans les habitations (tuyauterie, appareil ménagers, chauffe-eau, etc.). Ces ions Le calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) sont présents majoritairement dans les différents types d'eau [38-39].

Tableau.3.4.2 : Concentrations des sels Mg^{2+} et Ca^{2+} et NaCl et leurs taux de rétention

Concentrations mg/L	$[Ca^{2+}]$	$[Mg^{2+}]$	$[TH]$	$TR[Ca^{2+}]$	$TR[Mg^{2+}]$	$TR[NaCl]$
PCAR2-2%	0.16	0.06	0.22	88.3%	97.3%	34.28%
PCAS2-2%	0.25	0.24	0.49	81.2%	89.3%	27.5%
PCAE2-2%	0.26	0.3	0.56	81 %	86.6%	17.2%
PCAS2-4%	0.28	0.29	0.57	79.2%	87%	24.17%
PCAF 2-4%	0.40	0.24	0.64	70.4	89.2	21.5%
PCGS2-2%	0.18	0.266	0.44	86.7%	96.2%	32.17%
PCGE2-2%	0.23	0.234	0.464	82.9%	89.5%	19%
PCGS2-3%	0.20	0.27	0.47	85.5%	87.9%	24.71%
Alimentation	1.36	2.24	3.6	-	-	-

Selon le tableau 3.4.2 qui regroupe le dosage et les différentes concentrations en sels, nous remarquons que pour le Magnésium (Mg^{2+}), une forte élimination a été observée pour toutes les membranes, elle passe de 87.9 à 97.3%. Le rayon hydraté de Mg^{2+} est plus grand que celui de Ca^{++} (tableau3.9), la membrane présente donc un rejet plus important de Mg^{2+} . Pour le calcium, le taux de rejet est très satisfaisant et proche à celui de magnésium, il est estimé entre 70% à 88.3%. Nous ne constatons que le rejet des ions divalents illustré sur la figure 3.33 respect les normes de l'eau douce selon l'OMS (voir tableau III.4.2.2). Le meilleur taux de rétention en sel divalent est obtenu pour la membrane PCAR2-2% alors que l'élimination maximal en Mg^{2+} est notée pour la membrane PCGS2-2%.

Tableau 3.4.2.2. Normes de l'OMS des sels pour une eau douce [40].

Sels	Mg^{2+} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	NaCl (g/l)
Norme OMS	<50	<270	< 1

Par contre, le plus faible taux en calcium est obtenu pour la membrane PCA_F 2-4% alors que le faible taux en Mg²⁺ est obtenu pour la membrane PCA_E2-2% estimé à 86.6%. Il est important de noter que le comportement de la membrane émergée dans la solution contenant 2% en poids en Glutaraldéhyde est la plus satisfaisante. Donc les membranes plongées dans les solutions directement sont plus efficaces en termes de sélectivité. Nous pouvons constater aussi que l'augmentation en pourcentage en Glutaraldéhyde ou en acide lactique diminue le taux de rejet. Le rejet de sel des membranes a été observé dans l'ordre suivant : MgSO₄>CaCO₃>NaCl.

Tableau 3.4.2.3. Rayon ionique, rayon ionique hydraté et énergie d'hydratation des ions [41].

Ion	Rayon ionique	Rayon ionique hydraté (nm)	Energie d'hydratation (kJ/mol)
Mg ²⁺	0,074	0,429	1921
Ca ²⁺	0,099	0,349	1584
Cl ⁻	0,181	0,347	515
SO ₄ ²⁻	0,230	0,380	1138

Entre autres, la rétention du sel NaCl atteint le pic maximal de 34.8 % pour la membrane revêtue en solution contenant 2% en acide lactique et le minimal pour la membrane immergée dans une solution contenant la même composition de cet acide. Il est le plus faible par rapport à celui des sels divalents MgSO₄ et CaCO₃. L'ordre observé pour le rejet de sel ne peut pas être expliqué que par un mécanisme de tamisage de taille ; si nous considérons que la taille des ions hydratés est beaucoup plus petite que la taille des pores des membranes NF fabriquées, L'exclusion de Donnan est une conséquence des interactions électrostatiques entre les charges de surface de la couche active de la membrane et les ions en solution (voir chapitre I). Selon cette théorie, les membranes NF chargées négativement ont tendance à repousser les anions multivalents (tels que SO₄²⁻) plus que les anions monovalents (tels que Cl⁻) tout en attirant les cations multivalents (tels que Mg²⁺) plus que les cations monovalents (tels que Na⁺) [12, 42-44]. Notez qu'une charge négative peut être induite dans la couche sélective en enduisant des molécules de CMC sur le support PS [45-46]. La charge négative peut être attribuée aux groupes carboxyliques des molécules CMC

[47]. Par conséquent, l'ordre de rejet du sel peut être expliqué par le mécanisme d'exclusion de Donnan.

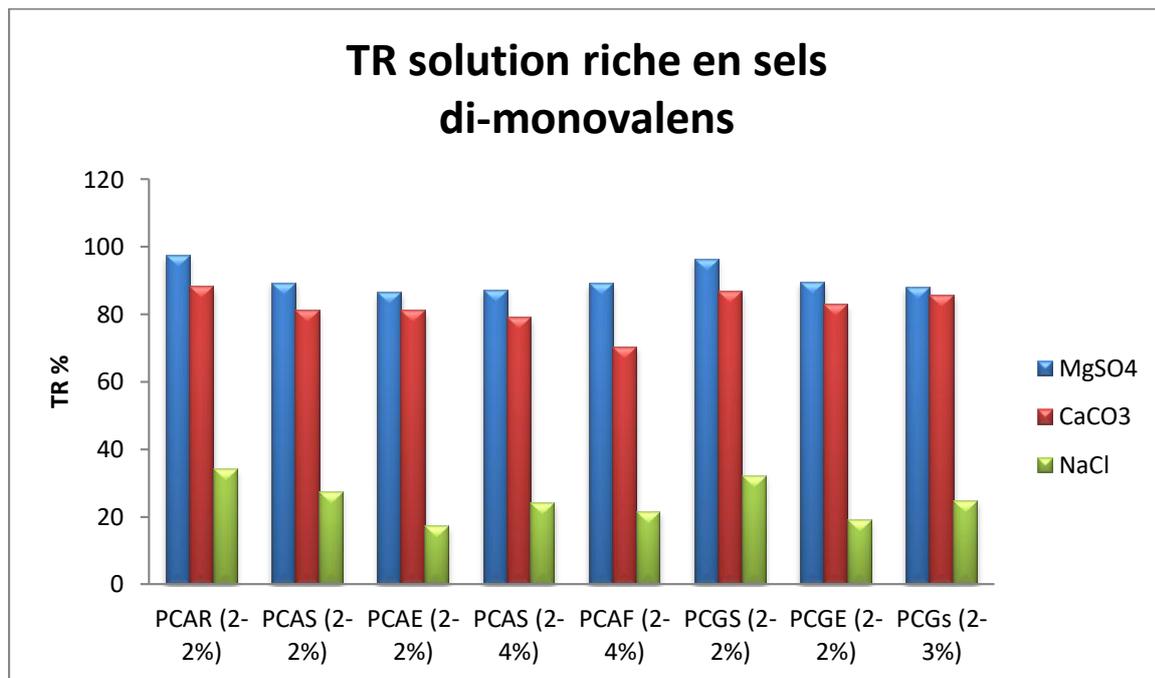


Figure 3.4.2.Taux de rétention des sels MgSO₄ et CaCO₃ et NaCl

En résumé, l'étude d'élimination des sels pour les différentes membranes nous a permis de dire qu'en termes de sélectivité. La membrane PCAR (2-2%) a donné le meilleur taux de rétention des sels di-monovalent suivie de la membrane PCGS (2-2%). Ce taux de rétention obtenu demeure insuffisant pour satisfaire les normes de salinité exigées par l'OMS pour une concentration de 7.5g en NaCl.

En conclusion, le taux de rejet des sels pour les membranes étudiées suit la séquence suivante : PCAR2-2% > PCGS2-2% > PCAS2-2% > PCGS2-3% > PCAS2-4% > PCAF (2-4%) > PCGE2-2% > PCAE2-2%. La membranes PCAR (2-2%) est considérée comme la plus fiables et la plus efficace pour l'élimination des sels monovalents de point de vue sélectivité. Elle présente les paramètres optimaux ; pour un flux de 127.37 L/m² h et une perméabilité de 26 L/m² h bar, pour une rétention de sels de 34%, 88.3 et 97.3 en NaCl, CaCO₃ et MgSO₄ respectivement. Ces valeurs montrent que les différents paramètres de transfert de matière obtenus pour cette membrane (PCAR2-2%) examinée corrélerent avec les propriétés d'une membrane de NF.

Nous remarquons aussi que le rejet varie inversement avec le flux, ceci est toute à fait logique vu que la sélectivité des membranes est d'autant plus importante que les pores de la membrane sont petits.

3.5. Etude de séparation sélective pour eaux de mer FOUKA

L'étude de séparation sélective a été menée pour les eaux de sources réelles telles que l'eau de mer FOUKA caractérisé par un pH de 6.9 et de conductivité 56 mS/cm. Le traitement de cette eau a été testé en utilisant les membranes les plus performantes.

Le graphe ci-dessous montre que les membranes testées sont appropriées pour éliminer entre 90-79 % des ions divalents positives Mg^{2+} et Ca^{2+} répondant ainsi aux normes exigés par l'organisation OMS. En contrepartie, elles restent limitées pour l'élimination des sels monovalents NaCl confirmant ainsi les résultats synthétique en eau saumâtre.

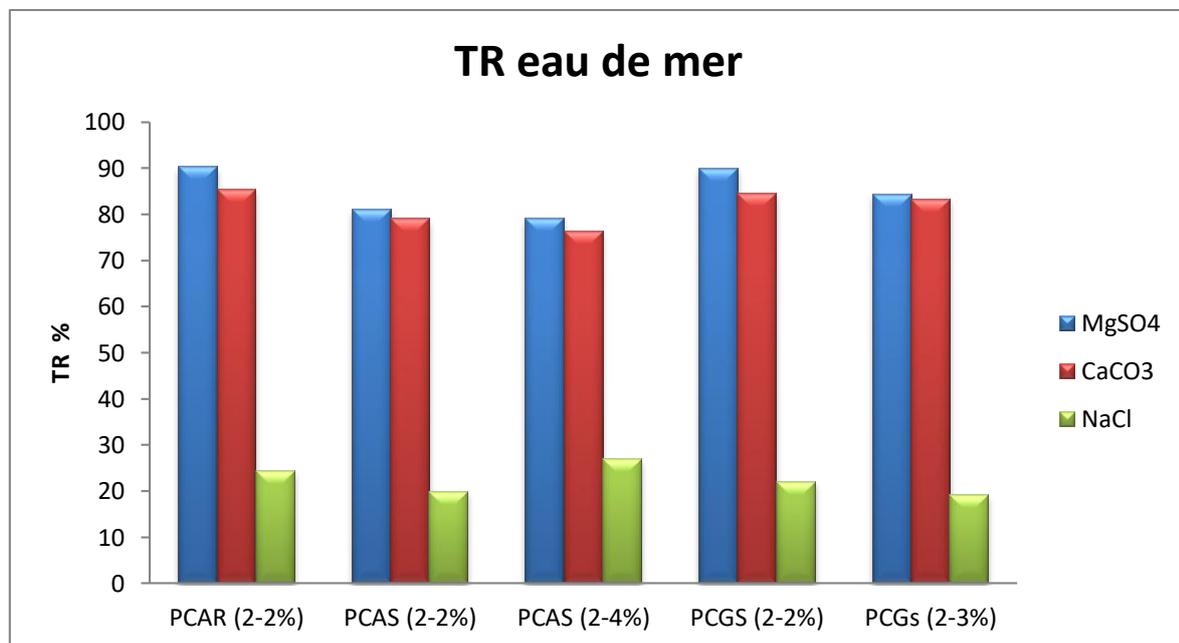


Figure 3.5. Taux de rétention d'eau de mer

Il est important de noter que, la sélectivité d'une membrane pour un ion donné est d'autant plus importante que cet ion est solvate c'est-à-dire que son énergie d'hydratation est élevée (tableau 3.13). L'ion le plus hydraté traverse difficilement la membrane et par conséquent sera mieux retenu par la membrane [48]. Les résultats de cette étude a permet de conclure que les ions sulfate ont été éliminé en force (Mg^{2+}). La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour des ions reconstitués au laboratoire (eaux synthétique) reflète des valeurs

différentes. Cette différence est toute à fait logique si en tient compte de l'influence des ions entre eux sur le taux de rétentions.

En conclusion, de telles membranes seront utiles pour l'élimination de la dureté de l'eau et peuvent contribuer au dessalement des eaux saumâtres à faible concentration. Ces résultats affirment que la rétention des sels monovalents est limitée par le procédé de nano filtration [49].

CONCLUSION GENERALE

Plusieurs objectifs ont été ciblés à travers ce travail de mémoire, Le premier étant de préparer des nouveaux matériaux membranaires plus performants, aux propriétés nouvelles ou améliorées en combinant des constituants possédants de propriétés physico-chimiques différentes. Notre travail consistait à évaluer l'efficacité des membranes de filtration en étudiant différents paramètres tels que, le type de coagulant, l'agent réticulant, le revêtement et le traitement thermique. La plus grande partie de l'étude consistait à valider la performance des membranes en termes de flux et de taux de rejet tout en préservant simultanément le meilleur flux et optimisant la sélectivité de la membrane. Les membranes à base de polysulfone PSF ont été préparées à l'aide d'une procédure d'inversion de phase NIPS en utilisant PVP comme additif et le DMAc comme solvant. Le Glutaraldéhyde (GA) et l'acide lactique (Al) ont été appliqués comme agent réticulant dans une solution contenant le Carboxyméthylcellulose (CMC). Il a été démontré que les différents paramètres étudiés ont considérablement influencé sur l'efficacité et la performance des membranes synthétisées. Les résultats essentiels peuvent être résumés comme suit :

Les analyses FTIR confirme la présence des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels des différents composants du mélange dans toutes les membranes élaborées.

L'étude de la mouillabilité des membranes était effectuée en tenant compte du paramètre teneur en eau et la meilleure absorption en eau de 50% était obtenu pour la membrane PCA_R 2-2%. Ceci peut être expliqué par le phénomène du gonflement qui peut se produire au niveau de la surface de cette membrane où les groupements CH₂-OH interagissent avec l'eau via les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène, de sorte que l'aspect de mouillabilité augmente.

La performance des membranes élaborées était estimée en termes de flux et de taux de rejet. Ces deux aspects nécessitant une bonne compréhension d'un module membranaire à l'échelle de laboratoire. Ainsi, les essais préliminaires de laboratoire réalisés ont confirmé que la coagulation de la membrane par l'eau distillée suivie de la solution CMC-X donne le meilleur flux alors que le meilleur rejet était obtenu pour la membrane revêtu par la solution réticulée en acide lactique PCA_R.

Les résultats qualitatifs concernant le rejet des sels étudiés pour les différentes membranes ont révélé que le meilleur taux de rétention de sel NaCl était obtenu pour la membrane PCA_R et reste insuffisant pour satisfaire les normes de salinité. Concernant le rejet des sels divalent Mg²⁺ et Ca²⁺, les résultats étaient très satisfaisantes pour toutes les membranes.

La membrane PCA_R était considérée comme la plus fiable et la plus efficace. Elle présente les paramètres optimales, un flux de 127.37 L/m² h et une perméabilité de 26 L/m² h bar, des taux de rétention des sels de 34%, 88.3% et 97.3% en NaCl, CaCO₃ et MgSO₄ respectivement. Toutefois l'élimination des sels reste insuffisante même pour des faible taux en sel, toutes fois, ces résultats était évidente puisque l'élimination des sels dépasse les limites des membranes de nano filtration.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]Fritzmman, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., &Melin, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 216(1-3) ,1–76. doi: 10.1016/j.desal. 2006 .12 .009 ((2007).
- [2] Loeb S., Sourirajan S., High flow porous membranes for separation of water from saline solutions, US patent 3,133,132, (1964).
- [3] Van Der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W., &Leysen, R. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Progress*, 22(1), 46–56. « doi:10.1002/ep.670220116 » (2003).
- [4]Cesarde Morais Coutinho, C., Chiu, M. C., Basso, R. C., Ribeiro, A. P. B., Gonçalves, L. A. G., &Viotto, L. A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review ; <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.02.010/> page 537-538 ; *Food ResearchInternational*,42, page 537-540 ; 11 February 2009.
- [5] DACH Hanane, “Comparison of nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) for the treatment of brachish water feeds,” University of Angers, 2008.
- [6] Reine Barbbar ; Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : étude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthylcellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation ; page 3-10, Mars. 2006.
- [7] Joseph Imbrogno and Georges Belfort, Membrane Desalination: Where Are We, and What Can We Learn from Fundamentals, DOI :10.1146/annurev-chembioeng-061114-123202, Page1-6.puplier en 02 février 2016.
- [8] M. Manttari, A., Pihlajamaki, E. Kaipainen, M. Nystrom, Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes, *Desalination*, 145, (2002), p.81-86.
- [9] N. N. Li, A. G. Fane, W. S. W. Ho, and T. Matsuura, *Advanced Membrane Technology and Applications*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley& Sons, Inc, page 4-16, 2008.
- [10] Jean-Marc BERLAND et Catherine JUERY Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau Office, International de l'Eau SNIDE, (Décembre 2002).
- [11] B.V. *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics*. Elsevier, Page1-5 « DOI : 10.1016/B978-0-444-56334-7.00001» (2012).
- [12] Alfa ARZATE, « procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire », Thèse de Doctorat ; 142, Rang Lainesse Saint-Norbert d'ArthabaskaQuébec. (2008).
- [13] Hanane ABURIDEH ; « Préparations Et Caractérisations Des Membranes Polymériques, Pour Des Applications Dans Le Traitement Des Eaux », université de Saad Dahleb Blida 01 ; Thèse de doctorat ; pp.12-18 ;30-36 ; 110-136. (2020).
- [14] Taibout SAVART ; Conception et réalisation des fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en polyfluorure de vinylidenePvDF contenant des copolymères à blocks

- [15] MohdAkmali MOKHTER. Modification de membranes par des films polymères: Application à la décontamination de solutions aqueuses contenant des ions métalliques Polymères. Université Bourgogne Franche-Comté, Thèse de doctorat. page 25-32 Publier en 2017.
- [16] Sana Gassara, Préparation Des Membranes A Base De Poly(Etherimide) Fonctionnalisées Et A Taille De Pores Contrôlée : Application A La Séparation Sélective Des Ions Et Des Acides Aminés , Délivré Par Université De Montpellier 2 Et Université De Sfax , Page 12-14,19-40,Thèse de doctorat (2018).
- [17] Hassan NASRI, Traitement et valorisation des produits issus de l'industrie des phosphates : Développement de nouvelles membranes de filtration à base de coproduits et purification de l'acide phosphorique, Thèse de doctorat (2015).
- [18] H. K. LONSDALE, Palo ALTO, H. E. CALIFORNIA Podall, WASHINGTON, D. C. Reverse Osmosis Membrane Research ; Library of Congress Catalog Card Number 72-87518 ; A Division of Plenum Publishing Corporation 227 West 17th Street, New York, N. Y. IOOliOuvrage (1971).
- [19] De MoraesCoutinho, C., Chiu, M. C., Basso, R. C., Ribeiro, A. P. B., Gonçalves, L. A. G., & Viotto, L. A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils : A review. Food Research International, 42(5-6), 536–550. DOI 10.1016, j.foodres. 2009.02.01.
- [20] N.Abdullahab ; N.Yusofab ; A.F.Ismailab ; W.J.Lauab, Insights into metal-organic frameworks-integrated membranes for desalination process: A review .,Volume 500 ;Desalination ; 114867 ;15 March 2021.
- [21] B. Liu, K. Vellingiri, S.H. Jo, P. Kumar, Y.S. Ok, K.H. Kim ; Recent advances in controlled modification of the size and morphology of metal-organic frameworks Nano Res., 11 (2018), pp. 4441-4467
- [22] J.E. Cadotte, R.J. Petersen, R.E. Larson and E.E. Erickson. Film Tec Corporation, 15305 Minnetonka Boulevard, Minnetonka, Minnesota 55343, USA NEW THIN-FILM COMPOSITE SEAWATER REVERSE OSMOSIS MEMBRANE Desalination.32. (1980).25-31.
- [23] Masaru Kurihara et Takao Sasaki. The Pursuits of Ultimate Membrane Technology including Low Pressure Seawater Reverse Osmosis Membrane developed by “Mega-ton Water System” Project ; Journal of Membrane Science and Research 3 (2017) 157-173
- [24] Dobos, M., Filimon, Bargan, & Zaltariov, M.-F. New approaches for the development of Cellulose Acetate/Tetraethyl Orthosilicate composite membranes : Rheological and microstructural analysis. Journal of Molecular Liquids, 113129. Doi : 10.1016/j.molliq.2020.113129, (2020).
- [25] JaziniFahhameJazini, Mohammad Karimi , Sara Azari; Tuning the pore features of (cellulose Acetate/cellulose Triacetate membranes) (2020)
Via post-casting solvent treatment for forward osmosis ; Carbohydrate Polymers,journal homepage:www.elsevier.com/locate/carbpol, Department of Textile Engineering.

- [26] Nguyen, T. P. N., Yun, E.-T., Kim, I.-C., & Kwon, Y.-N. Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA) -based membranes for forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, 433, 49–59. (2013). Doi : 10.1016/j.memsci.2013.01.027
- [27] Z. Xu, J. Liao, H. Tang, N. Li, “Antifouling Polysulfone ultrafiltration membranes with pendent sulfonamide groups, *Journal of Membrane Science*”, 548, 481–489. Doi : 10.1016/j.memsci.2017.11.064.
- [28] M. Daria, H. Fashandi, M. Zarrebini and Z. Mohamadi, Contribution of polysulfone membrane preparation parameters on performance of cellulose nanomaterials. *Eng. Chem. Res* (2018), 51, 12, 4661-4672, <https://doi.org/10.1021/ie202503p>
- [29] Włodarczyk, R., & KwarciaK-Kozłowska, A. Treatment of waterborne pathogens by reverse osmosis. *Waterborne Pathogens*, 57–80. Doi :10.1016/b978-0-12-818783-8.00004-9, (2020).
- [30] S. Loeb and S. Sourirajan, *Advan. Chem. Série.* 38, 117 (1962).
- [31] DoaaF.Ahmed ;HebaIsawiNagwa ; A.Badway ; A.Elbayaa ; HosamShawky, Graphene oxide incorporated cellulose triacetate/cellulose acetate nanocomposite membranes for forward osmosis desalination ; *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 14, Issue 3, « Doi : 10.1016/j.arabjc.2021.102995 », March (2021).
- [32] AditiSaraf, Kaitlin Johnson, Mary Laura Lind, Poly(vinyl) alcohol coating of the support layer of reverse osmosis membranes to enhance performance in forward osmosis Desalination, Volume 333, Issue 1, Pages 1-9, (15 January 2014).
- [33]Arthanareeswaran, G., &Ananda Kumar, S., “Effect of additives concentration on performance of cellulose acetate and polyethersulfone blend membranes. *Journal of Porous Materials*”, 17(5), 515–522. « Doi :10.1007/s10934-009-9319-y »(2009).
- [34] Preparation and Characterization of Cellulose Acetate /AminatedPolysulfone Blend Ultrafiltration Membranes and their Application Studies /22 « <http://dx.doi.org/10.1080/01496390802437297> » page8. (2009)
- [35] Fu LIA., Pengfei FEIA., Bowen CHENGB., Jianqiang MENGGB., Liang LIAO
Synthesis, characterization and excellent antibacterial property of cellulose acetate, reverse osmosis membrane via a two-step reaction *Carbohydrate Polymers*
Volume : 216, Pages 312-321 « <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.026> »
(15 July 2019)
- [36] L.G.Parada, L.C.Cesteros, E.Meaurio, I. Katime. *MacromoleculChemPhy*, 198, 2505, 1997.
- [37] E.Meaurio, L.C.Cesteros, I.Kaime, *Macromolecules*, 30, 4567(1997).
- [38] L.C. Cesteros, E.Meaurio, I.Katime, *Macromolecules*, 26, 2323 (1993).
- [39] I.S. Kochneva, V.P.Roshupkin, *Polym.Sci*, 33, 2104 (1991).
- [40] F.Bouzouia, Thèse de magister, 1998 (USTHB).
- [41] F.Fekarcha, Thèse de magister, 2004 (USTHB).

- [42] M.Benyegzer, Thèse de magister 1999 (USTHB).
- [43] Y. MARECHEL., Infrared Spectra of Cyclic Dimers of Carboxylic acids: The mechanics of hydrogen bonds and related problems. In vibrational spectra and structure, J.R. Durrin, Ed.Elsevier, *Amsterdam* (1987).
- [44] D.Hadzi, S.Brato, Vibrational Spectroscopy of the hydrogen bonding, In the hydrogen bond II, P.Schuster, G.Sandorfy, C.Eds, North Holland Publishing.Co,London (1976).
- [46] K., ELMILOUDI, *Thèse de magister*, 1999 (USTHB).
- [47] R. H. Mortez, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules*, 34, 8390, (2001).
- [48] J. Dong, Y. Ozaki , K. Nakashima, *Macromolecules*, 30, 1111, (1997)
- [49] H.Takahashi, K. Mamola and .J.Plyler. *J. Mol. Spectrosc*, 21, 217, 1966.

Annexes

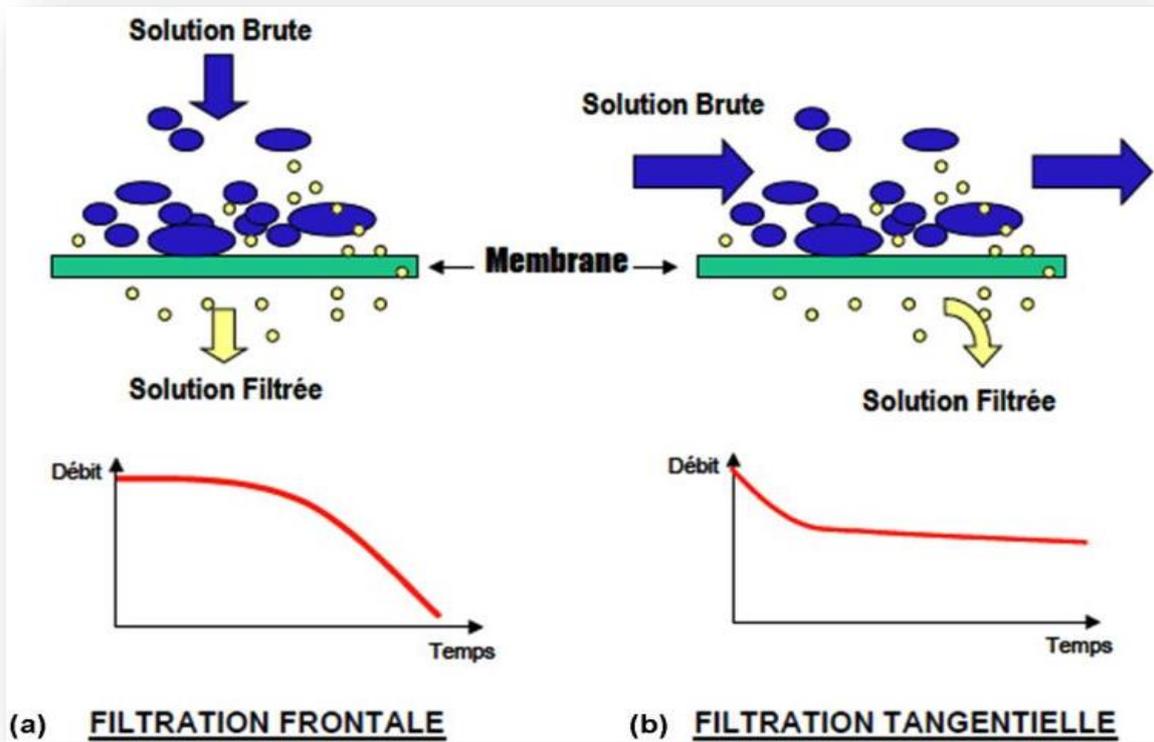


Figure 1.9.1.2. Représente une filtration frontale (a) et filtration Tangentielle (b)

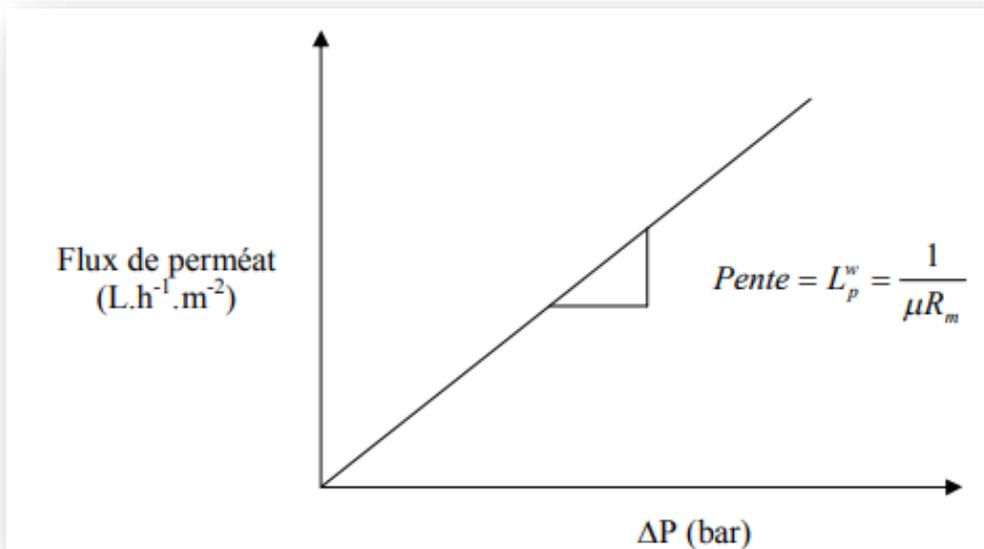


Figure 2.4.4.1. Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire



Figure 2.4.1.2. Spectromètre FTIR 8400 SHIMADZU



Figure 2.5.1. Analyse volumétrique de la dureté totale (TH)