

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saad Dahlab de Blida
Faculté de technologie
Département de génie des procédés



THESE DE DOCTORAT

Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Intitulé

**PREPARATIONS ET CARACTERISATIONS DES MEMBRANES
POLYMERIQUES, POUR DES APPLICATIONS DANS LE TRAITEMENT DES
EAUX**

par

Hanane ABURIDEH

Devant le jury composés de :

A.Aouabed	Professeur	U.Blida1	Président
H.Boutoumi	Professeur	U.Blida1	Examineur
M.Krea	Professeur	U. Médéa	Examineur
N.Sahraoui	MCA	USTHB	Examinatrice
N.Kasbadji	Directrice de recherche	UDES	Directrice de thèse
M.W.Naceur	Professeur	U.Blida1	Co-Directeur de thèse

Blida, Mars, 2020

Résumé

La performance d'une membrane est un facteur clé pour prédire sa fiabilité. La conception des membranes dépend de leurs caractéristiques morphologiques et moléculaires pour des applications spécifiques. Ce travail porte sur l'amélioration du comportement d'une membrane PSf-CA d'acétate de cellulose-polysulfone en présence d'additif PEG 400, à différentes concentrations, en utilisant un recuit thermique à la surface de la membrane. La membrane a été préparée par le processus d'inversion de phase NIPS ; les films membranaires obtenus ont été soumis à un recuit thermique à 90 ° C pendant 15 minutes. L'influence de la composition du mélange de polymères, la concentration de l'additif et l'effet de recuit sur la performance des membranes ont été étudiés. Les membranes ont été caractérisées en termes d'angle de contact et de résistance mécanique, ainsi que par FTIR, DSC/ATG, SEM et seuil de coupure MWCO. Les résultats au SEM suggèrent que le traitement de recuit thermique a donné lieu à des membranes de NF; les couches superficielles sont devenues plus denses et plus resserrées, avec une couche intermédiaire poreuse, ces résultats ont été confirmés par le seuil de coupure MWCO qui est de l'ordre de 300-600 Dalton pour toutes les membranes traitées. L'incorporation du PEG au sein du mélange fait augmenter le caractère hydrophile et améliore le débit du flux en passant d'une valeur de 14.3 L/m²h à 87.2 L/m²h par introduction de 25% en PSf et 12% en PEG dans la membrane d'acétate de cellulose. Le rejet des ions divalents et monovalents tel que le fluorure, les ions métallique ainsi que les sels a été évalué. La membrane à meilleur débit, MC (PSF/PEG/AC) : (25/12/63) a montré une bonne rétention de tous les ions à l'exception des sels monovalent et concordaient avec les normes requises par l'OMS. Le traitement des eaux usées épurées de la station de chenoua et les eaux saumâtres fluorées du sud algériens donne des résultats prometteurs compris dans les seuils requis par les membranes de NF.

Mots Clés : Cellulose acétate, traitement thermique, nanofiltration, PEG, defluorination , élimination des ions mono-divalent.

Abstract

The performance of a membrane is a key factor in predicting its reliability. The design of the membranes depends on their morphological and molecular characteristics for specific applications. This work concerns the improvement of the behavior of a PSf-CA membrane of cellulose acetate-polysulfone in the presence of PEG 400 additive, with different concentrations, using thermal annealing on the surface of the membrane. The membrane was prepared by the NIPS phase inversion process; the membrane films obtained were subjected to thermal annealing at 90 ° C. for 15 minutes. The influence of the composition of the polymer mixture, the concentration of the additive and the annealing effect on the performance of the membranes were studied. The membranes were characterized in terms of contact angle and mechanical strength, as well as FTIR, DSC / ATG, SEM and MWCO cut-off. SEM results suggest that thermal annealing treatment resulted in NF membranes; the surface layers have become denser and narrower, with a porous intermediate layer, these results have been confirmed by the MWCO cut-off, which is of the order of 300-600 Dalton for all treated membranes. The incorporation of PEG into the mixture increases the hydrophilic character and improves the flow rate from a value of 14.3 L / m²h to 87.2 L / m²h by introduction of 25% PSf and 12% PEG in the cellulose acetate membrane. The rejection of divalent and monovalent ions such as fluoride, metal ions and salts was evaluated. The better flow membrane, MC (PSF / PEG / AC): (12/25/63) showed good retention of all ions except monovalent salts and matched the standards required by WHO. The treatment of treated wastewater from the Chenoua station and the brackish fluorine waters of southern Algeria gives promising results included in the thresholds required by NF membranes.

Keywords: Cellulose acetate, heat treatment, nanofiltration, PEG, defluorination, elimination of mono-divalent ions.

ملخص

فعالية الغشاء عامل رئيسي للتنبؤ بفعالته. يعتمد تصميم الأغشية على خصائصها المورفولوجية والجزئية لتطبيقات محددة. يركز هذا العمل على تحسين النتائج المحصل عليها من خلال استعمال غشاء PSf-CA لخلايا السليلوز-بولي سلفون في وجود مادة مضافة من بولي اثيلان جليكول PEG 400 ، بتركيزات مختلفة ، باستخدام المعالجة الحرارية على سطح الغشاء. تم إعداد الغشاء بواسطة عملية قلب المرحلة NIPS. تعرضت الاغشية التي تم الحصول عليها للتليين الحراري عند 90 درجة مئوية لمدة 15 دقيقة. تمت دراسة تأثير تركيبة خليط البوليمر وتركيز المادة المضافة وتأثير الصلب على أداء الأغشية. تم تمييز الأغشية من حيث زاوية التلامس والقوة الميكانيكية ، وكذلك قطع FTIR و DSC / ATG و SEM و MWCO ، تشير نتائج SEM إلى أن المعالجة الحرارية للصلب أدت إلى الحصول على أغشية NF. أصبحت الطبقات السطحية أكثر كثافة وأضيق ، بطبقة وسيطة مسامية ، كما تم تأكيد هذه النتائج من خلال قطع MWCO والذي يصل إلى 300-600 Dalton لجميع الأغشية المعالجة. يزيد دمج PEG في الخليط من الطابع المحب ويحسن معدل التدفق من 14.3 لتر / م² ساعة إلى 87.2 لتر / م² ساعة عن طريق إدخال 12٪ من بولي اثيلان فليكول PEG و 25٪ من بولسلفون PSf في غشاء سليلوز استات . تم تقييم إزالة أيونات ثنائية التكافؤ وأحادي التكافؤ مثل الفلوريد والأيونات المعدنية والأملاح. أظهر غشاء التدفق (25/12/63): (PSF / PEG / AC) أفضل إزالة لجميع الأيونات باستثناء الأملاح الأحادية التكافؤ والمطابقة للمعايير المطلوبة من قبل منظمة الصحة العالمية. اعطت معالجة مياه الصرف الصحي المطهرة لمحطة شنوة والمياه المالحة في جنوب الجزائر نتائج واعدة باعتبار العتبات التي تتطلبها أغشية الترشيح الدقيق NF .

الكلمات المفتاح: سليلوز استات ، المعالجة الحرارية ، الترشيح ، PEG ، إزالة الفلور ، defluoration ، إزالة الأيونات الثنائية التكافؤ.

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la santé, courage, patience et volonté pour conduire ce travail jusqu'à son terme.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mon encadreur Madame **KASBADJI MERZOUK Nachida**, Directrice de recherche à l'UDES/CDER pour sa disponibilité et la confiance qu'elle m'a accordée. J'ai profité pendant longtemps du savoir et du savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions. J'aimerais aussi la remercier pour l'autonomie qu'elle m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier mon co-directeur de thèse Mohamed **Wahib Mohamed NACEUR**, Professeur à l'université de Saad Dahlab, pour son aide, pour les nombreux conseils et connaissances scientifiques qui m'a fait partager et qui m'a accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur **Ali AOUABED**, doyen du département de Génie des Procédés à l'université de Saad Dahlab¹ qui m'a honoré en acceptant la présidence du jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr **Hocine BOUTOUMI**, Professeur au département de Génie des Procédés à l'université de Saad Dahlab¹, qui s'est acquitté de la délicate tâche d'examiner cette thèse.

Mes vifs remerciements vont à l'égard de Mme **Naima SAHRAOUI**, Maitre de conférence A à l'Université de Houari Boumediene USTHB pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant d'être examinatrice de ma thèse.

Je remercie infiniment Mr **Mohamed KREA**, professeur à l'Université de Yahia Farés de Médéa d'avoir accepté de prendre part à ce jury en qualité d'examineur.

Je tiens à remercier Mr **Alberto FIGOLI** pour l'aide qui m'a apporté pour la réalisation de mon travail au cours d'un stage de court séjour dans son laboratoire à l'institut de technologie des membranes du centre national de recherche (ITM-CNR) situé à l'université CALABRE- ITALIE. Mes gratitudes vont aussi en vers Madame **Raja BEN AMAR** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de Sciences des Matériaux et Environnement à SFAX-

TUNISIE. Je les remercie vivement d'avoir mis à ma disposition les outils, produits et appareils nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de l'unité de développements des équipements solaires **UDES** et spécialement l'équipe de distillation et dessalements des eaux saumâtres et de mer **DDESM**, qui m'ont permis, grâce à une allocation de recherches et diverses aides financières, de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

J'associe à mes remerciements tous mes collègues de l'UDES, en particulier mes amies **Ghania, Sakina, Shamiya, Zahia, Fethia** et **Lila** pour leur amitié et les bons moments passés ensemble, leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragement.

Je saisis cette occasion pour remercier tous les membres de l'équipe de DDESM/UDES en particulier **Hafida, Sarah, Djamila, Dallel, Zoubir** et **Djilali** de leurs sympathies et encouragements.

J'ai également une pensée très particulière à Kawter et Fatma Zohra pour ses encouragements inestimables pour mener à bien ce travail.

J'ai eu la chance au cours de toute la période de ma thèse de côtoyer des personnes aussi diverses qu'intéressantes à tout point de vue. Cette expérience fut donc enrichissante pour moi tant scientifiquement qu'humainement. Je les remercie donc tous chaleureusement.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à **mes parents, mon mari** et **mes enfants** pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix.

Merci à tous ceux qui m'ont aidé et que j'aurai oubliés de nommer (qu'ils me pardonnent).

DEDICACE

À **ma mère** Nulle dédicace ne saurait vous exprimer toute ma reconnaissance et tout mon amour. Vous avez remarquablement gâté et encouragé mes ambitions et vous avez veillé à mon succès et à mon bonheur. Que ce travail soit la preuve de mon éternelle reconnaissance et mon profond amour.

À **mon père** Vous m'avez particulièrement encouragé et aidé durant toutes mes années d'études. Ma reconnaissance vous est éternelle pour l'éducation et les principes que vous m'avez inculqué. Que ce travail soit l'illustration de mon profond respect et amour.

À **Mon époux kHALED** Merci de m'avoir supporté tout au long de ces années. Vous m'avez réconforté dans les heures difficiles. Votre aide morale et votre amour m'ont été d'un immense soutien dans l'élaboration de ce travail de thèse. Que cette thèse soit le témoignage de mon profond amour.

À **Mes enfants Islem, Mehdi** et ma petite princesse **Inès** Pour tous les moments d'évasions et de bonheurs que vous me procurez, nulle ne pourra exprimer ma fierté et mon amour pour vous.

À mes frères **Hani, Moha et Ryad**, En témoignage de l'affection et de tout l'amour qui nous unit.

À tous les membres de **ma famille et de ma belle-famille**, Merci de m'avoir encouragé pendant toutes ces années. Cette thèse n'aurait pas abouti sans les moments de détente qui m'ont permis de prendre du recul et de poursuivre mon chemin auprès de vous.

A tous ceux qui sont dans mon cœur

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENT	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1.1. Introduction	5
1.2. Généralités sur les procédés membranaires	5
1.2.1. Historique et développements	5
1.2.2. Filtration membranaire : principes d'utilisation et de Fonctionnement	8
1.2.2.1. Mécanisme de séparation membranaire	8
1.2.2.2 Classification des membranes	9
1.2.2.3. Matériaux membranaires	10
1.2.2.4. Structure et morphologie des membranes	12
1.2.2.5. Géométrie des membranes et modules membranaires	14
1.3. Techniques de préparation des membranes	18
1.3.1. Méthode d'inversion de phase	20
1.3.1.1. Procédé de séparation de phases induit par un solvant (NIPS)	20
1.3.1.2. Séparation de phase induite par évaporation VIPS	22
1.3.1.3. Membranes préparées par séparation de phase induite thermiquement TIPS	23
1.3.2. Polymérisation interfaciale (IP)	24
1.3.3. Etirement	25
1.3.4. Gravure Track-etching	27
1.3.5. Electrofilage	27
1.4. Progrès dans la synthèse des membranes polymères	28
1.4.1. Membranes composites à couches minces (TFC)	29
1.4.2. Membranes nanocomposites à couches minces (TFN)	30
1.5. Mise en œuvre des membranes	31
1.5.1. Filtration tangentielle.	31
1.5.2. Filtration frontale	32
1.6. Phénomène d'encrassement des membranes	33
1.7. Polarisation de concentration	35
1.8. Nettoyage des membranes	36
1.9. Principe général et mécanisme d'élimination des rejets par procédé membranaire	37
1.10.1. Aperçu sur l'acétate de cellulose	40
1.10.2. Aperçu sur le Polysulfone	43
1.10.3. Examen des membranes CA / PSF pour le traitement de l'eau	45
1.10.4. Recuit thermique	47
1.11. Conclusion	50
CHAPITRE II. MATERIELS & METHODES	52
2.1 Introduction	52
2.2. Produits chimiques utilisés	52
2.2.1. Solvant	53
2.2.2. Polymères	53

2.2.3. Additif	54
2.2.4. Produits chimiques pour les essais de filtration et techniques d'analyse	54
2.2.3 Eaux réelles	55
2.3. Fabrication des membranes par inversion de phases	56
2.4. Caractérisation des membranes	60
2.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-FTIR)	60
2.4.2. Résistance thermique DSC/ATG	60
2.4.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	61
2.4.4. Angle de contact	62
2.4.5. Absorption d'eau	63
2.4.6. Résistance mécanique	64
2.5. Propriétés de transfert de matière	64
2.5.1. Dispositif expérimental de filtration tangentielle	64
2.5.2. Conditionnement de la membrane	65
2.5.3. Essais de filtration	65
2.6. Propriétés de transfert de matière	67
2.6.1. Grandeurs caractéristiques de filtration	67
2.6.1.1. Flux volumique	67
2.6.1.2. Pression transmembranaire PTM	68
2.6.1.3. Perméabilité hydraulique de la membrane	68
2.6.1.4. Taux de rejet	69
2.6.2. Seuil de coupure des membranes MWCO	69
2.6.3 Détermination du rayon de pores des membranes	71
2.7. Propriétés anti-fouling des membranes	71
2.8. Méthodes d'analyses	72
2.8.1 Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)	72
2.8.2. La réfractométrie	73
2.9. Contrôle et suivi par analyses physico-chimiques des eaux utilisées	74
2.9.1. Conductimétrie	74
2.9.2. Dosage du fluorure	74
2.9.3. Turbidité	74
2.9.4. Matières en suspension (MES)	75
2.9.5. Demande biochimique en oxygène DBO mètre	76
2.9.6. Spectrophotomètre	76
2.9.7. Méthodes de dosage titrimétries	76
CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION	78
3.1. Introduction	78
3.2. Caractérisation des membranes	80
3.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier FTIR	80
3.2.2. Études par microscopie électronique à balayage (MEB)	83
3.2.3. Analyses thermiques	88
3.2.4. Résistance mécanique	90
3.2.5. Angle de contact	91
3.2.6. Teneur en eau	92
3.2.7. Seuil de coupure des membranes	93
3.2.8. Détermination du rayon de pores des membranes	95

3.3. Performance de la membrane	97
3.3.1. Etude des performances des membranes	97
3.3.1.1. Etude du temps de compactage	97
3.3.1.2. Etude de la perméabilité à l'eau pure PWF	98
3.3.1.3. Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire	100
3.3.1.4. Etude de la perméabilité hydraulique	102
3.3.2. Etude de l'effet de recuit thermique	103
3.3.3. Séparation sélective des ions	105
3.3.3.1. Elimination du fluorure	105
3.3.3.1.1. Effet de la pression sur le rejet du fluorure	105
3.3.3.1.2. Test de durabilité de la membrane	109
3.3.3.2. Traitement des eaux usées épurées	111
3.3.3.2.1. Etude de flux des eaux usées épurées	112
3.3.3.2.2. Taux de rejet des eaux usées épurées	116
3.3.4. Traitement des eaux chargées en métaux lourds	119
3.3.4.1. Etude de flux des eaux chargées en métaux lourds	120
3.3.4.2. Taux de rejet des eaux chargées en métaux lourds	121
3.3.5. Etude de la rétention des sels MgSO ₄ et CaCO ₃ et NaCl	123
3.3.5.1. Etude de la perméabilité à l'eau pure PEP des sels	123
3.3.5.2. Taux de rejet des sels	125
3.4. Caractéristique des membranes sélectionnées	127
3.5. Propriété anti-fouling des membranes	129
3.6. Application sur les eaux fluorées saumâtre de la région de Biskra	131
3.7 Conclusion	134
CONCLUSION GENERALE	135
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	139
ABREVIATION ET NOMENCLATURE	

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Recherches bibliographiques

Figure 1.1	Nombre de publications sur la technologie des membranes pour le traitement de l'eau / des eaux usées. Sources: Scopus par Elsevier	08
Figure 1.2	Principe de séparation membranaire	09
Figure 1.3	Matériels utilisé pour la fabrication des membranes	10
Figure 1.4	Structure et morphologie des membranes	13
Figure 1.5	Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-presse	14
Figure 1.6	Structure interne d'une membrane à spirale	15
Figure 1.7	Module tubulaire	16
Figure 1.8	Module à fibres creuses	17
Figure 1.9	Représentation schématique des échanges entre le solvant (S) et le non solvant (NS) lors de la fabrication d'une membrane plane (à gauche) et d'une fibre creuse (à droite) par le procédé NIPS	21
Figure 1.10	Séparation de phase induite par contact avec une vapeur VIPS	22
Figure 1.11	Membranes préparées par séparation de phase induite thermiquement TIPS	23
Figure 1.12	Image en microscopie électronique à balayage d'une Membrane en polyamide TFC réalisé par la méthode de polymérisation interfaciale	24
Figure 1.13	Membrane TFN avec une double couches des en nanoparticules d'hydroxyde sur le substrat de PSF	25
Figure 1.14	Membrane préparée par étirement un film de polytétrafluoroéthylène	26
Figure 1.15	Membrane en polycarbonate préparée par Track-etching	27
Figure 1.16	Préparation de membranes nanofibres de polyphénylsulfone super-hydrophiles par électrophilage pour le traitement de l'eau	28
Figure 1.17	Schéma d'une membrane en composite à couches minces (TFC) et caractéristiques typiques de ses couches	29
Figure 1.18	Schémas de principe de la filtration à flux croisés (a) et représentation du débit de filtration constant (b)	32

Figure 1.19	Schémas de principe de la filtration à flux frontal (a) et représentation du débit de filtration constant (b)	32
Figure 1.20	Schémas récapitulatifs des principaux mécanismes de colmatage membranaire et du phénomène de polarisation	36
Figure 1.21	Mécanisme d'élimination par séparation membranaire	38

Chapitre II : Matériels & Méthodes

Figure 2.1	Structures chimiques utilisée dans le collodion pour la préparation des membranes	53
Figure 2.2	Schéma de préparation des membranes planes via la méthode d'inversion de phase avec recuit thermique	57
Figure 2.3	Echantillons préparés pour déterminer les coupes de surfaces (a) & coupes transversales (b) pour les films membranaires préparés pour analyser par le MEB	61
Figure 2.4	Différence des angles de contact entre deux types de membranes hydrophiles et hydrophobes	62
Figure 2.5	Tensiomètre optique pour la mesure de l'angle de contact	63
Figure 2.6	Schémas de l'unité de test de filtration	65
Figure 2.7	Photos du banc d'essai du système de filtration de membrane conçu à DDESM/UDES	66
Figure 2.8	Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire	69
Figure 2.9	Illustration du principe de détermination du seuil de coupure d'une membrane (défini pour un taux de rejet de 0.90)	70
Figure 2.10	Turbidimètre	75
Figure 2.11	Montage de filtration MES	76

Chapitre III : Résultats et Discussion

Figure 3.1	Organigramme récapitule les grands titres abordés dans cette partie	79
Figure 3.2	Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine (1600-1800 cm^{-1}).	80

Figure 3.3	Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine (2500-4000 cm^{-1}).	81
Figure 3.4	Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine (1010-1300 cm^{-1}).	82
Figure 3.5	Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine (670-720 cm^{-1}).	83
Figure 3.6	Images MEB pour les surfaces des membranes	84
Figure 3.7	Coupes transversale de toutes les membranes	87
Figure 3.8	Courbes TGA pour les différents films membranes	88
Figure 3.9	Thermogramme de DSC pour les films membranes	89
Figure 3.10	Résistance mécanique des membranes polymères	90
Figure 3.11	Variation de l'angle de contact et de l'absorption d'eau des membranes en fonction du pourcentage de PEG	92
Figure 3.12	Rejet vs poids moléculaire du PEG pour toutes les membranes	94
Figure 3.13	Rejet en fonction du diamètre du soluté PEG	96
Figure 3.14	Effet du temps de compactage sur le flux d'eau pure pour toutes les membranes	98
Figure 3.15	Evolution du flux d'eau pure PWF en fonction du temps	99
Figure 3.16	Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire	100
Figure 3.17	Perméabilité de toutes les membranes	102
Figure 3.18	Taux de rejet en fluor en fonction de la pression pour $[F_0]= 2.47 \text{ mg/L}$	107
Figure 3.19	Taux de rejet en fluor en fonction de la pression pour $[F_0]= 4.67 \text{ mg/L}$	107
Figure 3.20	Taux de rejet en fluor en fonction de la pression pour $[F_0]= 8.62 \text{ mg/L}$	108
Figure 3.21	Représentation du flux pour les membranes MA et MC pour différent cycle de filtration	110
Figure 3.22	Représentation de la permeabilité pour les membranes MA et MC pour différent cycle de filtration	110
Figure 3.23	Représentation du Rejet du fluor (c) pour les membranes MA et MC pour différent cycle de filtration	111
Figure 3.24	Flux des eaux usées épurées en fonction de temps de filtration pour toutes les membranes.	112

Figure 3.25	Evolution de pH en fonction du temps de filtration	113
Figure 3.26	Evolution de la conductivité en fonction du temps de filtration	114
Figure 3.27	Variation de la turbidité en fonction de temps	115
Figure 3.28	Qualité de l'eau avant & après le traitement (a) et l'état de la membrane après le traitement	115
Figure 3.29	Taux de rejet de différents paramètres physicochimiques des eaux usées épurées en fonction de toutes membranes	117
Figure 3.30	Flux des eaux chargées en métaux lourds en fonction de temps	121
Figure 3.31	Taux de rejet en métaux lourds pour toutes les membranes	122
Figure.3.32	Evolution de la perméabilité à l'eau des différentes membranes après la filtration des sels $MgSO_4$, $CaCO_3$ et $NaCl$	124
Figure 3.33	Taux de rétention des sels pour les différentes membranes.	126
Figure 3.34	Flux de l'eau pure et de SBA en fonction du temps pour les membranes MA, MC et ME	129
Figure 3.35	Taux de récupération du flux d'eau FRR et résistance à l'encrassement des membranes MA, MC et ME	130

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Recherches bibliographiques

Tableau 1.1	Principaux recherches effectuées dans le domaine de la technologie des membranes	07
Tableau 1.2	Récapitulatif des forces motrices, perméat et retentât pour les différentes opérations membranaires	11
Tableau 1.3	Avantages et inconvénients des différents modules membranaires	18
Tableau 1.4	Différentes méthodes de fabrication de la membrane : avantages et inconvénients	19

Chapitre II : Matériels & Méthodes

Tableau 2.1	Paramètres physicochimiques des eaux usées	55
Tableau 2.2	Analyse physico-chimique des eaux issues des eaux de Biskra Chaiba	56
Tableau.2.3	Composition des mélanges PSF/PEG/AC	57
Tableau 2.4	Différentes étapes de la synthèse de la membrane plane	59

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau 3.1	MWCO et diamètre des pores de chaque membrane	94
Tableau 3.2	Mesure de la perméabilité pour les six membranes élaborées	103
Tableau 3.3	Valeurs de différents paramètres pour la membrane MC et MC'	104
Tableau 3.4	Teneur en fluor de certains échantillons d'eau dans le sud de l'Algérie et effets de l'utilisation prolongée de l'eau de boisson sur la santé humaine, liés à la teneur en fluor	105
Tableau 3.5	Taux de rétention TR de l'ion fluorure correspondant aux exigences de l'OMS	106
Tableau 3.6	Paramètres physico-chimiques des eaux usées avant et après filtration	116
Tableau 3.7	Normes selon FAO, OMS et les normes algériennes	118

Tableau 3.8	Différentes concentrations des métaux lourds et leurs limites de qualité dans l'eau potable	120
Tableau 3.9	Normes de l'OMS des sels dans une eau brute	125
Tableau 3.10	Concentrations des sels Mg^{2+} et Ca^{2+} et NaCl et leurs taux de rétention	126
Tableau 3.11	Principaux caractéristiques des membranes	128
Tableau 3.12	Analyse chimique du perméat et taux de rétention des ions après filtration	132
Tableau 3.13	Rayon ionique, rayon ionique hydraté et énergie d'hydratation des ions	133
Tableau 3.14	Perméabilité et FRR des membranes avant et après le traitement	133

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau constitue la majorité des tissus vivants et constitue une base exigence de vie. Aujourd'hui, l'épuisement des ressources en eau douce dans le monde a créé une situation pénible pour l'homme et les écosystèmes. En tant que tel, la crise de l'eau est une préoccupation croissante dans de nombreux pays en développement en raison de la mondialisation et de l'industrialisation. Bien que 70% de la terre soit recouverte d'eau, diverses organisations gouvernementales signalent qu'environ 1,2 milliard de personnes n'auront pas accès à de l'eau douce et que 66% de la population mondiale vivra dans des pays stressés par l'eau d'ici 2025 [1-4]. Certaines des sources alternatives qui ont été étudiées pour remédier à la pénurie d'eau douce sont le traitement de l'eau saumâtre, des eaux usées et de l'eau de mer [5-7].

Des centaines de contaminants inorganiques et organiques sont présents dans l'eau, dont certains sont hautement persistants, toxiques et cancérigènes. Les principaux polluants organiques toxiques sont les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les plastifiants, les phénols, les éthers diphényles polybromés (PBDE), les biphényles polychlorés (BPC) et les résidus de médicaments, tandis que les principaux polluants inorganiques comprennent l'arsenic, le plomb, le cadmium, le mercure, le chrome, de nombreux autres métaux (toxiques), ainsi que des nutriments tels que le nitrate et le phosphate [8-9]. Le fluorure est un autre contaminant majeur présent dans l'eau potable où la limite tolérable dans l'eau potable est de 10 mg/l. Le dépassement de cette recommandation peut provoquer une fluorose dentaire et une fluorose du squelette [10]. L'eau de calcaire contenant principalement des ions magnésium Mg^{2+} et du calcium les ions Ca^{2+} peuvent facilement endommager les équipements à cause de l'entartrage [11-13] et engendrer des problèmes de la santé très graves.

L'un des principaux défis à relever pour soutenir la société consiste à garantir des ressources en eau appropriées de la qualité requise pour de nombreuses utilisations désignées. Pour relever ce défi, de nombreuses études ont été menées pour l'épuration des eaux usées et la préservation des sources d'eau douce. De nombreuses techniques ont été démontrées pour éliminer les polluants des eaux usées, notamment adsorption, précipitation chimique, échange d'ions, coagulation conventionnelle, électrodialyse, électrolyse et osmose

inverse [8-14]. Parmi ces techniques, la technique de séparation par membrane devrait jouer un rôle essentiel et de premier plan pour aboutir à des solutions définitives et fiables.

La technologie membranaire est en train de devenir un procédé viable de séparation moléculaire offrant de nombreux avantages par rapport aux procédés classiques [15-17]. 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 [16]. 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 (RO) 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 nanofiltration (NF). C'est une technique essentielle dans les industries alimentaire, chimique et pharmaceutique [18-19]. Typiquement, les membranes NF impliquent la séparation de sels (monovalents et divalents) et / ou de solutés organiques.

La technique NF est l'une des techniques de filtration largement utilisées, notamment dans le dessalement et dans de nombreuses applications industrielles pour la production d'eau propre et salubre. La NF 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 RO. Il a été démontré que l'on pouvait obtenir le double du débit de perméat avec NF par rapport à RO et par le remplacement de RO par NF des membranes d'environ 20% d'énergie électrique peuvent être économisées [1].

Bien que les membranes NF aient subi plusieurs améliorations, il reste encore des défis à relever pour leur développement, tels que la relation de compromis entre perméabilité et sélectivité, l'encrassement et l'entartrage sont les principales contraintes actuelles des membranes NF. Ces dernières années, plusieurs types de travaux ont été menés pour améliorer les performances des membranes [18,20]. L'amélioration du flux et de l'efficacité

de séparation de la membrane a été l'objet de ces investigations [21]. Habituellement, le schéma qui augmente le flux d'eau diminue la sélectivité de la membrane et inversement [22]. Par conséquent, il est plus avantageux d'utiliser un tel type de procédé pouvant augmenter simultanément l'efficacité du flux et la séparation de la membrane [23]. Il est essentiel de produire des membranes avec un flux et un rejet suffisamment élevé, mais il est au moins aussi important d'identifier un processus de fabrication simple et respectueux de l'environnement.

Le recuit de la membrane peut être introduit en tant qu'effet bénéfique et synergique contribuant à améliorer la densification et la compacité de la couche de peau de la membrane. Ce processus de modification peut aider à proposer une nouvelle approche pour la conception d'une membrane NF avec une bonne stabilité chimique et des performances de séparation plus préférables dans les applications à grande échelle [24].

Dans cette optique, l'objectif du présent travail est d'utiliser le recuit thermique pour modifier la morphologie de la membrane en combinant deux polymères de différentes propriétés physico-chimiques. Ces derniers présentent des avantages et des inconvénients qui permettent de tirer parti des points forts de chaque polymère et compenser le désavantage de l'un par l'autre.

Les membranes ont été préparées par la méthode d'inversion de phase. Cette méthode consiste à préparer des membranes de filtration à partir des solutions de collodion. Ces derniers sont composées de ; polymères d'acétate de cellulose (AC) et du polysulfone (PSF), en utilisant comme solvant le N,N-diméthylformamide (DMF) et le Polyéthylène glycol (PEG) en tant qu'additif.

Les membranes préparées ont été caractérisées par plusieurs techniques à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (ATR -FTIR) ; l'analyse enthalpique différentielle et gravimétrie DSC/ATG, la résistance mécanique, les mesures d'angle de contact et le seuil de coupure MWCO. Des tests de Filtrations ont été effectués sur des échantillons d'eaux synthétiques et réelles chargées par des polluants, des métaux lourds, des sels monovalents et divalents. 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. Ensuite, une description du mécanisme de transfert à travers les membranes est détaillée pour les cas de l'ultrafiltration et la nanofiltration.

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 morphologie, 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
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de donner les informations nécessaires à la bonne compréhension du sujet traité. Le but est de préparer des membranes polymères modifiées en surface pour obtenir une gamme de membranes fonctionnalisées avec des seuils de coupures bien contrôlés. De façon plus précise, ce chapitre bibliographique présentera, dans un premier temps, un certain nombre de généralités relatives aux procédés membranaires et les différentes caractéristiques des membranes de filtration. Puis, nous détaillons les différentes techniques de préparation et de modification des membranes polymères. Parmi ces méthodes, nous nous focaliserons sur la technique inversion de phase par immersion et le traitement thermique que nous avons utilisé dans ce travail.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à des applications en UF et en NF. C'est pourquoi, nous détaillerons les principaux facteurs à prendre en compte qui affectent de manière significative les performances globales de la membrane en termes de vitesse de production d'eau et d'efficacité d'élimination des rejets pour le traitement des eaux.

1.2. Généralités sur les procédés membranaires

1.2.1. Historique et développements

Connaissant un fort développement industriel à partir des années 1980, les fondements Scientifiques à la base de la technologie membranaire remontent au XVIIIème siècle. La première publication à ce sujet date en effet de l'année 1748 [25].

Cette année, Nollet a découvert le phénomène de l'osmose, soit le passage de molécule à travers une membrane induit par un potentiel chimique lié à un gradient de concentration [25]. Le siècle suivant sera alors empreint de la volonté de compréhension de ce phénomène, attirée par les intérêts des sciences de la médecine et de la biologie (compréhension des mécanismes de la physiologie cellulaire). Les premiers travaux de recherche sont réalisés à l'époque avec des membranes d'origine animale et végétale.

Ce n'est que plus de 100 ans après que le terme de dialyse a vu le jour, sous la tutelle des scientifiques Fick et Graham [26]. L'opération de dialyse désigne alors la séparation d'espèces chimiques fondée sur leurs propriétés osmotiques. Les premières membranes synthétiques sont réalisées à bases de polymères cellulosiques. Les principes scientifiques de l'osmose seront alors complétés cinq années plus tard par les travaux de Van't Hoff [27]. C'est au cours du XXème siècle que le développement des procédés membranaires a atteint son sommet.

En 1907, Bechold a introduit le terme d'ultrafiltration conjointement à ses travaux réalisés avec des membranes, toujours de nature cellulosique, mais consistant cette fois à l'imprégnation de papier filtres par une solution de collodion dans de l'acide acétique [28]. Les premières membranes composites se dessinent alors, la mise en œuvre se fait par la mise en circulation d'une solution d'alimentation perpendiculairement à la membrane sous l'effet d'un gradient de pression appelé pression transmembranaire (PTM). De l'ordre de plusieurs atmosphères, elle devient ainsi une force motrice majeure contribuant au transfert de composés à travers la membrane. La PTM a notamment permis d'accroître significativement le rendement des procédés de filtration.

Quelques années supplémentaires de recherche ont conduit à l'apparition du premier concept de membrane de dessalement, inventé par Hassler en 1950. Les dix années suivantes ont été marquées par le développement de la conception technique et des matériaux membranaires, à l'origine des installations industrielles et de recherche majoritairement représentées aujourd'hui. Les travaux de recherche de Lonsdale pour l'élaboration de membranes composites en 1960, ainsi que l'invention des membranes asymétriques deux ans plus tard par le duo de chercheurs Loeb-Sourirajan en représentent les principales avancées [29]. Le tableau 1.1 représente certaines contributions majeures de nombreux chercheurs dans le domaine de la technologie des membranes.

A partir de cette période, les efforts de recherches se sont consacrés à la compréhension des phénomènes régissant les procédés membranaires et le développement de matériaux adéquats. La première classification des filtrations membranaires sous contrainte de pression appliquée voit le jour en 1975 par Porter, [30]. On distingue depuis : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et la séparation de

gaz, en fonction de la taille des espèces chimiques séparées leur état et le principe de fonctionnement de la filtration.

Tableau 1.1 Principaux recherches effectuées dans le domaine de la technologie des membranes [8].

SI. N°	Auteur et année	Point fort de la recherche
1	Nollet, 1743	Découverte du phénomène d'osmose dans la membrane naturelle
2	Matteucci, 1866,	Recherche sur l'anisotropie de la membrane naturelle
3	Graham, 1866	Recherche sur la dialyse: membranes polymères en caoutchouc
4	Fick, 1865	Première membrane synthétique sur nitrocellulose
5	Traube, 1867	Recherche sur l'osmose des membranes synthétiques
6	Pfeffer, 1877	Recherche sur l'osmose des membranes céramiques
7	Josiah, 1877	Théorie du phénomène d'osmose
8	Donnan, 1911	Equilibre membranaire décrivant le transport ionique dans les cellules
9	Abel, 1913	Première description de l'hémodialyse
10	Elder, 1934	Recherche sur l'électrodialyse
11	Kamermeier, 1957	Recherche sur la séparation des gaz à base de membranes en caoutchouc de silicone
12	Lonsdale, 1960	Recherche sur les membranes composites
13	Loeb, 1962	Préparation de membranes symétriques
14	Mohan, 1966	Préparation des membranes à fibres creuses
15	Leblanc, 1980	Description de la facilité du transport dans les membranes
16	Rautenbach, 1990	Description du processus hybride

Les procédés membranaires hybrides se développent dans les années 1990 et confirment le potentiel croissant de l'implantation de la technologie membranaire au sein du domaine industriel. Les applications majeures des procédés membranaires tel que la chimie, médecine, pharmaceutique, agroalimentaire, traitement de l'air et de l'eau et biotechnologies constituent les principaux domaines d'application à l'heure actuelle dans leur globalité consistent alors en la séparation, l'extraction (contacteurs membranaires),

l'immobilisation ou encore la libération contrôlée d'entités (bio) chimiques diverses et variées [31]. Les statistiques de Scopus, illustrées dans la figure 1.1, révèlent que cette technologie des membranes a suscité un intérêt considérable pour le traitement de l'eau et des eaux usées au cours de la dernière décennie.

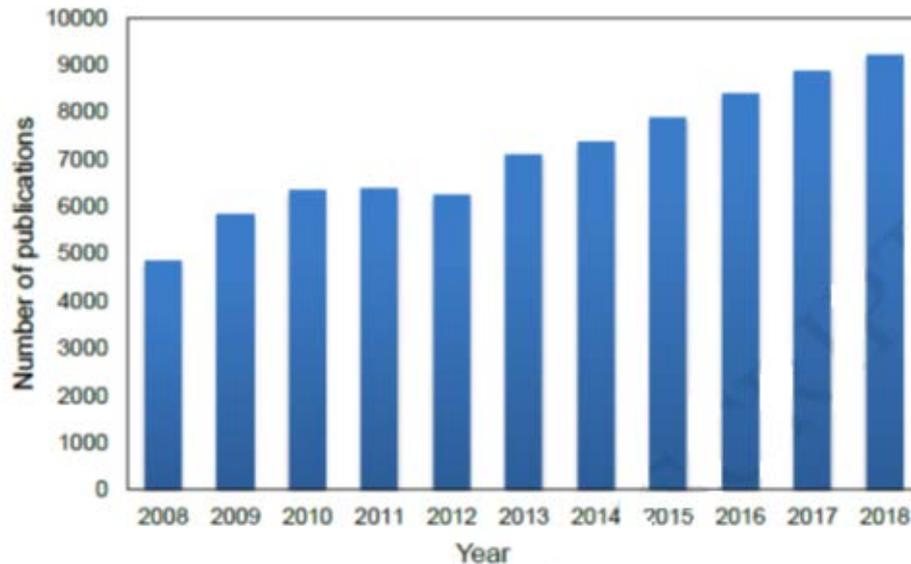


Figure 1.1. Nombre de publications sur la technologie des membranes pour le traitement de l'eau / des eaux usées. Sources : Scopus par Elsevier [8].

1.2.2. Filtration membranaire : principes d'utilisation et de fonctionnement

1.2.2.1. Mécanisme de séparation membranaire

Une membrane est une barrière qui permet le passage d'espèces sélectives dans une solution par une combinaison de mécanismes de sorption, de diffusion et de tamisage. La séparation est réalisée en passant sélectivement la composante ciblée dans un flux à travers la membrane tout en conservant les autres composants de l'autre côté. Les membranes peuvent séparer sélectivement des composants de tailles ou de poids moléculaires variables, des composants macromoléculaires (tels que l'amidon, les protéines, etc.) aux ions monovalents (tels que le sodium, le potassium, etc.).

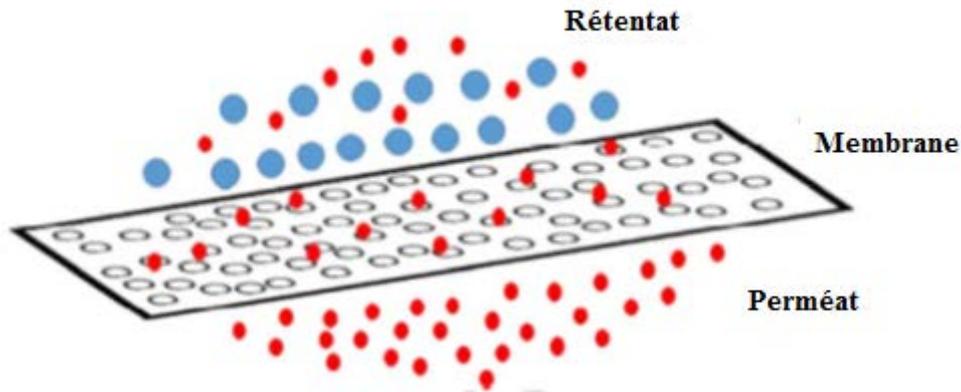


Figure 1.2. Principe de séparation membranaire [8].

Le mécanisme de séparation par membrane est illustré dans la figure 1.2. Le rétentat est la partie de l'alimentation qui ne peut pas traverser la membrane, tandis que le perméat traverse la membrane. On distingue ainsi les procédés basés sur un gradient, de potentiel électrique (électrodialyse), de concentration (pervaporation, dialyse) ou encore de pression (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration) [32-33].

1.2.2.2. Classification des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur mécanisme de fonctionnement en prenant en compte les paramètres suivants : matériau utilisé pour la fabrication de la membrane, force motrice, mécanisme de séparation, structure et morphologie de la membrane et géométrie de l'écoulement. Selon le matériau de la membrane, elles peuvent être divisées en deux grandes catégories : les membranes naturelles (ou biologiques) et les membranes synthétiques ou artificielles. La figure 1.3 présente une classification plus détaillée des membranes en fonction des matériaux sources. Le transport à travers les membranes est dû à l'application d'une force motrice induite par la différence de pression, la différence de potentiel chimique (concentration), la différence de température ou la différence de potentiel électrique.

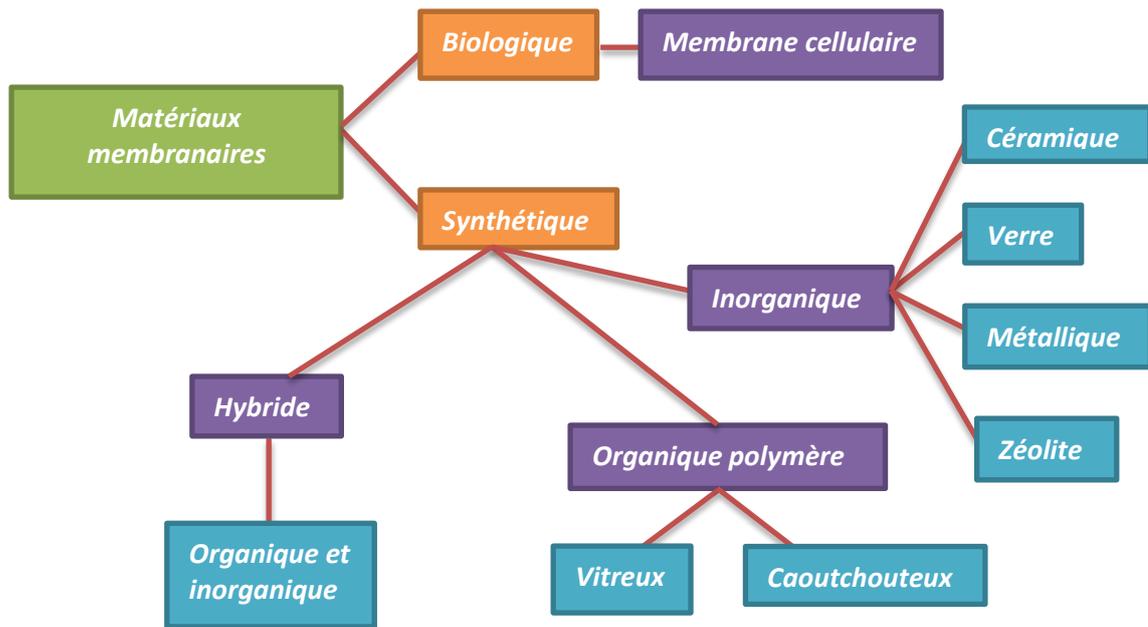


Figure 1.3. Matériels utilisé pour la fabrication des membranes

La présente étude s'intéresse exclusivement aux procédés baromembranaires. Ils sont classés en quatre types de procédés qui sont : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). La différence entre ces procédés est basée essentiellement sur la taille des espèces retenues (correspondant à un diamètre des pores de la membrane) [34-36]. Le tableau 1.2 récapitule les forces motrices, le type des espèces à retenir et le type de perméat pour les différentes opérations membranaires.

1.2.2.3. Matériaux membranaire

Les membranes polymères représentent plus de 80 % du marché des membranes vu leurs nombreux avantages tels qu'une fabrication facile, une disponibilité dans toutes les tailles de pores et de géométrie, un faible coût de production. Les membranes organiques sont constituées à base de polymères naturels ou synthétiques. Les membranes à base de cellulose, dites de première génération, sont les premières membranes apparues sur le marché [37] : elles sont caractérisées par de bonnes perméabilités à l'eau du fait de leur hydrophilie et par une faible adsorption des matières organiques naturelles ce qui en fait des matériaux résistant bien au colmatage. Par contre, elles sont très sensibles à l'hydrolyse acide et basique ce qui limite fortement leur domaine d'utilisation et les possibilités de nettoyage. Il faut noter que ces membranes supportent un traitement à l'eau de javel.

Le tableau 1.2 Récapitulatif des forces motrices, perméat et retentât pour les différentes opérations membranaires.

Procédé	Force motrice	Perméat	Retentât
Microfiltration MF	Différence de pression 100-500 kPa	Solvant (eau) et Solutés dissous	Matières solides en suspension, particules fines et certains colloïdes
Ultrafiltration (UF)	Différence de pression 100-800 kPa	Solvant (eau) & Solutés de basse masse moléculaire (<1000 Da)	Macro-solutés et Colloïdes
Nanofiltration (NF)	Différence de Pression 0,3-3 MPa	Solvant (eau), Soluté de faible masse moléculaire et Ions monovalents	Composés de masse moléculaire >200 Da et Ions multivalents
Osmose inverse (OI)	Différence de Pression 1-10 MPa	Solvant (eau)	Solides dissous en suspension
Séparation de gaz (SG)	Différence de pression 0,1-10 MPa	Molécules de gaz ayant de faible masse moléculaire ou de haute solubilité-diffusivité	Molécules de gaz ayant une masse moléculaire élevée ou de faible solubilité-diffusivité
Pervaporation	Potentiel chimique ou Différence de concentration	Solvants ou Solutés haute perméables	Solvants ou Soluté moins perméables
Electrodialyse (ED)	Différence de potentiel électrique 1-2 V/paire de cellules	Solutés (ions) Petite quantité de solvant	Espèces macromoléculaires et non ioniques
Dialyse (D)	Différence de concentration	Soluté (ions et composé organique de faible masse moléculaire) Petite quantité de solvant	Solides dissous-en suspension de masse moléculaire >1 à 10 kDa
Contacteurs à membrane (CM)	Potentiel chimique, Différence de concentration et Différence de température	solubles dans le solvant d'extraction et Volatiles	insolubles dans le solvant d'extraction et Non volatiles
Distillation membranaire (DM)	Différence de température	Volatiles	Non volatiles

Les membranes à base de polymères synthétiques (polyamides, polysulfones, polycarbonates, polymères fluorés), dites de deuxième génération, sont plus résistantes chimiquement et thermiquement que les précédentes. Elles présentent, par contre, une forte adsorption des protéines et des matières organiques naturelles colmatantes [38-39]. De plus, elles peuvent se dégrader au contact avec les agents chlorés, excepté les polymères fluorés. Ce dernier point est particulièrement crucial dans le cas des polyamides qui constituent la couche active de la plupart des membranes commerciales de NF et d'OI.

Par ailleurs, il existe des membranes minérales à base de silice, de carbone, ou d'oxydes tels que la zircone ou l'alumine. Elles ont une très bonne tenue chimique, mécanique et thermique. Cependant, le coût de ces membranes est beaucoup plus important que celui de leurs concurrentes à base de polymères [40]. C'est pourquoi, elles se développent dans des secteurs d'applications où des milieux chimiques ou thermiques extrêmes. L'industrie laitière en est un exemple nécessitant des nettoyages fréquents des membranes avec des milieux agressifs (NaOH, 80°C) pour limiter les pertes de performances liées aux effets du colmatage.

Avec l'évolution des technologies, des membranes hybrides de type organo-minéral ont été mises au point [35]. À cet égard, diverses particules inorganiques (telles que les nanotubes de carbone, les nanoargiles, et les nanoparticules de TiO₂, ZnO, Al₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂ et ZrO₂) ont été incorporées dans des matériaux polymères afin de générer des membranes hybride de meilleure qualité mécanique et des propriétés physico-chimiques plus performantes [28].

1.2.2.4. Structure et morphologie des membranes

La figure 1.4 présente la classification des membranes basée sur sa structure et morphologie. Une membrane poreuse est caractérisée par la taille des pores qui peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. Un pore est défini comme un interstice ou espace vide entre les constituants solides d'une membrane. Le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice donne la porosité [43]. Cette dernière est une grandeur intrinsèque d'une membrane, elle dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice et du procédé d'élaboration de la membrane.

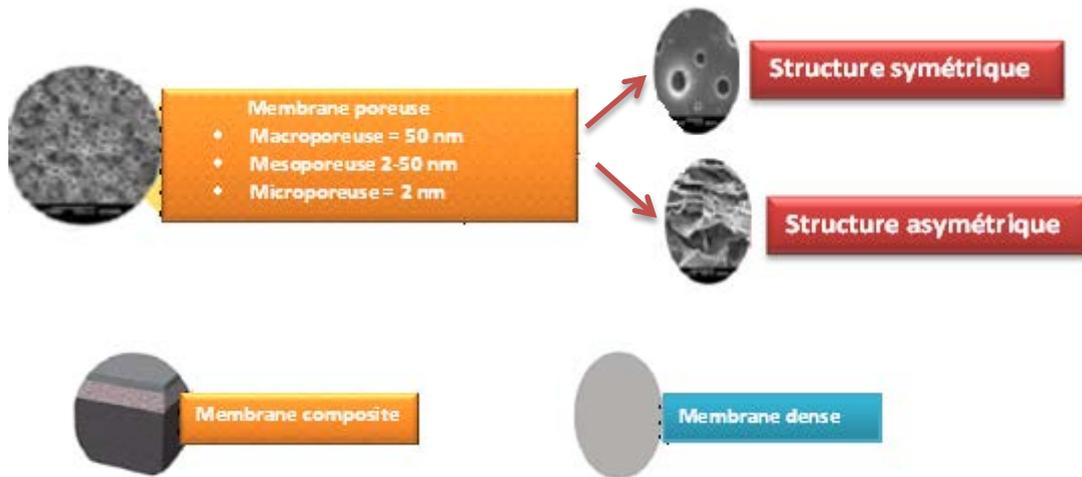


Figure 1.4. Structure et morphologie des membranes [8]

Il devient difficile de parler de pores lorsque leur taille atteint les distances inter chaînes dans le cas d'une matrice polymère. En effet dans ce cas, les mouvements moléculaires font que les parois des pores ne sont pas fixes : les pores s'ouvrent et se ferment et on parlera alors de volumes libres au sein de la matrice [44]. On atteint alors le domaine des membranes denses. Il est clair que la limite entre membrane poreuse et membrane denses est alors difficile à établir sur le critère taille de pores. Elle sera basée sur le mécanisme de transport qui devient un mécanisme de solution – diffusion dans le cas des membranes denses. En se basant sur la morphologie et la nature chimique, les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent [44,45]. On distingue :

- a) Membranes symétriques ou isotropes, dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur. Elles peuvent être poreuses ou denses [46-47].
- b) Membranes asymétriques ou anisotropes, dont la structure est hétérogène avec une taille de pores variable dans l'épaisseur de la membrane. Ces membranes sont en général, constituées d'une très mince couche superficielle dénommée « peau » avec les pores les plus petits régissant la sélectivité et une sous-couche macroporeuse servant de support. Si les deux couches sont fabriquées à partir du même matériau, la membrane sera asymétrique homogène [44-48].
- c) Membranes composites, ce sont des membranes asymétriques constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux et de taille de pores différente [46-49].

1.2.2.5. Géométrie des membranes et modules membranaires

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système. Elles sont agencées en unités, appelées modules, dont la mise en œuvre doit répondre à un certain nombre de critères d'ordre mécanique (étanchéité et résistance à la pression), hydrodynamique (minimiser les pertes de charge et les volumes morts) ou encore économique (compacité élevée, investissement minimal et facilité d'entretien) [50].

Actuellement quatre types de modules sont commercialisés :

1.2.2.5.1. Modules plans

Cette configuration dérivée des filtres pressés est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles et de plaque supports. Le fluide à traiter circule entre les membranes de deux plaques adjacentes. Ces plaques assurent le soutien mécanique de la membrane ainsi que le drainage du perméat [51].

Ce type de module est très utilisé dans la réalisation des essais de filtration [52].

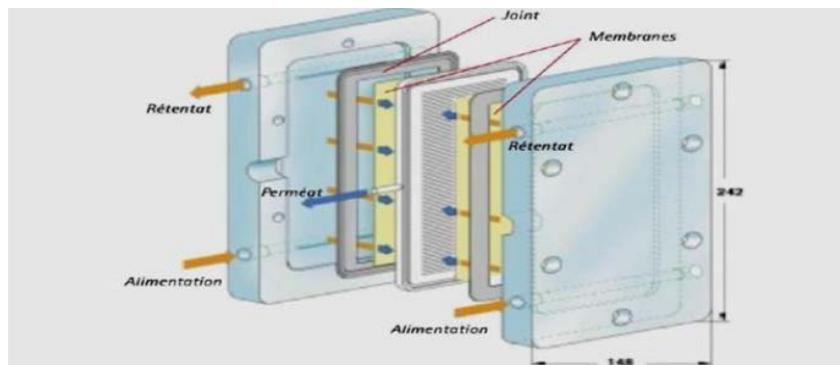


Figure 1.5. Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-presse [55].

Plusieurs travaux ont été réalisés de ce sens, B. Achiou et al ont étudié l'élaboration de membranes plates de microfiltration en céramique à base de pouzzolane naturelle. Les résultats de la filtration montrent que ces membranes peuvent être utilisées pour le traitement des effluents textiles après avoir éliminé environ 99% de la turbidité. Ces membranes pourraient également être utilisées comme membrane de microfiltration ou comme support pour développer une membrane d'ultrafiltration. Elles peuvent être appliquées aussi pour éliminer totalement les colorants solubles des solutions aqueuses [53].

De même, Souad Saja et al, ont élaboré une membrane plate en céramique à base de perlite naturelle pour la microfiltration. Ils ont montré que la porosité de la membrane de microfiltration est de 52.11% avec une taille de pore moyenne de 1.70 μm et ils ont obtenu une perméabilité à l'eau qui atteint une valeur de 1433.46 L/h m^2bar . De plus, la membrane a une résistance mécanique de 21.68 mPa et une bonne résistance chimique en milieu acide et basique. Les résultats expérimentaux montrent que la rétention de la turbidité était supérieure à 97 et 96% respectivement pour les effluents agro-alimentaires et de tannerie. Ces résultats de la filtration sont très prometteurs et pourraient permettre d'utiliser la membrane préparée comme procédé alternatif dans le traitement des eaux usées industrielles [54].

1.2.2.5.2. Modules spirales

Dans ce type de module, les feuilles de membranes planes sont enroulées autour d'un tube poreux destiné à collecter le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multicouche où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux [55]. Les deux feuilles de membranes sont séparées entre elles par des espaceurs, eux aussi sont une sorte de filet. Ces espaceurs ont deux fonctions, former un espace pour la circulation tangentielle de l'eau du côté alimentation et promouvoir des turbulences dans cet écoulement.

Ce type de configuration est surtout utilisé pour des membranes à faible débit (NF et OI) dont il est nécessaire d'augmenter la surface filtrante sans trop augmenter le volume de l'installation [56].

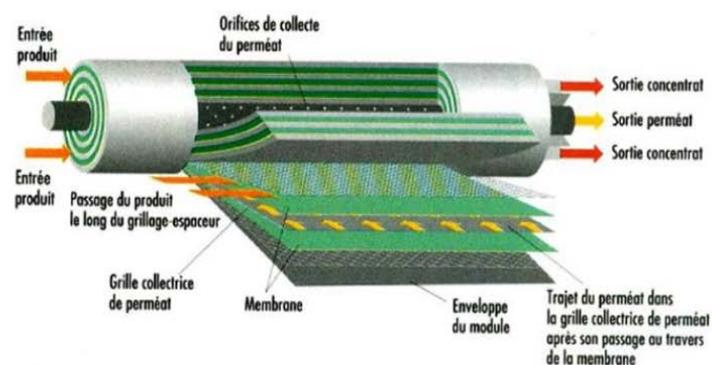


Figure 1.6. Structure interne d'une membrane à spirale [57].

Ce type de module a été largement développé à l'échelle industrielle surtout dans les stations de dessalement pour la potabilisation de l'eau de mer. A titre d'exemple, il a été utilisé afin d'étudier la rétention des halogénures de sodium (F^- , Cl^- , Br^- et I^-) et pour le traitement de l'eau saharienne saumâtre de la région d'El Oued (Kouinine) en Algérie. Ramdani et al ont utilisés une membrane de nanofiltration organique spiralée composite de surface filtrante 2.6 m^2 et un seuil de coupure $MWCO = 300 \text{ Da}$. Cette membrane a permis d'aboutir à des performances de dessalement et de défluoruration intéressantes. Donc ils ont confirmé que cette technique est tout à fait recommandable pour aider à réduire la salinité des eaux saumâtres sahariennes hyper fluorées [58].

1.2.2.5.3. Modules tubulaires

Il est constitué d'une ou plusieurs membranes inorganiques de forme tubulaire ayant des diamètres internes entre 7 et 25 mm. L'eau à traiter circule, sous pression, à l'intérieur du tube et le perméat est collecté à l'extérieur du tube [59].

Les tubes sont rassemblés en petit nombre (quelques dizaines) dans un module et ils y sont disposés parallèlement les uns aux autres avec un espacement régulier.

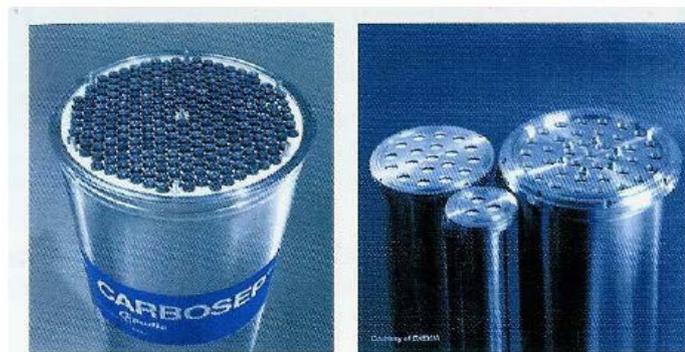


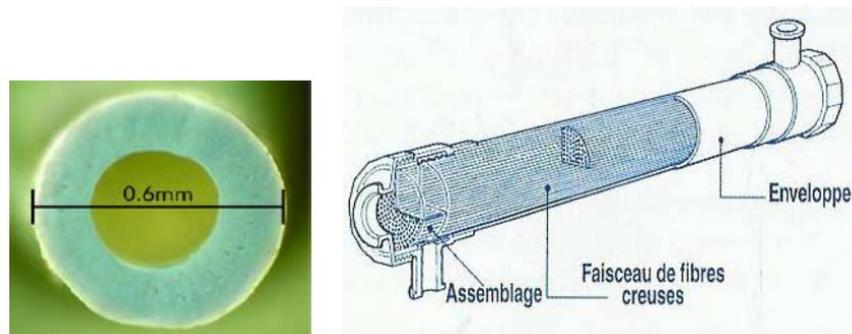
Figure 1.7. Module tubulaire [55].

Ces modules sont destinés pour les membranes minérales et spécifiquement pour les membranes céramiques. R. Vinoth Kumar et son équipe ont fabriqué une membrane céramique tubulaire à faible coût en utilisant des mélanges d'argile. Ils ont montré que la membrane préparée offre une meilleure porosité (53%), une forte résistance mécanique et une excellente résistance à la corrosion. De plus, la membrane élaborée est très performante dans le traitement des eaux usées huileuses, et peut être utilisée comme

support pour la fabrication des membranes d'ultrafiltration (UF) et de nanofiltration (NF) [60].

1.2.2.5.4. Modules fibres creuses

Ils rassemblent plusieurs milliers de membranes sous forme de fibres de très petit diamètre (< 2 mm) en un faisceau. Ce type de module est caractérisé surtout par son grand rapport surface de filtration/ volume d'installation, son faible volume mort et sa tenue mécanique [52]. L'eau à traiter circule généralement à l'extérieur de la fibre et le perméat est collecté à l'intérieur des tubes.



Ces membranes permettent le traitement différentes type d'eau et en utilisant divers types de polymères. Récemment, Liu et al ont fabriqué une membrane de fibre creuse en poly (fluorure de vinylidène) pour séparer les colorants et les sels existants dans les eaux usées textiles. La membrane présentait un rejet élevé de 99,99% pour l'élimination des colorants (rouge Congo) et un rejet faible de moins de 12,0% pour les sels. Elle a également montré une excellente stabilité au cours d'un fonctionnement prolongé avec un mélange de colorants et de sels. Ces résultats ont montré des performances de séparation efficaces et stables pour la séparation des sels et des colorants, ce qui serait très important pour la réutilisation des eaux usées textiles [61]. Les principaux avantages et inconvénients des modules sont regroupés dans le tableau 1.3 ci-dessous.

Tableau 1.3. Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [55,59].

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de récupérer le perméat. - Système souple et modulable. - Changement facile des membranes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nettoyage assez difficile. - Investissement relativement élevé. - Système peu compact (100 à 400 m²/m³).
Spirale	<ul style="list-style-type: none"> - Compacité élevée (300 à 1000 m²/m³). - Faible coût d'investissement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Prétraitement nécessaire. - Nettoyage très difficile. - Sensible au colmatage.
Tubulaire	<ul style="list-style-type: none"> -Très peu d'exigences de prétraitement. -Facilité de nettoyage. -Technologie simple. 	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation énergétique élevée. - Compacité limitée (10 et 300 m²/m³). -Coût élevé.
Fibre creuse	<ul style="list-style-type: none"> -Compacité élevée (15000 m²/m³). -Faible consommation énergétique. -Faible coût d'investissement. 	<ul style="list-style-type: none"> -Prétraitement nécessaire. -Sensibilité de colmatage dû au faible diamètre des fibres. -Fragiles (Canaux fins).

1.3. Techniques de préparation des membranes

La technique utilisée pour fabriquer des membranes polymères dépend du choix du polymère et de la structure de la membrane d'intérêt. Parmi les méthodes les plus courantes de préparation des membranes polymères, citons l'électrofilage, la gravure, la polymérisation interfaciale, l'étirage et l'inversion de phase [62-63]. Le tableau 1.4 répertorie les avantages et les inconvénients de ces méthodes de fabrication des membranes. La majorité des membranes polymères disponibles dans le commerce sont créées en utilisant une inversion de phase, qui transforme le polymère d'un liquide en un solide de manière contrôlée [62,64].

Tableau 1.4. Différentes méthodes de fabrication de la membrane : avantages et inconvénients [62].

Méthodes de fabrication	Avantages	Inconvénients
Electrofilage « Electrospinning »	<p>Grande polyvalence permettant de contrôler le diamètre, la microstructure et la disposition des nanofibres</p> <ul style="list-style-type: none"> - Vaste choix de matériaux - Additifs faciles à incorporer dans les nanofibres. - Membranes avec une porosité supérieure à 90% et un rapport surface / volume élevé - Processus simple et direct - Possibilité de générer des nanostructures, des nanofibres à trois couches 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficile d'obtenir des nanofibres d'un diamètre inférieur à 100 nanomètres - Difficile d'obtenir des membranes nanofibreuses électrofilées ENM avec des tailles de pores maximales inférieures à 100 nanomètres - vitesse de production lente
Frittage	<ul style="list-style-type: none"> - Préparer des membranes symétriques avec une taille de pore moyenne comprise entre 0,1 et 10 μm. - Convient aux matériaux chimiquement stables tels que polytétrafluoroéthylène (PTFE), polyéthylène PE), métaux et céramiques. - Les solvants ne sont pas nécessaires. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite des particules avec une distribution de taille étroite - Difficile d'atteindre des pores inférieurs à 100 nanomètres - Faible porosité: 10-20% - Nécessite une température de fonctionnement élevée.
Étirage	<ul style="list-style-type: none"> - Préparer des membranes symétriques avec des tailles de pores moyennes comprises entre 0,1 et 3 μm - Échelle comme des fentes 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite une température de fonctionnement élevée

	<ul style="list-style-type: none"> - Porosité comprise entre 60% et 80% - Peut utiliser des matériaux chimiquement stables comme le PTFE, le PE, le polypropylène (PP) et la céramique 	
Gravure sur piste Track-etching	<ul style="list-style-type: none"> - Préparer des membranes symétriques avec des tailles de pores moyennes comprises entre 0,02 et 10 μm - Distribution de taille de pore étroite - Pores cylindriques. 	<p>Polymères appropriés limités</p> <ul style="list-style-type: none"> - Faible porosité 10% - Coût élevé
Inversion de phase	<p>Peut être utilisé pour une grande variété de polymères</p> <ul style="list-style-type: none"> - Peut fabriquer des membranes plates et tubulaires - Simple à préparer et facile à développer - vitesse de rendement rapide - Facile à optimiser l'épaisseur de la membrane et des pores Taille - haute porosité d'environ 80% - Forme de petits pores de surface et de grande taille des pores naturellement. 	<p>Le polymère doit être soluble dans un solvant ou des mélanges de solvants</p>

1.3.1. Méthode d'inversion de phase

C'est une approche de démixtion qui prend une solution de polymère qui est un liquide homogène avant d'utiliser des techniques de contrôle pour le transformer en un solide. Ceci peut être réalisé de différentes manières.

1.3.1.1. Procédé de séparation de phases induit par un non solvant (NIPS)/ DIPS

La séparation de phase induite par un non solvant (NIPS) est la plus couramment utilisée en raison de sa polyvalence et de la possibilité de préparer une grande variété de membranes. Elle est utilisée lorsque la solution de polymère est étalée sur un support

approprié, puis immergée dans un bain de coagulation contenant un non-solvant (Figure 1.9). Un échange solvant / non solvant se produit et forme la membrane [65]. Récemment, les experts ont développé une grande variété de techniques qui facilitent la personnalisation de la structure des pores de la membrane.

La morphologie de la section transversale incluait, en modifiant un certain nombre de facteurs lors de la précipitation par immersion, y compris la température du bain, la durée d'immersion, types de polymères utilisés, solvants et non-solvants utilisés, additifs et autres éléments [66-72]. Cette technique a été largement utilisée pour l'amélioration du rejet du sel et du flux d'eau pour les membranes d'acétate de cellulose AC en faisant varier les conditions de coulée et le traitement post-immersion [73-79].

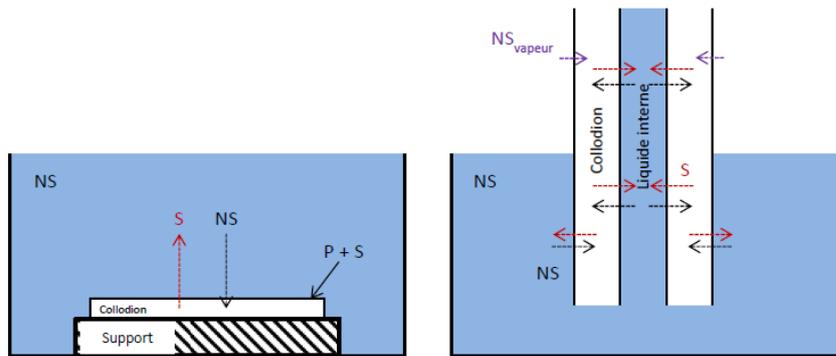


Figure 1.9. Représentation schématique des échanges entre le solvant (S) et le non solvant (NS) lors de la fabrication d'une membrane plane (à gauche) et d'une fibre creuse (à droite) par le procédé NIPS [80].

En plus de la composition chimique des polymères, dans cette technique, la concentration en polymères joue un rôle crucial dans la fabrication de la membrane [80]. Si la concentration en polymère dans la solution de moulage est augmentée, il en résulte des membranes qui présentent une petite taille de pores et une faible porosité. Ce cas particulier implique la suppression de la formation de macrovides et l'augmentation de la probabilité de de formations en forme d'éponge.

D'après les études antérieures, H. Zhu et al, ont préparés une membrane à fibres creuses à partir de poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) / phosphate de triéthyle (TEP) / eau, utilisant la séparation de phase induite par un solvant modifié (mNIPS). Il a été indiqué que

cette méthode influence sur les morphologies de la surface supérieure. Cette dernière a évolué d'une peau dense (membrane asymétrique) à une morphologie totalement poreuse (membrane symétrique) [81].

1.3.1.2. Séparation de phase induite par évaporation VIPS

Initialement, une solution de polymère de viscosité adéquate est créée dans un solvant (ou un mélange de solvants binaire / ternaire) et un non-solvant. Ensuite, la solution de polymère préparée sera coulée sur un substrat plat et poreux en utilisant le procédé de la racle (couteau de coulée) [82].

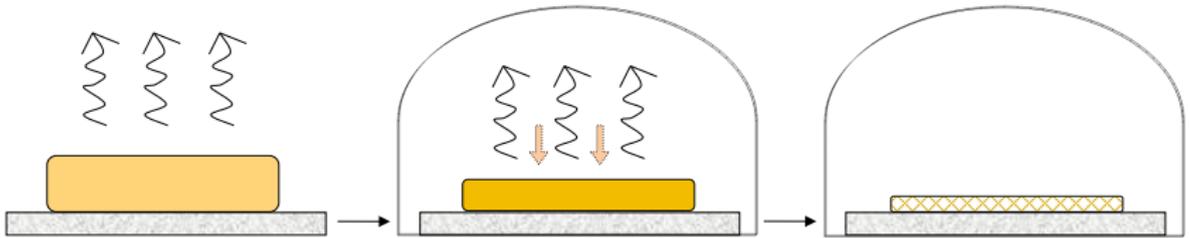


Figure 1.10. Séparation de phase induite par contact avec une vapeur VIPS [82].

Dans la séparation de phase induite par la vapeur (VIPS), le milieu de coagulation est représenté par un non-solvant en phase vapeur. La vapeur est généralement l'eau, et la précipitation se produit en raison de l'affinité du solvant (contenu dans la solution polymère) pour la vapeur (contenue dans l'environnement). La technique VIPS mène à la formation de membranes à structure poreuse habituellement appliquées en microfiltration. L'humidité relative, la température et le temps d'exposition sont les principales variables affectant la morphologie de la membrane.

D'autres possibilités sont les fluides supercritiques tels que le CO₂ qui peuvent être utilisés comme milieu de coagulation. Le CO₂ supercritique peut en fait être utilisé comme non-solvant respectueux de l'environnement conduisant à la formation de membranes asymétriques avec l'avantage d'éviter l'effondrement de la structure de la membrane en raison de l'absence d'une interface liquide-liquide ou d'une interface liquide-vapeur [84].

Tiziana Marino et al, ont étudiés des membranes en polyéthersulfone (PESU) utilisant la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le poly (éthylène glycol) (PEG) comme agent de formation

de pores hydrophiles et le Polarclean comme solvant, le couplage de la technique séparation de phase induite par un solvant (NIPS) avec la technologie de séparation induite par la vapeur (VIPS), a donné une perméabilité élevée à l'eau pure [85].

1.3.1.3. Membranes préparées par séparation de phase induite thermiquement TIPS

Dans la méthode de TIPS, une solution homogène de polymère est préparée à température élevée avec un solvant à point d'ébullition élevé [82]. Une fois que la solution est coulée dans la forme désirée, elle est refroidie pour induire le processus de séparation de phase et la formation de la membrane.

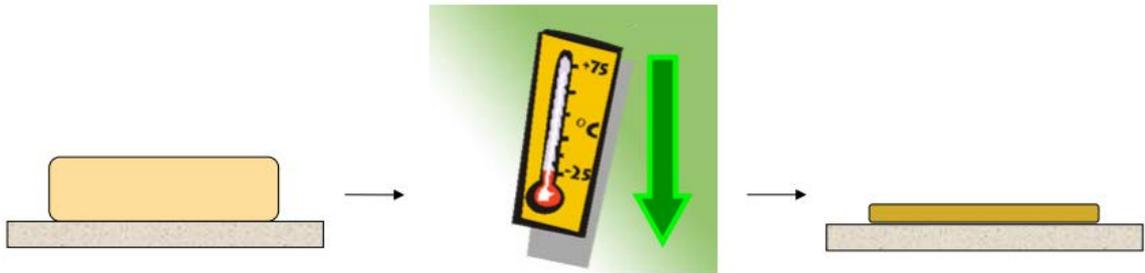


Figure 1.11. Membranes préparées par séparation de phase induite thermiquement TIPS [82].

Parmi les procédés d'inversion de phase décrite ci-dessus, la séparation de phase induite thermiquement et la précipitation par immersion sont le plus généralement utilisées pour fabriquer des membranes polymères dans diverses morphologies [86-88]. La concentration en polymère doit être comprise entre 12 et 20% en poids pour obtenir des membranes en UF, NF ; Les membranes OI sont généralement créées à l'aide de solutions de collodion dans lesquelles la concentration en polymère est $\geq 20\%$ en poids [89-90].

Le choix d'utiliser un système solvant ou non aura une grande influence sur les propriétés et la morphologie des membranes. Si le polymère dans le solvant a une faible miscibilité, une couche non poreuse de la membrane sera formée ; avec une miscibilité élevée, les membranes seront plus poreuses. Les solvants de choix pour la coulée des membranes sont des variantes aprotiques car ils ne contiennent pas d'atomes d'hydrogène susceptibles de provoquer des liaisons hydrogène. Pour une précipitation rapide (démixtion

instantanée) lors d'une immersion dans l'eau non-solvant, les meilleurs solvants sont des entités polaires aprotiques, par exemple, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide ou la Nméthyl-2-pyrrolidone; ceux-ci créeront des membranes anisotropes et de grande porosité. Pour améliorer les propriétés et la morphologie des membranes, des substances sont fréquemment ajoutées à la solution de coulée appelées additifs. Il peut s'agir de substances organiques de haut poids moléculaire, par exemple la polyvinylpyrrolidone (PVP) ou le polyéthylèneglycol (PEG), ou de substances inorganiques, par exemple le LiCl [88,91-92].

1.3.2. Polymérisation interfaciale (IP)

La polymérisation interfaciale IP est la technique la plus importante pour la fabrication commerciale de membranes composites à film mince (TFC), NF et OI [39]. Le développement initial des membranes TFC polymérisées de manière interfaciale était révolutionnaire en termes de performances des membranes dans les applications RO [94-95]. La première technique de polymérisation interfaciale consistait à prendre un support en polysulfone microporeux et à le tremper dans une solution aqueuse de polymère d'amine ; cette membrane a ensuite été immergée dans une solution d'isocyanate dans de l'hexane. La réticulation de la membrane a été obtenue par traitement thermique à 110 °C. La membrane en polyurea TFC résultante avait une capacité supérieure à rejeter le sel par rapport aux membranes en acétate de cellulose asymétriques à peau intégrée, et le flux d'eau était élevé.

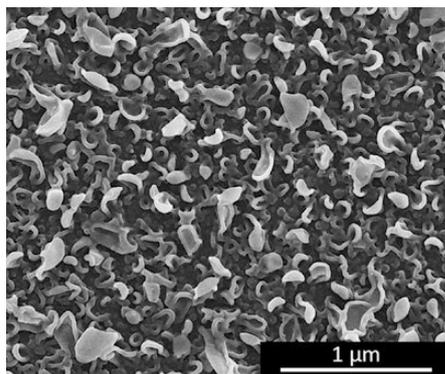


Figure 1.12. Image en microscopie électronique à balayage d'une Membrane en polyamide TFC réalisé par la méthode de polymérisation interfaciale [95].

Comme la technique IP était nettement supérieure en termes d'optimisation indépendante des propriétés de la couche de substrat microporeuse et de la couche de peau, de nombreux types de membranes TFC ont été créés. La morphologie structurelle et la composition de la couche barrière de la membrane sont affectées par un certain nombre d'éléments, par exemple le temps de réaction, le type de solvant, la concentration en monomère et le traitement ultérieur.

La majorité des membranes RO et NF créées en utilisant cette méthode ont une couche mince de polyamide PA au-dessus du support de la membrane [95-99]. Le chlorure de trimésyle (TMC) et la m-phénylènediamine (MDP) (voir figure 1.13) sont les monomères actifs les plus utilisés pour créer des couches de PA fonctionnelles pour les membranes RO et NF.

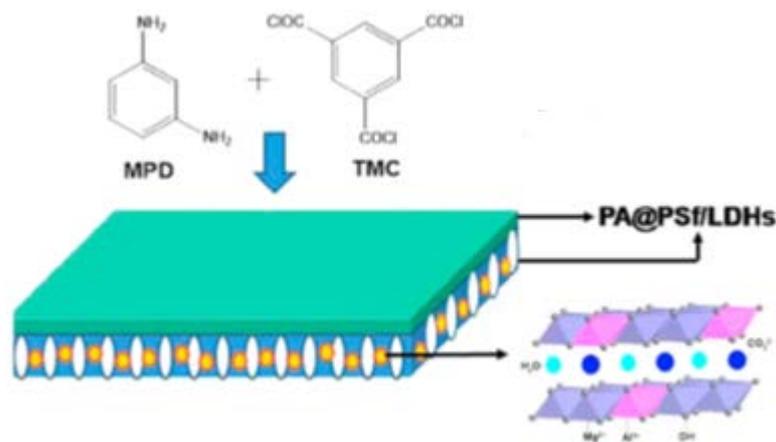


Figure 1.13 Membrane TFN avec une double couches des en nanoparticules d'hydroxyde sur le substrat de PSf [100]

1.3.3. Etirement

L'étirement est la technique la plus couramment utilisée pour fabriquer des membranes microporeuses pour MF, UF et MD. Cette méthode n'utilise pas de solvants ; la température du polymère est élevée au-delà de son point de fusion, puis l'extrusion est utilisée pour créer des feuilles minces qui sont ensuite étirées pour créer une porosité. Cette méthode est appropriée pour une utilisation avec des polymères extrêmement cristallins, les zones cristallines apportant de la résistance et les zones amorphes permettant la porosité. En règle générale, le processus d'étirement comprend deux phases : étirement à froid puis étirement à chaud [101,102]. L'étirement à froid est utilisé pour la nucléation des micropores du film précurseur ; L'étirement à chaud est ensuite utilisé pour rendre les

membranes plus poreuses et contrôler le résultat final. Les propriétés ultimes et la structure poreuse (voir figure 1.14) de la membrane sont contrôlées à la fois par le processus et les attributs physiques du matériau ; par exemple, la résistance à la traction, le point de fusion, la cristallinité, etc. La fabrication de membranes de polypropylène (PP) par étirement a été examinée dans le cadre d'études antérieures et les chercheurs ont examiné les différents éléments qui influent sur la perméation et la morphologie [103-105].

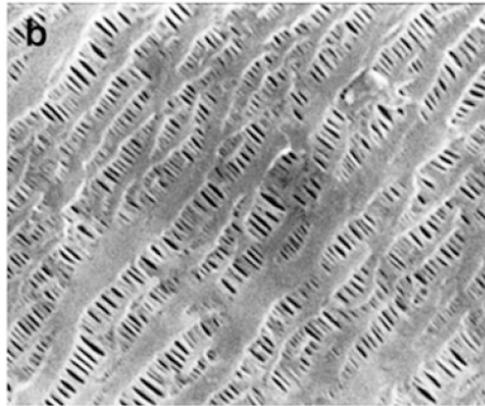


Figure 1.14. Membrane préparée par étirement un film de polytétrafluoroéthylène [104]

Il a été démontré qu'un des éléments essentiels impliqués dans le contrôle des structures membranaires est le poids moléculaire du PP, ainsi que le processus d'étirement (à froid et à chaud) et le recuit. Des membranes poreuses ont été créées en utilisant du PVDF avec divers indices de fluidité, et l'influence de la rhéologie de la fusion du polymère sur la morphologie lamellaire a été examinée. La combinaison de PVDF avec différentes rhéologies de la masse fondue a permis d'améliorer la perméabilité à la vapeur d'eau de la membrane créée. L'augmentation de la présence d'espèces de haut poids moléculaire contribue à la création de pores mieux connectés, mieux distribués et plus uniformes. L'ajout de PP de haut poids moléculaire n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques de la membrane. L'effet du recuit dans les fibres creuses de PP précurseur avant l'étirement sur la cristallinité et la taille des cristallites a été examiné par Kim et al. [106]. Il a donc été démontré que, si les fibres creuses du précurseur PP devaient former une structure poreuse, elles devaient être préalablement recuites.

1.3.4. Gravure Track-etching

Cette méthode utilise un film polymère non poreux exposé à un rayonnement via des ions lourds énergétiques qui crée des traces linéaires endommagées sur le film polymère irradié [107]. Comme présenté dans la figure 1.15, cette méthode est réputée pour le fait qu'elle permet de contrôler avec précision la distribution de la taille des pores à travers la membrane ; la densité et la taille des pores sont indépendantes les unes des autres. Ils peuvent tous deux être contrôlés sur un large spectre allant de quelques dizaines de micromètres à quelques nanomètres (taille) et 1-1010 cm⁻² (densité). De telles propriétés simplifient la relation entre la structure de la membrane (c'est-à-dire la taille et la forme des pores) et les propriétés de transport de l'eau.

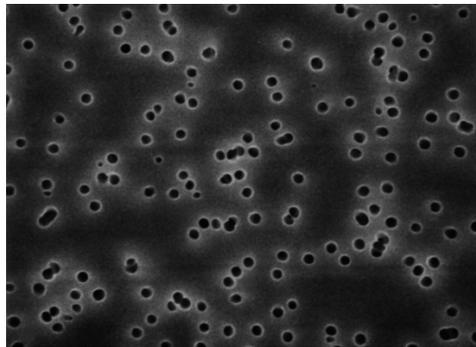


Figure 1.15. Membrane en polycarbonate préparée par Track-etching [107].

La porosité de la membrane dépend principalement de la durée d'irradiation du film ; la taille des pores est définie par la température et le temps de gravure. Les membranes créées avec cette technique sont assez faible en termes de porosité (jusqu'à 15%) et de densité de pores ; en tant que tel, la possibilité de formation d'imperfections (doubles ou triples pores) est réduite [108-111].

1.3.5. Electrofilage

Elle est relativement nouvelle et sert à la fabrication de membranes poreuses destinées à diverses utilisations, notamment le dessalement et la filtration. Une application de haut potentiel est faite entre le sol collecteur et la gouttelette de solution de polymère. Si le potentiel électrostatique est élevé à un niveau adéquat, il surmontera la tension superficielle de la gouttelette et formera un jet de liquide chargé. Ces membranes fibreuses sont uniques en ce que la fibre et la morphologie des rapports d'aspect (longueur/diamètre) des nano/ microfibrilles peuvent être contrôlées en faisant varier le niveau de

potentiel électrique appliqué, l'environnement dans lequel la membrane est créée, le débit et la solution [62,111-113]. La morphologie et le diamètre de la fibre contrôlent la morphologie de surface, la distribution de la taille des pores, l'hydrophobie et la porosité des électrofilés (voir figure 1.16). Le fait que la forme, la morphologie et la taille des fibres puissent être contrôlées avec précision a fait des membranes fibreuses électrofilées un choix populaire pour les applications de MD et de filtration.

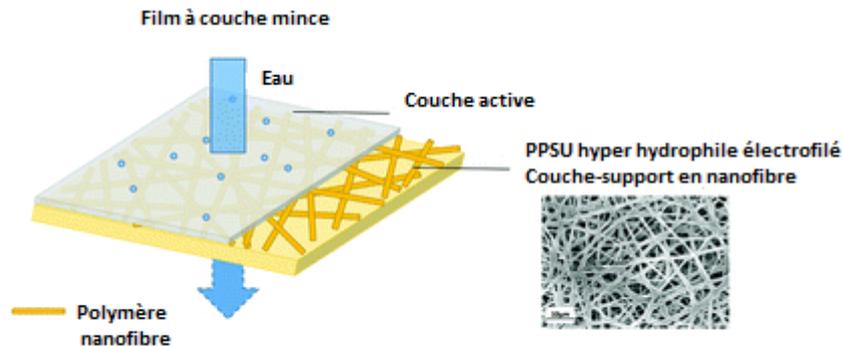


Figure 1.16. Préparation de membranes nanofibres de polyphénylsulfone hyperhydrophiles par électrofilage pour le traitement de l'eau [114].

Des études ont montré que la force potentielle appliquée, les vitesses d'alimentation de la solution, l'ajout de sel ionique et la viscosité de la solution de polymère peuvent influencer de manière significative sur la morphologie nanostructurée et le diamètre de la fibre. En fonction du polymère choisi et de son poids moléculaire, l'exigence minimale de viscosité varie [113]. L'ajout de sel (chlorure de sodium, phosphate de sodium / potassium) s'est avéré utile pour ajuster le diamètre des fibres [115-120]. Le diamètre de fibre moyen le plus faible a été atteint avec des fibres obtenues à partir d'une solution de PDLA poly (D, L-lactique) avec 1% en poids de NaCl.

1.4. Progrès dans la synthèse des membranes polymères

De nombreuses recherches sur la technologie des membranes ont porté sur le développement de nouvelles techniques et de nouveaux matériaux pour la préparation des membranes afin d'améliorer leur performance globale. Une modification de structure assurant une meilleure perméabilité et sélectivité ainsi que de bonnes propriétés de résistance mécanique, chimique et thermique sont nécessaires. Afin de surmonter ces défis,

des méthodes ont été bien établies pour les membranes polymères consistent à introduire d'autres phases dans la matrice de la membrane [110].

1.4.1. Membranes composites à couches minces (TFC)

Ces systèmes membranaires sont structurés en plusieurs couches, avec un non-tissé comme substrat pour supporter mécaniquement une couche de polymère poreuse asymétrique qui offre une filtration (à savoir, UF) ou un support avec une couche formant une barrière ultra-mince avec des tailles de pores à l'échelle nanométrique (à savoir, OI / NF) [121]. Généralement, et comme montré dans la figure 1.17, les membranes TFC sont créées en utilisant une couche de support en tissu non tissé, sur laquelle une couche poreuse de polyéthersulfone ou de polysulfone (environ 50 μm) est combinée à une couche mince de polyamide.

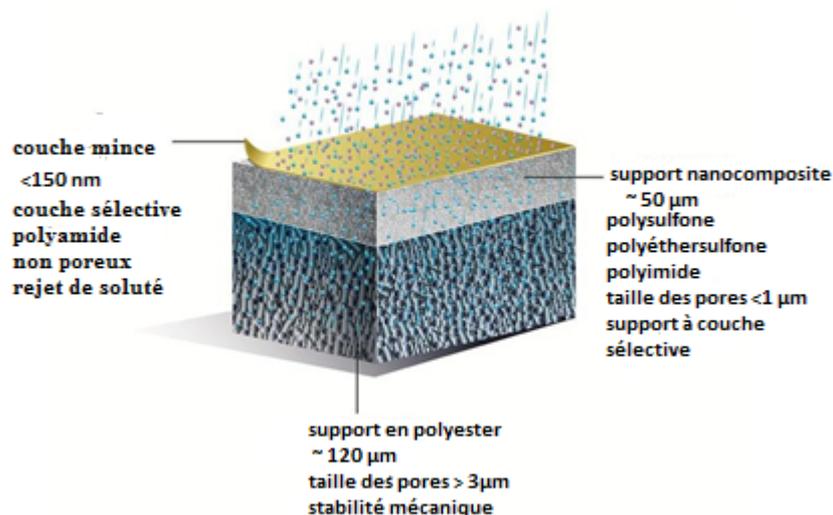


Figure 1.17. Schéma d'une membrane en composite à couches minces (TFC) et caractéristiques typiques de ses couches [122].

Un certain nombre de techniques sont utilisées pour préparer des membranes composites, la plus courante étant la polymérisation interfaciale. Cette technique a d'abord été utilisée pour fabriquer un film de polyamide sélectif à l'aide de la polymérisation interfaciale de m-phénylène diamine (MPD) et de chlorure de trimésyle (TMC), et elle est encore fréquemment utilisée.

Grâce à leur couche sélective ultra-mince, les membranes TFC sont considérées comme parfaitement adaptées à un grand nombre de tâches de séparation, et particulièrement adaptées au dessalement de l'eau de mer.

Cependant, l'un des principaux problèmes liés à l'utilisation de ces membranes est que celles-ci peuvent être contaminées, ce qui handicape sérieusement son emploi, en particulier en ce qui concerne la gestion des eaux usées qui contiennent une quantité importante de nutriments et de microorganismes. Cette triple couche améliore la résistance mécanique de la membrane, permet des taux de filtration élevés et peut être très efficace pour rejeter des matériaux indésirables [122].

Afin de diviser les composants de petites tailles indésirables dans l'eau, les membranes composites à couches minces (TFC) sont désormais le type de membrane le plus couramment utilisé pour la filtration, notamment pour l'ultrafiltration (UF), l'osmose inverse (RO) et la nanofiltration (NF). Dans l'ensemble, les membranes TFC sont relativement peu coûteuses, ont un bon rapport de rejet, sont perméables de manière acceptable et ont de bonnes propriétés mécaniques.

1.4.2. Membrane nanocomposite à couches minces (TFN)

La membrane nanocomposite en couche mince (TFN) a été signalée pour la première fois en 2007 en tant que nouvelle génération de membrane composite pour améliorer les performances de séparation et surmonter le compromis perméabilité-sélectivité de la membrane en composite à couche mince (TFC) pour l'application de l'osmose inverse [123]. En incorporant une petite quantité de nanomatériaux zéolithiques dans la couche de polyamide (PA) de la membrane TFC, la perméabilité à l'eau de la membrane pourrait être augmenté presque d'un ordre de grandeur sans compromettre le rejet du sel. Les auteurs ont attribué la performance prometteuse de la membrane aux caractéristiques uniques de la zéolite qui offre des voies d'écoulement préférentielles pour les molécules d'eau à travers sa surface super-hydrophile et sa structure mésoporeuse.

Des recherches récemment entreprises ont révélé que la couche barrière supérieure et la couche de polymère poreuse peuvent être remplacées par des échafaudages nanofibreux utilisant des fibres de diamètres allant de 100 nanomètres. La structure de membrane fibreuse complète est appelée membrane composite nanofibreuse en couche mince

(TFNC). L'utilisation d'échafaudages nanofibreux offre une nouvelle combinaison de structures de pores liés entre elles et de grande porosité, ce qui permet aux membranes TFNC d'être plus perméables ou de consommer moins d'énergie que les membranes TFC standard.

Les membranes TFC sont devenues la substance de premier choix pour le dessalement de l'eau de mer. À cette fin, ils utilisent généralement une couche de polyamide (PA) ultra-mince polymérisée de manière interfaciale avec un substrat microporeux. Les membranes PA-TFC ont des qualités inhérentes particulières, notamment la charge de la surface, l'hydrophilie et la rugosité de la surface. Elles constituent donc une adhérence très résistante des agents d'encrassement. Il est largement admis que les matières encrassées s'adsorbent à la surface de la membrane par interaction hydrophobe, liaison hydrogène, répulsion électrostatique, interaction à base d'acide de Lewis et attraction de van der Waals.

1.5. Mise en œuvre des membranes

Les procédés membranaires conventionnels entraînant une pression dans la séparation des liquides peuvent être divisés en deux modes : filtration frontale et filtration en flux tangentielle. S'il n'y a pas de flux de retentât, l'opération est appelée « filtration sans issue ». Si le retentât s'écoule en continu depuis la sortie du module, l'opération est appelée « filtration en flux croisés ».

1.5.1. Filtration tangentielle

Dans la filtration tangentielle, le flux du fluide d'alimentation est tangent à la surface de la membrane, ce qui entraîne une différence de pression à travers la membrane. Cela provoque une partie des particules à traverser la membrane et les particules restantes continuent de circuler à travers la membrane [35,124]. Ce mode de filtration nécessite de dépenser de l'énergie pour assurer l'écoulement et vaincre les pertes de charges. Il assure, par contre, une grande productivité mais au prix de coûts plus élevés en termes d'investissement (pompe supplémentaire) et de fonctionnement (énergie de circulation). Une filtration tangentielle (figure I.18) peut s'opérer de plusieurs manières :

- Mode discontinu : on récupère le perméat tandis que le retentât est recirculé vers la solution d'alimentation jusqu'à atteindre la concentration désirée (le débit de filtration est suivi en fonction du facteur de réduction volumique).

- Mode continu avec alimentation-extraction : fonctionne avec une composition du fluide d'alimentation constante dans le temps et possède deux débits de sortie, l'un correspond au perméat, l'autre au retentât.
- Mode diafiltration : on procède à l'injection en continu d'un solvant pur pour éliminer un composé dont la rétention est nulle (ou faible) afin de purifier un ou plusieurs autres composés dont la rétention est élevée.

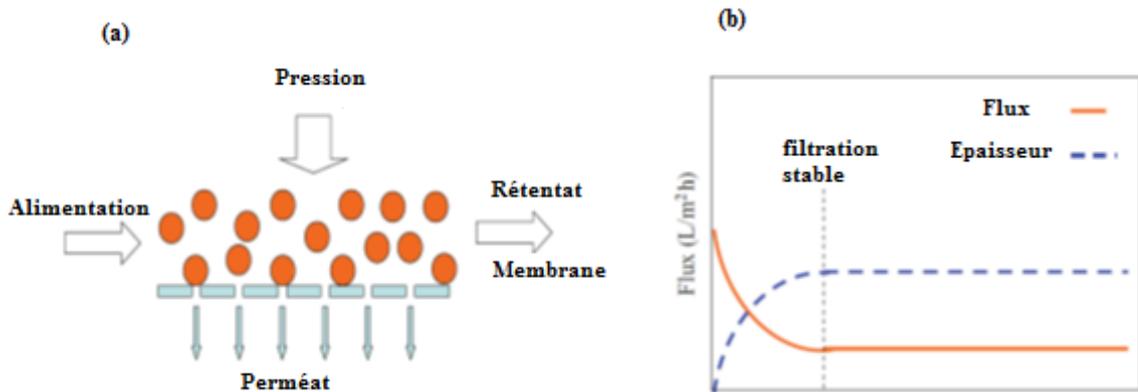


Figure 1.18. Schémas de principe de la filtration à flux croisés (a) et représentation du débit de filtration constant (b) [124].

1.5.2. Filtration frontale

La filtration frontale est celle où l'écoulement de l'eau est perpendiculaire à la surface de la membrane (Figure 1.19) et l'eau est poussée à travers la membrane par la pression. Toute l'eau qui est introduit dans la cellule sans issue passe à travers la membrane.

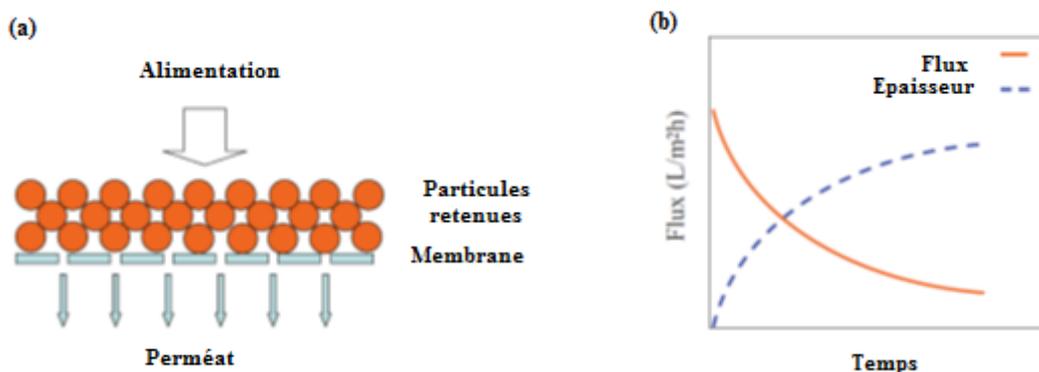


Figure 1.19. Schémas de principe de la filtration à flux frontal (a) et représentation du débit de filtration constant (b) [126].

En d'autres termes, il n'y a pas de retentât. Lors d'une filtration, les particules retenues s'accumulent avec le temps sur la surface de la membrane ou à l'intérieur de celle-ci [126]. Dans les deux cas, la particule d'obstruction entraînerait une augmentation de l'épaisseur de la couche et faire baisser le flux de perméat (Figure. 1b). Ainsi, la filtration frontale nécessite l'arrêt de la filtration pour nettoyer ou remplacer la membrane. Par conséquent, ce type de filtration est également appelé filtration par lots.

Il existe deux types de filtration pouvant être utilisés dans une unité de filtration frontale : la filtration à flux constant et à pression constante. La filtration à flux constant garantit que le flux de perméat à travers la membrane reste constant. Cette filtration peut être réalisée par une pompe à déplacement positif. Au fur et à mesure que l'accumulation de gâteau augmente avec le temps, la perte de charge augmenterait de manière à maintenir un flux constant. La stratégie à flux constant est généralement appliquée dans les applications industrielles.

Dans un autre mode de filtration frontale à pression constante, le flux de perméat diminue à mesure que le dépôt (gâteau) s'accumule avec le temps. La stratégie de pression constante est généralement choisie dans les installations à l'échelle du laboratoire, car elle est facile à mettre en œuvre à petite échelle. Cependant, ces performances sont souvent limitées par le phénomène d'encrassement dû à ses caractéristiques de filtration.

1.6. Phénomène d'encrassement des membranes

La formation d'un dépôt à la surface de la membrane ou dans les pores s'appelle le colmatage. Il se traduit, pour des conditions expérimentales fixées (pH, température, concentration, débit d'alimentation...), par une chute des performances (principalement la perméabilité) en fonction du temps [144]. Cette diminution est liée à une augmentation de la résistance hydraulique de la membrane du fait de la présence du dépôt. Le débit de perméat atteint généralement un palier au-delà d'une certaine pression, indiquant que le flux devient indépendant de la pression. Une augmentation supplémentaire de pression ne fera qu'accroître l'épaisseur de la couche de dépôt qui forme une nouvelle résistance au transfert. Dans ce cas et en se basant sur le modèle des résistances en série, le flux peut être exprimé sous la forme :

$$J_s = \frac{\Delta P}{\eta R_t} \quad (1.1)$$

R_t est la résistance hydraulique exprimée instantanément. Lors de la phase de stabilisation du flux de filtration, la résistance hydraulique R_t peut être exprimée par :

$$R_t = R_m + R_{irr} + R_{rév} \quad (1.2)$$

R_m , R_{irr} et $R_{rév}$ sont respectivement les résistances dues à la membrane, au colmatage irréversible et à la polarisation de concentration.

Le phénomène de colmatage, interprété par la formation de dépôts en surface et/ou à l'intérieur des pores de la membrane, se manifeste selon différents mécanismes qui sont décrits ci-dessous.

1.6.1. Colmatage par adsorption

C'est un phénomène dû aux interactions physico-chimiques (liaisons de types ponts d'hydrogène, Van der Waals et interactions électrostatiques) entre certains constituants du fluide et la membrane. Il se traduit par la formation d'une couche moléculaire stable à la surface de la membrane et / ou à l'intérieur des pores [23]. Il s'agit d'un type de colmatage irréversible c'est-à-dire que son élimination nécessite un lavage chimique adapté.

1.6.2. Colmatage par dépôt de matière par convection

Lorsque le fluide contient des particules, le flux de convection vers la membrane conduit à un simple phénomène de dépôt (un gâteau) sur la surface membranaire, surtout lorsque ces particules ont une taille supérieure ou égale à celle des pores. En filtration tangentielle, l'épaisseur du dépôt peut être limitée par le balayage tangentiel de la membrane. Ce type de colmatage est en général réversible c'est-à-dire qu'il peut être éliminé in situ par un simple rinçage à l'eau, un rétro lavage ou par différents autres moyens mécaniques.

1.6.3. Colmatage par dépôt de matière par gélification, dénaturation ou agrégation

Durant la séparation membranaire, l'apport de matière par convection vers la membrane induit des modifications des conditions physico-chimiques (concentration, pH,

force ionique...) et du comportement rhéologique du fluide à l'interface membranaire. Comme conséquences, on peut avoir une insolubilisation locale conduisant à la formation de gels, un blocage du flux à cause d'un accroissement de la concentration ou bien l'apparition de nouvelles espèces à la surface ou dans les pores de la membrane, du fait d'agrégation colloïdale, de précipitation minérale...

Pour réduire au maximum les risques, plusieurs solutions ont été proposées : diminuer la pression d'utilisation, faire varier la température pour agir sur la solubilité des produits, augmenter la vitesse tangentielle. Par ailleurs, il a été remarqué que l'utilisation d'une membrane dont le rayon des pores est voisin de la taille du soluté (ou des particules) dans la solution d'alimentation favorise, comme on peut s'y attendre, le colmatage.

1.7. Polarisation de concentration

Le phénomène de polarisation de concentration est l'un des premiers mécanismes proposés pour expliquer la limitation du flux de filtration. Il est basé sur la théorie qui suppose que l'accumulation des particules au voisinage de la membrane se fait instantanément dans une couche de polarisation [145]. Il s'explique par le fait que le transfert sélectif de matière par convection à travers la membrane conduit à la rétention de certaines substances à proximité de la membrane, ce qui entraîne leur accumulation progressive, liée à une surconcentration de ces dernières à l'interface membrane/solution externe. Il s'établit alors un gradient de concentration entre la surface membranaire côté alimentation et le cœur de la solution d'alimentation, ce qui engendre un flux de diffusion du soluté retenu (appelé flux rétrodiffusif) tendant à équilibrer les concentrations.

Comme le montre la figure 1.20, il y a un équilibre entre l'apport de matière par le transport convectif des particules vers la surface de la membrane et la rétrodiffusion vers la solution. Il en résulte la formation d'une couche de faible épaisseur, appelée épaisseur du film ou couche limite [146-147]. Ce phénomène inhérent au transport transmembranaire appelé « polarisation de concentration » est réversible et disparaît dès que la force motrice du transport, la pression transmembranaire s'annule [35]. Dans la couche limite, la concentration initialement égale à C_0 (concentration d'alimentation) augmente jusqu'à une valeur C_m (concentration au voisinage de la membrane).

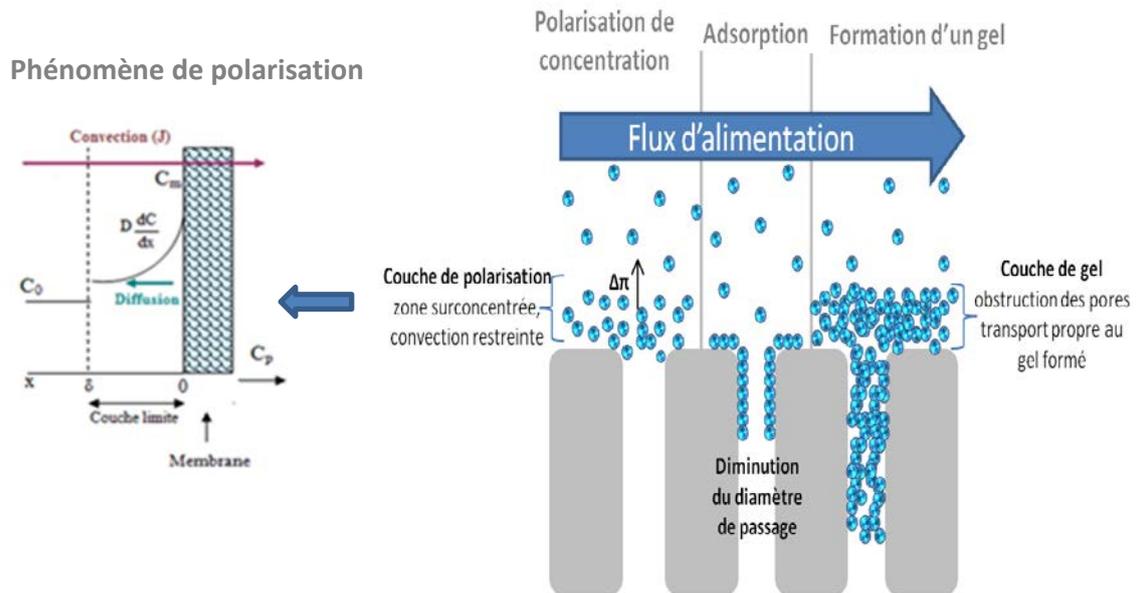


Figure 1.20. Schémas récapitulatifs des principaux mécanismes de colmatage membranaire et du phénomène de polarisation [147].

1.8. Nettoyage des membranes

Le colmatage des membranes implique qu'il est nécessaire d'effectuer un nettoyage de façon périodique dans le but d'enlever la matière qui s'est déposée à la surface membranaire de façon à ce que la membrane retrouve ses caractéristiques initiales. Les différents types de nettoyage sont :

- nettoyages mécaniques tels que des rinçages à l'eau, l'injection de bulles d'air au voisinage de la membrane (aération) ou l'application de séquences périodiques de rétro-lavages à l'eau ou à l'air, les ultrasons, etc....
- lavages chimiques par trempage et/ou circulation d'une solution nettoyante (NaOH, HCl, eau de javel, détergent, désinfectant, enzymes).

La détermination de la nature et de la structure des éléments qui colmatent le matériau membranaire est importante pour établir le choix des agents de nettoyage et des conditions d'opération les plus efficaces (température, concentration et nature de l'agent nettoyant, durée, qualité de l'eau...). La réversibilité ou l'irréversibilité du colmatage se définit par rapport aux moyens employés pour en éliminer les conséquences (principalement la perte de perméabilité).

1.9. 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.

1.9.1. 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 [128]. 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 porosimétrie 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 [93]. 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 [21].

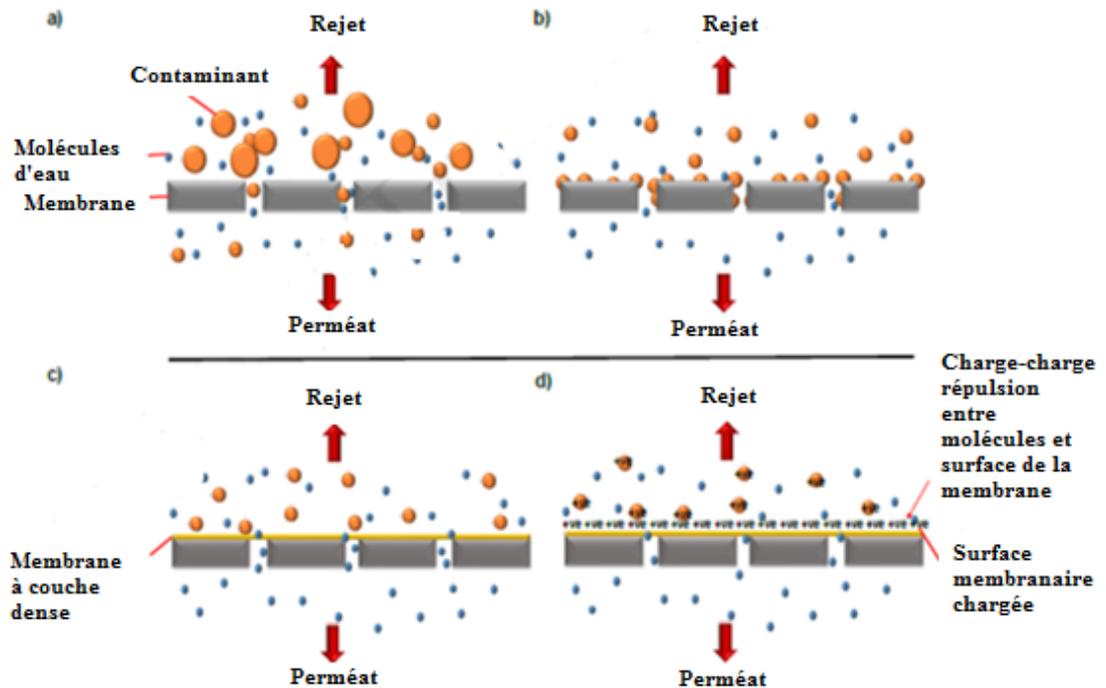


Figure 1.21. Mécanisme d'élimination par séparation membranaire a) Mécanisme d'exclusion stérique / encombrement stérique par membrane basse pression ; b) adsorption par membrane basse pression; c) mécanisme d'exclusion de taille / encombrement stérique par membrane TFC; d) Exclusion de Donnan / répulsion de charge par membrane TFC .

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 [93,112]. 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 [129]. 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 complexation (CEUF) et d'UF micellaire (MEUF) nécessitent l'utilisation d'agents complexant ou micellaires [93,130-131].

Lorsque des agents complexants /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. 3 (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.

1.9.2. Adsorption

Pour les membranes composites, des additifs sont souvent ajoutés lors du processus de fabrication de la membrane afin d'améliorer les propriétés physicochimiques de la membrane fabriquée, telles que la porosité, le caractère hydrophile, la résistance mécanique et chimique [132-133]. Dans certains cas, la membrane composite présente des caractéristiques d'adsorption dues à la présence de groupes fonctionnels réactifs tels que -COOH, -NH₂ et -SO₃H à la surface de la membrane, ainsi qu'à la présence d'additifs poreux dans les structures membranaires [134-136]. Le mécanisme principal de l'adsorption sur membrane est similaire au processus typique d'adsorption dans lequel les substances sont transférées de la phase liquide à la surface de la phase solide via des interactions physiques ou chimiques [134]. En plus du processus de filtration, un nombre significatif d'études ont également évalué les comportements d'adsorption sur la membrane par le processus d'adsorption par lots [134,137-139]. À partir de ces expériences, les mécanismes d'adsorption des membranes peuvent être déterminés à l'aide des principes isothermiques et cinétiques.

1.9.3. Exclusion Donnan (répulsion charge-charge)

Le mécanisme de tamisage d'une membrane dense est bien compris et similaire à la membrane microporeuse. L'exclusion de Donnan, en revanche, est le mécanisme de rejet non-conducteur le plus établi pour les membranes denses. Ce mécanisme est régi par la répulsion entre les ions chargés et la surface de la membrane chargée à l'interface [31].

L'une des caractéristiques importantes qui aident à comprendre le mécanisme d'exclusion de Donnan est les points isoélectriques (IEP) situés sur la surface de contact. Au pH de l'IEP, aucune répulsion électrostatique ne se produit et seul le mécanisme d'encombrement stérique se produit [141,142]. Lorsque la solution de pH est ajustée en dessous de l'IEP, la surface de la membrane se chargera plus négativement et aura une meilleure répulsion

envers les anions. D'autre part, à un pH supérieur à celui de l'IEP, la surface de la membrane se charge plus positivement et présente une meilleure répulsion envers les cations. Cette réaction est due à la dissociation des groupes fonctionnels sur la surface de la membrane, créant une charge sur les surfaces de pores extérieures et intérieures de la membrane [143].

1. 10.1. Aperçu sur l'acétate de cellulose

Schützenberger a été le premier à synthétiser de l'acétate de cellulose en 1865. En faisant réagir de l'anhydride acétique sur de la cellulose de coton chauffée dans un tube fermé à 180 °C. Produit à grande échelle à partir du début des années 1920, il reste encore de nos jours le plus important ester organique de la cellulose au niveau industriel. Dans le procédé le plus classique d'acétylation, les fibres de cellulose natives sont converties progressivement en acétate de cellulose sous l'action d'un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique en présence d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique ou l'acide perchlorique [148].

Une fois que le procédé d'élaboration fut amélioré. Ce composé est utilisé dans de nombreux domaines, notamment pour la fabrication de fibres, de matières plastiques mais également des membranes. Ces propriétés physico-chimiques en tant que polymère dépendent du degré de substitution en acétyle noté DS qui représente aussi la teneur massique en groupements acétyle. Celui-ci est compris entre 0 et 3[148].

La membrane d'acétate de cellulose possède un caractère hydrophile qui offre une bonne résistance au colmatage, peu onéreuse, et facile à manufacturer. Cependant, elle est susceptible d'être compressé sous des pressions opératoires élevées, plus spécifiquement à températures élevées, entraînant une réduction du flux de sortie. Les membranes à base d'acétate de cellulose peuvent s'hydrolyser et sont uniquement utilisables à des pH compris entre 4 et 6. Elles sont sensibles aux attaques microbiennes et subissent une dégradation pour des températures supérieures à 35°C. L'acétate de cellulose possède moins de tendance à la liaison hydrogène et, par conséquent, moins de cristallinité, ce qui leur permet d'être solubles dans les solvants organiques courants tels que l'acétone, le diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO) etc [149-150].

Les membranes d'acétate de cellulose ont suscité un intérêt considérable dans de nombreuses applications et recherches. Leurs performances ont été évaluées dans différents domaines, surtout pour le traitement des eaux ; que ce soit pour le dessalement, le traitement des effluents, des protéines et du glucose. Nous citons ci-dessous quelques travaux réalisés dans ce sens, et pour différents fins.

Dans une étude Menée pour le traitement des eaux saumâtres par Mukesh Sharma et son équipe, L'osmose inverse et l'osmose retardée (PRO) ont été appliquées pour étudier l'effet de la concentration de l'additif sur les caractéristiques de la membrane asymétriques plates en acétate de cellulose (AC). Deux différents poids moléculaires de polyéthylène glycol (PEG) ($M_w = 4000$ et 6000 g/mole) ont été incorporés dans le mélange. Ils ont observé un accroissement significatif de la porosité, de la charge de surface et du caractère hydrophile des membranes en présence de PEG. La conductivité initiale de l'eau d'alimentation caractérisée par une concentration de $0,6$ M de NaCl était de $35,2$ ms/cm. Ils ont constaté que la conductivité a atteint $25,15$ ms/cm pour la membrane en AC/PEG $6000 = 1/5$ % alors que pour le même rapport et en utilisant le PEG 4000 elle vaut $27,17$ ms/cm. Ces valeurs sont inférieure à celle d'acétate pure AC, ($30,1$ ms / cm) [151].

Les rejets des colorants, sel et colorant intermédiaire par une membrane asymétrique de nanofiltration à base d'acétate de cellulose (AC) ont été étudiés par Yi He et al. [152]. Ils ont remarqué que le rejet de chlorure de sodium et de sulfate de sodium était faible à modéré quel que soit leurs concentrations. Par contre, le rejet de cinq colorants (réactif orange 12, réactif Rouge 24, réactif Bleu 74, réactive noir 5, réactif Bleu 13) était supérieur à $99,0\%$. En même temps, les cinq acides intermédiaires utilisés dans la coloration tels que l'acide sulfanilique, acide 3-aminobenzène-b-hydroxyéthylsulfonyle, acide 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique, sel monosodique de l'acide aniline-2,5-disulfonique et sel de sodium de l'acide bromamini ont présenté une faible rétention à modéré, au fur et à mesure que le poids moléculaire de la membrane de nanofiltration AC augmente.

Pour l'élimination des protéines d'albumine (BSA), G. Arthanareeswaran et al ont préparé des membranes microporeuses asymétriques à partir d'un mélange d'acétate de cellulose (AC) et de polyéthersulfone (PES) par la méthode d'inversion de phase avec du N, N-diméthylformamide (DMF) comme solvant. Deux additifs ont été sélectionnés dans cette étude, le polyéthylène glycol 600 (PEG 600) et le polyvinylpyrrolidone (PVP). Le

flux de perméat accroît de 44.2 à 61.7 L.m⁻².h⁻¹ et le rejet de BSA diminue de 75 jusqu'à 72% pour une augmentation de 0 à 2,5% en poids de PEG 600 au sein de mélange de CA/PES : 80/20%. En outre, le flux de perméat augmente jusqu'à 86.2 Lm⁻² h⁻¹ et le rejet diminue à 70%, pour la membrane 2.5% en poids de PVP. Ils ont constaté que l'incorporation des additifs en solution améliore le flux, et réduit la sélectivité, et ont montré que ces deux paramètres varient inversement l'un de l'autre [153].

Le passage d'une membrane poreuse à une membrane dense pour le même mélange peut être réalisé en modifiant les pourcentages des paramètres de formulation de collodion, à cet effet la structure de la membrane change. Dans ce contexte, Ayman El-Gendi et al ont préparé des membranes à base de Polychlorure de vinyle/acétate de cellulose (PVC/CA) comme polymères, le NMP comme solvant et le PEG comme additif à différents pourcentages en utilisant la technique d'inversion de phase. Ils ont montré que les membranes PVC/CA/NMP/PEG (14 :1.5 :84 :0.5), (0:17:81:2) sont des membranes très poreuses qui pourraient être classées comme des membranes d'ultrafiltration ou de nanofiltration. Tandis que les autres membranes avec les pourcentages (10:20: 80: 0), (20:0:80:0), (16:3:80:1), (18:1:80:1) et (14 :1.5 :84 :0.5) ont une couche inférieure poreuse mais la couche supérieure est dense, ces membranes pourraient donc être considérées comme candidats pour les membranes de dessalement d'Osiose inverse [154].

La copolymérisation greffée d'acétate de cellulose (AC) et de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été synthétisée par polymérisation radicalaire en présence de sulfate de cérium (CS) en tant qu'amorceur sous atmosphère d'azote dans une solution aqueuse. Au cours des réactions de greffage, les effets du temps de polymérisation et de la température sur le greffage ont été étudiés. En outre, la fonctionnalisation du produit synthétisé a été réalisée en utilisant un groupe amine tétraéthylènepentamine, TEPA). Les résultats des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN 1H) ont confirmé le succès du greffage de PMMA sur les surfaces de la membrane de l'AC. L'efficacité d'élimination de l'acide humique HA maximal pour les membranes A (n-g-CA) non greffées, CA-g-PMMA et CA-g-PMMA-TEPA à pH 7,0 était respectivement de 34.5%, 83.3% et 99.1%. À la fin du quatrième cycle de filtration, ces pourcentages étaient respectivement de 41.6%, 87.4% et 99.9% pour les mêmes membranes. Par conséquent, ils ont confirmé que la membrane greffée et aminée, CA-g-PMMA-TEPA, a montré une efficacité d'élimination

de l'acide humique HA plus élevée et peut être utilisée pour diverses applications industrielles [155].

1.10.2. Aperçu sur le Polysulfone « PSf »

Au cours des 15 dernières années, le polysulfone a acquis une position remarquable parmi les autres polymères thermoplastiques en raison de ses excellentes propriétés, telles que les propriétés mécaniques, thermiques, stabilité chimique élevée, résistance à l'oxydation, au feu [156], une utilisation dans une large plage de pH 2-12 et solubilité élevée dans une variété de solvants polaires (DMF) Diméthylformamide, (DMAc) Diméthylacétamide, (DMSO) Diméthylsulfoxyde. Il est largement utilisé pour la fabrication de divers types de membranes telles que l'ultrafiltration, hémodialyse et bioréacteurs. Ses inconvénients majeurs résident dans sa nature hydrophobe et surtout dans le problème d'encrassement qui conduit à la réduction de la durée de vie de la membrane [157]. Ce polymère est considéré comme moins hydrophile que l'acétate de cellulose.

Le matériau PSf offre plusieurs options dans le domaine des plastiques résistants à la chaleur. Avec certaines modifications spéciales, ils peuvent être adaptés à une utilisation dans des membranes technologiques de haute qualité. Diverses recherches ont été effectuées afin d'élargir son application dans le domaine de traitement des eaux et d'améliorer ces propriétés. Le TiO₂ sulfaté (S-TiO₂) peut être utilisé comme additif efficace aux membranes de polysulfone (Psf) pour réduire le phénomène d'encrassement. V. R. Pereira et al. [158] ont montré que les membranes de Psf /S-TiO₂ présentaient un bon caractère antifouling. L'amélioration des propriétés membranaires de Psf dépend de la concentration de S-TiO₂ dans les membranes. Plus la teneur en S-TiO₂ est élevée, meilleures sont les performances des membranes. Ils ont démontré que ces membranes synthétisées peuvent être utilisées efficacement pour éliminer les molécules de BSA, avec un rejet de 99%.

D'autres recherches rapportées par Prihartini et al, ont permis d'évaluer la performance d'une membrane d'ultrafiltration en polysulfone en feuille en termes de flux d'eau pure et rétention en acide humique. Les mélanges ont été préparés en utilisant 20% en poids de polysulfone dans un solvant DMAc, et deux additifs différents, le PEG et l'acétone. Les résultats ont montré que le rejet d'acide humique augmente en augmentant la concentration en acétone. Il atteint le maximum pour 8% en poids d'acétone. En présence de 25% en

poids de PEG, le flux d'eau augmente jusqu'à environ $127 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et en contrepartie le rejet d'acide humique diminue, ceci est probablement dû à l'élargissement des pores des membranes. Toutefois le caractère hydrophile de la membrane peut être amélioré en augmentant la concentration en PEG dans la matrice membranaire, impliquant une diminution de la sélectivité [159].

Des membranes composites à base de polysulfone / N-phtaloylchitosane (PSf/CS) ont été préparées par la méthode d'inversion de phase par Mahesh Padaki et al. Ils ont montré que le changement de rapport entre le PSf et CS affecte considérablement la taille des pores de la membrane et son caractère hydrophile. L'élimination des sels était optimale pour la membrane PSf : CS 95:05, les valeurs obtenues sont 93%, 76.11% et 70.12% de MgSO_4 , Na_2SO_4 et NaCl , respectivement [157].

Des membranes de polysulfone (PSf) modifiées par les additifs tels que la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le polyéthylène glycol (PEG) ont été utilisées pour éliminer l'huile des eaux usées huileuses provenant de l'unité de post-traitement des industries pétrolières. B.Chakrabarty et al ont montré que les modifications des propriétés morphologiques des membranes dues à l'incorporation des additifs influence significativement sur le débit du perméat et, par conséquent, sur l'élimination de l'huile. Les résultats expérimentaux ont montré que les rétentions d'huile dépassaient 90% pour presque toutes les membranes et que la concentration d'huile dans le perméat était inférieure à 10 mg/l. Cette dernière est satisfaisante aux réglementations environnementales qui exigent que le total maximum d'huile et de concentrations de graisse dans les eaux de rejet doivent être de 10 à 15 mg/l [160]. Il a été conclu que les membranes d'ultrafiltration (UF) développées dans cette étude présentaient une résistance raisonnable à l'encrassement et que, par conséquent, les membranes développées de PSf pouvaient être considérées comme réalisables pour le traitement des eaux usées huileuses [160].

Une série de polysulfones (PSF) portant des groupes sulfonamides a été synthétisée par chlorométhylation suivie d'une substitution par du méthane sulfonamide ou du benzène sulfonamide. La préparation des membranes d'ultrafiltration antifouling (UF) a été réalisée par la méthode d'inversion de phase. Zhaozan Xu et al, ont observés que les groupements sulfonamide insérés sur la membrane PSf-UF contribuent considérablement à améliorer les différents paramètres influençant sur la performance de la membrane à savoir ; une densité

en flux à l'eau pure plus intense, un caractère hydrophile amélioré, une porosité de surface supérieure et de meilleurs pores en forme de doigts et un rejet de protéines atteignant 97% [161].

1.10.3. Examen des membranes AC / PSf pour le traitement de l'eau

Le mélange de deux polymères de propriétés différentes peut conduire à un composé ayant d'excellentes propriétés, réunissant leurs avantages et compensant en même temps leurs inconvénients. La balance hydrophile/hydrophobe, ainsi que d'autres propriétés du système membranaire, peut être modifiée si la membrane est préparée à travers un mélange de polymères à acétate de cellulose/polysulfone. Diverses travaux ont visé cette paire de polymère PSf/AC vue leurs grands potentiels dans le domaine membranaires et spécifiquement leurs contributions dans l'amélioration de leurs performances.

D. L.Arockiasamy et al, ont préparé des membranes hautement perméables à base d'acétate de cellulose (AC) et de polysulfone aminée (APSF) avec du PEG 600 en tant qu'additif et du DMF en tant que solvant. D'abord ils ont étudié les effets de la composition du mélange de polymères sur le flux d'eau pure. Ils ont observé que pour les membranes d'acétate de cellulose pure, le flux d'eau pure est de $15.48 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et lorsque la composition de l'APSF augmentait de 5 à 30% en poids dans le mélange, le flux des membranes augmente de 23.3 à $52.9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Il a été observé qu'avec l'addition de 2.5% en poids de PEG 600 à des membranes de mélange AC = APSF, le flux d'eau pure augmentait de 31.12 à $69.0 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Il était également observé que le flux d'eau pure augmentait linéairement pour 5% en poids et 7.5 % en poids de PEG 600 pour toutes les membranes de mélange. Ils ont conclu que les membranes préparées à partir d'acétate de cellulose pur présentaient les valeurs de la résistance hydraulique R_m les plus élevées et que l'incorporation de polysulfone aminée ou de PEG dans le mélange a entraîné une diminution de cette valeur de R_m [162].

La composition du polymère et la concentration en additif ont une influence majeure sur les caractéristiques des membranes telles que le flux d'eau pure, la résistance hydraulique et la teneur en eau [23]. La compatibilité des paires des polymères polysulfone sulfonée/Acétate de cellulose (AC/SPSF) en présence du PEG600 à différentes compositions a été étudiée par R. Malaisamy et son équipe. Elle a été obtenue à différentes composition du mélange. Ils ont observé qu'une augmentation de la composition du SPS non seulement augmente la nature amorphe des membranes, mais augmente également la

taille des pores. Pour la membrane SPS pure, la valeur de la résistance mécanique R_m s'est avérée de $0.38 \text{ kPa} / \text{L m}^2\text{h}$, ce qui peut être dû à l'hydrophilie supérieure et aux pores plus grands. En général, la résistance membranaire des mélanges AC/SPSF est inférieure à celle des membranes en SPSF pur en raison de la hydrophilicité des membranes de mélange AC / SPSF [163].

Les membranes nanocomposite à matrice mixte (NMMM) ont suscité une attention considérable dans de nombreuses applications et recherches. Daria et al ont mené une étude sur le PSf-CNC-NMMM correspond à un mélange de polysulfone (PSF) et de nanomatériaux cellulosiques (CNM), c'est-à-dire des nanocristaux de cellulose (CNC) ou nanofibres de cellulose (CNF). Les membranes de PSf ont été préparées en utilisant des techniques de précipitation par immersion (IP) ou de séparation de phase induite par la vapeur (VIPS). L'influence des paramètres tels que la concentration de PSf (20 ou 30% en poids), la teneur en CNM (0, 0.2, 0.5, 1.0 %) et l'épaisseur de moulage du film (50, 100 ou 200 μm) sur les caractéristiques morphologiques, la porosité, le flux d'eau pure (PWF) et l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène (MB) a été étudié. Il a été démontré que les propriétés des nouvelles membranes en PSf ont été améliorées en présence de la CNM. Il a été constaté que les solutions de 20 et 30% en poids de PSf et une teneur en CNC de 0.5% en poids ont entraîné des augmentations de PWF de 2.5 à $10.6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et de 0 à $2.6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ respectivement. Egalement, L'amélioration la plus élevée de la PWF a été observée pour des films membranaires à des épaisseurs de 100 et 200 μm et une teneur de 1.0% en poids en CNC. Elle augmente de 0 à $6.1 \text{ Lm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et de 0 à $4.6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ respectivement. L'étude de l'efficacité des NMMM PSf-CNC à éliminer BM a prouvé que le rejet est directement liée à la teneur de CNC quel que soit la technique de préparation de la membrane. Enfin, ils ont conclu que la membrane PSf-CNC : 30-0,5% pour une épaisseur de 50 μm présentait le facteur de fluidité le plus élevé de $22.9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, une efficacité de rejet de MB de 98.1%. Globalement, les performances de la membrane PSF modifiée par CNC ont été largement améliorées [164].

M. Sivakumar et al. ont noté que l'augmentation de la teneur en polysulfone dans les mélanges d'AC-PSf entraînait une augmentation du débit d'eau pure et de la teneur en eau [165]. Le rejet de la BSA était plus élevé par rapport à un débit plus faible. La séparation de phase s'est produite à plus de 25% en poids de polysulfone dans le mélange. Dans un autre travail, Sivakumar et al. [41] ont étudié l'effet de l'ajout de polyéthylène glycol (PEG 600) dans le mélange PSf/CA à différentes concentrations. Leurs résultats ont montré que

le mélange PSF-CA à 0% en poids de PEG avait un débit inférieur de $9.8 \text{ L/m}^2\text{h}^{-1}$. L'augmentation de la teneur en PEG 600 dans le mélange PSf /CA de 2.5 à 12.5% en poids a augmenté le flux de 24.4 à $74.0 \text{ L/m}^2\text{h}$. Ils ont prouvé que l'addition de PEG 600 dans le mélange augmente non seulement le comportement hydrophile, mais également la séparation macrophase du mélange de membranes.

1.10.4. Recuit thermique

Le recuit thermique est une méthode courante pour traiter les membranes polymères après leur fabrication à des fins diverses. Pour les membranes denses, le recuit thermique induit le tassement de la chaîne polymère et la diminution du volume libre [166-169]. Pour la membrane en osmose inverse/osmose directe en acétate de cellulose (AC), la taille moyenne de ses pores diminue fortement lorsque la température de recuit atteint $90 \text{ }^\circ\text{C}$. De Pinho a constaté que la taille des pores avait diminué de 0.86 à 0.75 nm [170], tandis que Su et al. [171] ont découvert que la taille des pores avait diminué de 0.63 à 0.3 nm. Pour la membrane d'ultrafiltration AC, le flux a fortement diminué par recuit en raison de l'effet prononcé de la formation d'un réseau étroit de pores [172]. Li et al. [173] ont rapporté que la taille des pores de la membrane de poly (acide lactique) (PLA) variait de 2.8 à $0.9 \text{ }\mu\text{m}$ en raison du retrait de la membrane et de l'épaississement et de la fusion des fibres provoqués par le processus de recuit.

Liang et al. [174] ont constaté que le traitement de recuit thermique sur la couche de support en polysulfone augmentait la stabilité thermique et la sélectivité en ions de la membrane NF correspondante, en raison de la taille accrue des pores et de la porosité de la couche superficielle de la membrane de support recuite. Pour le poly (fluorure de vinylidène) et le polypropylène (c.-à-polymères cristallins) membranes, la procédure de recuit a affecté de manière significative le comportement de la cristallisation [175-176]. Dans la fabrication de la membrane en composite à couches minces (TFC), le recuit thermique a facilité l'élimination des solvants organiques résiduels des couches minces de polyamide naissantes et a favorisé la réticulation supplémentaire par déshydratation des groupes amine et carboxyle n'ayant pas réagi [177]. Il a été prouvé que le recuit thermique est un outil puissant pour réguler l'état des agrégats polymères et la structure des pores des membranes. En particulier, les tailles de pores peuvent être adaptées à la gamme de membranes denses.

En parallèle à ces études, plusieurs travaux ont traité l'influence de recuit thermique sur les performances et l'efficacité des membranes, Said et al. [178] ont étudié les membranes PSf 19% DMFEVA2 (DMF- Ethylène-vinyle acétate (EVA)) sans recuit et les PSf 19% DMFEVA2T75 avec recuit à 75 °C. Ils ont constaté que la stabilité des pores de la membrane recuite devient plus importante et que la taille de la membrane sera plus uniforme que celle de leurs homologues non-recuites. Les membranes ont été testées pour le traitement des déchets liquides d'un moulin à huile de palme (POM). La membrane PSf à 19% de DMFEVA2T75 présentait une valeur de rejet supérieure, avec un rejet optimal de 97.42% par rapport à la membrane non recuite de PSf à 19% de DMFEVA2. Ils en ont déduit que les pores de la membrane sont beaucoup plus stables et que le degré de gonflement des pores de la membrane est beaucoup plus faible, de sorte que son taux de solubilité est bien inférieur à celui d'une membrane non recuite.

Les performances de la membrane en acétate de cellulose (AC) recuite dans un bain à 80 °C pendant 15 min ont été évaluées par Zyaie et al. [179] en utilisant une installation d'osmose inverse (RO). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la membrane préparée sous l'influence d'un traitement de recuit à une concentration de 20% d'AC à une température de bain de coagulation (CBT) de 23 ° C. Cette membrane a donné un rejet optimal dans NaCl de 76%, un débit d'eau (WF) de 21.75 L/m²h et un flux de soluté inverse (RSF) de 5.88 g.m²h⁻¹. Ils en ont également déduit que le traitement de recuit conduisait à la formation d'une morphologie de surface externe contractée et plus dense avec une structure moins poreuse.

D'autres membranes d'acétate de cellulose ont été préparées par inversion de phase, avec recuit à deux températures de 70 et 75 ° C à des temps d'évaporation de 20, 30 et 60 secondes. Les tests de flux d'eau pure ont classé les membranes CA 620-70, CA 630-70, CA 660-70, CA 620-75 en tant que membranes d'ultrafiltration UF et CA 630-75 et CA 660-75 en tant que nanofiltration NF. Le rejet de la protéine BSA est de 100% et celui du colorant varie entre [78- 100%], la résistance mécanique de la membrane a été mesurée, ils ont obtenu une résistance à la traction de 1.64 à 2.82 N, un allongement à la rupture de 15.57 à 23.00 % et un module de Young de 54.74 à 175.36 MPa.43re [180].

Kusworo et al.[181] ont soumis la surface des membranes préparées à partir d'acétate de cellulose (AC) et de PEG en tant qu'additifs à différentes concentrations aux températures

de recuit entre 60 et 70 °C et pendant 5, 10 et 15 secondes. Ils ont constaté que la membrane devenait plus dense et plus compacte et que le rejet de la membrane augmentait considérablement, tandis que le flux diminuait légèrement. La membrane composée de 18% en poids d'acétate de cellulose, 5% en poids de PEG, 1% en poids d'eau distillée possédait les plus performants paramètres à savoir ; un flux optimum de $6.52 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, un rejet total de solides dissous (TDS) de 71% ; 63.75% du rejet de la turbidité, une dureté d'eau satisfaisante (52,9% du rejet de Ca^{2+} et 41.9% du rejet de Mg^{2+}).

Compte tenu de la commodité et de la faisabilité de cette méthode de modification, la membrane à peau intégralement NF pourrait être facilement fabriquée via le processus de recuit thermique de la membrane UF en utilisant des approches de traitement appropriées [182-184].

Une membrane d'ultrafiltration dense (UF) a été préparée par Liu et al. 2018 en utilisant un copolymère statistique partiellement di-quaternisé poly (sulfone-co-éthérnitrile) (PSF-co-DQAPEN) via le processus classique d'inversion de phase induite par non solvant (NIPS). La membrane UF originale a été restructurée de manière moléculaire par un processus combiné de réaction de réticulation chimique par quaternisation et de recuit thermique pour la préparation d'une membrane de nanofiltration réticulée (NF), dans lesquels du dichlorure de p-xylylène (PXDC) et de l'isopropanol ont été utilisés comme agent de réticulation et dans un milieu de traitement non solvant, respectivement. Les performances de séparation de la membrane sont finalement passées du niveau UF au niveau NF après la réaction de réticulation par quaternisation et le traitement de recuit thermique. La membrane NF réticulée possédait un rejet optimum en MgCl_2 de 98.2% et un flux d'eau de perméat de $4.12 \text{ L/m}^2\text{hbar}$. De plus, en raison de l'excellente stabilité chimique du matériau de la membrane, la membrane réticulée avait une résistance exceptionnelle au chlore, aux acides et aux bases [183].

Une stratégie de recuit thermique a été proposée par Wang et al. 2014 [184], pour améliorer les propriétés mécaniques des membranes de nanofibres complexes polyélectrolytes. Les effets du recuit sur les propriétés structurelles et mécaniques des membranes de nanofibres de chitosan-gélatine électrofilées (CG) ont été étudiés. Les résultats des tests de traction ont montré que le traitement de recuit à 90 °C produisait des augmentations de 1.3 et de 1.1 fois du module de Young et de la résistance à la traction, respectivement. En observant la microscopie électronique à balayage (MEB), il s'est avéré

qu'il se formait une liaison partielle entre fibres lorsque la température de recuit était élevée par rapport à la température de transition vitreuse (T_g) des nanofibres de CG. En revanche, aucun changement détectable dans la cristallinité des échantillons de nanofibres de CG n'a été présenté sur les modèles de diffraction des rayons X après le traitement de recuit. De plus, ils ont constaté que le recuit thermique induit l'amélioration de la stabilité thermique, de la stabilité aqueuse et de la capacité de gonflement. Par conséquent, le recuit s'avère être une stratégie efficace pour l'amélioration mécanique des échafaudages nanofibreux complexes polyélectrolytes. L'amélioration de la rigidité et de la résistance est principalement due à la formation de liaisons inter-fibres et de renforcement des molécules.

La membrane d'ultrafiltration a été préparée par Zhou et al. 2019 [166], en utilisant la séparation de phase induite par un solvant (NIPS) avec le copolymère amphiphile (PVC-g-PDMA) synthétisé par polymérisation radicalaire à transfert d'atome. La couche de séparation poreuse a été comprimée pour former un film lisse, sans défaut et lisse en tant que couche de séparation dense de la membrane de nanofiltration lorsqu'elle a été recuite dans du n-heptane à 80°C pendant 1 minute. Il a également été constaté que la coupe de la taille des pores de la membrane était ajustée de 20 nm à 2 nm et que les rejets de sel étaient de l'ordre de $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ à l'état neutre en raison de la répulsion de Donnan à des nanomètres membrane de nanofiltration chargée positivement.

1.11. Conclusion

La recherche sur les matériaux membranaires est en constante évolution dans le but d'obtenir la membrane appropriée en fonction du fluide à traiter. En effet, la réduction de l'encrassement d'une membrane en plus de l'amélioration de sa sélectivité et de sa productivité reste un intense champ de recherche afin de rendre le procédé plus efficace du point de vue coût-rentabilité.

C'est pourquoi dans ce chapitre bibliographique, nous avons présenté les procédés membranaires et les différentes méthodes de leurs préparations. Ensuite les analyses bibliographiques sur les membranes PSf, AC menées ont été explicitées. L'étude de l'influence du traitement thermique a été évaluée en particulier sur les méthodes de modification surfacique des membranes et le transfert de la matière. C'est une approche

très intéressante qui a visé à convertir une membrane UF en une membrane NF et accroître ainsi les performances globales des membranes polymères.

Le principal objectif de ce travail de thèse est de prendre en considérations toutes ces nouvelles connaissances de manière à aboutir à une gamme de membranes ayant un potentiel thermique et physico-chimique conséquent et pertinent.

CHAPITRE 2
MATERIELS & METHODES

CHAPITRE 2

MATERIEL & METHODE

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux différents protocoles expérimentaux et techniques de caractérisations utilisés pour l'accomplissement du présent travail. Dans la première partie, on citera les différents produits chimiques utilisés pour la fabrication des membranes organiques plane, on présentera les démarches à mener pour l'élaboration des membranes polymères à base d'acétate de cellulose (AC)/polysulfone (PSf) par la méthode d'inversion de phase.

La deuxième partie sera consacrée aux différentes techniques de caractérisation des membranes élaborées et modifiées, il s'agit des analyses : infra-rouge a transformée de fourrier (FTIR), microscopie électronique à balayage MEB, calorimétrie à balayage différentiel DSC, thermogravimétriques ATG, résistance mécanique, mesures d'angle de contact et MWCO afin de les qualifier pour une utilisation dans le traitement des eaux.

Enfin, la dernière partie fera l'objet d'une description détaillée du dispositif expérimental mise en place pour tester les films membranes élaborées afin d'évaluer leurs performances des différentes membranes sélectionnées du point de vue perméabilité à l'eau, flux et rétention des solutés chargés ainsi que le phénomène d'encrassement. Dans cette partie, on présentera, également, les différents protocoles analytiques utilisés tout au long de ce travail.

Des schémas illustratifs et des photos des bancs de test seront joints.

2.2. Produits chimiques utilisés

Plusieurs types de produits chimiques pour la préparation, la modification des membranes et pour les essais de filtration ont été utilisés.

Les structures chimiques de tous les produits utilisés pour l'élaboration et la modification des membranes sont présentées dans la Figure 2.1.

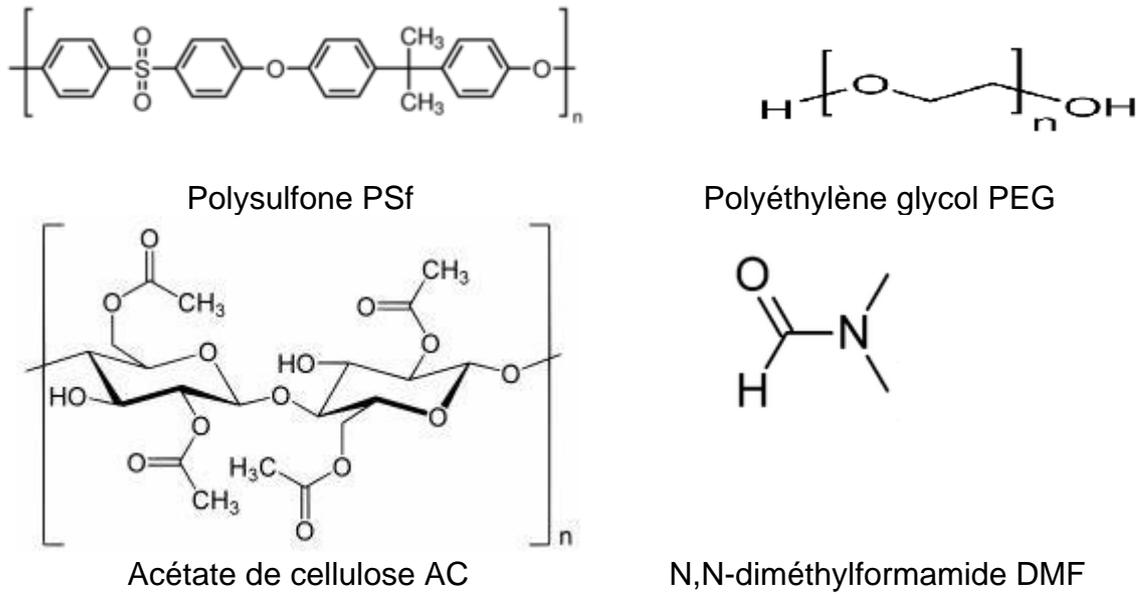


Figure 2.1. Structures chimiques utilisées dans les mélanges polymériques pour la préparation des membranes

2.2.1. Solvant

Le *N,N*-diméthylformamide ou DMF fourni par (Aldrich) est un solvant courant en chimie organique de formule HCO-N(CH₃)₂. Ce liquide incolore est miscible à l'eau et à la majorité des liquides organiques. Le diméthylformamide est inodore, Comme son nom l'indique, il s'agit d'un dérivé du formamide, l'amide de l'acide formique. Le DMF est un solvant aprotique polaire (hydrophile) à haut point d'ébullition. Il est hydrolysé par des acides et des bases forts, en particulier à des températures élevées.

2.2.2. Polymères

a) Acétate de cellulose (AC)

Fourni par Aldrich, son poids moléculaire ~ 30 000 g/ mol (GPC). Il est constitué de 39,8% en poids d'acétyle et se présente sous forme de poudre blanche.

Toutes ces caractéristiques et propriétés sont détaillées dans le chapitre 1.

b) Polysulfone (PSf) (Sigma-Aldrich)

C'est un polymère commercial soluble dans le DMF. Son poids moléculaire est de ~ 30 000 g/ mol. Il se présente sous forme de petits granules (pellet) d'une couleur jaune transparente [184].

2.2.3. Additif/Polyéthylène glycol PEG 400

Caractérisé par poids moléculaire moyen $M.W \sim 400$ g/mol, fourni par (Sigma-Aldrich).

Le polyéthylène glycol PEG est un polyethers linéaires fabriqué à partir de monomère d'éthylène glycol. A température ambiante, le PEG est un liquide visqueux incolore pour des masses inférieures à 600 g.mol^{-1} et un solide lorsque sa masse moléculaire est supérieure à 800 g.mol^{-1} . Il est miscible en toute proportion avec l'eau. A faible poids moléculaire, il peut donc être utilisé comme solvant polymère, Le PEG 400 est utilisé comme additifs dans la préparation des membranes, 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.

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

Pour la partie expérimentale du présent travail, on a utilisé plusieurs types de solutés neutres et chargés qui sont tous de grade analytique, à savoir :

- a. Fluorure de sodium NaF 201145-5G, sigma ALDRICH Cas 7681-49-4, a été utilisé pour la préparation de différents rapports de solutions de fluorure.
- b. Sels métalliques utilisés sont : le nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ fourni par CARLO ERBA, le nitrate de cuivre et le zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fournis par BIOCHEM, le Nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fournis par SIGMA ALDRICH . Une quantité bien précise de chaque composé est dissoute dans l'eau ultrapure. Ces solutions sont utilisées pour l'étude de la sélectivité des membranes, la filtration des ions métalliques est faite sans l'ajout d'aucun complexant PEI, EDTA.
- c. Sels di-monovalents : les trois sels utilisés pour les essais de filtration sont : NaCl et Ca_2CO_3 (CARLOERBA group), et MgSO_4 hydraté (Merck eurolab). Leurs solutions sont préparées dans l'eau ultra pure à différentes concentrations. Avant toute filtration, les solutions sont préfiltrées sur des membranes planes de MF commerciales (Misopore, en Nylon) de taille de pore de $0,45 \mu\text{m}$ pour se débarrasser de toute sorte d'impureté non dissoutes.
- d. Polyéthylène glycol (PEG, de masse molaire de 200 à 1000 Da) et fournis par Sigma-Aldrich ou Fluka. Ils sont utilisés pour caractériser les membranes préparées du point de vue seuil de coupure et rayon de pore moyen en utilisant des solutions de 1g/L dans l'eau ultrapure.

- e. Sérum bovin d'albumine (SBA) M.W~ 67kDa c'est la protéine classiquement utilisée pour tester l'adsorption sur des matériaux. Le comportement d'encrassement de la membrane a été testé en utilisant l'albumine de sérum bovin (BSA) comme modèle. La concentration de la solution de BSA a été fixée à 1,0 g / L et le pH a été ajusté à 4,8 (point isoélectrique).

2.2.3 Eaux réelles

- a. Eaux usées épurées : ce sont des eaux usées de la station de traitement et d'épuration des eaux usées (STEP) du Chenoua (Tipasa). Elle été mise en service en 2008 et prend en charge les eaux usées de Tipasa, Nador et Sidi Moussa, dispose d'une capacité de traitement de 11.200 m³/jour pour 70.000 habitants. Les propriétés physicochimiques des eaux usées de la station sont rassemblées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1. Paramètres physicochimiques des eaux usées.

Les paramètres	Les valeurs
Ammonium mg/l	1.65
Nitrite (NO ₂ ⁻) mg/l	0.45
Nitrate (NO ₃ ⁻) mg/l	5.92
Fer mg/l	0.15
MES mg/l	23
L'Oxygène dissous mg/l	1.34
DBO mg/l	30
DCOmg/l	90

- b. Eaux fluorées saumâtres de Chaiba (Ouled Rahma)/Biskra ces des eaux souterraines du complexe terminal du Sahara septentrional les plus chargées en fluor. Ces eaux sont naturellement fluorées et sont destinées à l'alimentation en eau potable. Elles se caractérisent par une dureté excessive due principalement aux taux élevés en calcium et magnésium. Avant d'entamer les essais de filtration, nous avons procédé à la détermination des principaux paramètres de qualité de ces eaux, en commençant par l'analyse du fluor. Le tableau 2.2 regroupe les résultats obtenus. Nous pouvons constater que la teneur en fluor de ces eaux est supérieure à la norme de l'O.M.S relatives à ces régions (0,6 à 0,8 mg/l). Les analyses physico-chimiques des eaux issues des eaux de Biskra sont regroupées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2. Analyse physico-chimique des eaux de Biskra

Paramètres	Valeurs
pH	8.16
Conductivité ms/cm	1.34
TAC (F°)	13.5
TH (F°)	59
Ca ²⁺ mg/l	133
Mg ²⁺ mg/l	62
Cl ⁻¹ mg/l	639
SO ₄ ⁻² mg/l	370
F ⁻¹ mg/l	2.80

Degré Français : 1°F = 4 mg.L⁻¹ en Ca²⁺ = 2,43 mg.L⁻¹ en Mg²⁺ = 12,2 mg.L⁻¹ en HCO₃.

2.3. Fabrication des membranes par inversion de phases

Le procédé de préparation des membranes polymères considéré est la séparation de phase induite par un non-solvant NIPS, le coagulant utilisé étant l'eau. Le principe de ce procédé repose sur la pénétration d'un non-solvant dans une solution polymère ce qui entraîne une séparation entre une phase riche en polymère et une phase discontinue pauvre en polymère.

La phase riche en polymère constitue la matrice de la membrane et la phase pauvre est à l'origine des pores. Les solutions de mélange constituées de 17,5% en poids de polymères ont été préparées en mélangeant du polysulfone (PSf) avec de l'acétate de cellulose (AC) sous différentes compositions dans du DMF pendant 4 h à 90 ° C et en présence de PEG 400 en tant qu'additif avec une agitation constante à 500 tr / min (voir tableau 2.3 (a)).

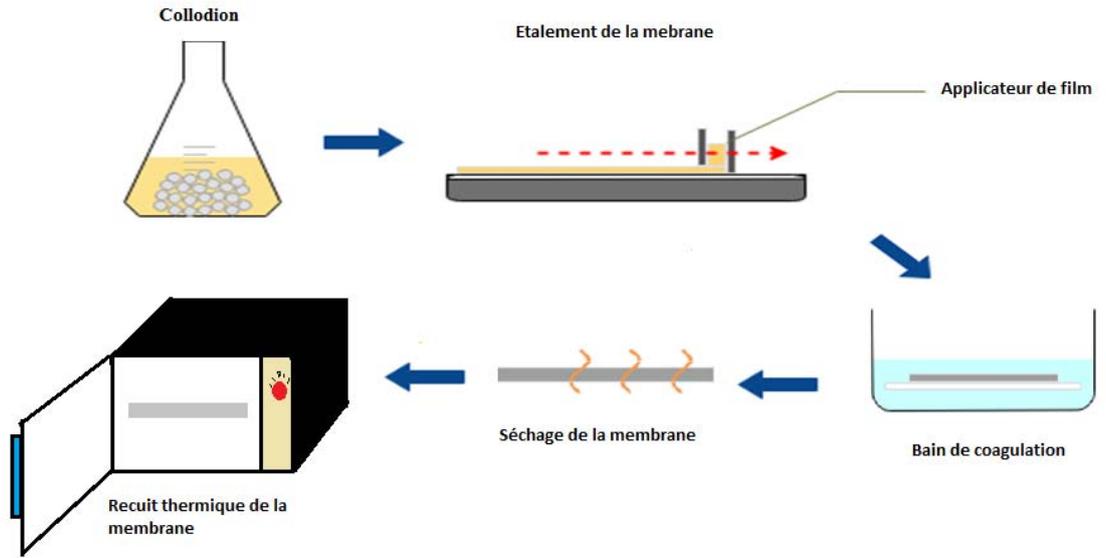


Figure 2.2. Schéma de préparation des membranes planes via la méthode d'inversion de phase avec recuit thermique.

Tableau 2.3. Composition des mélanges PSF/PEG/AC.

Code	PSf	PEG	AC	Solution observation	Film Quality
MPSf	100	0	0	Homogène	++
MA	15	10	75	Homogène	++
MB	30	10	60	Hétérogène	--
MC/MC'	25	12	63	Homogène	++
MD	40	20	40	Hétérogène	--
ME	5	5	90	Homogène	++
MF	10	15	75	Homogène	++
MG	0	10	90	Homogène	++
MH	10	0	90	Homogène	++
MAc	0	0	100	Homogène	++

++ Film de bonne qualité

--séparation de phase

Une solution homogène a été obtenue puis laissée sans agitation pendant une heure pour éliminer les bulles d'air. Une quantité appropriée de la solution de collodion a été étalée manuellement de manière homogène sur une plaque en verre à l'aide d'un applicateur de film d'une épaisseur de 150 μm comme indiqué sur le tableau 2.3 (b). Après évaporation pendant 30 secondes, les films ont été immergés dans un bain de coagulation à 4°C, le film membranaire est présenté dans le tableau 2.4 (c). A l'exception de la membrane MC'. Le recuits thermique a été effectué pour toutes les membranes dans un four à 90 °C pendant 15 minute [179,181] ensuite elles ont été stockées dans l'eau distillée (voir figure 2.2).

Les différentes étapes de préparation du film membranaire sont regroupées dans le tableau 2.4 et la composition des mélanges est illustrée dans le tableau 2.3. Nous tenons à préciser que la solution de collodion est devenue trouble et le mélange n'était pas homogène à une concentration de polysulfone de 30%, ce qui nous a permis de conclure que la compatibilité du mélange est obtenue pour des compositions du PSf inférieure ou égale à 25%.

Tableau 2.4. Différentes étapes de la synthèse de la membrane plane.

Étape de préparation de la membrane	La description
 <p data-bbox="536 524 576 562">(a)</p>	<p data-bbox="858 304 1425 450">Les polymères sont dissous dans un solvant à température fixe et agités pendant un temps fixe.</p>
 <p data-bbox="536 846 576 884">(b)</p>	<p data-bbox="871 636 1412 781">La solution est étalée sur une plaque en verre et l'épaisseur est ajustée à l'aide d'un casting knife (applicateur de film).</p>
 <p data-bbox="536 1227 576 1265">(c)</p>	<p data-bbox="879 1014 1404 1216">La plaque en verre est immergée dans le bain d'eau distillée la solution étalée précipite sous forme d'un film membranaire.</p>
 <p data-bbox="536 1592 576 1630">(d)</p>	<p data-bbox="879 1391 1404 1536">Le film membranaire subit un traitement thermique dans un four à 90°C pendant 15 min.</p>

2.4. Caractérisation des membranes

Différentes méthodes de caractérisation ont été employées afin de déterminer les caractéristiques des membranes préparées et d'étudier les modifications physico-chimiques induites par le post-traitement.

Nous avons fait appel à la méthode d'ATR-FTIR pour connaître la composition chimique des membranes. Les analyses DSC/ATG permettent d'étudier la stabilité thermique et la résistance mécanique à mesurer le module de Young. Les examens angle de contact, teneur en eau (renseigne sur le caractère hydrophile/hydrophobe des membranes), ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB), nous orientent dans l'étude de la morphologie de surface membranaire. Il était aussi important de définir la taille de pore par la mesure de seuil de coupure MWCO (Molecular Weight Cut Off).

2.4.1. 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 Nicolet Nexus 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 $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. L'acquisition des spectres est réalisée en mode transmittance (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. Cette analyse a été effectuée dans le centre de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimiques (CRAPC) en ALGERIE.

2.4.2. Résistance thermique DSC/ATG

Nous avons déterminé les températures de transition vitreuse (T_g) pour toutes les membranes planes en réalisant des mesures par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) / analyses thermogravimétriques (ATG) à l'aide d'un appareil Universal V4.5A TA Instruments et effectuée dans le centre de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimiques (CRAPC) en ALGERIE. Pour évaluer leurs résistances thermiques, nous avons déterminé les températures de dégradation thermique (T_d) pour des films membranaire en réalisant des analyses thermogravimétriques (ATG). Elles permettent de mesurer les variations de masse de

l'échantillon, due à des phénomènes de décompositions ou de déshydratation, en fonction de la température ainsi que l'identification des différentes étapes de la transformation de chaque membrane [80].

Tous les thermogrammes ont été acquis pour des températures comprises entre 50°C et +800°C sous une atmosphère d'azote, en effectuant deux cycles consécutifs, avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C.min⁻¹. Nous avons analysé 3 échantillons (masse de 5 à 10 mg) de chaque membrane.

2.4.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

C'est une technique d'observation de la morphologie des membranes, elle consiste à balayer la surface de la membrane par un faisceau d'électrons énergétiques. Les électrons secondaires émis par l'échantillon irradié sont analysés par un détecteur adapté ce qui permet de reconstituer l'image de la surface. Cette analyse a été effectuée dans le centre de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimiques (CRAPC) en ALGERIE.

L'appareil utilisé est Zeiss-EVO Ma 10 (Oberkochen, Allemagne) à effet de champ de résolution 1.5 nm à 15 kV. L'échantillonnage de chaque membrane est préparé sur un support en aluminium (porte échantillon), pour la coupe de surface les morceaux de films membranaires sont placés sur la surface comme dans la figure 2.3 (a). Dans le cas d'une observation de la coupe transversale, les échantillons sont placés sur les parois des capsules comme illustré dans la figure 2.3 (b), ces morceaux de films doivent être coupée dans l'azote liquide afin d'obtenir une cassure nette respectant la structure d'origine.



(a)



(b)

Figure 2.3. Echantillons préparés pour déterminer les coupes de surfaces (a) & coupes transversales (b) pour les films membranaires préparés pour analyser par le MEB

2.4.4. Angle de contact

L'angle de contact d'un matériau donné est l'angle formé entre la tangente à une goutte de liquide et la surface solide sur lequel on a déposé cette goutte. La mesure de l'angle de contact permet de caractériser l'état de mouillabilité d'un matériau en quantifiant l'aptitude de la goutte de liquide pour s'étaler sur la surface. Pour l'évaluation du caractère hydrophile/hydrophobe des membranes, nous avons utilisé l'eau ultrapure comme liquide. Dans le cas d'une membrane hydrophile, on obtiendrait une faible valeur d'angle de contact. Par contre une surface hydrophobe présentera une mesure d'angle de contact élevée (Figure 2.4).

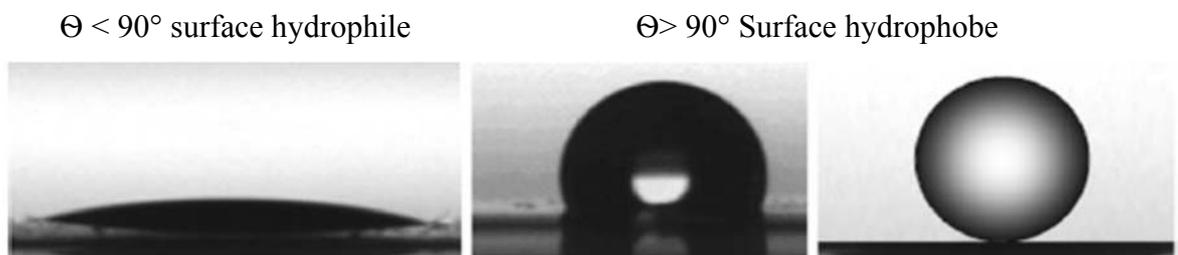


Figure 2.4. Différentes formes de gouttes d'eaux en contact avec des membranes hydrophiles et hydrophobes [87].

Les mesures d'angle de contact sont effectuées sur des membranes sèches à l'aide d'un tensiomètre optique CAM100 Instrument, Nordtest srl, GI,Serravalle SCRIVIA (AL) Italie via la méthode de la goutte (voir figure 2.5).

La détermination de sa valeur se fait automatiquement à l'aide d'un système de traitement d'image. Le système comporte une platine avec déplacements (y et z) millimétriques, une seringue (volume maximal de 50 μL) avec vis de poussée micrométrique, une source lumineuse pour l'éclairage de l'échantillon.



Figure 2.5. Tensiomètre optique pour la mesure de l'angle de contact

La membrane est collée sur la platine à l'aide d'un ruban adhésif double face. Lorsque la seringue est remplie d'eau ultrapure, la vis micrométrique est tournée 3 fois pour obtenir une goutte pendante de 10 μL . La platine est alors remontée pour mettre en contact la goutte et la surface. La platine (membrane plus goutte d'eau) est ensuite très délicatement redescendue et l'image à l'écran est capturée. Le logiciel Image J est utilisé pour numériser le contour de la goutte par traitement d'image. L'angle de contact est finalement déterminé par des méthodes d'interpolation en utilisant la méthode DropSnake plugin. Pour chaque membrane, une valeur moyenne a été calculée à partir d'une dizaine d'analyses effectuées en différents endroits de l'échantillon et la précision est obtenue par le calcul de l'écart type.

2.4.5. 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 [186] :

CHAPITRE 3
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Introduction

Le présent chapitre porte sur les différents résultats expérimentaux obtenus. La première partie consiste à étudier la caractérisation physico-chimique et les propriétés des membranes élaborées. Nombreux paramètres tel que le choix de la composition (nature et concentration des polymères constitutifs et additifs utilisés, nature et concentration du solvant), la méthode de préparation du collodion et en plus les paramètres opératoires (tel que le traitement thermique) ont une influence sur la structure, les propriétés de transfert de matière et de résistance mécanique et chimique des films. Nous devons donc comprendre les influences de chaque paramètre pour obtenir des membranes aux performances contrôlées.

Nous nous intéresserons dans une seconde étape aux mécanismes de transfert et de sélectivité des membranes préparées envers des solutés réelles et synthétiques. Pour ce faire, des solutions en eau riche en fluor, ions métalliques et sels seront utilisées en première étape. L'influence des conditions opératoires de filtration sera étudiée par la détermination du taux de rétention en fonction de la pression appliquée et de la concentration de la solution d'alimentation. Pour enrichir ce travail, une partie est consacré à l'étude de performance des membranes dans des conditions réelles, en utilisant deux sources naturelle d'eaux, la première consiste à filtré les eaux usées épurées de la station de Chenoua/tipaza et la seconde concerne les eaux fluorées saumâtres de la région de Chaiba/biskra.

Enfin pour limiter les pertes de performances liées aux effets du colmatage et dans le but de mesurer les performances complètes des membranes, les membranes les plus performantes ont été sélectionnées pour étudier le problème de colmatage. En effet ce phénomène provoque des modifications dans leurs efficacités et leurs performances. L'idéal étant d'obtenir des membranes résistantes au colmatage et stables dans le temps, tout en conservant leurs propriétés intrinsèques. Un organigramme récapitule les grands titres abordés dans cette partie pour faciliter la lecture de ce chapitre. La figure 3.1. Organigramme récapitule les grands titres abordés dans cette partie.

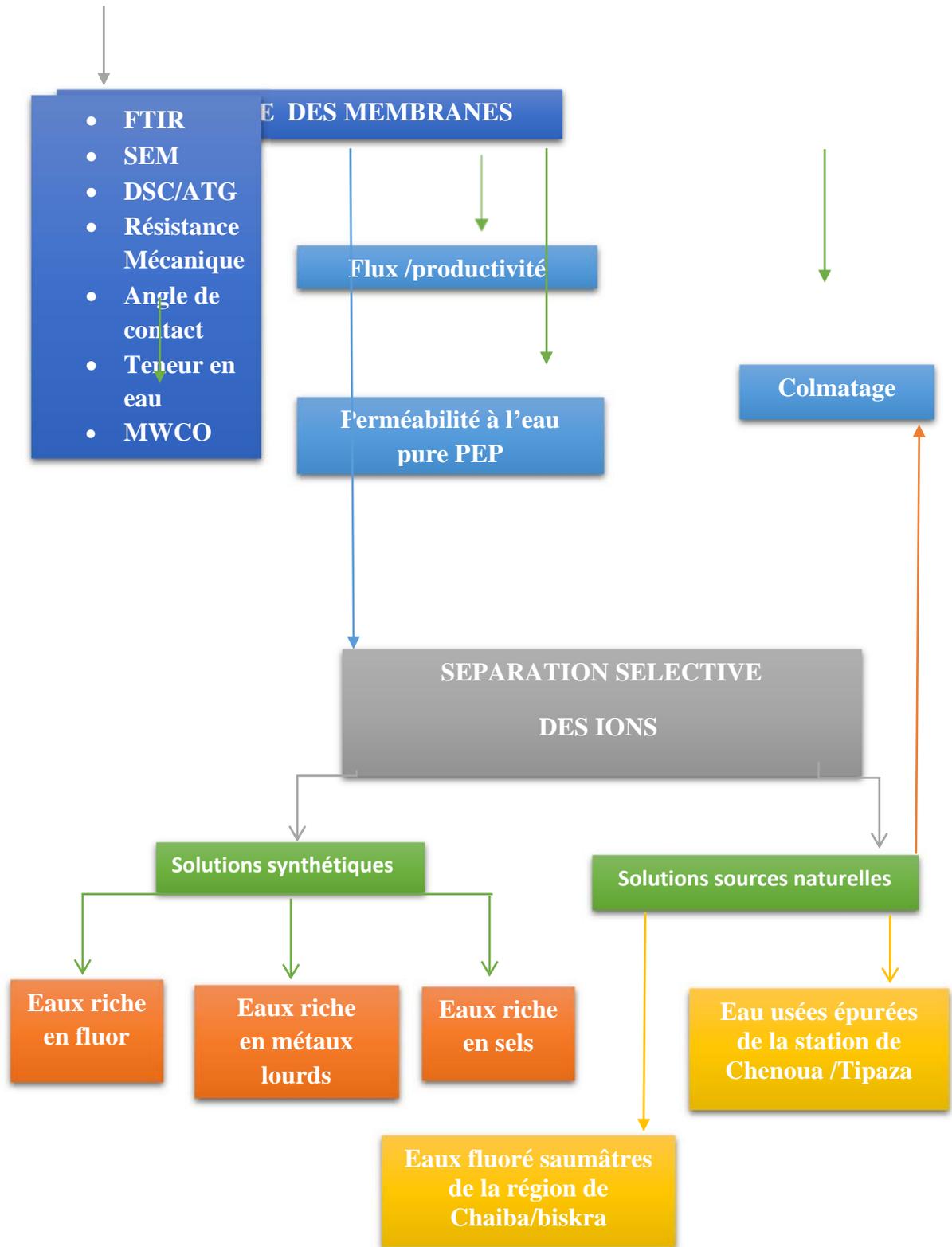


Figure 3.1. Organigramme récapitulatif des grands titres abordés dans cette partie.

3.2. Caractérisation des membranes

3.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier ATR-FTIR

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier a permis de mettre en évidence toutes les bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels intramoléculaires des polymères Acétate de Cellulose (CA) et du polysulfone (PSF) ainsi que les interactions spécifiques intermoléculaires susceptibles de se développer entre eux. Ce qui peut aider à prévoir leur miscibilité.

Les bandes caractéristiques de l'acétate de cellulose sont visibles sur les spectres de la figure 3.2. La plus importante concerne le pic qui décrit le groupement de l'ester libre C = O, elle est centrée à 1737 cm^{-1} . Cette dernière est plus intense pour les membranes riches en acétate de cellulose AC et s'atténue au fur et à mesure que la fraction de PSf augmente dans le mélange reflétant la diminution des groupements C = O au profit de nouvelles interactions [148].

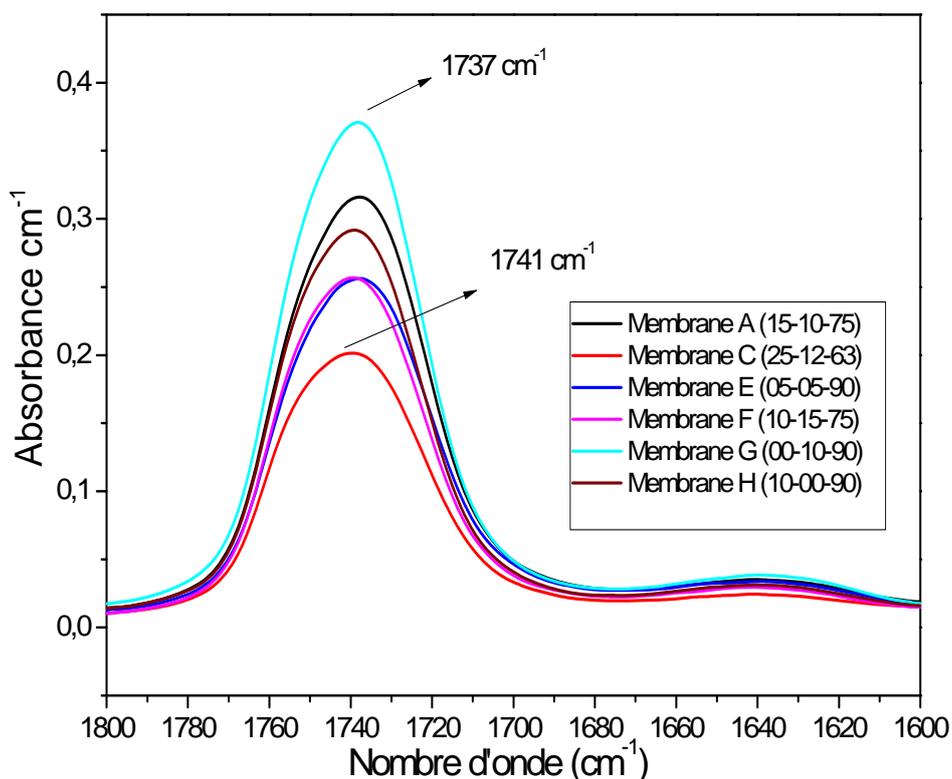


Figure 3.2. Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine ($1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$).

Dans la région de ($3600-3050\text{ cm}^{-1}$) illustrée dans la figure 3.3 : un pic situé aux alentours de 3490 cm^{-1} , caractérisant le recouvrement de deux vibrations. La première attribuée au groupement OH liée avec des groupements C=O par liaison hydrogène et la seconde correspond au groupement O-H libre. Cette bande se rétrécit et se déplace vers les nombres d'ondes les plus élevés à 3506.5 cm^{-1} pour la fraction riche en PSf, confirmant la perturbation de ces groupements par l'introduction du PSf et du PEG dans le mélange.

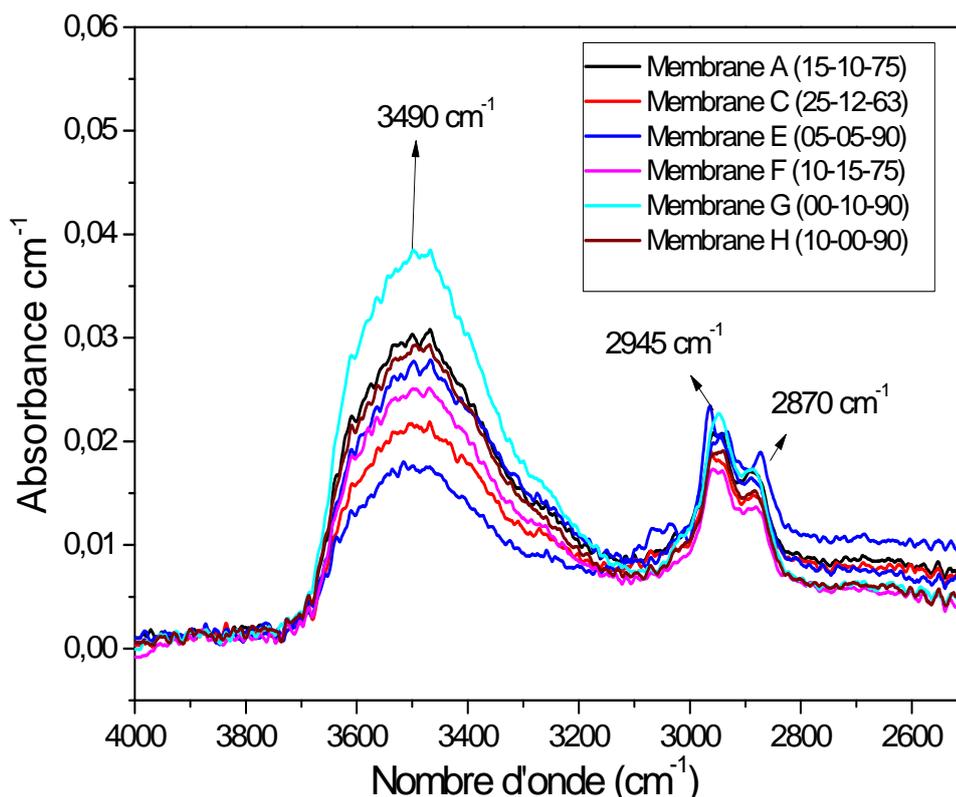


Figure 3.3. Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine ($2500-4000\text{ cm}^{-1}$).

En ce qui concerne le polysulfone (PSf), plusieurs pics sont observés dans la figure 3.4, nous citons les plus importants, à savoir : les bandes à 1230 et 1060 cm^{-1} , qui se recouvrent avec celle de cellulose. Elles caractérisent la vibration d'étirement symétrique des groupes $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ont confirmé la présence de $\nu_s(\text{SO}_3)$ & $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ respectivement. Les bandes à 2870 et 2945 cm^{-1} (voir figure 3.3) ont indiqué la présence de vibrations d'étirement C-H asymétriques et symétriques impliquant l'ensemble du groupe méthyle et l'étirement aromatique CH [187]. L'intensité de ces bandes augmente en augmentant le poids moléculaire du polysulfone.

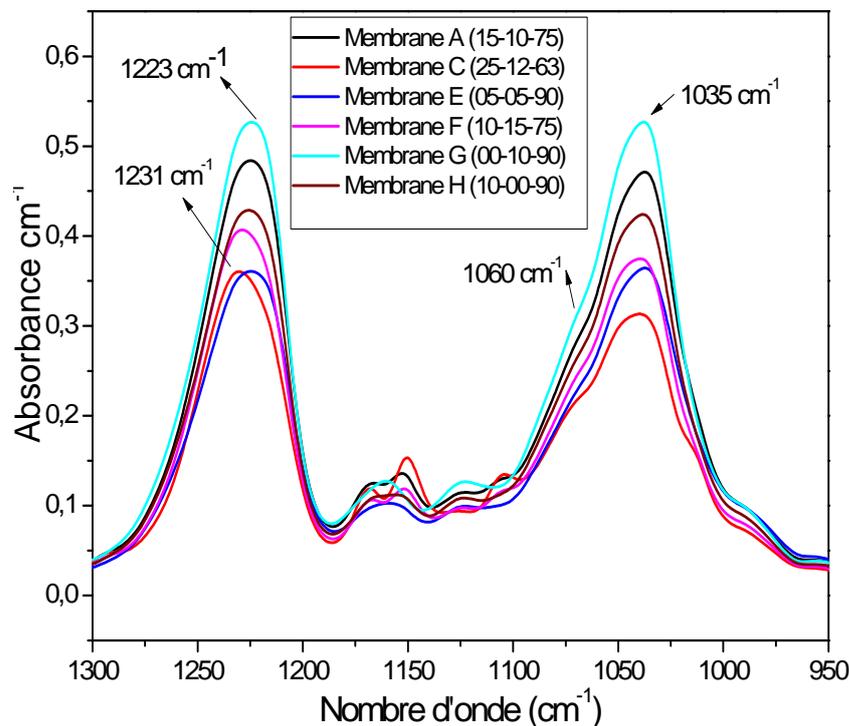


Figure 3.4. Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine (1010-1300 cm⁻¹).

La bande illustrée dans la figure 3.5 caractéristique de PEG représentative des groupes CH₂OH a été observée à 691 cm⁻¹, confirmant la présence de PEG dans la structure membranaire MA, MC, ME, MF et MG. Le pic le plus intense a été observé pour la membrane F qui contient 15% en poids de PEG et diminue à mesure que la teneur diminue dans le mélange [154]. L'absence du pic a été constatée pour la membrane H qui ne contient pas de PEG. Nous avons également noté que cela devient important lorsque le PEG augmente dans le mélange.

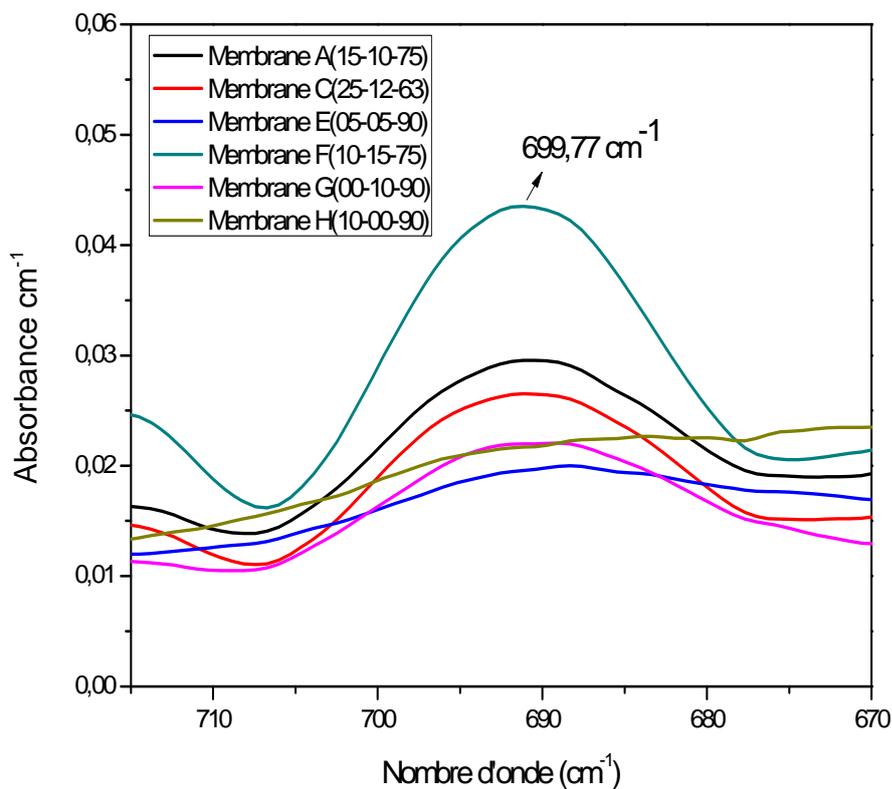


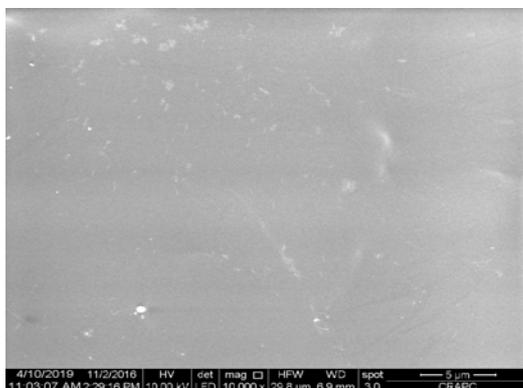
Figure 3.5. Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine ($670\text{-}720 \text{ cm}^{-1}$).

En conclusion, les résultats FT-IR ont démontré la présence des différentes bandes caractéristiques de tous les groupements fonctionnels des différentes composantes du mélange. Cependant aucune bande de type liaison hydrogène intermoléculaire n'a été décelée. Enfin, les membranes élaborées manifestent la présence de tous les constituants du mélange polymérique.

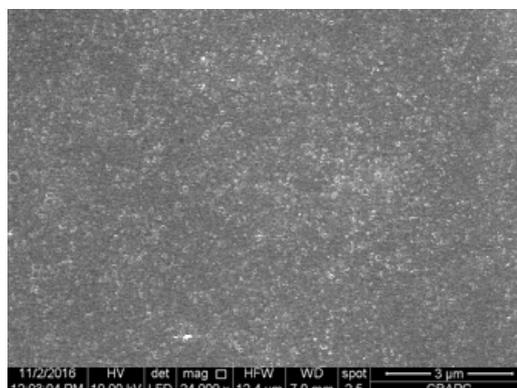
3.2.2. Étude par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des surfaces supérieures des différentes membranes a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) à des grossissements de $2\text{-}5 \mu\text{m}$. Les résultats sont illustrés dans la figure 3.6. L'image de la membrane d'acétate de cellulose MAC, en l'absence d'additif et du PSF montre un film compact. Nous observons l'absence des pores et un aspect lisse de surface. Contrairement au PSF (MPSf) qui présente une structure

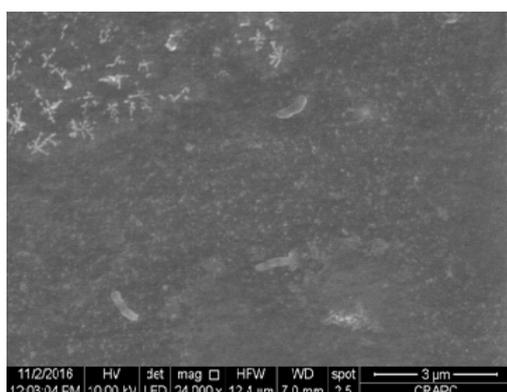
symétrique plutôt homogène, poreuse et relativement lisse, comme cela est généralement observée pour une membrane de PSf préparée par inversion de phase [188].



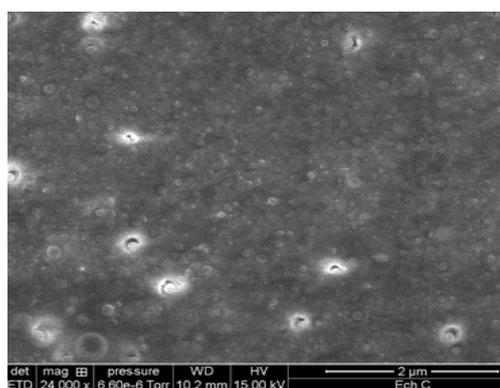
MAc (0-0-100)



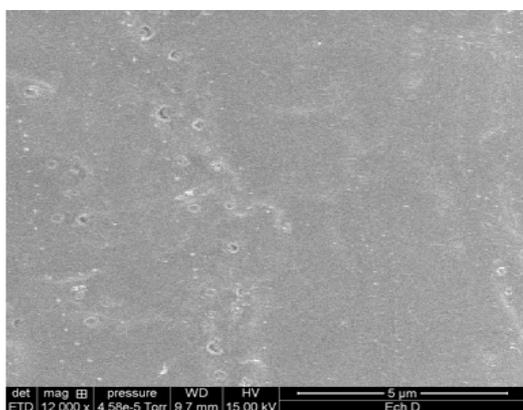
MPSf (100-0-0)



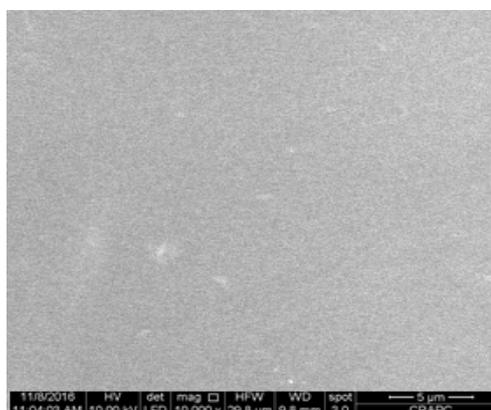
Membrane MC (25-12-63)



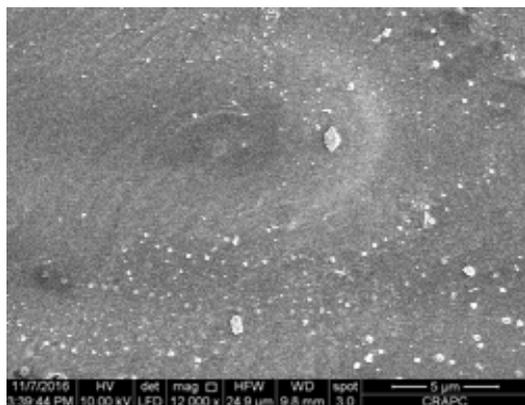
Membrane MC' (25-12-63)



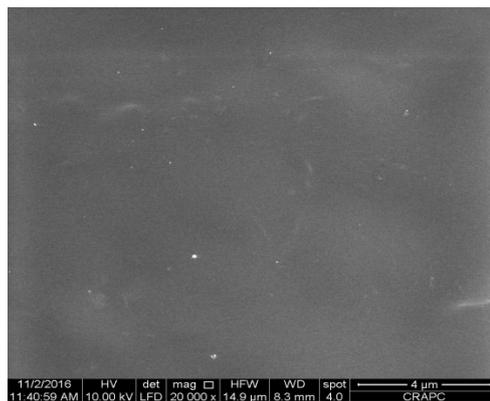
Membrane MA (15-10-75)



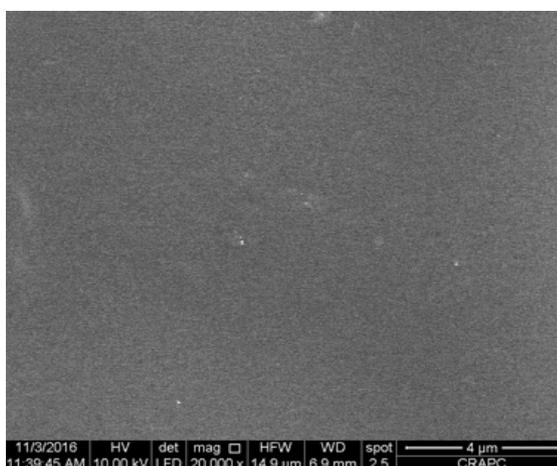
Membrane H (10-00-90)



Membrane F (25-15-63)



Membrane MG (0-10-90)



Membrane ME (05-05-90)

Figure 3.6. Images MEB pour les surfaces des membranes.

Lorsque le PEG augmente de 0 à 12% en poids, des changements de surface ont été observés ou la taille des pores augmente et les pores apparaissent de plus en plus sur la surface. Pour des membranes présentant un PEG supérieure ou égale à 10%, la taille des pores dépend du rapport de PSF/PEG dans le mélange. Nous constatons que pour la valeur la plus élevée du PSF/PEG, la morphologie de la membrane devient de plus en plus poreuse. C'est le cas de la membrane MC (PSF/PEG/AC) (25/12/63).

Par contre la membrane MF contenant un pourcentage de 15% en PEG donne lieu à une surface moins poreuse comparée à la membrane MC et présente une rugosité sur la surface.

Donc des effets opposés peuvent se produire lorsque le taux du PEG dépasse le seuil de 12%. Ceci s'explique par la démixtion du film de la solution qui est ralenti, ce qui indique que l'amélioration thermodynamique est dépassée par l'obstacle rhéologique à la démixtion de la solution [159, 189]. Des travaux de recherche ont expliqué que la nature hydrophile de l'additif PEG donne lieu à la formation de pores pour un poids $\leq 12\%$ car les propriétés thermodynamiques favorisent la démixtion instantanée conduisant ainsi à la formation d'une membrane avec une couche superficielle poreuse.

Le MEB de la surface de la membrane MC' présentant une composition identique à celle de la membrane MC et montre une surface poreuse de même ordre. La différence réside uniquement par rapport à la taille des pores ; la membrane MC indique la présence des pores plus denses. En effet, le traitement thermique diminue le volume libre qui s'est formé avec la formation de la membrane provoquée par le mouvement moléculaire dans la membrane. Le volume moins libre formé dans la membrane MC entraîne la formation de pores ou de cavités plus petits. Ainsi, la morphologie de la membrane devient plus compacte [181].

En résumé, Les images MEB de surface des membranes recuites à des températures de 90°C pendant 15 minutes montrent une couche de peau supérieure dense pour les différentes membranes asymétriques, elle devient plus épaisse pour les membranes riches en acétate de cellulose, ce qui est le cas des membranes MAc, MH et MG; ceci s'explique par le mouvement des molécules des chaînes polymères qui devient plus difficile et affecte la structure morphologique de la membrane. De plus, cela entraîne une diminution du volume libre formé dans la membrane après le traitement thermique, ce qui entraîne un rétrécissement des pores et par conséquent une morphologie plus compacte [179-181].

Les coupes transversales présentées sur la figure 3.7 montrent que les membranes MA et MC contenant une concentration importante en PEG et un rapport PSf/PEG élevé présentent dans leurs couche intermédiaire une structure poreuse en forme d'éponge et des macrovides en forme de doigts. Ils sont attribués à la domination de la démixtion instantanée. Les grands macrovides s'étendent sur la majeure partie de la sous-structure, les macrovides de taille moyenne s'étendent sur un tiers de la membrane et les petites macrovides sont situées près de la couche nodulaire. La peau devient poreuse et une structure en éponge est observée au fond de la cavité pénétrante. Des observations similaires de la taille croissante de vides en

forme de doigt avec une concentration croissante de PVP ont également été effectuées et analysées par suvakimar et al.2006 [192].

A des faible taux en PEG, la courbe transversale des membranes ME, MG et MH montrent une structure asymétrique consistant en une couche supérieure dense et une sous-couche poreuse sans développement de macrovides. En général, la formation de macrovides se produit dans des conditions de précipitation rapide, et les précipitations sont plus rapides à une température de coagulation élevée ou en présence d'additif [194].

Nous avons conclu que la section transversale de la structure membranaire (MA, MC et ME) peut être classée comme membrane de nanofiltration, alors que les autres membranes (MAc et MH) ont une couche de peau dense suivie d'une couche intermédiaire très poreuse. Elle peut être considérée comme candidates dans les membranes OI.

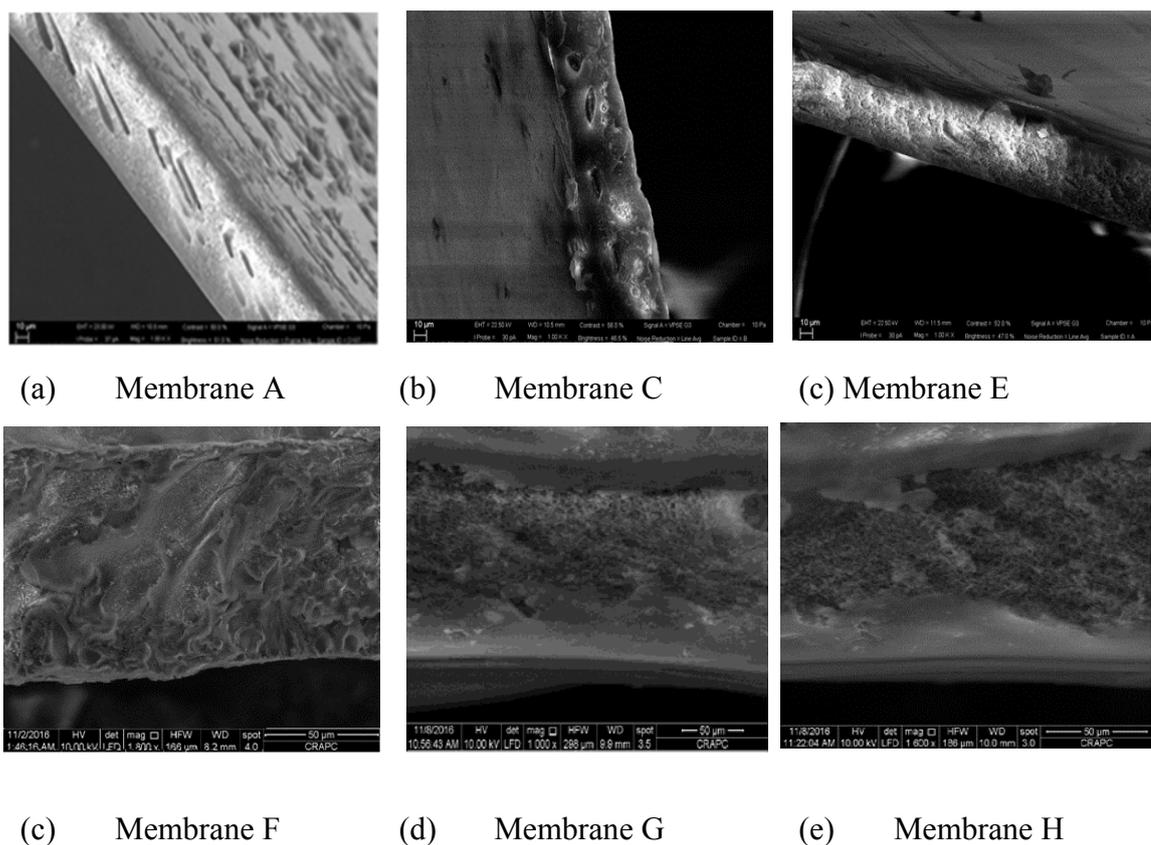


Figure 3.7. Coupes transversale pour différentes membranes

3.2.3. Analyses thermiques

Nous avons étudié la stabilité thermique des membranes composites PSf/AC par analyse thermogravimétrique ATG pour déterminer sa température de dégradation. La figure 3.8 montre l'évolution du pourcentage en poids en fonction de la température. Une faible perte de masse a été observée autour de 95 °C, en raison de la mobilité des traces d'eau et des solvants pour toutes les membranes. La deuxième perte correspond à la dégradation de l'acétate de cellulose et est située entre 330 et 350 °C pour une perte de masse qui varie d'une membrane à l'autre. La perte la plus importante a été observée pour les membranes G, H et E qui correspondent au plus haut poids de cellulose de 90%; La dernière perte est d'environ 460 à 500 °C pour toutes les membranes, à l'exception de la membrane G (0% de polysulfone) [195]. Cela s'explique par la dégradation du polysulfone. Les pertes de masse enregistrées varient entre 6 et 11%.

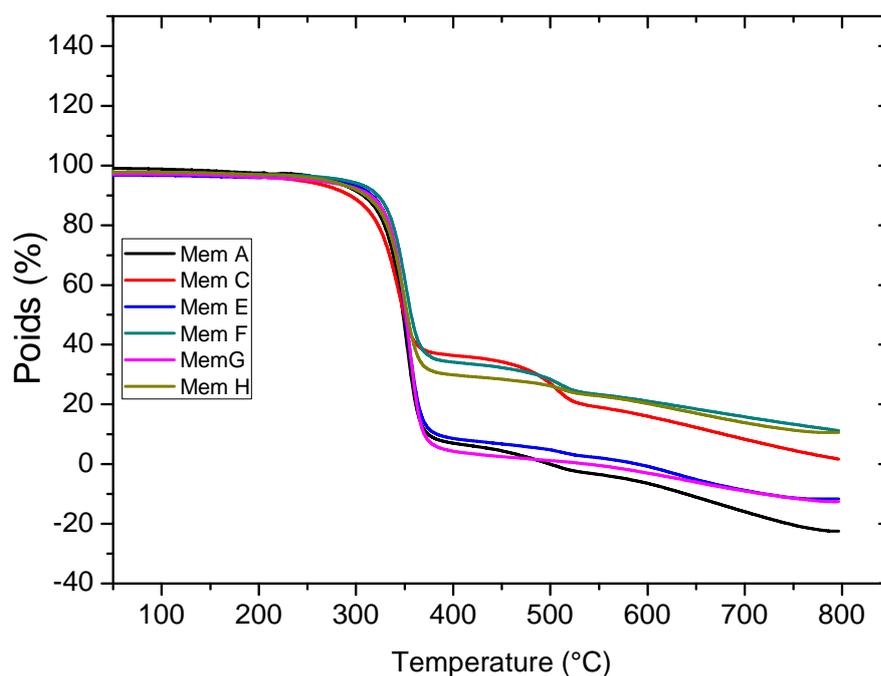


Figure 3.8. Courbes ATG pour les différents films membranes

Il convient de noter que la température correspondant à 1% de dégradation de la masse d'une membrane (notée $T_{deg, 1\%}$) est choisie comme la température à laquelle la dégradation du matériau commence. Cette valeur de température est supérieure à $T = 200$

°C pour toutes les membranes planes. Il faut noter que cette température est largement supérieure à la température maximale utilisée pour le traitement de l'eau par séparation sur membrane [48].

La technique DSC a été utilisée pour évaluer la résistance thermique des membranes et la miscibilité de leurs mélanges (Figure 3.9). Les valeurs de Tg signalées pour le Polysulfone et l'acétate de cellulose sont comprises entre 180 °C et 345 °C respectivement. La courbe DSC des membranes PSf/AC à différentes concentrations montrait une seule température de transition vitreuse Tg. Elle reflète la miscibilité entre les composants du mélange sur toute la plage du rapport de composition étudiée. La plus grande valeur de 359 °C correspond à la membrane MA, et la plus faible est attribuée à la membrane MF à 343 °C. De plus, elle est supérieure à celle des polymères vierges PSf et AC, ce qui s'explique par l'apparition d'une nouvelle interaction spécifique au sein du mélange [196-198]. Ceci confirme la compatibilité entre les constituants du mélange pour les différentes membranes.

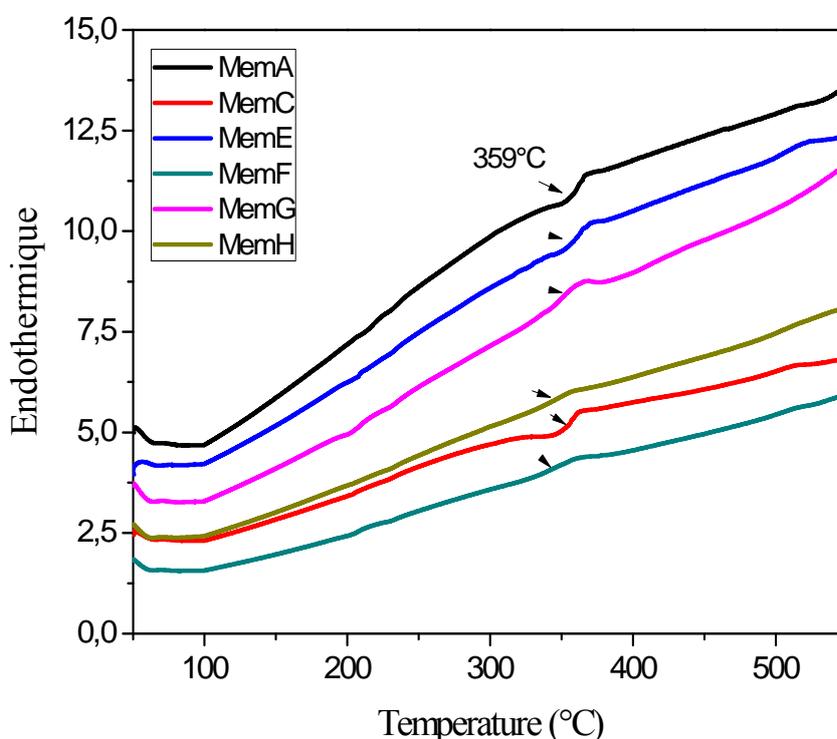


Figure 3.9. Thermogramme de DSC pour les films membranes

3.2.4. Résistance mécanique

Plusieurs études ont montré que l'acétate de cellulose avait de très faibles propriétés mécaniques, que la contrainte de traction soit de l'ordre de 31 Mpa et que l'allongement ne dépasse pas 13% [180]. Dans ce contexte nous avons introduit le polysulfone qui possède une très haute résistance mécanique afin d'améliorer le comportement mécanique des membranes préparées à partir d'acétate de cellulose.

La figure 3.10 illustre les propriétés mécaniques des membranes préparées afin d'étudier l'effet de la composition et de déterminer la membrane la plus résistante aux cisaillements. L'analyse des propriétés mécaniques donne des valeurs très intéressantes concernant le module de Young. L'intensité de ce module augmente au fur à mesure que le poids de polysulfone augmente dans le mélange. La valeur maximale est de 217,5 N /mm² avec un allongement de 25% pour le mélange qui a une teneur de 25% de PSf.

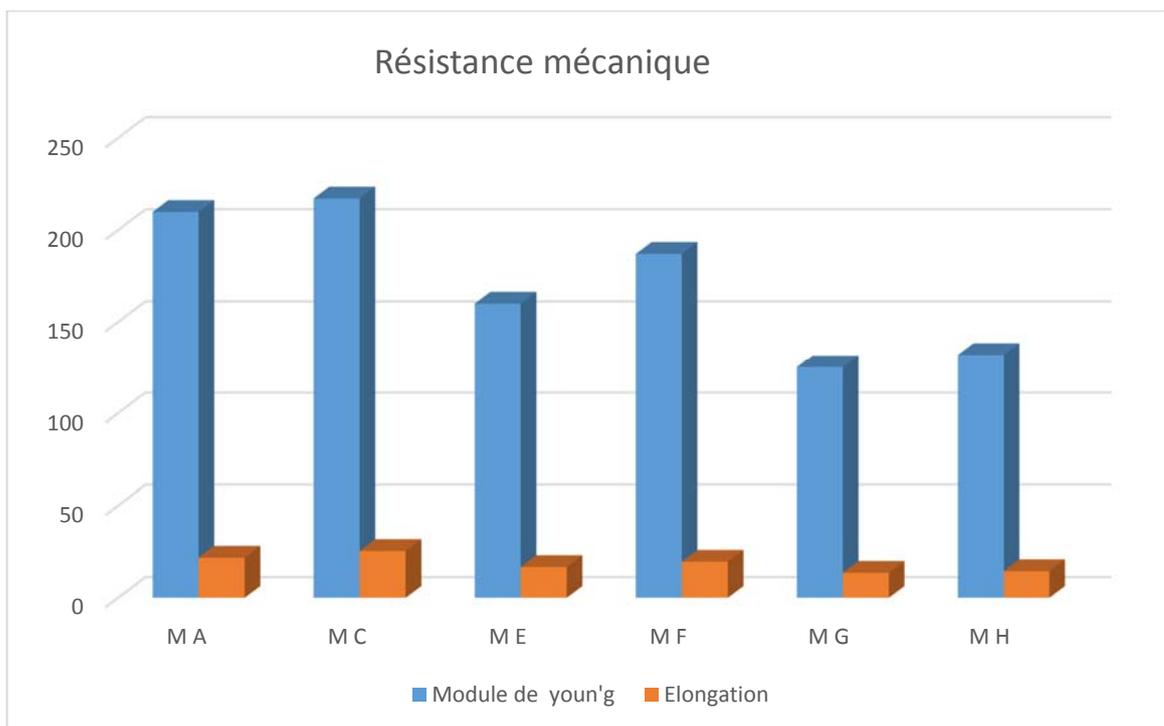


Figure 3.10. Résistance mécanique des membranes polymères

En outre, nous notons également que l'allongement à la rupture diminue pour les membranes ME, MF et MG ayant un faible rapport PSf/PEG et une concentration plus élevée en acétate de cellulose ; un comportement similaire a été observé pour des membranes préparées à partir d'acétates de cellulose et de PEG 600 [180]. Cela étant dû à la relation intrinsèque d'équilibre de phase de la solution modifiée par l'ajout de PEG. Ceci a amélioré

l'affinité entre la solution de coulée et le bain de coagulation et ainsi le processus de séparation de phase a été accéléré, donnant lieu à la formation d'une structure poreuse et par conséquent, la résistance mécanique diminue.

On conclut, l'incorporation de polysulfone dans l'acétate de cellulose améliore la résistance mécanique. La membrane MC révèle un module de Young plus élevé ainsi que l'allongement à la rupture et présente donc les meilleures propriétés mécaniques, tandis que MG possède les propriétés mécaniques les plus basses. Les propriétés mécaniques diminuent dans cet ordre : MC > MA > MH > MF > ME > MG.

3.2.5. Angle de contact

Les études de la mouillabilité des membranes a été effectuée en tenant compte des paramètres tel que l'angle de contact et d'absorption d'eau. Elles permettent d'identifier le caractère hydrophile, la rugosité et la porosité de la surface. La mesure de l'angle de contact de l'eau est la méthode qui permet d'évaluer spécifiquement la nature hydrophobe/hydrophile de la surface d'une membrane. Habituellement plus l'angle de contact est petit, plus la membrane est hydrophile, la figure 3.11 présente les valeurs de l'angle de contacte des différentes membranes élaborées, il est a noté que les angles de contacts mesurés pour le PSf et l'acétate de cellulose sont respectivement 88° et 59 ° ce qui confirme le caractère hydrophobe et hydrophile de ces deux membranes respectives [199-200].

Nous remarquons que l'angle de contact dépend de l'incorporation du PEG et de la concentration en polymère dans le mélange. La plus faible valeur est obtenue pour la membrane MC avec 12% en poids de PEG. Elle est de 60°, à un degré en moins, la membrane MA présente aussi une valeur proche à celui de l'acétate pure. Par contre l'incorporation de 15% en PEG a fait augmenter l'angle de contact à 69°, ceci est dû probablement à la démixtion retardée pendant la coagulation de la membrane, provoquant ainsi la modification du processus de la réaction de séparation de phase. Ce qui confirme la rugosité de sa surface obtenue par MEB. La valeur la plus importante de l'angle de contact (74°) au sein de mélange est obtenue pour la membrane MH présentant 10% en poids de PSF et en absence de PEG.

Nous pouvons conclure que pour les mélanges composés de PEG ≤ 12 et un rapport le plus élevé de PSf/PEG, les membranes présentent des valeurs intéressantes d'angle de contact.

L'augmentation de la quantité de PEG dans le mélange préserve le caractère hydrophile de la membrane car les groupes CH₂-OH présents dans la structure du PEG, à la surface de la membrane, interagissent avec l'eau via les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène, de sorte que l'aspect de mouillabilité augmente [201].

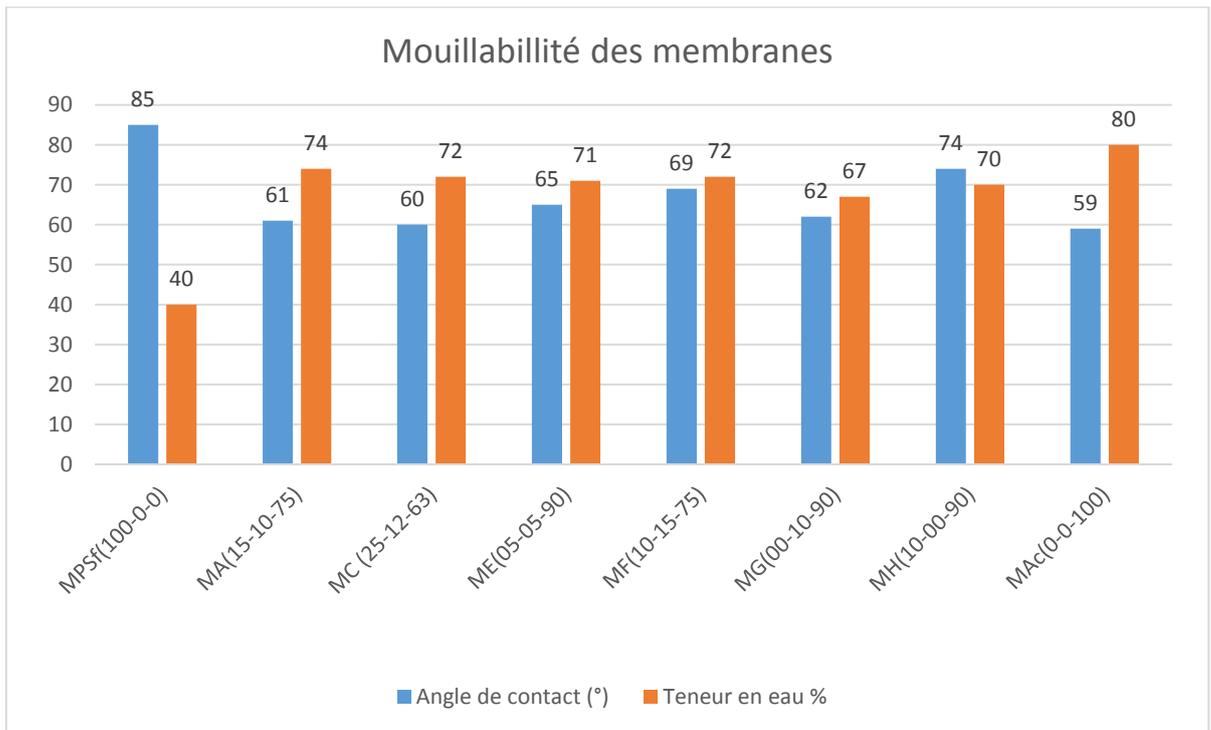


Figure 3.11. Variation de l'angle de contact et de l'absorption d'eau des membranes

3.2.6. Teneur en eau

En règle générale, le taux de teneur en eau augmente avec la diminution de l'angle de contact. Cette grandeur détermine l'aptitude de la membrane à absorber l'eau à la surface de la membrane. Le comportement d'absorption d'eau des membranes est présenté dans la figure 3.11. On peut dire que l'absorption d'eau la plus élevée est observée à 80% pour la membrane pure en acétate MAc, et que la membrane MPSf enregistre la valeur minimale de l'ordre de 40%. Ces résultats confirment ceux de l'angle de contact et affirment leurs caractères hydrophile et hydrophobe respectives.

L'incorporation du PEG et du PSf a modifié modérément l'absorption de l'eau. En présence du PSf dans le mélange et en absence de PEG, l'absorption est de 67%. L'incorporation de l'additif PEG dans le mélange présente des taux en teneur d'eau qui varie entre 72-75%. La membrane avec le pourcentage de 12% en PEG a montré une absorption maximale de l'eau. Ceci fournit une preuve supplémentaire du fait que l'augmentation du polyéthylène glycol dans le composant de la membrane augmente la nature hydrophile de la membrane. De ce fait et suivant cette logique ; La membrane MC ayant les pourcentages respectifs de 12% et 25% en PEG et le PSf présentait une absorption maximale de l'eau.

3.2.7. Seuil de coupure des membranes MWCO

La relation entre le taux de rétention du PEG et les différents poids moléculaires en PEG est présentée dans la figure 3.12 pour toutes les membranes PSf/AC et à une pression de 20bar. Le MWCO des membranes a été déterminé par interpolation des valeurs obtenues pour un taux de rejet de 90% et sont répertoriés dans le tableau 3.1. On observe que la séparation du soluté augmente avec l'augmentation du poids moléculaire des solutés, un rejet est détecté aux environ de 83 % de PEG 400 pour la membrane MC. Il varie de 85% et 88% respectivement pour les membranes MA et MG et dépasse les 90% pour la membrane MAc. La détermination du seuil de coupure MCWO pour cette gamme de membranes est située dans un intervalle de 300-600 Da en PEG. La plus grande valeur est décelée pour la membrane MC à 579.12 Da et la plus petite correspond à la membrane pure en acétate de cellulose MAC à 308.03 Da. L'élimination du PEG a été quasi-totale pour toutes les membranes pour une solution de PEG égale à 1000 Da.

Tableau 3.1. MWCO et diamètre des pores de chaque membrane.

Membrane	MA	MC	ME	MF	MG	MH	MAc
%	15-10-75	25-12-63	5-5-90	10-15-75	0-10-90	10-0-90	0-0-100
(PSf/PEG/AC)							
MWCO	528.33	579.12	380.22	471.02	370.32	352.5	308.03

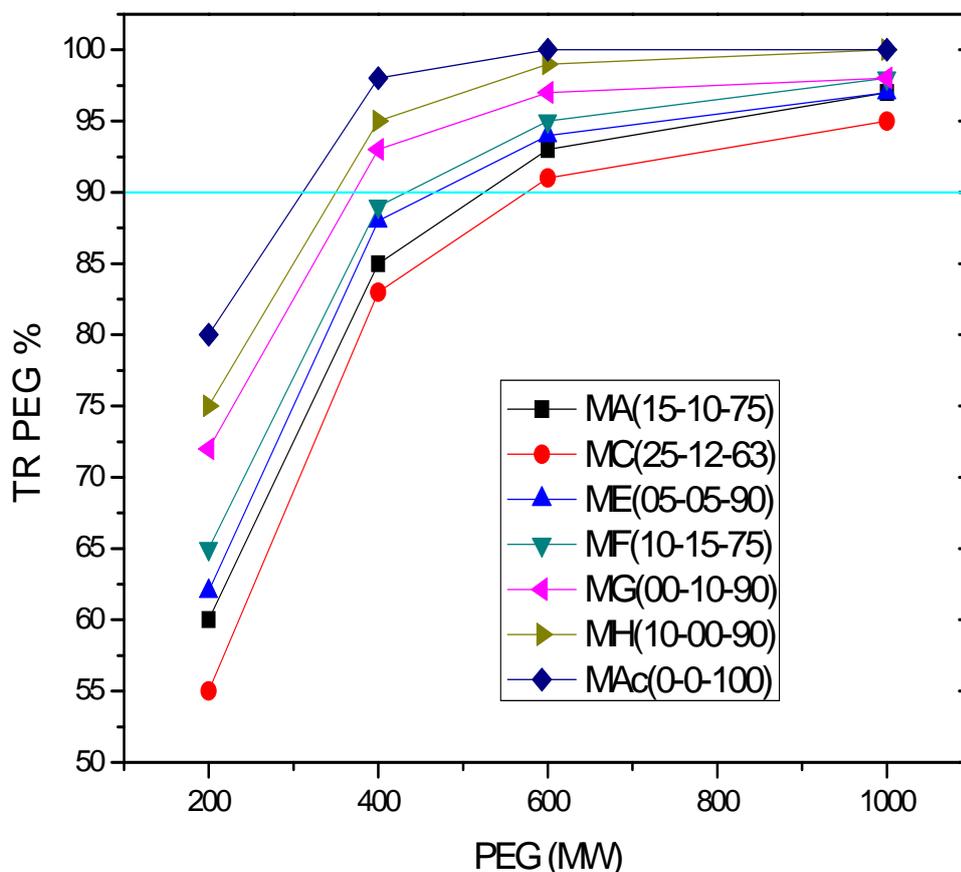


Figure 3.12. Rejet vs poids moléculaire du PEG pour toutes les membranes

$\mu\text{p}(\text{nm})$ (TR=50%)	0.54	0.57	0.36	0.41	0.45	0.30	0.16
--------------------------------------	------	------	------	------	------	------	------

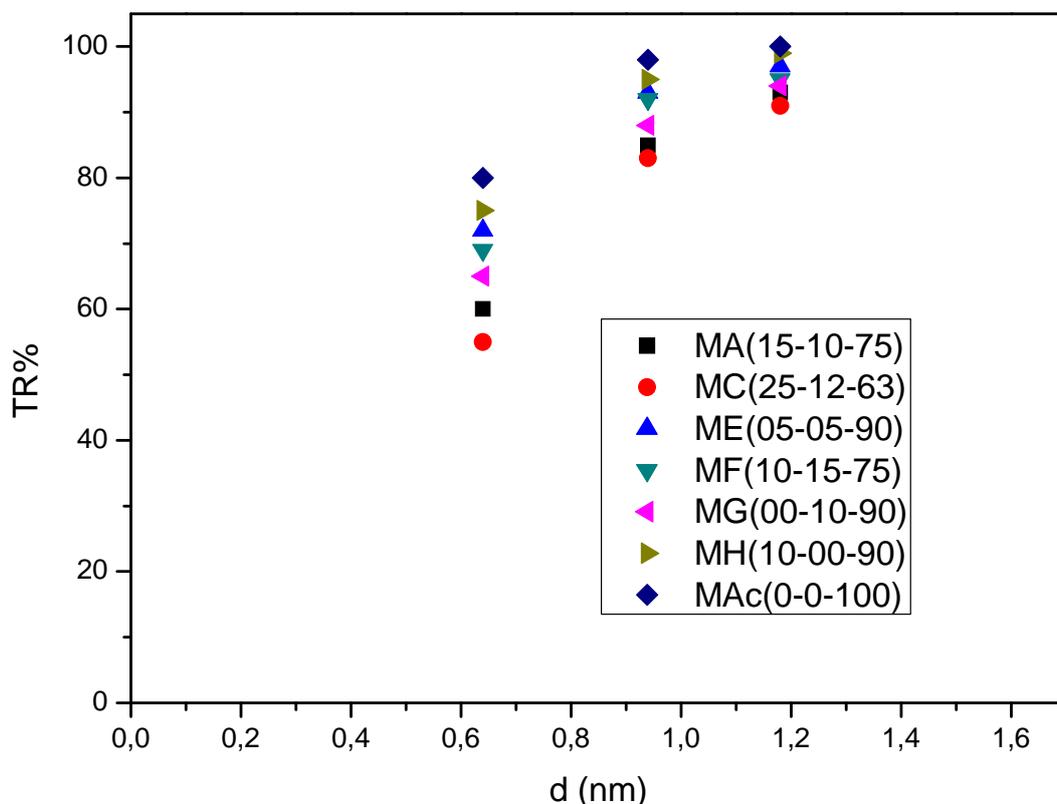
D'après ces résultats et selon la littérature, nous pouvons donc en conclure que les pores de la membrane sont de taille nanométrique, ce qui est dans la gamme des membranes NF [199, 203]. Il est clairement démontré que les membranes qui contiennent le PSf ont un MWCO supérieur par rapport à la membrane sans PSf, et que les membranes PSf/AC qui contiennent le PEG en tant qu'additif présentent un MWCO supérieur par rapport à celles sans additif.

3.2.8. Détermination du rayon de pores des membranes

Les courbes de la séparation des solutés en fonction de leur diamètre pour les membranes PSf/AC avec des additifs de différents poids moléculaires sont présentées sur la figure 3.13. La courbe de régression a été tracée avec un coefficient de corrélation élevé (r^2 0,98). Le

diamètre de Stokes « d_s » peut être déterminé en utilisant Eq. (2.1). La taille moyenne des pores des membranes μ_p correspond à la valeur du diamètre de pores obtenue avec un maximum de distribution et un rejet de 50%; elle varie de 0.16 jusqu'à 0.57, ce qui est dans la gamme des nanopore NF.

MWCO sert de guide pour les tailles de pores des membranes lorsque le MWCO augmente, il implique une grande taille de pores de la membrane [204]. La plus grande taille de pores de membrane est obtenue pour la membrane MC présentant un taux de 12 % en PEG et 25% en PSf. Elle est égale à 0.57 nm suivie de la membrane MA pour un $\mu_p = 0.54$ nm (voir tableau 3.1). Ensuite elle diminue pour atteindre des valeurs inférieures pour les membranes ME et MH aux alentours de 0.3 nm. La taille des pores des membranes MAc est très faible proche de 0.16 nm. Ces observations sont en bon accord avec la densification de la couche superficielle observée sur les micrographies MEB. Nous constatons également que la taille des pores moyenne de la membrane MF constituée de 15% en PEG est inférieure à celle de la membrane MC confirmant ainsi que la démixtion retardée a affecté le nombre et la taille des pores.



Ces résultats révèlent aussi que la taille des pores des membranes dépend du rapport PSf /PEG dans le mélange. Ce rapport intervient de façon significative dans la formation des pores sur la surface des membranes. Néanmoins le PEG seul dans le mélange augmente la taille des pores, par contre la présence du PSf seul dans le mélange n'affecte pas la taille des pores de la membrane en acétate de cellulose. En résumé l'incorporation du PEG ainsi que le PSf ont donné des résultats intéressants de point de vue la taille des pores et MWCO dans le but d'améliorer le flux de la membrane pure en AC car la taille des pores est passée de 0.16 à 0.57 nm. Nous pouvons encore conclure que le recuit thermique permet d'obtenir des pores de l'ordre nanométrique pour les membranes PSf/AC en présence de DMF comme solvant et PEG comme additif.

3.3. Performance de la membrane

3.3.1. Etude des performances des membranes

L'étude des performances des membranes est évaluée à travers 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 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 décolmatant [34].

3.3.1.1. Etude du temps de compactage

L'étape de compactage est réalisée avec de l'eau ultrapure et l'augmentation de la pression est faite par paliers de 5 bars jusqu'à une pression maximale de 25 bars. Elle correspond à la diminution de la perméabilité des membranes au cours du temps due à l'action de la pression sur la membranaire polymère, La pression maximale est maintenue toujours supérieure à la pression maximale du travail (20 bars), jusqu'à obtention d'un flux de perméation constant.

La figure 3.14, représente la perméation de flux d'eau pure en fonction du temps de compactage pour toutes les membranes. La diminution du flux d'eau pure aux premiers stades de la compaction peut être attribuée à la réduction du volume de porosité due au réarrangement plus étroit des segments et des chaînes de polymères. Le compactage complet de la membrane de mélange s'est produit au cours des premières 60 minutes. Ce dernier vise à uniformiser et à rigidifier les pores des membranes et à obtenir un flux permanent. De plus, lors du compactage, toute trace d'additif ou de tensioactif présent dans les pores serait également éliminée [163].

Des tendances similaires ont été rapportées ailleurs [45, 87]. Au-delà de cette durée, les valeurs de flux deviennent presque constantes ou qui ont peu augmenté avec le temps lors de la filtration. Ceci nous a permis de dire que le phénomène de compactage est achevé ou négligeable. Nous notons également qu'au fur et à mesure que le PEG augmente, le caractère

hydrophile de la surface de la membrane s'accroît et que l'absorption d'eau devrait augmenter et peut également réduire le compactage de la membrane afin de maintenir un flux plus stable [87].

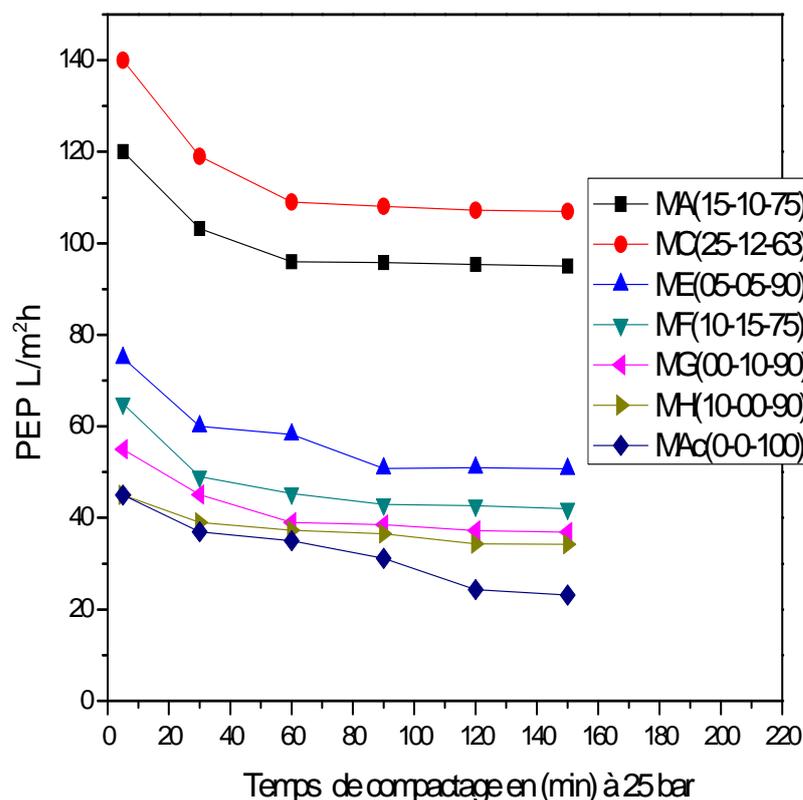


Figure 3.14. Effet du temps de compactage sur le flux d'eau pure PEP pour toutes les membranes

3.3.1.2. Etude 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 3.15 (a) indique que le flux d'eau pure PEP des membranes hybride PSF/PEG/AC est supérieur à celui de la membrane de l'acétate pure MAc, qui est d'environ 5.6 L/m²h à 10 bars. L'incorporation de 10% en poids de PSf au sein de mélange n'a pas amélioré le flux et il demeure voisin à celui de la membrane MAc. Par contre l'ajout de 10 % en PEG a fait légèrement augmenté le flux à 8.5 L/m²h pour la membrane MG. L'augmentation est plus apparente pour la membrane MA pour un flux de 33 L/m²h et le meilleur flux est obtenu pour la membrane MC. Il est 7.5 fois supérieure que la membrane MAc, cette membrane est

constituée de 12% en poids de PEG et 25% en PSf. Entre autres, une augmentation de PSf dans la solution du mélange de polymères de 5 à 25% en poids du polymère total

augmente le flux de 13,5 à 45,6 L/m²h à 10 bars. Le flux comparativement plus élevé de la membrane contenant plus de PSf dans le mélange peut provenir de sa compatibilité partielle due à une plus grande énergie libre dans le mélange. Ce qui conduit à un plus grand espace segmentaire de la chaîne polymère entre l'acétate de cellulose et du polysulfone [207].

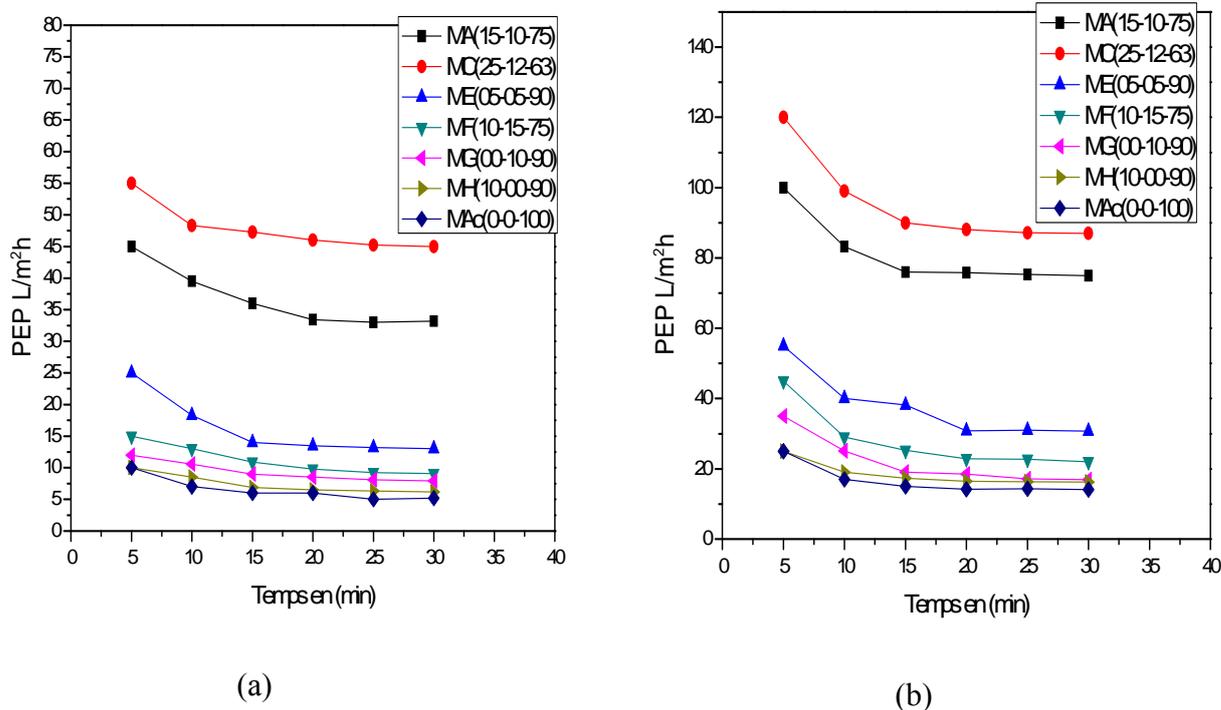


Figure 3.15. Evolution du flux d'eau pure PWF en fonction du temps
(a) à 10 bars et (b) à 20 bars pour toutes les membranes

Le même comportement de flux est observé pour toutes les membranes à une pression de 20bar (voir figure 3.15(b)). Il passe de 14.3 L/m²h pour la membrane pure en acétate MAc à 87.2 L/m²h pour la membrane MC ; il est 6 fois plus grand. La PEP des membranes augmentent en incorporant le PEG au sein de mélange, ce qui est due à la diminution de la résistance hydraulique du mélange, provoquant l'amincissement de la couche supérieure de la peau et une porosité plus élevée. Il est à noter aussi que l'amélioration de l'hydrophile de la membrane facilitera également la diffusion de l'eau à travers la membrane.

3.3.1.3. Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire

La figure 3.16 montre l'effet de la pression transmembranaire sur le flux d'eau pure. On observe que ce dernier augmente proportionnellement avec la pression exercée et que le tracé correspond à une droite linéaire qui obéit la loi de darcy.

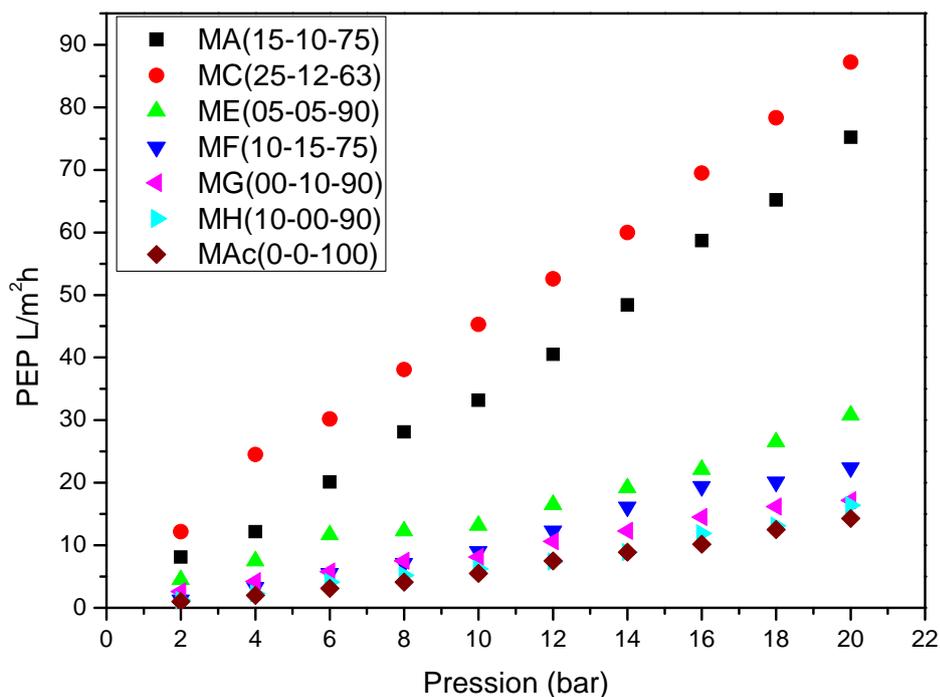


Figure 3.16. Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire.

En effet, l'augmentation de la pression transmembranaire renforce la force motrice de la pénétration d'eau pure à travers les membranes [158]. Nous notons que la densité du flux dans la membrane MAc est faible et varie peu, elle est presque nulle à une pression de 2 bars, elle atteint 7.28 L/m²h à une pression de 12 bars. La densité optimale est affichée à 14.74 L/m²h pour une pression de 20 bars. Ceci valide les données de la littérature où la membrane riche en acétate pure présente un faible débit [153]. Le même comportement a été observé pour les membranes ayant un taux élevé de 90% en acétate de cellulose. Le flux ne dépasse pas 17 L/m²h à 20 bars pour les membranes G, H. Ces résultats sont conformes aux observations MEB, car lorsque la morphologie structurale est dense, le débit est faible.

Les résultats obtenus confirment aussi que la membrane MH présente des valeurs de flux proche à celle de la membrane en acétate pure MAc. Ceci nous emmène à dire que l'introduction de 10% en PSf n'a pas amélioré la densité du flux. Il est de même pour la membrane MG où l'incorporation de 10% en PEG n'a pas montré un changement significatif. Une légère amélioration est observée pour la membrane MF suivie de la membrane ME ; ces deux membranes indiquent la présence de PSf et PEG en même temps. Les résultats des membranes MC et MA confirment aussi que l'augmentation du flux dépend du rapport PSf/PEG. Nous constatons que l'augmentation de ce rapport fait augmenter le flux, le meilleur flux est obtenu pour un PSf/PEG égale à 2.08, Il atteint 87.2 L/m² h à 20 bars pour la membrane MC et 75 L/m² h à la même pression pour la membrane MA. L'augmentation est due d'une part, à l'incorporation du PEG qui joue le rôle d'additif en améliorant la porosité de la surface de la membrane, et de l'autre côté, du PSf qui a permis de contrôler la taille des pores, et qui confère à la membrane une résistance mécanique raisonnable. En effet on constate que les membranes ont une bonne résistance mécanique et sont capable de travailler sous des pressions dépassant 30 bars sans se fissurer [181]. Par ailleurs, le flux d'eau dépend également de la morphologie des membranes ; Selon les images de MEB de différentes membranes citées plus haut, la surface de la peau des membranes est passée d'une structure fermée à des pores bien interconnectés, ce qui a permis d'améliorer le flux d'eau pure en comparant la constitution du mélange de chaque membrane. Pour un rapport PSf / PEG inférieur ou égal à l'unité, le flux est très faible, il s'agit des membranes ME et MF.

En résumé, le caractère hydrophile de l'additif PEG favorisant la formation de pores pour moins de 12%, les propriétés thermodynamiques favorisent donc la démixtion instantanée et la membrane est formée avec une couche superficielle poreuse. Cependant, nous avons signalé que l'addition de PEG peut induire l'élargissement des macrovides dans la membrane ainsi que l'augmentation significative de la perméabilité de la membrane [153, 181]. Concernant la membrane F, le flux reste faible pour un rapport PSf / PEG = 10/15 (= 0,66). Selon plusieurs travaux [22] et comme on l'a déjà expliqué, des effets inverses se produisent lorsque le poids moléculaire du PEG dépasse le seuil de 12%. L'impact rhéologique devient significatif, la démixtion du film de solution est retardée et le flux de perméat diminue plutôt que d'augmenter.

3.3.1.4. Etude de la perméabilité hydraulique

La perméabilité à l'eau a été déterminée en suivant l'évolution du flux de filtration en fonction de la pression transmembranaire dans l'intervalle [10-20] bars. Elle est calculée à partir de la pente de la droite $J_p = f(\Delta P)$.

A partir de la figure 3.17, nous remarquons que la membrane d'acétate pure MAc a une très faible perméabilité de $L_p = 0.74 \text{ L/m}^2\text{hbar}$, Par contre la membrane MC a la perméabilité la plus élevée de $4.003 \text{ L/ m}^2.\text{h bar}$. Plusieurs travaux ont permis de déduire que la perméabilité d'une membrane est proportionnelle au nombre des pores et à l'inverse de l'épaisseur de sa peau [155, 158, 160]. En plus, seules les peaux d'une membrane ont un impact sur la perméabilité de la membrane. Ces résultats sont en accord avec les images de MEB qui ont montré une porosité élevée pour la membrane MC. Ainsi, la restriction des pores induit une diminution de la perméabilité et une augmentation du rejet de la membrane.

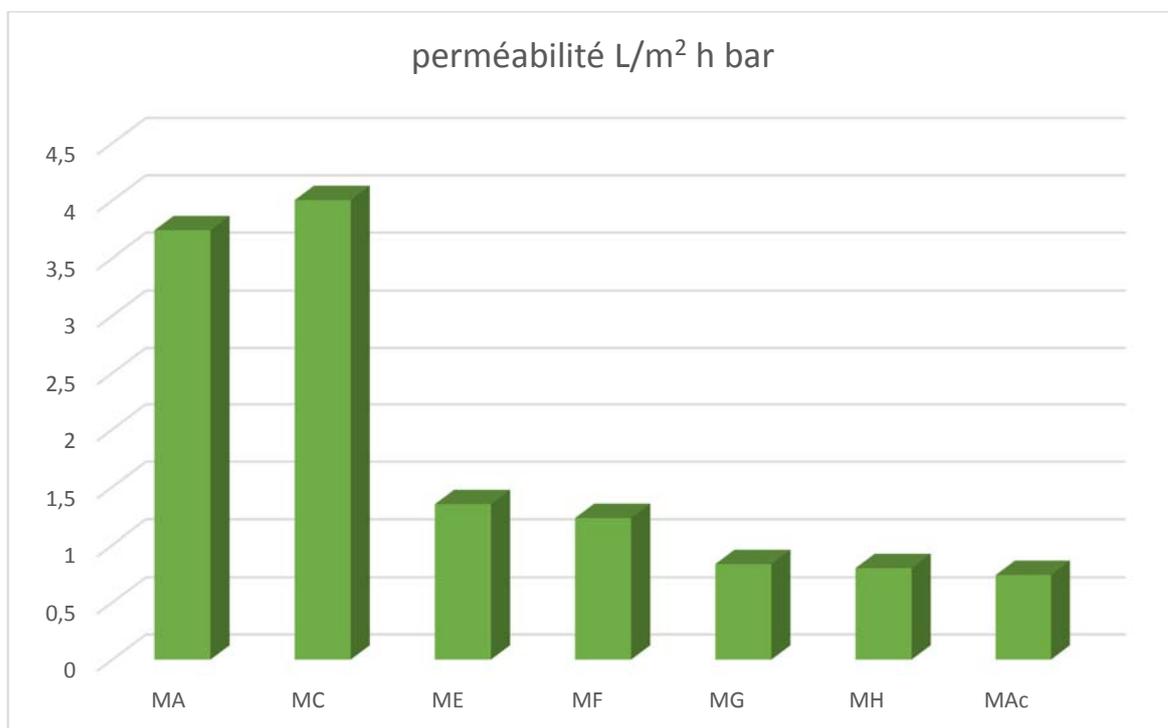


Figure 3.17. Perméabilité de toutes les membranes.

Ce comportement d'accroissement de la perméabilité L_p avec une augmentation de la concentration en additif peut être dû à la formation de macrovides à la surface de la

membrane en raison de la lixiviation du PEG 400 pendant la gélification. En raison de l'augmentation de la concentration en PEG, la vitesse de diffusion du PEG 400 à l'extérieur de la solution de coulée dans un bain de gélification est plus rapide en raison du gradient de concentration plus élevé. Cela peut être confirmé par une étude précédente dans laquelle une augmentation de la teneur en PVP favorisait une augmentation du flux pour des membranes PSf/PVP/AC [165,186].

En conclusion, L'incorporation d'additifs dans la solution du mélange augmente le taux de pénétration de l'eau dans la membrane. Le flux d'eau des membranes modifiées est supérieur à celui des membranes non modifiées quel que soit le taux de PEG dans le collodion en raison de l'amélioration de l'hydrophilie des membranes. Ceci affirme les recherches antérieures qui ont déduit que l'addition du porogène PEG améliore le PEP, et implique une meilleure perméabilité hydraulique et donc une faible résistance hydraulique de la membrane [208].

Tableau 3.2. Mesure de la perméabilité pour toutes les membranes élaborées.

Membranes	MAc	MH	MG	MF	ME	MC	MA
Perméabilité L/m ² h bar	0.74	0.79	0.83	1.23	1.35	4.00	3.74

Nous pouvons conclure aussi que, le rapport PEG/PSf influent sur la performance de différentes membranes testées, leurs efficacités ont été mises en évidence en examinant les résultats obtenus en termes PEP, perméabilité et flux, et par conséquent la membrane MC est considérée comme étant la membrane la plus performante. Elle présente un taux de 12 % en PEG et le plus grand rapport PEG/PSf.

3.3.2. Etude de l'effet de recuit thermique

Afin d'illustrer en mieux l'effet du recuit thermique sur la performance de la membrane ; nous avons jugé utile de faire une comparaison quantitative via le tableau 3.3 qui regroupe les valeurs de différents paramètres des deux membranes MC et MC' de même composition de mélange (PSF/PEG/AC) : (25/12/63) et qui se diffère par le recuit thermique. La membrane étiquetée MC est la membrane qui a subi le recuit thermique à 90°C pendant 15 min (voir chapitre 2). Lors de cette comparaison, une nette différence a été observée pour les paramètres étudiés. Nous constatons que la taille des pores et sa distribution ont diminué

fortement après le traitement, un changement significatif du MWCO survient après le traitement ; il passe de 35 KDa à 579.12 Da de la membrane MC' à la membrane MC. Il est de même pour la distribution des pores, la taille des pores est presque 16 fois plus petit pour la membrane MC. Elle est égale à 0.45 nm alors que celle de la membrane MC' vaille 7.16 nm.

Tableau 3.3. Valeurs de différents paramètres pour la membrane MC et MC'

	MCWO (Da)	μp (nm)	PWF (L/m ² h à 20 bar)	Lp (L/m ² h bar)	Angle de contact (°)	Teneur en eau (%)
MC	579.12	0,45	87.2	4.003	60±1	75
MC'	35000	7,16	6553.19	302.12	61±2	80

A propos de la perméabilité de l'eau et le flux de l'eau pure, il est évident que la membrane MC' présent un flux et une perméance à l'eau très importante puisqu'elle est classé comme une membrane d'UF. Ils sont aux environ de 6553.6 L/m² h et 302.12 L/m² h bar à 20 bar, alors qu'avec le recuit thermique ces derniers ont chuté à 87.2 L/m² h et 4 L/m² h bar à 20 bars. Leurs angles de contacts sont presque identiques alors que le pourcentage en teneur d'eau est meilleure pour la membrane MC' car celle-ci présente des pores plus larges donc une meilleurs absorbance. Ces résultats indiquent clairement que le recuit thermique induit le tassement de la chaîne polymère et la diminution du volume libre [166-169]. Par conséquent, le processus de recuit thermique est un procédé efficace pour adapter la taille des pores de l'ultrafiltration (MWCO) à la nanofiltration (MWCO compris entre 200 et 1500 Da et une taille de pore comprise entre 0,2 et 2,0 nm).

En résumé, ces résultats prouvent que le recuit thermique est un outil puissant pour réguler l'état des agrégats polymères et la structure des pores des membranes. Les tailles des pores obtenues sont adaptées à la gamme de membranes denses, membranes d'osmose inverse, membranes de nanofiltration [51]. Ce traitement constitue une stratégie simple et efficace permettant de convertir la membrane d'ultrafiltration à une membrane de nanofiltration à base de copolymères hydrophile et des polymères additifs.

3.3.3. Séparation sélective des ions

Nous nous intéresserons dans un premier temps aux mécanismes de sélectivité des membranes préparées envers des solutés synthétiques contenant des ions de valence différents. Trois types des solutions seront utilisées, à savoir : solution riche en fluorure (NaF), riche en sels métalliques, sels bivalents (MgSO₄ et CaCO₃) et monovalent (NaCl). L'influence des conditions opératoires de filtration sera étudiée par la détermination du taux de rétention des différents ions, présents en solution, en fonction de la pression appliquée et de la concentration de la solution d'alimentation. Nous tenons à préciser que cette étude concerne uniquement les membranes qui ont subi le recuit thermique.

3.3.3.1. Elimination du fluorure

3.3.3.1.1. Effet de la pression sur le rejet du fluorure

Les performances des membranes obtenues ont été testées pour traiter des eaux riches en fluor, sources de graves problèmes de santé et affectant des zones situées au sud du Sahara algérien (voir tableau 3.4).

Tableau 3.4. Teneur en fluor de certains échantillons d'eau dans le sud de l'Algérie Youcef et al, 2001[211] et effets de l'utilisation prolongée de l'eau de boisson sur la santé humaine, liés à la teneur en fluor, Dissanayake et al, [212].

Ville Algérienne	Taux de fluorure dans les eaux souterraines mg/l	Taux de fluorure dans les eaux Albien mg/l	[F] mg/L	Soucis de santé engendrés
			<0.5	Caries dentaires
El – Oued	1.00-2.15	1.90-4.55	0.5-1.5	Santé dentaire optimale
Ouargla	1.00-2.15	1.00- 2.20	1.5- 4.0	Fluorose dentaire
Biskra	1.95-2.20	1.75-2.10	4-10	Fluorose dentaire & squelettique
Ghardaia	1.10-1.25	0.2-1.30	>10.0	Fluorose néfaste (paralyse)

Des efforts considérables de recherche et de développement ont été déployés dans le monde entier pour ramener les niveaux de fluorure à des limites acceptables (tableau 3.4).

L'organisation mondiale de la santé (OMS) a estimé que plus de 260 millions de personnes dans le monde consommaient de l'eau potable contenant une teneur en fluorure $> 1,0$ mg/L [209]. Ces personnes vivent dans des pays tropicaux où ce problème est exacerbé par le besoin de boire plus d'eau en raison de la chaleur [210].

Des solutions riches en fluorure à des concentrations initiales de fluorure de sodium NAF variant de 3,5 à 8 mg/L ont été préparées. La teneur en fluorure mesurée était respectivement de 2,47, 4,67 et 8,62 mg/L. La figure 3.18 présente le taux d'élimination des ions fluorure en fonction de la pression. Il a été noté que la concentration en fluorure diminue en augmentant la pression pour toutes les membranes. En outre, la concentration de fluorure requise par l'Organisation mondiale de la santé de l'OMS se situe entre 0,5 et 1,5 mg / L. Le taux de rétention de fluor correspondant à cette plage est illustré dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5. Taux de rétention TR limite de l'ion fluorure correspondant aux exigences de l'OMS.

Taux de rétention TR (%)	F ₀ = 2.47 mg/L	F ₀ = 4.67 mg/L	F ₀ = 8.62 mg/L
F= 0.5 mg/L	80%	90%	94%
F= 1.5 mg/L	40%	68%	82.5 %

Dans le cas de $[F_0] = 2,47$ mg/L, toutes les membranes permettaient d'éliminer le fluorure à basse pression (voir figure 3.18). Le taux de rejet obtenu pour les films de membranes MA, MC et MF est conforme à la norme standard imposée par l'OMS à des pressions qui ne dépassent pas les 7 bars. Bien que les membranes ME, MG et MH présentent des taux de rejet de fluorure supérieurs à 0,5 mg/L à différentes pressions, il demeure proche de 100%.

La figure 3.19 illustre le taux de rejet du fluor pour une concentration initiale de $[F_0] = 4,67$ mg/L, une rétention correcte à des pressions supérieures à 4 bars a été obtenue, le taux de rejet est le plus élevé pour les membranes MG et MH. Il est respectivement de 97,0% et 94,9%. Les membranes MA et MC ont des taux acceptables d'élimination du fluorure, d'environ 70%, et le rejet le plus faible est observé pour la membrane MF à des pressions ≤ 6 bars. Cela confirme donc que l'augmentation du PEG dans le mélange améliore le flux total et réduit la rétention de fluor pour un taux inférieur ou égal à 12% de la concentration en PEG.

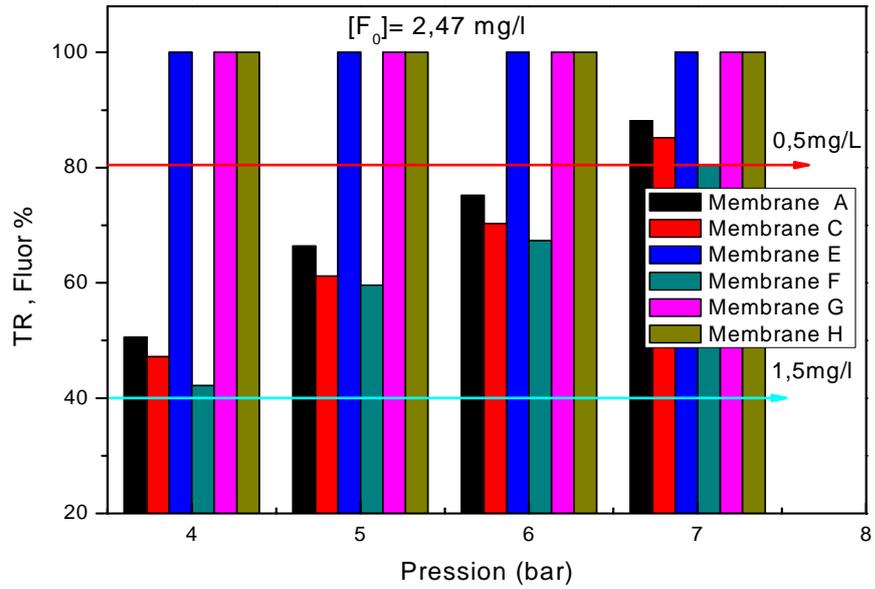


Figure 3.18. Taux de rejet en fluor en fonction de la pression pour $[F_0] = 2.47 \text{ mg/L}$

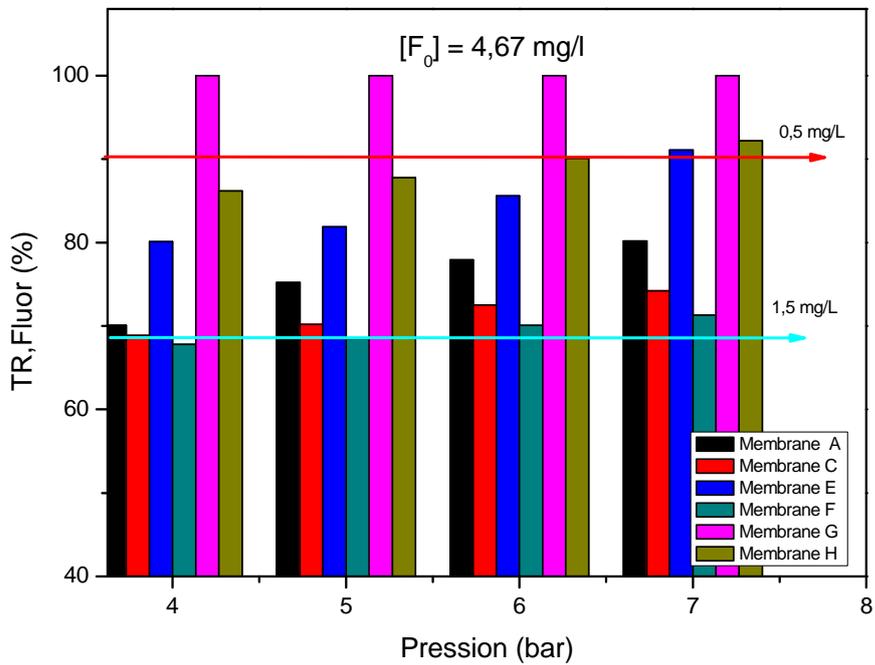


Figure 3.19. Taux de rejet en fluor en fonction de la pression pour $[F_0] = 4.67 \text{ mg/L}$

Il a été constaté dans la figure 3.20 que pour une concentration initiale en fluor $[F_0] = 8,62 \text{ mg/L}$ et pour une plage de pression (2-8) bars, le maximum de rétention est de 82,1% pour la membrane MG et le minimum est de 62% pour la membrane MC. Ce fluorure éliminé affiche des valeurs inférieures aux normes standards recommandées par l’OMS. C’est dans ce contexte que nous avons décidé d’augmenter la pression appliquée jusqu’à 16 bars pour évaluer l’élimination de l’ion fluorure, les résultats du rejet obtenus étant alors conformes aux normes de l’OMS pour les membranes ME, MG et MH. Il atteint la valeur de 89,2% pour la membrane MG à 16 bars. Cette membrane est constituée du taux le plus élevé en poids moléculaire d’acétate de cellulose et par l’absence d’additif PEG.

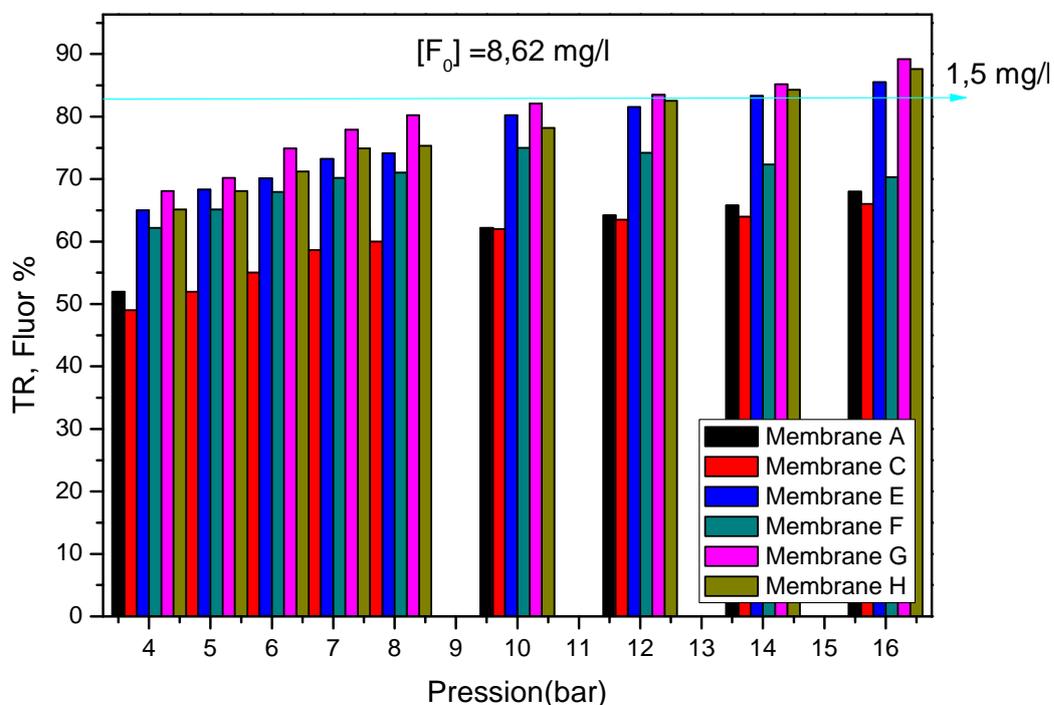


Figure 3.20. Taux de rejet en fluor en fonction de la pression pour $[F_0] = 8.62 \text{ mg/L}$

L’augmentation de la concentration en AC entraîne une augmentation significative des valeurs de viscosité, la diffusion réciproque entre le non-solvant (eau) et le solvant (DMF) est fortement réduit dans le système lors de la solidification de la solution de coulée. En conséquence, lorsque la quantité d’AC augmente, la précipitation prend plus de temps à

s'arrêter, ce qui conduit à la préparation de membranes plus minces et plus denses [179]. En effet, les petits pores forment un faible flux et une meilleure sélectivité est obtenue.

Nous pouvons en conclure que, d'une part, le rejet de fluor diminue en augmentant le fluorure et, à mesure que la concentration de fluor augmente, la pression augmente, ce qui diminue le rejet. Tandis que le rejet augmentait avec la pression de fonctionnement croissante à la même concentration d'alimentation [154]. D'autre part la morphologie de la structure et le traitement thermique améliore le rejet et affecte le flux d'où le rejet varie inversement avec le flux,

Cette étude a montré que la rétention des ions fluorure varie dans le sens suivant : MG > MH > ME > MA > MC > MF à différentes pressions. Les membranes MG et MH donnent une défluoration supérieure à 0,5 mg/L. Ces résultats sont bons mais non satisfaisants car au-delà de cette valeur, le manque de fluorure provoque des caries dentaires, sachant que la présence d'une trace de fluorure dans l'eau est essentielle à la santé. Par conséquent, il est clair que le rejet optimal est enregistré pour les membranes MA et MC pour une concentration initiale en fluor inférieure ou égale à 4,67 mg / L.

3.3.3.1.2. Test de durabilité de la membrane

La performance d'une membrane peut diminuer avec le temps et après plusieurs utilisations et son efficacité peut être altérée. Pour évaluer cette efficacité plusieurs cycles de filtration sur le même film membranaire ont été effectués pour les membranes MA et MC. Ces dernières engendrent le meilleur flux, une bonne perméabilité, la plus grande résistance mécanique et un rejet de fluorure très satisfaisant pour une pression de 8 bars et une concentration initiale en fluor de 4,67 mg/L. Cette concentration a été choisie de manière à avoir un taux correspondant à l'eau la plus riche en ions fluorure enregistrée dans le sud de l'Algérie. Après chaque cycle de filtration, un lavage à l'eau distillée est accompli pendant un certain temps. Le flux, la perméabilité ainsi que le taux de rejet sont présentés dans les figures 3.21, 3.22 et 3.23 respectivement.

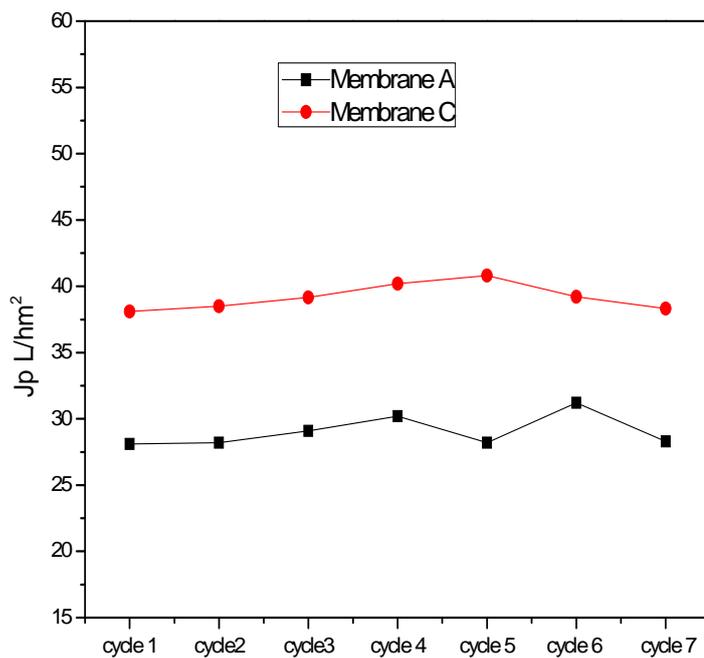


Figure 3.21. Représentation du flux pour les membranes MA et MC pour différent cycle de filtration

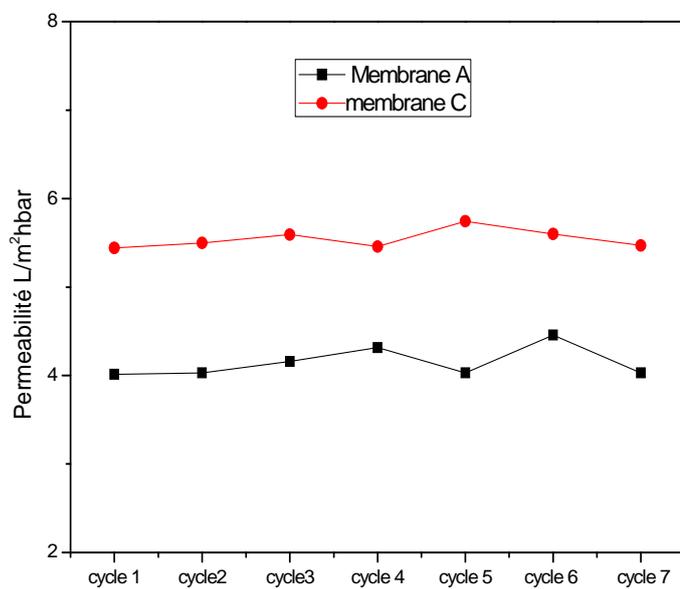


Figure 3.22. Représentation de la perméabilité pour les membranes MA et MC pour différent cycle de filtration

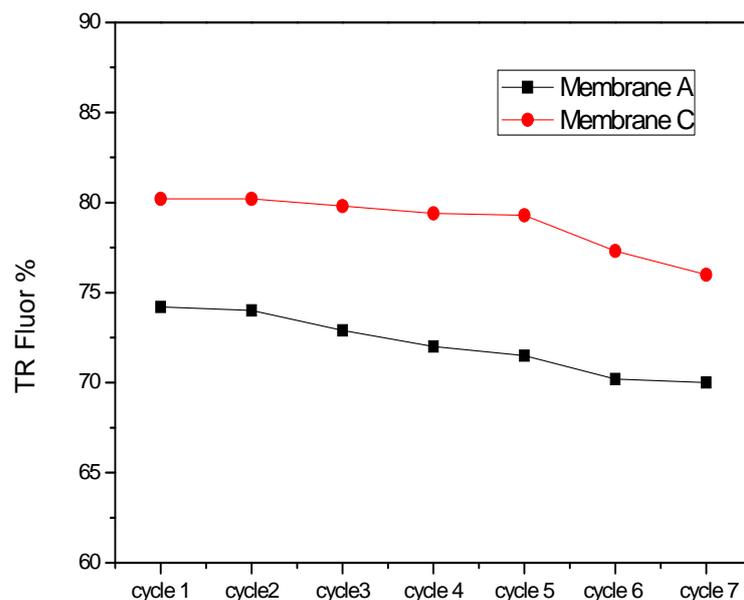


Figure 3.23. Représentation du Rejet du fluor (c) pour les membranes MA et MC pour différent cycle de filtration

Les résultats obtenus sont très satisfaisants, le taux de rejet du fluorure n'a diminué que de 5% après 7 cycles de traitement. Le flux et la perméabilité sont presque stables et constants avec des valeurs respectives de 29.04 L/m²h et 4.14 L/m²hbar pour la membrane MA. Le même comportement a été observé pour la membrane MC, régie d'un débit de 39.18 L/m²h et d'une perméabilité de 5.59 L/m²hbar. Ceci permet de conclure que les membranes n'étaient pas encrassées pour la concentration initiale $[F_0] = 4.67$ mg/L et pour une pression de 8 bars après plusieurs utilisations.

3.3.3.2. Traitement des eaux usées épurées

Collectées par le réseau d'assainissement, les eaux usées contiennent de nombreux éléments polluants. Ces eaux se caractérisent par des paramètres physico-chimiques et bactériologiques, qui permettent de déterminer leurs éventuelles origines et de connaître l'importance de leur charge polluante. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution.

Dans la présente partie, nous nous intéressons aux eaux usées épurées de la station de Chenoua/Tipaza qui sont caractérisées par une conductivité = 1819 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un aspect turbide (turbidité=18 NTU) et un pH basique (égale à 8.5 pour une de température 15.7°C).

3.3.3.2.1. Etude de flux des eaux usées épurées

La figure 3.24 montre l'évolution du flux des eaux usées épurées traitées en fonction du temps. Les résultats montrent que les flux de perméat restent presque constants au bout de 15 min pour toutes les membranes.

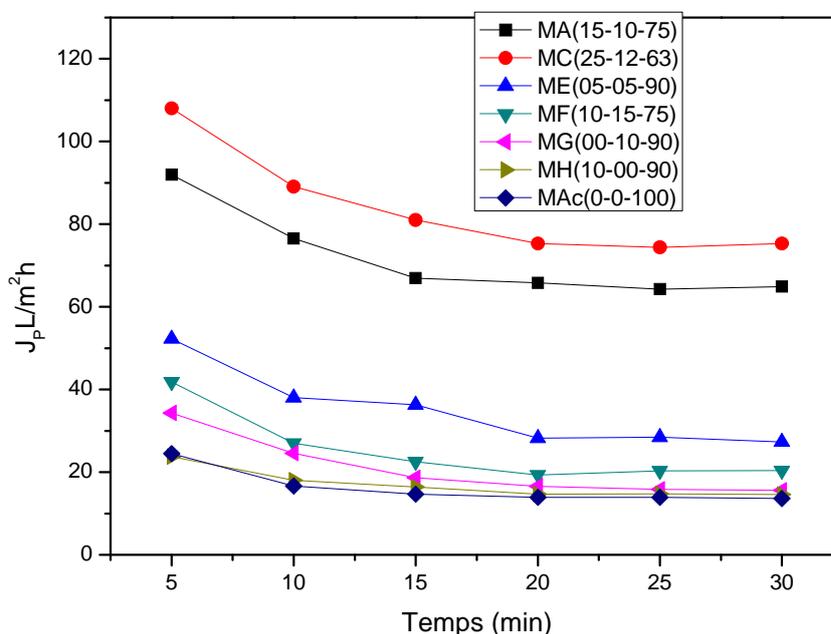


Figure 3.24. Flux des eaux usées épurées en fonction de temps de filtration pour les différentes membranes.

Le meilleur débit est observé pour la membrane MC qui atteint 75.70 $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$, suivie de la membrane MA avec 65.94 $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$. Par contre la plus faible valeur de la densité de flux est observé pour la membrane MAc, elle est d'environ de 13.3 $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$. Effectivement nous affirmons que le flux augmente en augmentant le taux en PEG et le rapport PSF /PEG dans le mélange pour le traitement des eaux usées épurées. Les résultats des flux de perméat des eaux usées épurées varient dans l'ordre suivant : $\text{MC} > \text{MA} > \text{ME} > \text{MF} > \text{MG} > \text{MH} > \text{MAc}$.

Une perte de poids de flux est observée pour toutes les membranes (diminution des valeurs de flux par rapport au flux de perméat d'eau pure PEP). Nous avons noté que la plus importante perte estimée de 14.74%, correspond à la membrane MC composé de 25% en PSf, Elle est de 13.33% pour la membrane MA qui présente un taux en 15% de PSf. Cette perte diminue pour les membranes MF, ME et MG ; elle varie entre 7- 9%. En effet la perte de poids est d'autant plus importante que le taux en PSf est élevé dans la membrane. Ceci s'explique par le fait que les pores de celle-ci sont plus larges, conduisant ainsi à un colmatage et une diminution du flux (voir photo sur la figure 3.28 (b)). Tandis que la membrane MAc est caractérisée par la perte de poids la plus faible, elle est de l'ordre de 3.45 %. En effet les membranes en acétate de cellulose ont tendance à avoir un flux très faible et une bonne résistance à l'encrassement.

La variation du pH en fonction du temps est présentée sur la figure 3.25. Les valeurs obtenues sont constantes pour toutes les membranes. Le pH est compris entre 7.39 et 8.07. Ces valeurs respectent les normes exigées par l'OMS (L'Organisation mondiale de la santé) et FAO (Food and Agriculture Organisation) (voir tableau.3.6) ou les limites inférieure et supérieure valent 6.5 et 8.5 respectivement.

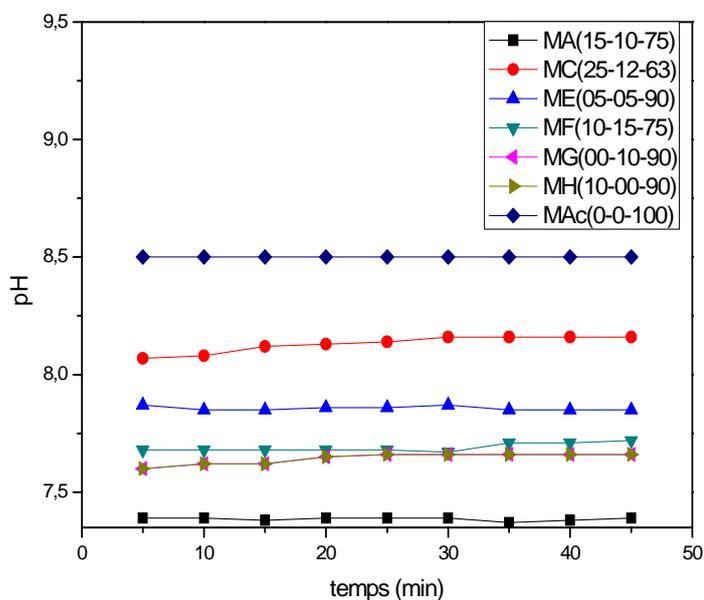


Figure 3.25. Evolution de pH en fonction du temps de filtration.

Concernant la conductivité présentée dans la figure 3.26, sa variation en fonction du temps montre des valeurs presque constantes pour toutes les membranes. Elle diminue considérablement par rapport à la valeur initiale (eaux usées épurées) de 1819 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La conductivité de la membrane MAc est égale à 351 $\mu\text{S}/\text{cm}$, celle de la membrane MA présente une conductivité de 485 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et les autres membranes présentent des conductivités entre 600-800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ceci confirme que ces dernières retiennent le moins de matière solide non dissouts. Les valeurs de conductivité obtenue après le traitement sont satisfaisantes et concordent avec les normes de l’OMS.

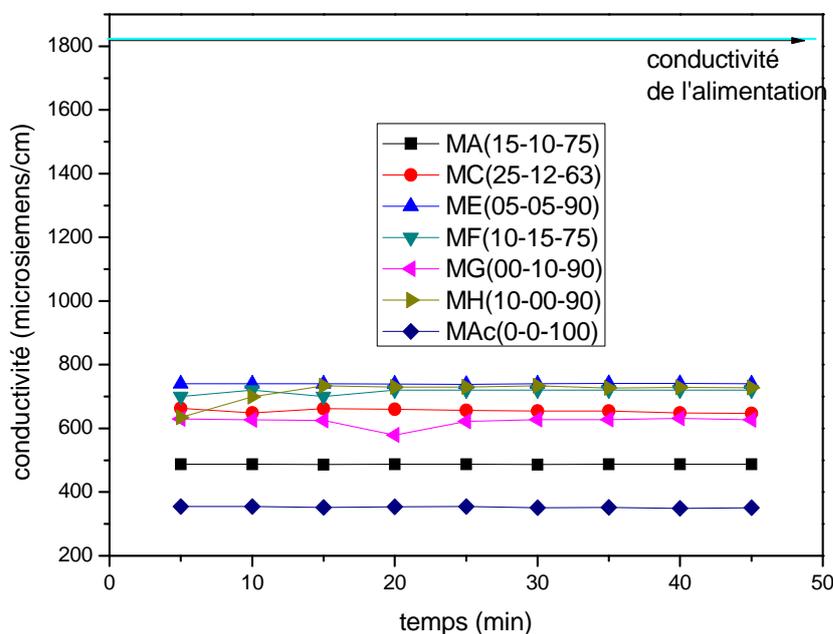


Figure 3.26. Evolution de la conductivité en fonction du temps de filtration.

L'évolution du rejet de la turbidité des eaux usées épurées en fonction du temps de filtration est présentée dans la figure 3.27. Les résultats expérimentaux notent une rétention très importante de la turbidité par rapport à celle de la solution initiale qui est égale à 18 NTU. Elle chute pour atteindre des valeurs très faible, donnant lieu à des taux de rétentions qui varient de 96.94 à 98.88 % pour toutes les membranes. De ce fait, on peut dire que les membranes peuvent éliminer presque toutes les particules en suspensions, d'ailleurs la clarté de l'eau obtenue après la filtration est très significative sur la figure 3.28 (a).

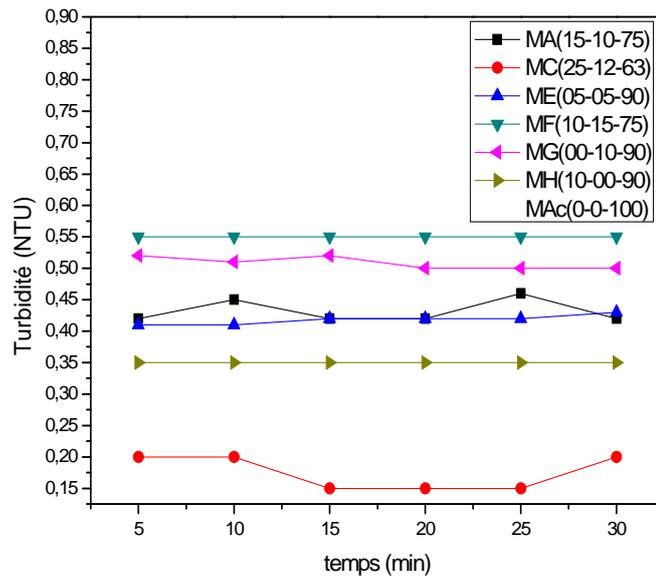


Figure 3.27. Variation de la turbidité en fonction de temps.



Après le traitement Avant le traitement

(a)



Etat de la membrane après le traitement

(b)

Figure 3.28. Qualité de l'eau avant & après le traitement (a) et l'état de la membrane après le traitement (b)

3.3.3.2.2. Taux de rejet des eaux usées épurées

Les paramètres physicochimiques des eaux usées mesurés par différentes techniques mentionnées dans la partie matériels et méthodes sont regroupés dans le tableau.2.1. Le système de filtration permet d'analyser ces eaux en utilisant les différentes membranes à une pression de travail égale à 20 bars et pour une durée de fonctionnement de 45 min. Les tests de filtrations ont permis l'étude de la rétention des différentes matières qui existent dans cette eau. Le tableau 3.6 suivant regroupe les paramètres physico-chimiques effectués pour analyser la qualité d'eau à l'entrée et à la sortie du perméat. Les résultats obtenus indiquent une bonne qualité d'eau de perméat, les concentrations des paramètres physico-chimiques sont conformes aux normes algériennes et aux normes des rejets internationales (OMS) qui sont présentées dans le tableau.3.6.

Tableau.3.6. Paramètres physico-chimiques des eaux usées avant et après filtration.

	Alimen- -tation	MA	MC	ME	MF	MG	MAc
Ammonium mg/l	1.65	<0.47	<0.47	<0.47	<0.47	<0.47	<0.47
Nitrite mg/l	0.45	0.308	0.408	0.376	0.304	0.287	0.207
Nitrate mg/l	5.92	2.33	2.95	2.63	2.23	2.13	2.16
Fer mg/l	0.15	0.015	0.05	0.03	0.01	0.01	0
MES mg/l	23	2	4	5	2	2	1
Oxygène dissous O ₂ mg/l	1.34	3.74	3.29	3.79	3.85	3.90	4.16
DBO mg d'O ₂ /l	30	11.2	12.5	13.8	10	8	5
DCO mg d'O ₂ /l	90	18.4	29	25	16	12.5	8

En figure 3.29 nous constatons une diminution de tous les paramètres à travers toutes les membranes conduisant à un taux de rejet satisfaisant. On peut dire que les membranes sont efficaces pour le traitement des eaux usées épurées. L'élimination du DCO montre son maximum à 90% pour la membrane MAc et un minimum de 67% pour la membrane MC.

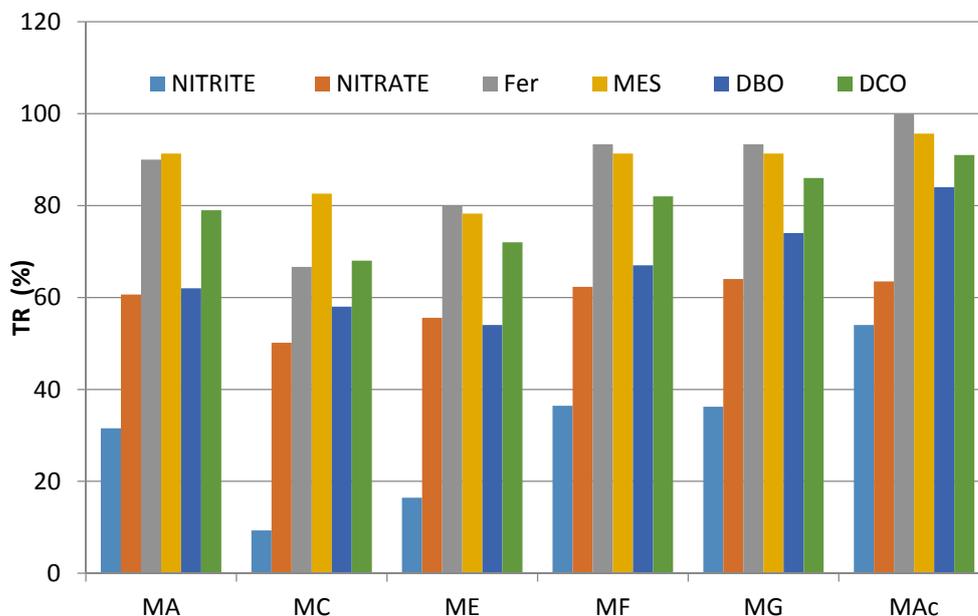


Figure 3.29. Taux de rejet TR de différents paramètres physico-chimiques des eaux usées épurées en fonction de toutes membranes.

Eliminer entre 10-51%; le rejet du nitrite est le plus faible comparé à celui des autres paramètres, mais varie de la même façon. L'élimination des nitrate varie entre 50-65 %, sa concentration initiale au départ ne dépasse pas le seuil exigé par l'OMS. Il est également à noter que la quantité d'oxygène a augmenté après la filtration, les valeurs obtenues sont classées dans la zone de bonne qualité selon les normes de l'OMS.

Concernant la concentration en ammonium, le spectromètre utilisé ne peut pas détecter des valeurs inférieures à 0.47 mg/l. Cette valeur reste également satisfaisante aux normes recommandées par l'OMS, elle correspond à une rétention minimal estimé à 71.15%. Plusieurs travaux ont été consacré à l'élimination de ces paramètres DCO, turbidité et conductivité, mais la rétention de ces paramètres simultanément est obtenue que pour les membranes NF [213]. A l'instar de nos résultats nous pouvant dire que nos membranes sont efficaces en tenant compte simultanément du DCO, turbidité et conductivité.

Tableau 3.7. Normes selon FAO, OMS et les normes algériennes [65].

Selon les normes (FAO)			
Paramètres	aucun problème	Faible à modéré	Problème sévère
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	<750	750-2000	>3000
paramètres	Les normes selon l'OMS		Valeurs limites du rejet dans un milieu récepteur (en Algérie)
Nitrite (NO_2^-) mg/l	1		-
Nitrate (NO_3^-) mg/l	50		-
MES mg/l	<20		35
pH	6.5-8.5		6.5- .5
DBO_5 mg de O_2 /l	<30		33
DCO mg de O_2 /l	<90		120
Ammonium NH_4^+ mg/l	< 0.5		-
Le Fer mg/l	-		3 mg/l
Concentration en oxygène dissous (mg/l)	> 5 très bon 3 - 5 bon 2 - 3moyen 1 - 2 médiocre /< 1mauvais		-

Entre autres, nous avons effectué une comparaison de nos résultats à ceux d'un travail réalisé ont utilisé un procédé thermique tel que la distillation solaire à effet de serre pour traiter des eaux usées de la STEP d'Ouargla [214]. Leurs résultats ont montré une réduction de différents paramètres physico-chimiques DCO, DBO, pH, etc. Certes, le distillat récupéré est qualifié comme une eau distillée de très bonne qualité, conformes aux normes de la FAO et de l'OMS, mais l'inconvénient majeur de ce procédé réside dans le rendement qui ne dépasse pas le 20 L/m² par jour. Ce dernier reste faible et négligeable contrairement à celui de l'une de nos membranes les plus efficaces MC qui est caractérisé par un rendement aux voisinages de 75.70 L/m² h.

En résumé, les résultats obtenus pour le traitement des eaux usées épurées montrent que la membrane MAc présente le meilleur rejet pour les différents paramètres mesurés, suivie de la membrane ME, MF et MH respectivement. Ces membranes sont riches en acétate de cellulose, et de toute évidence, leurs structures sont moins perméables et, par conséquent, plus sélectives que celles dominées par membranes poreuses. Par contre, les membranes MC et MA ont des taux de rejet moins importants mais assez satisfaisants pour répondre aux exigences des normes imposées par OMS et FAO. En effet, en tenant compte des paramètres flux et perméabilité, ceux-ci les classent comme les meilleures membranes de point de vue performance et efficacité.

3.3.4. Traitement des eaux chargées en métaux lourds

Les polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal. Donc pour prévenir la vie humaine on doit éliminer ces métaux avec les différents procédés de filtration telle que les procédés membranaires [214].

La filtration des métaux est principalement effectuée à un pH inférieur à 5 afin d'empêcher la formation de précipités de métal qui se déposeront à la surface de la membrane et bloqueront le passage de l'eau. Cependant, la littérature a rapporté une élimination sélective d'ions métalliques par nanofiltration dans une large plage de concentration en métal d'alimentation (2000 ppm à 50 ppm) [216-218]. Un taux de rejet supérieur à 90% est obtenu pour la plupart des travaux rapportés. Cependant, peu d'études dans la littérature ont ciblé une élimination sélective des ions métalliques à des faibles concentrations en métaux lourds par nanofiltration.

Dans notre cas, les essais de filtrations ont été réalisés sur quatre membranes polymériques MA, MC, ME et MAc que nous jugeons les plus performantes de point de vue flux et sélectivité. La pression appliquée est de 20 bars pour toutes les membranes. Les valeurs des concentrations des ions métalliques Zinc (Zn), Plomb(Pb), Cuivre(Cu), Nickel(Ni) et le cadmium(Cd) sont mesurées à l'aide d'une spectroscopie atomique à flamme (SAA). Leurs valeurs et leurs normes selon l'OMS sont regroupées dans le tableau 3.7.

Nous avons sélectionnées des concentrations initiales des métaux qui ne dépassent pas les 28 ppm et qui sont regroupé dans le tableau 3.8. De plus ; nous tenons à préciser que les tests de filtration sont réalisées sans l'ajout des agents chélateurs ni de solutions d'acides forts. Les expériences ont lieu dans des conditions douces empêchant toute modification structurelle de la matrice décontaminée.

Tableau 3.8. Différentes concentrations des métaux lourds et leurs limites de qualité dans l'eau potable [67].

	[Zn]	[Cd]	[Pb]	[Ni]	[Cu]
Valeur calculée par SAA (mg/L)	21	22.2	20	20.8	28
Seuil limite de toxicité dans l'eau agricole ($\mu\text{g} / \text{L}$)	3000	5-10	5000	200	200
Niveau maximal admissible dans l'eau potable ($\mu\text{g} / \text{L}$)	2000	5	50	20	1000

3.3.4.1. Etude de flux des eaux chargées en métaux lourds

La figure.3.30 représente le comportement du flux des membranes pendant 30 min de filtration pour les membranes MC, MA, ME et MAc. On observe que pour la membrane MAc et pour une pression de 20 bars le flux est faible et diminue par rapport à PEP, il passe de $14.3 \text{ l/m}^2 \text{ h}$ à $11.27 \text{ l/m}^2 \text{ h}$. Ceci est dû probablement 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 [58]. Plusieurs travaux ont montré que la couche de polarisation de concentration est une couche sensible aux changements des conditions opératoires tels qu'une diminution de la pression transmembranaire, à cet effet, nous avons constaté que la pression exercée de 20 bars est considéré comme faible pour la membrane en acétate de cellulose MAc, elle a favorisé ainsi ce phénomène.

Entre autres le flux est proche de celui de l'eau pure PEP, pour la membrane ME, il était à $30.8 \text{ l/m}^2 \text{ h}$ il devient égal à $29.2 \text{ l/m}^2 \text{ h}$. Concernant les membranes MC et MA, Elles

indiquent une diminution de 2 degré de leurs flux, il est respectivement de 73.2 et 85.4 l/m² h. ceci est satisfaisant et montre un comportement anti-fouling très intéressant pour des membranes élaborées à base de polysulfone.

Nous pouvons constater que quelle que soit l'eau à traiter le flux le plus abondant est relativement enregistré pour la membrane possédant un taux de PEG qui varie entre 5-12%. A cet intervalle, nous remarquons que quand le taux de PEG accroît le flux accroît, au-delà de cette valeur (c.-à-d. pour un taux supérieur à 12% en PEG le flux décroît). Ceci corrèle avec les résultats précédents et confirme que la membrane présentant une morphologie de surface poreuse confère un meilleur flux, confirmant ainsi les résultats de caractérisations des membranes SEM, l'angle de contact et MWCO.

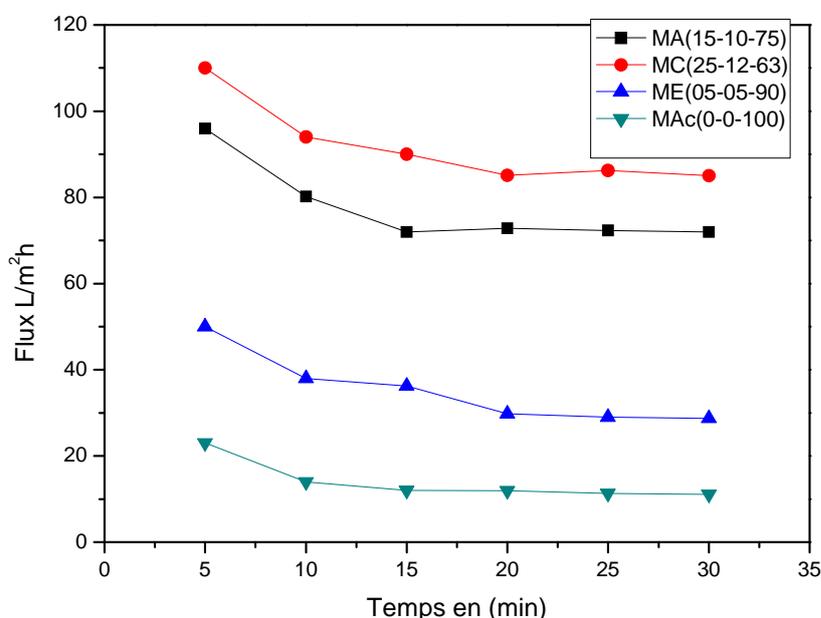


Figure 3.30. Flux des eaux chargées en métaux lourds en fonction de temps

3.3.4.2. Taux de rejet des eaux chargées en métaux lourds

D'après les analyses de (SAA), une importante élimination de rejet a été obtenue pour tous les métaux (Zn, Cd, Pb, Ni, Cu). Le taux de rétention est représenté dans la figure 3.31. Nous avons observé une élimination maximale de zinc Zn²⁺ et du cuivre Cu²⁺ pour la membrane ME (PSF/PEG/AC),(5/5/90), le taux de rejets est respectivement égal à 99 et 98%. Par contre les sels métalliques (Cd, Pb, Ni) sont fortement éliminés par la membrane MAc à des pourcentages respectives 98%,97% et 97%. Ces membranes sont caractérisées par un faible

flux. 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.

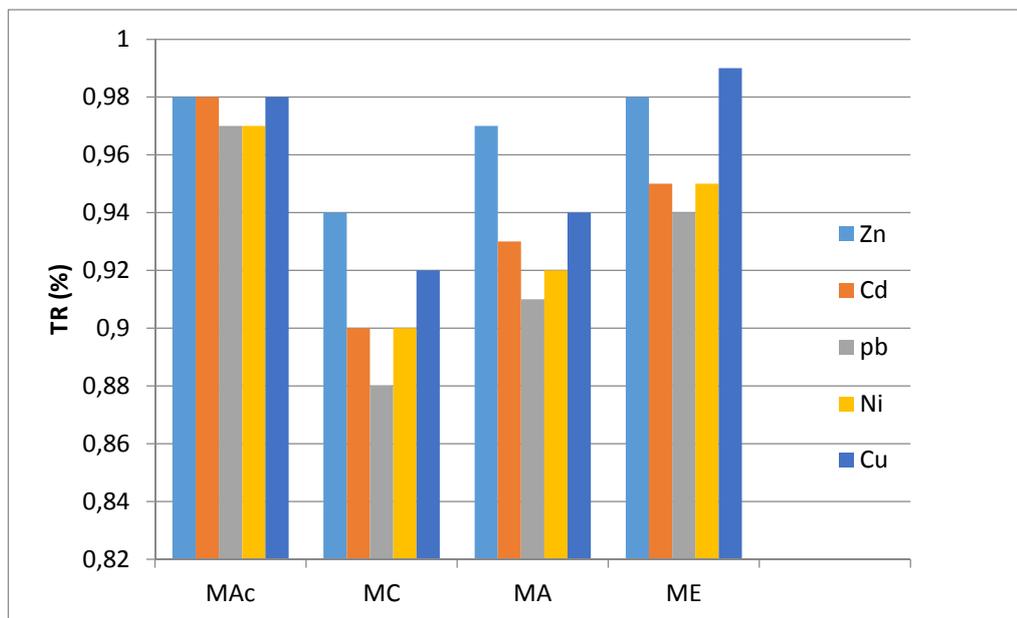


Figure 3.31. Taux de rejet en métaux lourds pour toutes les membranes.

Les membranes MA et MC indiquent un rejet intéressant pour les métaux de Cd, Pb, Ni, Cu, où le taux minimal d'élimination est enregistré pour la membrane MC pour une rétention de Pb de l'ordre de 88 % et au-delà de 90% pour les autres sels. Une efficacité d'élimination supérieure à 88% pour tous les sels métallique à travers les membranes testées a été attribuée aux phénomènes de tamisage et diffusion, diffusion pour les membranes les plus denses et tamisage pour celles qui sont poreuses. Par ailleurs, lors du contact des pores avec le site adsorbant pendant le processus de filtration, les ions de métaux lourds chargés positivement ont été adsorbés sur les groupes fonctionnels OH du PEG actifs en surface, indépendamment du mécanisme d'exclusion de taille [219].

Nous constatons que le taux de rejet du cuivre était légèrement supérieur au cadmium, alors qu'ils possèdent un rayon d'hydratation très voisin 4.19 nm et 4.26 nm respectivement [216]. Ceci a été attribué au coefficient de diffusion de cadmium $0.87 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25°C qui est supérieur à celui du cuivre $0.71 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25°C. Sur la base de cette observation, le

transport des ions à travers la membrane est contrôlé par la diffusion ; plus le coefficient de diffusion est faible, meilleure est la réjection des ions.

En conclusion, l'élimination des métaux à des concentrations inférieure à 28 ppm est classée dans l'ordre suivant : ME > MAc > MA > MC, selon la séquence de rétention suivante : Zn > Cu > Cd > Ni > Pb. Ces membranes testées confirment leurs caractères nanométriques vu le degré de rejet important et le type des molécules retenues à des conditions opératoires adéquates (faible concentration) à un tel procédé. Dans cette partie, la membrane la plus performante de points de vue flux et rejet est la membrane MA caractérisée par un taux de 15 % en PSF et 10 % en PEG.

3.3.5. Etude de la rétention des sels MgSO₄ et CaCO₃ et NaCl

La dureté d'une eau exprime sa concentration en minéraux dissous, plus particulièrement en ions calcium (Ca²⁺) et magnésium (Mg²⁺). 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 calcium (Ca²⁺) et magnésium (Mg²⁺) sont présents majoritairement dans les différents types d'eau.

Entre autre, la grande particularité de l'eau de mer est que les proportions relatives de ses constituants sont sensiblement constantes (c'est-à-dire indépendantes de la salinité). La loi de Dittmar permet ainsi de déterminer la salinité de l'eau de mer par une seule mesure : de la concentration d'un de ces constituants (par exemple, Cl⁻) ou d'une des propriétés physiques de l'eau de mer à une température donnée comme la densité relative, l'indice de réfraction ou la conductivité [220]. En se basant sur ces données, et dans ce contexte, nous avons envisagé dans cette partie, l'étude de la rétention d'un seul sel monovalent NaCl et les sels divalents Mg²⁺ et Ca²⁺. A cet effet des solutions synthétiques de sels constitués de 300 mg/l de CaCO₃, 200 mg/l MgSO₄ et de 13.6 g/l en NaCl préparée dans l'eau distillée ont été utilisées afin d'étudier l'aptitude des membranes testées à les éliminer.

3.3.5.1. Etude de la perméabilité à l'eau pure PEP des sels

La figure 3.32 représentant la perméabilité de l'eau pure avant et après chaque essai de filtration des sels, les membranes sont abondamment rincées puis une perméabilité à l'eau est effectuée à une pression de 20 bars de manière à vérifier l'état de la membrane. Nous observons qu'une diminution de la perméabilité à l'eau pure PWF de l'ordre de 2 ° après filtration des solutions de NaCl et ceci quelle que soit la membrane utilisée.

Contrairement au cas de solutions de NaCl, cette grandeur indique une diminution plus importante pour la filtration de la solution contenant le $MgSO_4$ et $CaCO_3$ pour toutes les membranes, elle est plus importante dans le cas de la membrane MAc, elle chute de 14.3 L/m^2h à 9.15 L/m^2h . Ceci s'explique par l'accumulation du calcaire sur la surface de la membrane qui affecte la perméation à une pression égale à 20 bars qui est considérée comme faible pour cette membrane.

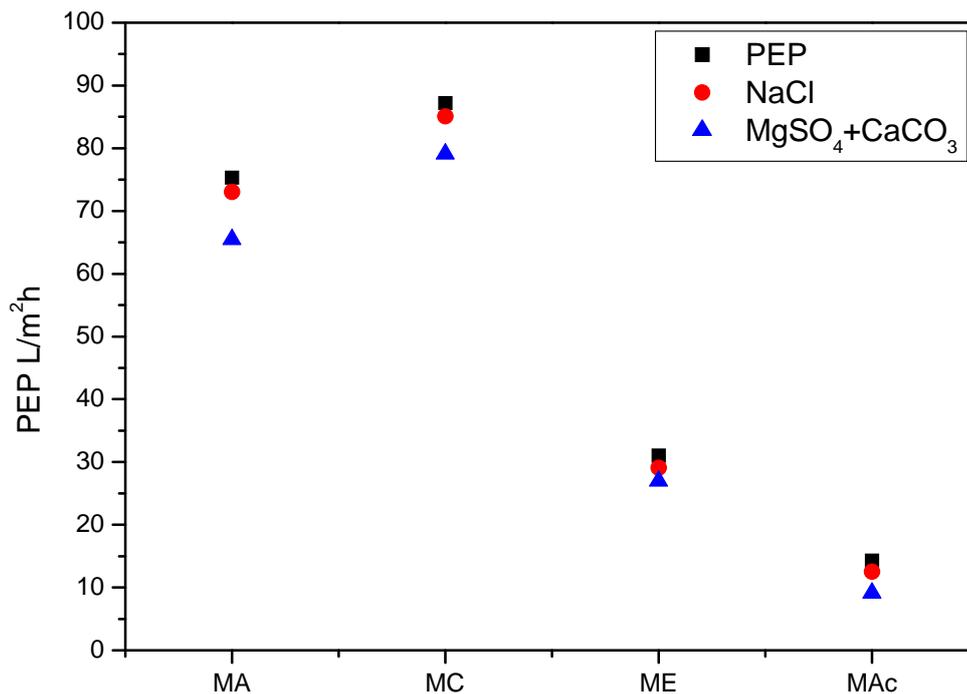


Figure.3.32. Evolution de la perméabilité à l'eau des différentes membranes après la filtration des sels $MgSO_4$, $CaCO_3$ et NaCl.

3.3.5.2. Taux de rejet des sels

Selon le tableau 3.9 qui regroupe le dosage et les différentes concentrations en sels, nous remarquons que pour le Magnésium (Mg^{++}), une forte élimination a été observée pour toutes les membranes, elle passe de 70 à 98%. Le rayon hydraté de Mg^{2+} est plus grand que celui de Ca^{++} (tableau 3.9), la membrane présente donc un rejet plus important de Mg^{2+} . Pour le calcium, le taux de rejet est estimé entre 63% à 35%. Nous constatons que le rejet des ions divalents illustré sur la figure 3.33 respect les normes de l'eau douce selon l'OMS (tableau 3.10). La faible rétention de la membrane MAc est du probablement à l'effet de compactage qui a provoqué une augmentation du flux et diminution de la rétention car cette membrane est constituée uniquement de l'acétate de cellulose qui est très sensible au compactage [33]. Ces résultats sont cohérent avec celle du flux d'eau pure. En plus, ce phénomène s'accroît en absence du PEG car les pores ne se forment pas [163].

Entre autres, la rétention du sel NaCl atteint le pic maximal de 50% pour la membrane MAc et le minimal pour la membrane MC, Il est le plus faible par rapport à celui des sels divalents $MgSO_4$ et $CaCO_3$. Cette diminution est justifiée par l'augmentation du taux de PEG au sein du mélange ; il s'agit du tamisage des tailles des pores des membranes formées ; c'est-à-dire, plus la taille des pores est grande, plus le rejet d'ions est faible. En contrepartie, plus la taille des pores est petite, plus le rejet d'ions est important. Nous constatons que le taux de rétention le plus élevé est obtenu pour la membrane caractérisée par un faible flux de filtration. Ces deux paramètres varient inversement Ceci appuie les résultats précédents.

Tableau 3.10. Normes de l'OMS des sels pour une eau douce [209].

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

En raison de la densité de charge plus élevée des ions sulfate (SO_4^{2-}) comparée aux ions chlorure (Cl_2), le rejet des sels de sulfate est supérieur à celui des sels de chlorure [221]. Le taux d'élimination de NaCl et de $MgSO_4$ est respectivement de 27% et 98 %, c'est-à-dire qu'il existe une différence de 71 % ou un rapport de rejet 3,62 fois plus important pour le

rejet de MgSO_4 par rapport à celui du NaCl . Le rejet préférentiel des sels de sulfate par rapport aux chlorures est évident car les bivalents sont plus retenus que les monovalents. En effet, de telles membranes seront utiles pour l'élimination de la dureté de l'eau ainsi que pour le dessalement partiel de l'eau saumâtre. Ces résultats affirment que la rétention des sels monovalents est limitée par le procédé de nanofiltration [222].

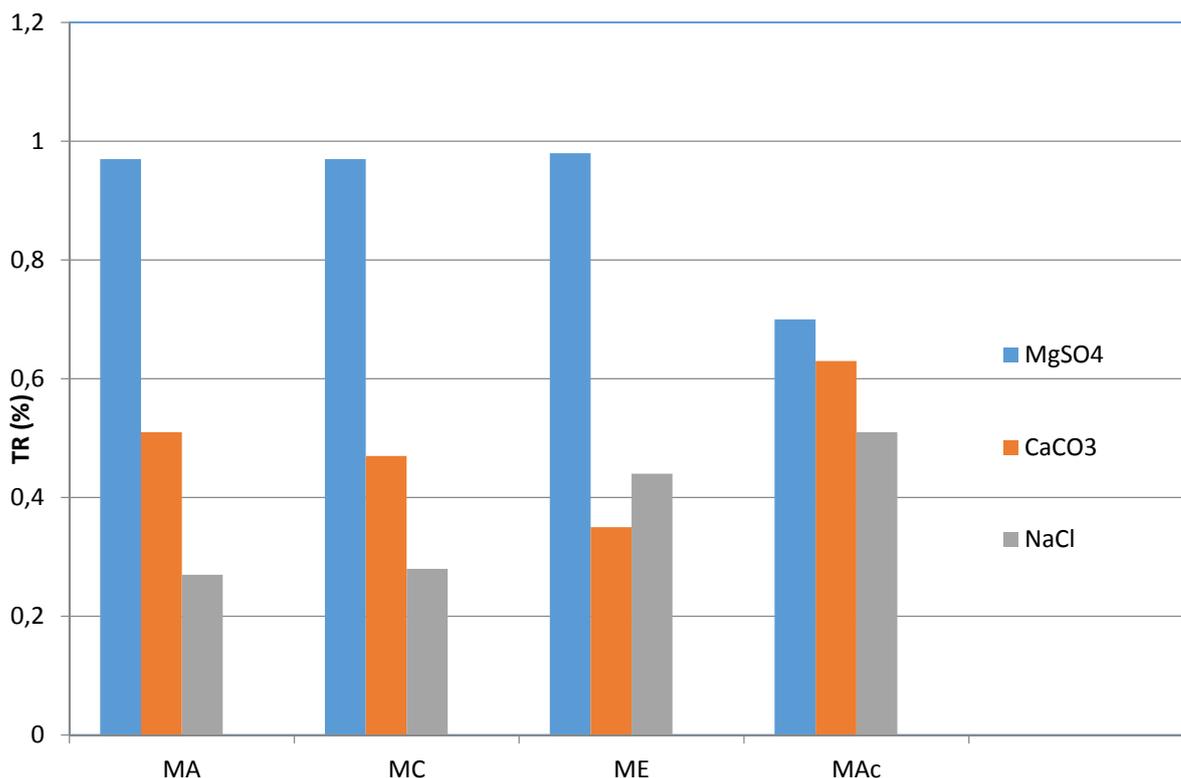


Figure 3.33. Taux de rétention des sels pour les différentes membranes.

En résumé, l'étude d'élimination des sels pour les membranes MA, MC, ME, MAc, nous a permis de dire qu'en termes de sélectivité ; les membranes MC et MA ont montré des résultats plus au moins similaires avec une efficacité maximale de rétention des sels Mg^{2+} et Ca^{2+} . Concernant le sel NaCl , le meilleur taux de rétention est obtenu pour la membrane MAc mais il demeure insuffisant pour satisfaire les normes de salinité exigées par l'OMS. En conclusion, le taux de rejet des sels pour les membranes étudiées suit la séquence suivante : $\text{MgSO}_4 > \text{CaCO}_3 > \text{NaCl}$. Les membranes MA (PSF/PEG/AC):(15/10/75) et MC (PSF/PEG/AC):(25/12/63), peuvent être considérées comme les plus fiables et les plus efficaces pour l'élimination des sels divalents de point de vue flux. Elles présentent les

paramètres optimaux ; mais c'est la membrane MC qui l'emporte pour un flux de 87.2 l/h.m² à 20 bars, des taux de rétentions des sels de Mg²⁺ et Ca²⁺ 98% et 35 % qui concorde avec les normes OMS.

3.4. Caractéristique des membranes sélectionnées

Les membranes commercialisées sont généralement définies par le fabricant par au moins trois caractéristiques : le matériau membranaire, la perméabilité et le seuil de coupure. L'utilisateur, quant à lui, définit l'efficacité d'un procédé membranaire par ses performances en termes de productivité et de sélectivité. Dans cette optique, il était plus judicieux à travers notre étude et nos résultats de regrouper les principales caractéristiques des membranes élaborées et testées dans le tableau 3.10. Ces résultats montrent que les différents paramètres de caractérisation physiques et de transfert de matière mentionnée pour les membranes examinées corrélaient avec les propriétés d'une membrane de NF si en tient compte de tous les paramètres caractéristique de NF inclus dans ce tableau 3.11.

En résumé, le processus de recuit thermique a renforcé la sélectivité de la séparation de différents contaminants à l'exception des sels monovalents ; les structures des pores et le mécanisme de transfert adapté sont correctes. Enfin, le recuit thermique a optimisé les propriétés et les performances des membranes évaluées. Cette méthode est prometteuse pour la fabrication facile de la membrane de nanofiltration.

Tableau 3.11. Principales caractéristiques des membranes.

Propriétés des membranes à 20 bar	MA	MC	ME	MAc	NF	OI
(MWCO)	435	468	415	308	300-1500 ^a	<300 ^b
Rayons des pores (nm)	0.809	0.836	0.402	0.01	0.2-2 ^a	< 0.1
T _g	358,7	348.3	356.11	234 ^a	(C)	(C)
Gamme de pH	2-8	2-8	2-8	2-8	(C)	(C)
Angle de contact (°)	61	60	65	59	(C)	(C)
Tmax (C°)	40	40	40	40	(C)	(C)
J _p volumétrique (L/m ² h)	74.75	87.2	30.66	14.2	20-200 ^a 7-30 bar	10 à 100 ^b 30-80 bar
A (L/m ² .h.bar)	3.74	4.00	1.35	0.74	(C)	(C)
TR (%)						
Zn ²⁺	97	94	98	98		
Cd ²⁺	93	90	95	98		
pb ²⁺	91	88	94	97	(C)	(C)
Ni ²⁺	92	90	99	97		
Cu ²⁺	94	92	99	98		
Mg ²⁺	97	97	98	70	(C)	(C)
Ca ²⁺	51	47	35	63		
NaCl	27	28	44	61		
TR fluor (%) [Fo]= 8.62 g/l	68	66	86	99	(C)	(C)

(a) Daraei et al. 2008,[127]

- (b) Shon et al.2013 [225]
 (c) Selon la nature du matériau.

3.5. Propriété anti-fouling des membranes

Le flux de perméation de la solution d'ASB est représenté sur la figure 3.34. Il diminue rapidement par rapport au flux d'eau pure aux 30 premières minutes en raison de l'encrassement des protéines pour les trois membranes et du phénomène de polarisation de la concentration de ces membranes. Cependant, il était explicite que le flux d'eau de toutes les membranes conservait une légère diminution par rapport au flux d'eau initial. Par conséquent, la diminution du flux d'eau résultait principalement de l'encrassement de l'ASB.

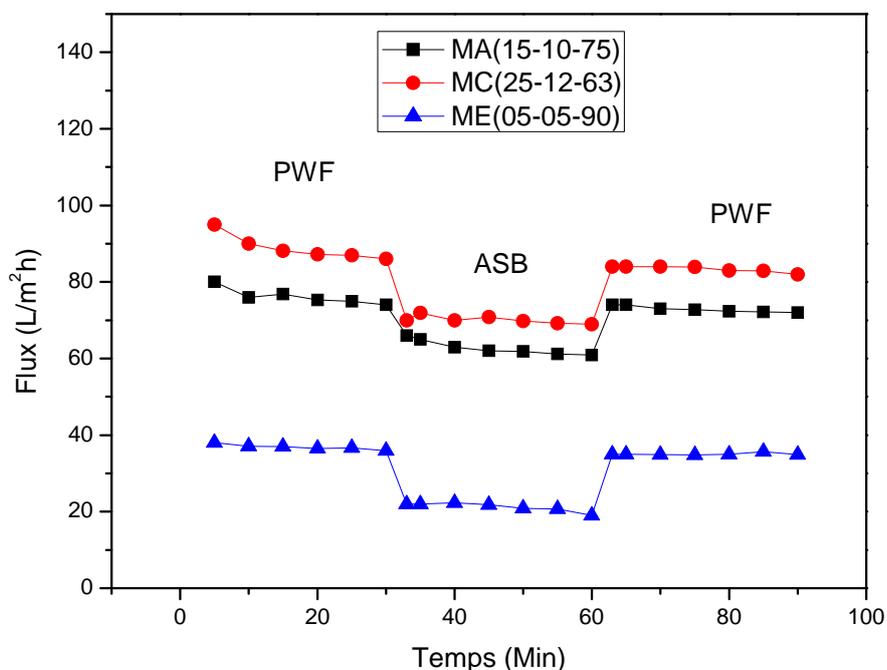


Figure 3.34. Flux de l'eau pure et de ASB en fonction du temps pour les membranes MA, MC et ME

Le comportement d'encrassement de la membrane a été testé en utilisant l'albumine de sérum bovin (ASB) comme modèle [230]. La concentration de la solution de SBA a été fixée à 1,0 g/L. Tout d'abord, le flux d'eau pure (JW) de la membrane propre a été mesuré avec de l'eau désionisée à 20 bars pendant 30 min. Ensuite, le flux de la solution (JP) de SBA traversant la membrane pendant 30h a été mesurée. La membrane encrassée a été lavée avec

de l'eau désionisée dans des conditions statiques pendant 15 min et le flux d'eau pure (JR) de la membrane lavée a été remesuré. Le cycle de filtration et de lavage était répété 3 fois. Les taux de récupération du flux (TRF), de l'encrassement total (Rt), de l'encrassement réversible (Rr) et de l'encrassement irréversible (Rir) ont été illustrés dans la figure 3.35.

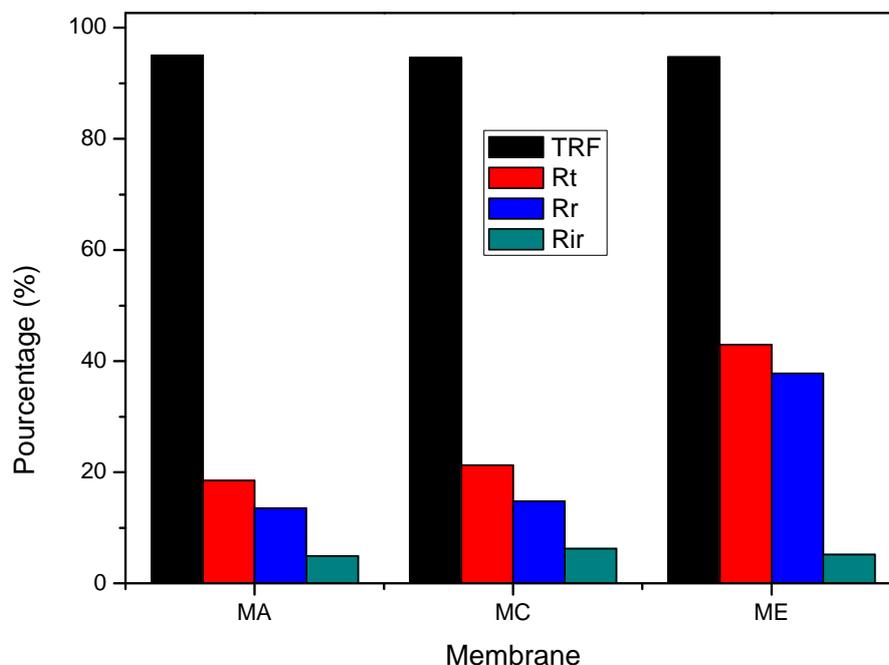


Figure 3.35. Taux de récupération du flux d'eau TRF et résistance à l'encrassement des membranes MA, MC et ME

En tenant compte du taux de l'acétate de cellulose dans les différentes membranes hybrides MA MC et ME notamment les valeurs de l'angle de contact et le caractère hydrophile ; des grandes valeurs de 94% en TRF ont été obtenues. Ceci s'explique par le fait que la couche de la surface de la membrane PEG/AC formée est hydratée par l'adsorption de molécules d'eau dû aux groupements hydroxyle présents à la surface de la membrane. Donc la présence du PEG rend difficile l'adhérence de l'encrassement à la surface de la membrane [35] et explique ce TRF élevé pour les trois membranes. En plus ; les interactions entre les PEG et les protéines étant faibles, on observe très peu d'adsorption de celles-ci sur les films membranaire [80, 231-232].

L'adsorption réversible pour l'encrassement de la membrane, provoquée par les protéines, est de 13,5% ,14.8% et 37.8% respectivement pour les membranes MA (15-10-

75) MC 25-12-63) et ME (05-05-90), elle est plus accentuée pour la membrane riche en acétate et présentant un faible taux en PEG. Ceci peut être expliqué par un dépôt de la matière sur la surface de la membrane due à sa faible perméabilité qui est corrélée avec un diamètre des pores plus étroit. Ce problème d'encrassement pourrait être éliminé par simple lavage à l'eau ou un retrolavage. Néanmoins, un encrassement irréversible Rir relativement faible a été obtenu pour les trois membranes à une pression de 20 bars. La plus importante valeur de 6.27% est obtenue pour la membrane présentant le taux le plus élevé en PSf. Ce dernier contribue à la formation de pores agrégatifs plus grands et possède un caractère hydrophobe, il peut être responsable à la base de l'adsorption violente des molécules protéiques à la surface de la membrane ou de l'impaction des molécules protéiques dans les membranes. Comme attendu, les groupements PEG présents en surface des membranes aident à lutter contre le colmatage irréversible en hydrophilant les surfaces surtout qu'à la base la membrane est elle-même hydrophile.

3.6. Application sur les eaux fluorées saumâtre de la région de Biskra

Les eaux fluorées et saumâtres de la région Chaïbe de Biskra ont été traitées en utilisant les trois membranes MA, MC et ME. Le tableau 3.12 regroupe les différents résultats obtenus en fin de traitement ; En effet les taux de rétention du fluor sont respectivement de 85.71 % et 89.8 % pour les membranes MA et ME. En revanche, la rétention de 75% pour la membrane MC est considérée comme étant la plus satisfaisante de point de vue de la valeur seuil de l'OMS.

Le pourcentage de rétention des ions divalents Ca^{2+} ne dépasse pas 55% pour les trois membranes mais reste suffisant pour être en accord avec les normes. La concentration en chlorure NaCl obtenue après le traitement est plus élevée que la norme de l'OMS ($[\text{Cl}^-] = 250 \text{ g.L}^{-1}$) pour toutes les membranes [78].

Les membranes MA, MC et ME sont appropriées pour éliminer entre 80-83 % du magnésium Mg^{2+} ; satisfaisante pour la defluoration de cette eau, et acceptable pour la rétention de divalent Ca^{2+} . Elle reste limitée pour les sels monovalent NaCl pour les trois membranes testées ce qui confirme les résultats précédents des eaux synthétiques.

Tableau 3.12. Analyse chimique du perméat et taux de rétention des sels obtenus après filtration.

Ions en mg/l	Eau Chaiba/ Biskra	Perméat mg/l			Rétentat TR (%)		
		MA	MC	ME	MA	MC	ME
Ca ²⁺	133	82	60	74	38.3	54.8	44
Mg ²⁺	62	8	10	12	87	83	80.6
Cl ⁻	639	450	442	350	29	30	45.2
SO ₄ ²⁻	370	51.3	54.8	36.3	86.13	85.19	90.19
F ⁻	2.80	0.2	0.7	0.3	85.71	75	89.8

En plus, la sélectivité d'une membrane pour un ion donné est d'autant plus importante que cet ion est solvaté 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 [221]. Les résultats de cette étude a permet de conclure que les ions sulfate ont été éliminé en force, le taux obtenu en retentions de ces ions est comparable à celui du fluorure F⁻ et de Mg²⁺. 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.

Le colmatage des membranes MA, MC et ME pour le traitement des eaux de Biskra a été pris en considération afin de prévoir leurs efficacités. Quand un système membranaire fonctionne à pression transmembranaire constante, la conséquence la plus problématique du colmatage est une diminution du flux de perméation dans le temps.

Tableau 3.13. Rayon ionique, rayon ionique hydraté et énergie d'hydratation des ions [229].

Ion	Rayon ionique	Rayon ionique hydraté (nm)	Energie d'hydratation (KJ.mol ⁻¹)
Mg ²⁺	0,074	0,429	1921
Ca ²⁺	0,099	0,349	1584
Cl ⁻	0,181	0,347	515
F ⁻	0,136	0,367	376
SO ₄ ²⁻	0,230	0,380	1138

Tableau 3.14. Perméabilité et TRF des membranes avant et après le traitement

		MA (15-10-75)	MC (25-12-63)	ME (05-05-90)
Flux J _v (L/m ² .h)		60	75	25
Perméabilité de l'eau pure PWF (L/m ² .h)	Avant filtration	75.2	87.2	30.8
	Après filtration	71.3	80.2	28.9
TRF(%)		5.18	8.02	6.16

La mesure du débit d'eau pure avant et après filtration peut nous fournir des renseignements sur le colmatage. Les valeurs obtenues avant et après traitement dévoilent une diminution de la perméabilité de la membrane. Cette diminution est faible elle varie entre 5-8% pour les trois membranes. Ceci est dû au fait que la membrane présente un taux assez important en

acétate de cellulose AC. Cette dernière est connue pour sa bonne résistance au colmatage ; ce qui n'a pas limiter les pertes de performances liées aux effets du colmatage.

3.7. Conclusion

Les membranes ont été conçues dans le but de donner lieu à des performances intéressantes en termes de flux et sélectivité. Des résultats satisfaisantes ont été obtenus : l'incorporation du PEG, PSF dans la membrane pure en acétate de cellulose à améliorer le flux, il est environ 7 fois plus important, de points de vue sélectivité les tests effectuées sur les différentes qualités d'eaux et pour la rétention des ions été satisfaisantes à l'exception du sel NaCL. En plus, les membranes étudiées présentaient une excellente capacité antifouling malgré l'incorporation du PSf, le caractère anti colmatage de l'AC a été bien préservé. La modification de la chimie de surface en rendant les membranes plus hydrophiles ou la préservation d'une surface hydrophile par l'incorporation d'un composé hydrophobe est un outil très intéressant pour améliorer les performances d'une membrane sur tous les plans.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Plusieurs objectifs ont été ciblés à travers ce travail de thèse. Le premier étant de préparer des nouveaux matériaux membranaires plus performants, aux propriétés nouvelles ou améliorées en combinant deux polymères qui possèdent de propriétés physico-chimiques différentes. Le travail consistait à combiner le polysulfone (PSf) et l'acétate de cellulose (AC) pour tirer parti des points forts de chaque polymère et pour compenser le désavantage de l'un par l'autre. Le second consiste à la conversion d'une membrane d'ultrafiltration UF à une membrane de nanofiltration NF, en utilisant une nouvelle approche dans la méthode de conception de la membrane. Le dernier objectif étant d'utiliser un tel type de procédé pour produire des membranes avec un flux et un rejet suffisamment élevé. La plus grande partie de l'étude consistait à valider la performance des membranes de nanofiltration en termes de flux et de taux de rejet tout en préservant simultanément le meilleur flux, optimisant la sélectivité de la membrane et améliorant sa durée de vie.

La préparation des membranes a été basée sur deux étapes successives qui sont l'élaboration des membranes de polymère organique PSf/AC à l'aide de la technique d'inversion de phase induite par la coagulation dans un bain d'eau NIPS suivie d'un traitement thermique dans un four pendant 15 min à 90 °C . Le polyéthylène glycol PEG a été utilisé comme additif et le DMF en tant que solvant. Il a été montré que les paramètres d'élaboration des membranes tels que le traitement de recuit thermique, le taux de PEG, le rapport PSf/PEG dans la solution de coulée, ont considérablement influencé leur structure et par conséquent l'efficacité et la performance des membranes. 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.

Les résultats au SEM suggèrent que le traitement de recuit modifie et améliore la surface de la membrane ; Les couches superficielles de la membrane deviennent plus denses et lisses et la couche intermédiaire est poreuse pour une concentration de 90% de AC. D'autre part, l'augmentation du rapport PSf / PEG dans le mélange conduit à la formation de macrovides et, par conséquent, les membranes présentent une perméation de flux plus élevée.

La stabilité thermique des membranes a été examinée par ATG/DSC. Trois dégradations massives obtenues par ATG. La première a été observée à 200 °C, cela montre que les membranes développées ont une très bonne résistance thermique. La présence d'une seule Tg par DSC indique la présence du polysulfone PSf et de l'acétate de cellulose AC dans le mélange et confirme l'existence d'une interaction entre ces constituants, reflétant ainsi leur miscibilité.

D'après l'essai de résistance mécanique, la membrane MC contenant 25% de PSf présente la résistance mécanique la plus élevée pour un module de Youngs de 217,5 N / mm² avec un allongement de 25%.

Les études de la mouillabilité des membranes a été effectuée en tenant compte des paramètres tel que l'angle de contact et d'absorption d'eau, pour les mélanges composés de PEG ≤ 12 et un rapport de PSf/PEG le plus élevé. Les membranes présentent des valeurs intéressantes d'angle de contact. L'augmentation de la quantité de PEG dans le mélange augmente le caractère hydrophile de la membrane car les groupes CH₂-OH présents dans la structure du PEG, à la surface de la membrane, interagissent avec l'eau via les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène, de sorte que l'aspect de mouillabilité augmente.

Il a été démontré qu'il était possible de contrôler l'élargissement ou le resserrement de la taille des pores tout en utilisant le traitement thermique. En fait, des membranes de NF avec des MWCO de l'ordre de 300-600 Da en resserrant les pores des membranes d'UF dotées de MWCO 35KDa ont pu être fabriquées. Nous pouvons encore conclure que le recuit thermique à permet d'obtenir des pores de l'ordre nanométrique pour toutes les membranes.

La performance des membranes élaborées a été 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 montré une augmentation significative du flux et de perméabilité. Ils passent de 14.3 L/m²h et 0.74 L/m² h bar pour la membrane pure en acétate MAc à 87.2 L/m²h et 4.003 L/m²hbar pour la membrane MC : (PSF/PEG/AC), (25-12-63) ou il est 6 fois plus grand. La PEP des membranes augmentent en incorporant le PEG au sein de mélange le caractère hydrophile de l'additif PEG favorisant la formation de pores pour moins de 12%. L'incorporation d'additifs dans la solution fait augmenter le taux de pénétration de l'eau dans la membrane.

Le flux d'eau des membranes modifiées est supérieur à celui des membranes non modifiées quel que soit le taux de PEG dans le mélange en raison de l'amélioration de l'hydrophilie des membranes.

Des essais ont porté sur l'élimination de l'excès de fluor à différentes pressions. Cette étude a montré que la rétention des ions fluorure varie dans le sens suivant : MAc > MG > MH > ME > MA > MC > MF à différentes pressions. Les membranes G et H donnent une défluoration supérieure à 0.5 mg/L. Ces résultats sont bons mais non satisfaisants car au-delà de cette valeur, le manque de fluorure provoque des caries dentaires, plus la présence d'une trace de fluorure dans l'eau est essentielle à la santé. Par conséquent, il est clair que le rejet optimal est enregistré pour les membranes MA et MC pour une concentration initiale en fluor inférieure ou égale à $\leq 4,67$ mg / L.

Les résultats d'analyses physico-chimiques des eaux usées épurées de la station de Chenoua/Tipasa effectuées répondaient aux normes exigées par l'organisation mondiale de la santé OMS afin de les qualifier comme des eaux utilisables pour l'irrigation. La membrane MC a enregistré les meilleurs résultats en termes d'efficacité et performance.

D'après les résultats de SAA, l'élimination des métaux à des concentrations faibles inférieure à 28 ppm est classée dans l'ordre suivant : ME > MAc > MA > MC, selon la séquence de rétention suivante : Zn > Cu > Cd > Ni > Pb. Par contre la membrane la plus performante de points de vue, flux et rejet est la membrane MA. Ces membranes peuvent être considérées comme des membranes de nanofiltration vu le degré de rejet important et le type des molécules retenues.

Les résultats qualitatifs concernant le rejet des sels étudié pour les membranes MA, MC, ME, ont révélé que le meilleur taux de rétention de sel NaCl est obtenu pour la membrane MAc et reste insuffisant pour satisfaire les normes de salinité, concernant le rejet des sels divalent Mg^{2+} et Ca^{2+} . La membrane MC (PSF/PEG/AC), (25/12/63), peut être considérée comme la plus fiable et la plus efficace. Elle présente les paramètres optimales ; un flux de 87.2 l/h.m² à 20 bars, des taux de rétentions des sels de Mg^{2+} et Ca^{2+} 98 % et 35 % qui concorde avec les normes OMS.

En tenant compte, de sa résistance mécanique la plus élevée, son meilleur flux, un pourcentage de rejet de fluor, des ions métalliques et des sels divalents satisfaisants, La membrane MC est la plus appropriée. Ces résultats obtenus étaient particulièrement encourageants pour la defluoration des eaux saumâtres provenant du Sud Algérien, ces derniers montrent des teneurs en fluor, magnésium et calcium dans le filtrat respectant les recommandations. Toutefois l'élimination des sels reste insuffisante même pour des faible taux en sel à l'exception la membrane ME qui est en contrepartie régie d'un faible flux, toutes fois, ces résultats était évidente puisque l'élimination des sels dépasse les limites des membranes de nanofiltration.

L'hydrophilie de surface est une propriété recherchée pour les membranes car elle permet d'augmenter le flux des solutions aqueuses et d'obtenir des matériaux résistants au colmatage. Dans ce cadre, nous avons réalisé une étude en utilisant une protéine colmatante « le sérum albumine bovine (BSA) » avec les membranes les plus compétentes MA, MC et ME. Les valeurs du taux de récupération de flux de 94 % nous permettent de confirmer que l'objectif pour atteindre une excellente capacité antifouling a été conquis malgré l'incorporation du PSf, le caractère anti colmatage de l'AC a été bien préservé.

En dépit des perspectives prometteuses de la nanofiltration dans le domaine du traitement de l'eau potable, des eaux usées, de l'industrie alimentaire, pharmaceutique et d'autres applications potentielles, il reste à élucider quelques problèmes pour ne pas limiter son application. Il s'agit de minimiser la pression exercé et augmenté d'avantage le flux afin de réduire la consommation énergétique pour une éventuelle application par l'énergie solaire.

**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

RÉFÉRENCES

- [1] Subramanian, S., Seeram, R.,” New directions in nanofiltration applications are nano fibers the right materials as membranes in desalination”, *Desalination*, 308 (2013), 198–208.
- [2] Commission on Sustainable Development, *Comprehensive Assessment of the Fresh-water Resources of the World*, 1st ed. UN Economic and Social Council, New York, 1997.
- [3] Hwang, L., Waage, S., Stewart, E., Morrison, J., Gleick, P.H., Morikawa, M., “At the Crest of a Wave: A Proactive Approach to Corporate Water Strategy”, first ed. Pacific Institute, Oakland, (2007).
- [4] Ross-Larson, B., Coquereaumont, M., Trott, C., “Human Development Report 2006— Beyond Scarcity: Power, Poverty and the Global Water Crisis”, 1st ed. United Nations Development Programme (UNDP), New York, (2006).
- [5] World Water Assessment Programme,” *The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World*”, 1st ed., 2009. UNESCO, Paris: UNESCO and London, Earthscan.
- [6] Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S.A., Turgut, Z.,” Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone”, *Dyes Pigments* 92, (2012), 897–901.
- [7] Durukan, I., Sahin, C.A., Bektas, S., “Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method”, *Microchem. J.* 98, (2011), 215–219.
- [8] Buruga, K., Song, H., Jin, S., Bolan, N., Jagannathan, T.K., Kim, K.-H., “A review on fonctionnal polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water”, *Journal of Hazardous Materials*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat>. 2019.04.067
- [9] Unuabonah, E.I., Taubert, A., “Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment”, *Appl Clay Sci.* 99, (2014), 83–92. doi: 10.1016/j.clay.2014.06.016.
- [10] Hu, K., Dickson, J. M.,” Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water”, *Journal of Membrane Science*, 279, (2006), 529–538

- [11] Fang, L-F., Zhou, M-Y., Cheng, L., Zhu, B-K., “Hide to Matsuyama, Shuaifei Zhao, Positively charged nanofiltration membrane based on cross-linked polyvinyl chloride copolymer”, *Journal of Membrane Science* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.054>.
- [12] Zhao, F.-Y., An, Q.-F., Ji, Y.-L., Gao, C.-J.,” A novel type of polyelectrolyte complex/MWCNT hybrid nanofiltration membranes for water softening”, *J. Membr. Sci.*, 492 (2015), 412-421.
- [13] W. Fang, L. Shi, R. Wang, Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening, *J. Membr. Sci.*, 430 (2013) 129-139.
- [14] Ho, Y.S., McKay, G.,”Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: Equilibrium and Kinetics”, *Trans IChemE*, 77, (1999), 165–173. doi:10.1205 /0957 582 99529983.
- [15] Puspasaria, T., Huang, T., Sutisna, B., Peinemann, K-V.,” Cellulose-polyethyleneimine blend membranes with anomalous nanofiltration performance”, *Journal of Membrane Science*, 564, (2018), 97–105
- [16] D.S. Sholl, R.P. Lively, Seven chemical separations: to change the world: purifying mixtures without using heat would lower global energy use, emissions and pollution and open up new routes to resources, *Nature* 532 (2016) 435–438.
- [17] Marchetti, P., Solomon, G. M.F., Szekely, Livingston, A.G., “Molecular separation with organic solvent nanofiltration: a critical review”, *Chem. Rev*, 114, (2014), 10735–10806.
- [18] Lakhotia, S. R., Mukhopadhyay, M., Kumari, P.,” Iron oxide (FeO) nanoparticles embedded thin-film nanocomposite nanofiltration (NF) membrane for water treatment”, *Separation and Purification Technology*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.034>.
- [19] Mansourpanah, Y., Madaeni, S.S., Rahimpour, A., Adeli, M., Hashemi, M.Y., Moradian, M.R.,”Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive: property changes and morphological studies”, *Desalination*, 1, (2011), 171-177.
- [20] Lakhotia, S.R.; Mukhopadhyay, M.; Kumari, P. ; “Surface modified nanocomposite membrane”, *Sep. Purif. Rev*, (2018).DOI: 10.1080/15422119.2017.1386681.
- [21] Lau, W.J., Ismail, A.F., Misdan, N., Kassim, M.A.,” A recent progress in thin film composite membrane: a review”, *Desalination*, 287, (2012), 190-199.

- [22] Homayoonfal, M., Mehrnia, M.R., Niassar, S-M., Akbari, A., Ismail, A.F., Matsuura, T.,” A comparison between blending and surface deposition methods for the preparation of iron oxide/polysulfone nanocomposite membranes”, *Desalination*, 354 (2014), 125-142.
- [23] Lau, W.J., Gray, T., Matsuura, D., Emadzadeh, J.P. Chen, A.F. Ismail, “A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications, challenges and approaches”, *Water Res*, 80, (2015), 306-324.
- [24] Liu, C., Sun, Y., Chen, Z., Zhang, S., “From ultrafiltration to nanofiltration: nano filtration membrane fabricated by a combined process of chemical crosslinking and thermal annealing”, *Separation and Purification Technology*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.041>.
- [25] Nollet J.A., *Leçons de physique expérimentale*, Hippolyte-Louis Guérin and Louis-François Delatour (1748), Paris.
- [26] URL : [/http://tpe-rein-et-dialyse.e-monsite.com/pages/annexe/histoire-de-la-dialyse.html](http://tpe-rein-et-dialyse.e-monsite.com/pages/annexe/histoire-de-la-dialyse.html)
- [27] Van't Hoff, J. H., "The Role of Osmotic Pressure in the Analogy Between Solutions and Gases," *Zeitschrift für physikalische, Chimie*, 1, 481-508 (1887).
- [28] Bechhold, H.,” kolloid studien mit der filtration method”, *Z Phys Chem, Sto. Verw*60 (1907) 257.
- [29] Sourirajan, S., “Separation of hydrocarbon liquids by flow under pressure through porous membranes”, *Nature*, 203, (1964), 1348-1349.
- [30] Porter, M.C.,” Selecting the right membrane”, *Chem. Eng. Prog*, 71, (1975), 22-27.
- [31] Strahtmann, H.,”Introduction to membrane science and technology”, Wiley-VCH (2011), ISBN 978-3-527-32451-4.
- [32] Walha, K., Ben Amar, R., Quemeneur, F., Jaouen, b, P., ” déminéralisation des eaux saumâtres du Sud Tunisien par électrodialyse ou par osmose inverse”, *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 9, (2007), 133-142.
- [33] NASRI, H., ”Développement de nouvelles membranes de filtration à base de coproduits et purification de l’acide phosphorique”, Thèse de doctorat en chimie, Faculté des Sciences de Sfax. (2015).
- [34] Gassara, S., ”préparation des membranes à base de poly (etherimide) fonctionnalisées et a taille de pores contrôlée : application a la séparation sélective des ions et des acides amines”, Thèse de PhD, sfax university, (2012) sfax, Tunis.

- [35] Daufin G., Rene F., Aimar P., "Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire". Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1998, 583 p.
- [36] Bimbenet J. J., Duquenoy A., Trystram G., " Génie des procédés alimentaires des bases aux applications ", Dunod, Paris, 2002, pp. 194-214.
- [37] Fievet P., Crini G., Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthodes et intérêts – Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini, P. M. Badot et E. Guibal Chap. 11, Besançon, France, 2009.
- [38] Mulder M., Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, London, UK, (2003), 464.
- [39] Aptel P., Moulin P. et Quemeneur F., Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes, traitements des eaux et effluents. Club Français des membranes, Lavoisier, Paris, (2002), 102.
- [40] Fabre R., Landolt H., Menage R., Les réacteurs biologiques à membranes : L'avenir de l'épuration des effluents, (2006), 8-14.
- [41] Hamlaoui M. L., Kherrat R., Marrakchi M., Jaffrezic-Renault N., Walcarius A., Development of an ammonium ISFET sensor with a polymeric membrane including zeolite, Mater. Sci. Eng. (2002) 21, 25-28.
- [42] Abdullah N, Yusof N, Lau WJ, Jaafar J, Ismail AF, Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies, Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.029>
- [43] Khettal, N., " Contribution à la synthèse d'une membrane à base d'argile pour le traitement des effluents liquides". Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, Algerie
- [44] Khemakhem, S., "Elaboration des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en céramique à base d'argile tunisienne".
- [45] Tasselli, F., "Non-solvent Induced Phase Separation Process (NIPS) for Membrane Preparation". Encyclopedia of Membranes, (2014),1–3. Doi:10.1007/978-3-642-40872-41823-1
- [46] Haddad, R. Ferjani, E.,Roudesli, M. S.,Deratani, A., "Properties of cellulose acetate nanofiltration membranes.Application to brackish water desalination", Desalination., 167, (2004), 403-409. doi; 10.1016/j.desal.2004.06.154.
- [47] Bhongsuwan, D.&Bhongsuwan, T. (2008).Preparation of Cellulose Acetate Membranes for Ultra- Nano- Filtrations, Kasetsart. J,Nat. Sci., 42, 311-317.

- [48] Tsehaye, M. T., Wang, J., Zhu, J., Velizarov, S., & Van der Bruggen, B, “ Development and characterization of polyethersulfone-based nanofiltration membrane with stability to hydrogen peroxide”, *Journal of Membrane Science*, 550, (2018), 462–469. Doi: 10.1016/ j. memsci.2018.01.022
- [49] Xu, Z., Liao, J., Tang, H., Nanwen Li,”Antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with pendent sulfonamide groups”, *Journal of Membrane Science*, 548, (2017), 481–489. Doi : 10.1016/j.memsci.2017.11.064
- [50] Bessiere, Y., ” Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l’anticipation et le contrôle du colmatage”, (2007), URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00143769>
- [51] Zhou,Y., Fang, M-Y., Fengsun, L.,” Pore size tailoring frpmultrafiltration to nano filtration with PVC-g-PDMA via rapid immersion thermal annealing”, *Journal of membrane science*, (2019), ISSN : 0376-7388.
- [52] Bouazizi, A., Saja, S., Achiou, B., Ouammou, M., Calvo, J.I., Aaddane, A. “ Elabora tion and characterization of a new flat ceramic MF membrane made from natural Moroccan bentonite. Application to treatment of industrial wastewater”, *Applied Clay Science*, 132–133, (2016), 33-40, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.009>
- [53] Achiou, B., Elomari , H., Ouammou , M., Albizane , A., Bennazha, J., A. Younssi, S. A.“Aaddan, Elaboration and characterization of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan ”, *J. Mater. Environ. Sci*, 7 (1) (2016), 196-204 , ISSN : 2028-2508.
- [54] S.Saja, A. Bouazizi, , B. Achiou , M.Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha & Younssi, S. A. (2018). Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 451–458.doi:10.1016/j.jece.2017.12.004
- [55] Ramdani, A., Deratani, A., & Taleb, S. (2017). Étude comparative de la rétention des sels monovalents par nanofiltration : application à une eau naturelle. *Revue Des Sciences de L’eau*, 30(1), 65.doi:10.7202/1040065ar
- [56] Mona A. Abdel-Fatah, “Nanofiltration systems and applications in wastewater treatme nt”, *Ain Shams Engineering Journal*, (2018).
- [57] Lanteri, Y., thèse de doctorat, transport à travers des membranes de nanofiltration, caractérisation des propriétés électrique et diélectriques, (2009), France, URL : <http://indexation.univ-fcomte.fr/nuxeo/site/esupversions/db585a6e-01ed-4fb2-82d9-7972f6568ad2>

- [58] Tongwen, X., Weihua, Y., “A novel positively charged composite membranes for nanofiltration prepared from poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by in situ amines crosslinking”, *J. Membr. Sci.*, (2003), 215, 25-32.
- [59] Diop, S., “Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile“, thèse de doctorat en chimie, microbiologie et traitement de l'eau, Faculté des Sciences et Techniques, Sénégal, 2010.
- [60] Padaki, M., Isloor, A. M., Wanichapichart, P., & Ismail, A. F., “Preparation and characterization of sulfonated polysulfone and N-phthloyl chitosan blend composite cation-exchange membrane for desalination“. *Desalination*, 298, (2012), 42–48. doi:10.1016/j.desal.2012.04.025
- [61] Yoo, J.E., Kim, J.H., & Kim, Y. (2003)., “Novel ultrafiltration membranes prepared from the new miscible blends of polysulfone with poly (1-vinylpyrrolidone-co-styrene) copolymers”, *Journal of membrane science*, 216, 95-06. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00062-0).
- [62] Bassyouni M, Abdel-Aziz MH, Zoromba MSh, Abdelhamid SMS, Drioli E, A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.045>.
- [63] Wu, C., Li, A., Li, L., Zhang, L., Wang, H., Qi, X., Zhang, Q., “ Sodium alginate-polyvinyl alcohol/polysulfone (SA-PVA/PSF) hollow fiber composite pervaporation membrane for dehydration of ethanol-water solution(1970)“, *Desalination*, 225, (2008), 312.
- [64] Y. Liao, C. Loh, M. Tian, R. Wang, A. G. Fane, Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications, *Prog. Polym. Sci.*77, (2018), 69.
- [65] E. Bagheripour, A. R. Moghadassi, S. M. Hosseini, B. Van der Bruggen, F. Parvizi, “Novel composite graphene oxide/chitosan nanoplates incorporated into PES based nanofiltration membrane: Chromium removal and antifouling enhancement”., *J. Ind.Eng. Chem.* 62, (juin 2018), 311.

- [66] Strathmann, H., Kock, K., Amar, P., Baker, R.W.,” The formation mechanism of asymmetric membranes”. *Desalination*, 16, (Avril 1975), 179.
- [67] Smolders, C. A., Reuvers, A. J., Boom, R. M., Wienk, I. M., Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids”, *J. Membr Sci*,73, (1992) 259.
- [68] M. Ulbricht,” Advanced functional polymer membranes”, *Polymer* Volume 47, Issue 7, 22 March 2006, Pages 2217-2262, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>
- [69] I. C. Kim, H. G. Yoon, K. H. Lee, Formation of Integrally Skinned Asymmetric Polyetherimide Nanofiltration Membranes by Phase Inversion Process *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 1300, doi:10.1002/app.10452.
- [70] H. J. Kim, R. K. Tyagi, A. E. Fouda, K. Jonasson, “ The kinetic study for asymmetric membrane formation via phase inversion process”, *J. Appl. Polym. Sci.* 62, (1996), 621 .
- [71] Q. Z. Zheng, P. Wang, Y. N. Yang, D. J. Cui, “ The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane”. *Journal of Membrane Science*, 286 (1-2), (2006), 7–11. doi:10.1016/j.memsci.2006.09.033
- [72] M. Amirilargani, E. Saljoughi, T. Mohammadi, M.R. Moghbeli,”Effects of coagulation bath temperature and polyvinylpyrrolidone content on flat sheet asymmetric polyethersulfone membranes “ *Polym. Eng. Sci.* 50, (2010), 885.
- [73] G. J. Gittens, P.A. Hitchcock, D. C. Sammon, G. E. Wakley., “ The structure of cellulose acetate membranes for reverse osmosis. Part I. Membranes prepared from a dioxan based dope”. *Desalination*, 8(3), (1970), 369–391. doi:10.1016/s0011-9164(00)80 239-8.
- [74] P. M. Fahey, H. E. Grethlein, “ Improved cellulose acetate membranes for reverse osmosis”, *Desalination* 9 (1971) 297.
- [75] D. V. Mehta, E. A. Meinecke, Influence of some processing variables on the properties of cellulose acetate membranes III. Temperature dependence of the desalination performance of membranes plasticized by various plasticizers, *Desalination*, 10 (Juin 1972) 369-382.
- [76] M. Matsuda, C. Kamizawa, H. Yoshitome, “On the conditions of fabrication of tubular cellulose acetate membranes”, *Desalination* 27, 1 (Octobre 1978), 41-50.

- [77] H. H. Schwarz, K. Richau, H.G. Hicke,” Annealing effect in porous cellulose acetate membranes”, *J. Membr. Sci.* 34, (1987), 283.
- [78] M. J. Han, D. Bhattacharyya,” Characterization of reverse osmosis cellulose acetate membranes by gas adsorption method: effect of casting variables and chlorine damage”, *J. Membr. Sci.* 62 (1991) 325-346.
- [79] T. Mohammadi, E. Saljoughi, “ Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes”, *Desalination*, 243, (juillet 2009) 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.010>
- [80] Savart, T. (2013), “design and realization of industrial ultrafiltration hollow fibers of polyvinylidene fluoride (PVDF) containing block copolymers”, Thèse de doctorat, France.
- [81] Saxena A., Tripathi B. P., Kumar M., Shahi V. K.,” Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: an overview”, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2009) 145, 1-22.
- [82] K. J. Roy, T. V. Anjali, and A. Sujith, “Asymmetric Membranes Based on Poly (Vinyl Chloride) : Effect of Molecular Weight of Additive and Solvent Power on the Morphology and Performance”, *Journal of Materials Science*, 52, (2017), 5708-25.
- [83] Q. T. Nguyen, O. T. Alaoui, H. Yang, C. Mbareck,” Influence of Polymer Concentration on PVDF Membrane Fabrication for Immunoassay Analysis”, *J. Membr. Sci.* 358 (2010) 13.
- [84] Reverchon E, Cardea S,” Formation of cellulose acetate membranes using a super critical fluid assisted process”. *J Membr Sci* 240, (2004), 187–195
- [85] N. Ben Fraïss, S. Taha, G. Dorange,” Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration”., *Journal of Membrane Science*, doi:10.1016/j.desal.2005.02.079.
- [86] Jean-Marc Berland et Catherine Juery, ” procédés membranaires pour le traitement de l’eau, FNDA”., nouvelle version rédigée , (December 2002). URL : [http:// www.fndae.fr/documentation/PDF/fndae14.pdf](http://www.fndae.fr/documentation/PDF/fndae14.pdf)
- [87] Encyclopedia of Membranes, DOI 10.1007/978-3-642-40872-4_1720-1.
- [88] I. Pinnau, B. D. Freeman,”formation and modification membrane”, *Membr. Form. Modif*, 744, (2000), 1-22.

- [89] F. Liu, N. A. Hashim, Y. T. Liu, M. R. M. Abed, K. Li, “Progress in the production and modification of PVDF membranes”, *J. Membr. Sci.* 375, (Juin 2011), 1-27.
- [90] R.W. Baker, “Membrane Technology and Applications”, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England, 2004.
- [91] W.Y. Chuang, T. H. Young, W.Y. Chiu, C.Y. Lin, “The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly(vinyl alcohol) asymmetric membranes”, *Polymer*, 41, (2000), 5633-5641.
- [92] L.Y. Lafreniere, F. D. F. Talbot, T. Matsuura, S. Sourirajan, “Effect of poly (vinyl pyrrolidone) additive on the performance of poly (ether sulfone) ultrafiltration membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2385-2389.
- [93] M.A., Barakat, “New trends in removing heavy metals from industrial wastewater”, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 361–377.
- [94] R. J. Petersen, “Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes”, *J. Membr. Sci.* 83, Issue 1, (August 1993), 81-150.
- [95] A. P. Rao, N. V. Desai, R. Rangarajan, “interfacially synthesized thin film composite RO membrane for seawater desalination”, *J. Membr. Sci.* 124 (1997) 263.
- [96] I.J. Roh, A.R. Greenberg, V.P. Khare, “Synthesis and characterization of interfacially polymerized polyamide thin films”, *Desalination*, Volume 191, Issues 1–3, 10, May 2006, Pages 279-290.
- [97] A.K. Ghosh, B.H. Jeong, X.F. Huang, E.M.V. Hoek, « impact of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties”, *J. Membr. Sci.* 311, (2008), 34.
- [98] Y. Yang, X. Gao, Z. Li, Q. Wang, S. Dong, X. Wang, Z. Ma, L. Wang, X. Wang, C. Gao, “Porous membranes in pressure-assisted forward osmosis: Flux behavior and potential applications”, *J. Ind. Eng. Chem.* 60, (2018), 160-168.
- [99] A. El-Gendi, F. A. Samhan, N. Ismail, L. A. Nezam El-Dein, *J. Ind. Eng. Chem.* 56 (2018)127.
- [100] F. Sadeghi, “Developing of Microporous Polypropylene by Stretching”, *Ecole Polytechnique*, Montreal, 2007.
- [101] W. Zhu, X. Zhang, C. Zhao, W. Wu, J. Hou, M. Xu, “A novel polypropylene Microporous film”, *Polym. Adv. Technol.* 7(9), (1996), 743-748.
- [102] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, “Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching”, *J. Membr. Sci.* 292, (2007), 62-71.
- [103] F. Sadeghi, A. Ajji, P. J. Carreau, *J. Polymer Sci.*, “Microporous membranes

- obtained from polypropylene blends with superior permeability properties”., Part B: Polymer Phys. 46, (2008), 148-157.
- [104] O. Benhabiles, Thèse PhD, Elaboration de membranes organiques photocatalytiques. Application pour la dépollution des eaux usées, Algérie 2018.
- [105] F. Sadeghi, S. H. Tabatabaei, A. Ajji, P. J. Carreau, “ Effect of PVDF Characteristics on Extruded Film Morphology and Porous Membranes Feasibility by Stretching”., J. Polymer Sci., Part B: Polymer Phys. 47, (2009), 1219-1229.
- [106] J.Kim, S. S. Kim, M. Park, M. Jang, “Effects of precursor properties on the preparation of polyethylene hollow fiber membranes by stretching”., J. Membr. Sci. 318 (2008) 201-209.
- [107] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, Nuclear tracks in solids, Principles and Applications, University of California Press, Berkeley, 1975.
- [108] R. Robert, Louis Fleischer, Paul Buford Price, R.M. Walker, Nuclear Tracks in Solids:Principles and Applications, University of California Press, Berkley and Los Angles,California, 1975.
- [109] P. Apel, “ Track etching technique in membrane technology ”., Radiat. Meas. 34 (2001) 559–566.
- [110] H. G. Kim, R. Kim, S. Kim, C. Choi, B. Kim, H. Guim, H. T. Kim, “Propylene carbonate-derived size modulation of water cluster in pore-filled Nafion/polypropylene composite membrane for the use in vanadium redox flow batteries”., J. Ind . Eng. Chem. 60, (2018), 401- 406.
- [111] J.A. Prince, G. Singh, D. Rana, T. Matsuura, V. Anbharasi, T .S. Shanmugasundaram, “ Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF-clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation”., J. Membr. Sci. 397-398 (2012) 80-86.
- [112] B.S. Lalia, E. Guillen-Burrieza, H. A. Arafat, R. Hashaikeh,” Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation”., J. Membr. Sci. , 428 (2013), 104-115.
- [113] R. Gopal, S. Kaur, Z. Ma, C. Chan, S. Ramakrishna, T. Matsuura,” Electrospun nanofibrous filtration membrane” ., J. Membr. Sci. 281, (2006), 581.

- [114] H. Wang, W. Wang, L. Wang, B. Zhao, Z. Zhang, X. Xia, H. Yang, Y. Xue, N. Chang, Enhancement of hydrophilicity and the resistance for irreversible fouling of polysulfone (PSF) membrane immobilized with graphene oxide (GO) through chloromethylated and quaternized reaction, *Chemical Engineering Journal* (2017), doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.135>
- [115] C. Feng, K.C. Khulbe, T. Matsuura, R. Gopal, S. Kaur, S. Ramakrishna, M. Khayet, "Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane", *J. Membr.Sci*, 311, (2008) 1.
- [116] Y. Liu, C. Hou, T. Jiao, J. Song, X. Zhang, R. Xing, J. Zhou, L. Zhang, Q. Peng "Facile solvothermal preparation of Fe₃O₄-Ag nanocomposite with excellent catalytic performance", *Nanomaterials* 8(2018) 35.
- [117] J. Zhou, Y. Liu, T. Jiao, R. Xing, Z. Yang, J. Fan, J. Liu, B. Li, Q. Peng, "Preparation and enhanced structural integrity of electrospun poly(ϵ -caprolactone)-based fibers by freezing amorphous chains through thiol-ene click reaction", *Colloid. Surf. A* 538, (2018), 7-13.
- [118] C. Wang, S. Sun, L. Zhang, J. Yin, T. Jiao, L. Zhang, Y. Xu, J. Zhou, Q. "Facile solvothermal preparation of Fe₃O₄-Ag nanocomposite with excellent catalytic performance", *Peng, Colloid. Surf. A* 561, (2019), 878-883.
- [119] R. Wang, Y. Liu, B. Li, B.S. Hsiao, B. Chu, "Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration", *J. Membr. Sci.* 392-393 (2012) 167.
- [120] Z. Zhao, J. Zheng, M. Wang, H. Zhang, C. C. Han, "High performance ultrafiltration membrane based on modified chitosan coating and electrospun nanofibrous PVDF scaffolds. *J. Membr. Sci*, 394-395, (2012), 209-217. [121] R. J. Petersen," Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.* 83, (1993), 81.
- [122] H.-C. Flemming, Reverse osmosis membrane biofouling, *Exp. Thermal Fluid Sci.* 14 (1997) 382.
- [123] B.-H. Jeong, E.M.V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A.K. Ghosh, , and A. Jawor, "Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes," *Journal of Membrane Science*, *J.Membr. Sci.* 294, (2007), 1.

- [124] El Rayess Y, Albasi C, Bacchin P, Taillandier P, Raynal J, Mietton-Peuchot M, Devatine A, “Cross-flow microfiltration applied to oenology: a review”., *J Membr Sci* 382, (2011), 1–19.
- [125] Grenier A, Meireles M, Aimar P, Carvin P, Analysing flux decline in dead-end filtration, *Chem Eng Res Des* 86, (2008), 1281–1293
- [126] Hermia J,” Constant Pressure Blocking Filtration Laws - Application To Power-law Non-newtonian Fluids. In: *Institution of Chemical Engineers”.*, Transactions, Vol. 60, no. 3, p. 183-187 (1982)
- [127] Daraei P, Madaeni SS, Ghaemi N, Khadivi MA, Astinchap B, Moradian R., “ Enhancing antifouling capability of PES membrane via mixing with various types of polymer modified multi-walled carbon nanotube”. *J Membr Sci* 444:184–191), *Trans Inst Chem Eng* 60, (2013), 183–187
- [128] Bouchoux A., “ Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d’acides organiques , Thèse de l’Université Paul Sabatier, Toulouse, 2004.
- [129] Aimar P., Sanchez V., Belgian J., “ Colmatage des membranes d’ultrafiltration et de microfiltration”, *Chem. and Biotechnol.*, 44, (1989), 203-231.
- [130] Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochimie : principe, méthodes et applications.* Adaptation française de Rosset R. et Bauer D., Masson, Paris, 1983, 791 p.
- [131] Landau L. et Lifchitz E., *Physique théorique - Mécanique des fluides*, 3ème Edition, Mir-Ellipses, Chap. IV, Moscou, Russe 1994, 224 p.
- [132] Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology* Second Edition, 1996. URL : <https://archive.org/details/MulderM.1996BasicPrinciplesOfMembraneTechnology2E> .
- [133] I. Persson, Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl. Chem.* 82 (2010) 1901–1917.
- [134] Y. Huang, D. Wu, X. Wang, W. Huang, D. Lawless, X. Feng, Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation, *Sep. Purif. Technol.* 158, (2016), 124–136.
- [135] S. Verbych, M. Bryk, a. Alpatova, G. Chornokur, Ground water treatment by enhanced ultrafiltration, *Desalination.* 179 (2005) 237–244.
- [136] N. Abdullah, R.J. Gohari, N. Yusof, A.F. Ismail, J. Juhana, W.J. Lau, et al., Polysulfone /hydrous ferric oxide ultrafiltration mixed matrix membrane: Preparation, characterizati- -on and its adsorptive removal of lead (II) from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 289, (2016), 28–37.

- [137] N. Abdullah, N. Yusof, R.J. Gohari, A.F. Ismail, J. Jaafar, W.J. Lau, et al., Characterizations of Polysulfone/Ferrihydrite Mixed Matrix Membranes for Water/Wastewater Treatment, *Water Environ. Res.* 90 (2018) 64–73.
- [138] R. Jamshidi Gohari, W.J. Lau, T. Matsuura, A.F. Ismail, Fabrication and characterization of novel PES/Fe-Mn binary oxide UF mixed matrix membrane for adsorptive removal of As(III) from contaminated water solution, *Sep. Purif. technol.* 118 (2013) 64–72
- [139] X. Zhang, X. Fang, J. Li, S. Pan, X. Sun, J. Shen, et al., Developing new adsorptive membrane by modification of support layer with iron oxide microspheres for arsenic removal, *J. Colloid Interface Sci.* 514 (2018) 760–768.
- [140] E. Salehi, S.S. Madaeni, L. Rajabi, V. Vatanpour, A.A. Derakhshan, S. Zinadini, et al., Novel chitosan/poly(vinyl) alcohol thin adsorptive membranes modified with amino functionalized multi-walled carbon nanotubes for Cu(II) removal from water: Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics, *Sep. Purif. Technol.* 89 (2012) 309–319.
- [141] N. Chitpong, S.M. Husson, High-capacity, nanofiber-based ion-exchange membranes for the selective recovery of heavy metals from impaired waters, *Sep. Purif. Technol.* 179 (2017) 94–103.
- [142] M. Kumar, R. Shevate, R. Hilke, K.V. Peinemann, Novel adsorptive ultrafiltration membranes derived from polyvinyltetrazole-co-polyacrylonitrile for Cu(II) ions removal, *Chem. Eng. J.* 301 (2016) 306–314.
- [143] R. Mukherjee, P. Bhunia, S. De, Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane, *Chem. Eng. J.* 292, (2016), 284–297.
- [144] Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari, Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model, *Chem. Eng. J.* 150, (2009), 181–187.
- [145] C.V. Gherasim, J. Cuhorka, P. Mikulášek, Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling, *J. Memb. Sci.* 436, (2013), 132–144.
- [146] C.-V. Gherasim, P. Mikulášek, Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration, *Desalination*, 343, (2014), 67–74.

- [147] Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology, *Desalination*, 352, (2014) 166–173.
- [148] H. Tayeb, thèse de magister, Acetate de cellulose, synthèse, propriétés et applications, 2013, Université de Tlemcen, Algérie.
- [149] <http://hmf.enseiht.fr/travaux/CD0910/bei/beiere/groupe2/node/77.html>
- [150] Wittmar, A., Thierfeld, H., Köcher, S., & Ulbricht, M. (2015). Routes towards catalytically active TiO₂ doped porous cellulose. *RSC Advances*, 5(45), 35866–35873. doi:10.1039/c5ra03707g
- [151] M.Sharmaa, P.Mondalb, A. Chakrabortya, J. Kuttippuratha, M. Purkaitb, Effect of different molecular weight polyethylene glycol on flat sheet cellulose acetate membranes for evaluating power density performance in pressure retarded osmosis study, *Journal of Water Process Engineering*, 2018, doi:10.1016/j.jwpe.2018.05.011
- [152] Yi He, Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, (2009) 289–295.
- [153] Arthanareeswaran, G., & Ananda Kumar, S., “Effect of additives concentration on performance of cellulose acetate and polyethersulfone blend membranes. *Journal of Porous Materials*”, 17(5), (2009), 515–522. Doi:10.1007/s10934-009-9319-y
- [154] El-Gendi, A., Abdallah, H., Shereen, A.A., Amin, K., Investigation of Polyvinyl chloride and Cellulose Acetate Blend Membranes for Desalination, *Journal of Molecular Structure*, 05, (2017), 122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.05.003>
- [155] K. A. Gebru b, C. Das, Humic acid removal using cellulose acetate membranes grafted with poly (methyl methacrylate) and aminated using tetraethylenepentamine, *Journal of Environmental Management* 217 (2018) 600- 610, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.131>
- [156] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/polysulfones>.
- [157] Rezaee, R., Nasser, S., Mahvi, A. H., Nabizadeh, R., Mousavi, S. A., Rashidi, Nazmara, S., “Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*”, 13, (2015), 1. doi:10.1186/s40201-015-0217-8
- [158] V. Pereira, A.M. Isloor, U.K. Bhat, A. F. Ismail, A. Obaid and H-K. Fun, Preparation and performance studies of Polysulfone-Sulfated nano-Titania (S-TiO₂)

- nanofiltration membranes for dye removal, *RSC Adv*, 5, (2015), 53874. DOI: 10.1039/C5RA07994B.
- [159] Aryanti, P. T. P., “ Khoiruddin, I.G Wenten, Influence of Additives on Polysulfone-Bas ed Ultrafiltration Membrane Performance during Peat Water Filtration”., *Journal of Water Sustainability* 2, (2013), 85-96.
- [160] Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., M.K. Purkait,” Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane, *Journal of Membrane Science*”., 325, (2008), 427–437.
- [161] 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.
- [162] Arockiasamy, D. L., Nagendran, A., Shobana, K. H., & Mohan, D. “ Preparation and Characterization of Cellulose Acetate/Aminated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes and their Application Studies. *Separation Science and Technology*”., 44(2), (2009), 398–421.doi:10.1080/01496390802437297.
- [163] R. Malaisamy, R. Mahendran, D. Mohan, M. Rajendran, V. Mohan, “Cellulose Acetate and Sulfonated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes. I. Preparation and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*”., Vol. 86, (2002),1749–1761
- [164] M. Daria, H. Fashandi, M. Zarrebini and Z. Mohamadi, Contribution of polysulfone membrane preparation parameters on performance of cellulose nanomaterials nd. *Eng. Chem. Res* (2018), 51, 12, 4661-4672, <https://doi.org/10.1021/ie202503p>
- [165] Sivakumar,M., Mohan,D.R., Rangarajan,R.,& Tsujita,Y., “ Studies on cellulose acet ate polysulfoneultrafiltration membranes: I. Effect of polymer composition”., *Polym Int*, 54, (2005), 956–962, DOI: 10.1002/pi.1798.
- [166] M-Y. Zhou, Li-F. Fang, C.C. Sun, C-E Lin, B-K Zhu and J-H. Chen, Pore size tailoring from ultrafiltration to nanofiltration with PVC-g-PDMA via rapid immersion thermal annealing, *Journal of Membrane Science*, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.060>
- [167] R.J. Swaidan, X. Ma, E. Litwiller, I. Pinnau, Enhanced propylene/propane separation by thermal annealing of an intrinsically microporous hydroxyl-functionalized polyimide membrane, *Journal of Membrane Science*, 495 (2015) 235-241.
- [168] R. Swaidan, B. Ghanem, E. Litwiller, I. Pinnau, Effects of hydroxyl-functionalization and sub-Tg thermal annealing on high pressure pure-and mixed-gas

- CO₂/CH₄ separation by polyimide membranes based on 6FDA and triptycene-containing dianhydrides, *Journal of Membrane Science*, 475 (2015) 571-581.
- [169] M.K. Hassan, A. Abukmail, K.A. Mauritz, Broadband dielectric spectroscopic studies of molecular motions in a Nafion® membrane vs. annealing time and temperature, *European Polymer Journal*, 48 (2012) 789-802.
- [170] M.N. De Pinho, Annealing effect of cellulose acetate membranes on ethanol and glucose reverse osmosis separation, *Desalination*, 68, (1988), 211-221.
- [171] J. Su, S. Zhang, H. Chen, H. Chen, Y. Jean, T.-S. Chung, Effects of annealing on the microstructure and performance of cellulose acetate membranes for pressure-retarded osmosis processes, *Journal of Membrane Science*, 364, (2010), 344-353.
- [172] R. Mahendran, R. Malaisamy, D. Mohan, Preparation, characterization and effect of annealing on performance of cellulose acetate/sulfonated polysulfone and cellulose acetate/epoxy resin blend ultrafiltration membranes, *European polymer journal*, 40, (2004), 623-633.
- [173] L. Li, R. Hashaikeh, H.A. Arafat., “Development of eco-efficient micro-porous membranes via the electrospinning and annealing of poly (lactic acid)”., *Journal of membrane science*, 436, (2013), 57-67.
- [174] S. Liang, G. Xu, Y. Jin, Z. Wu, Z. Cai, N. Zhao, Z. Wu, Annealing of supporting layer to develop nanofiltration membrane with high thermal stability and ion selectivity, *Journal of Membrane Science*, 476, (2015), 475-482.
- [175] J. Liu, X.L. Lu, C.R. Wu, Effect of annealing conditions on crystallization behavior and mechanical properties of NIPS poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, (2013), 1417-1425.
- [176] C. Qi, X. Ruijie, W. Shuqiu, C. Changbin, M. Haibin, L. Caihong, L. Liangbin, Z. Li., “Influence of annealing temperature on the lamellar and connecting bridge structure of stretched polypropylene microporous membrane”, *Polymer International*, 64, (2015), 446-452.
- [177] A.K. Ghosh, B.-H. Jeong, X. Huang, E.M. Hoek., “Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties”., *Journal of Membrane Science*, 311 (2008) 34-45.
- [178] Said, AA and Mustafa, M., “Annealing optimization in the process of making membrane PSF19%DMFEVA2 for wastewater treatment of palm oil mill effluent IOP Conf ”. Series: Materials Science and Engineering, 309, (2018), 0012. doi:10.1088/1757-899 X/309 /1/012122.

- [179] Zyaie, J.,Sheikhi, M.,Baniasadi, J.,Sahebi, S.,&Mohammadi, T., “Assessment of thermally modified cellulose acetate forward osmosis membrane using response surface methodology based on Box-Behnken design”., *Chemical Engineering & Technology.*, (2018), 10.1002/ ceat.2018 00084.
- [180] Bai, H., Zhou, Y.,Wang, X.,Zhang, L., “The permeability and mechanical properties of cellulose acetate membranes blended with polyethylene glycol 600 for treatment of municipal sewage”., *Procedia Environmental Sciences* ,16, (2012), 346 – 351. doi: 10.10 16/j.proenv.2012.10.049.
- [181] Kusworo, T. D.,Aryanti, N.,Firdaus, M.M.H.,& Sukmawati.,H.”Surface modification of cellulose acetate membrane using thermal annealing to enhance produced water treatment”., *American Institute of Physics*, 1699, (2015), 040014. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4938329>
- [182] B. Bhatt, V. Kumar, Regenerated cellulose capsules for controlled drug delivery: Part I. Physiological characteristics of membrane formation and the influence of thermal annealing, *Cellulose*, 22, (2015), 3237–3250. DOI 10.1007/s10570-015-0695-y
- [183] C. Liu, Y.Sun, Z. Chen, S. Zhang,“From ultrafiltration to nanofiltration: nanofiltration membrane fabricated by a combined process of chemical crosslinking and thermal annealing”., *Separation and Purification Technology*, 11, (2018), .041 doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018>.
- [184] Z. Wang, N. Cai, Q. Dai, C. Li, D. Hou, X. Luo, Y. Xue, and F. Yu, “ Effect of Thermal Annealing on Mechanical Properties of Polyelectrolyte Complex Nanofiber Membranes”., *Fibers and Polymers*, Vol.15, No.7, (2014), 1406-1413,1406, DOI 10.10 07 /s12221-014-1406-2
- [185] H. Taghipour, M. Mosaféri , M. Pourakbar , F. Armanfar, “Heavy Metals Concentrations in Groundwater Used for Irrigation”, *Health Promotion Perspectives*, Vol. 2, No. 2, (2012), 205-210.
- [186] M. Sivakumar, L. Susithra, D. R. Mohan and R.Rangarajan, Preparation and Performance of polysulfone-Cellulose Acetate Blend Ultrafiltration Membrane, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43, 1541-1551. DOI: 0.1080/10601320600896819.
- [187] B. Zhao, C. P. Huang, S. Chen, Y. Wang and D. S. Li, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, 11, 668 (2011), <http://dx.doi.org/10.2166/ws.2011.094>.

- [188] Y. Yang, L. Miao, J. Hu, G. Liu, Y. Tu, S. Lin, F. Liu, F. Li, Y. Wu, G. Zhang and H. Zou, Hydrophilization of polysulfone membranes using a binary graft copolymer, *J. Mater. Chem. A*, 2, 10410, (2014).
- [189] M.-J. Han, Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane, *Journal of Membrane Science.*, 202 (2002) 55–61. J. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(01\)00718-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(01)00718-9)
- [190] V. Ghaffarian, S. M. Mousavia and M. Bahreini, Effect of blend ratio and coagulation bath temperature on the morphology, tensile strength and performance of cellulose acetate/poly(butylene succinate) membranes, *Desalination and Water Treatment*, 54, 473 (2014), <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.883329>
- [191] S.M. Mousavi, F. Dehghan, E. Saljoughi, S.A. Hosseini, Preparation of modified polyethersulfone membranes using variation in coagulation bath temperature and addition of hydrophilic surfactant, *J. Polym. Res.* 19 (2012) 9861–9872.
- [192] S.M. Mousavi, E. Saljoughi, M.R. Sheikhi-Kouhsar, Preparation and characterization of nanoporous polysulfone membranes with high hydrophilic property using variation in CBT and addition of tetronic-1107 surfactant, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013), 4177–4185.
- [193] M. Sivakumar, D. R. Mohan, R. Rangarajan and Y. Tsujita, Studies on cellulose acetate -polysulfone ultrafiltration membranes part II *Polym. Int.*, 54, (2005), 956. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1798>
- [194] E. Saljoughi a,b, S.M. Mousavi, Preparation and characterization of novel polysulfone nanofiltration membranes for removal of cadmium from contaminated water, *Separation and Purification Technology* 90, (2012), 22–30
- [195] R. Abedini, S. M. Mousavi, R. Aminzadeh, A novel cellulose acetate (CA) membrane using TiO₂ nanoparticles: Preparation, characterization and permeation study, *Desalination* 277 (2011) 40–45, doi:10.1016/j.desal.2011.03.089
- [196] K. Venugopal and S. Dharmalingam, Desalination efficiency of a novel bipolar membrane based on functionalized polysulfone, *Desalination*, 296, 37, (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.04.006>
- [197] N. Ghaemi, S. S. Madaeni, A. Alizadeh, P. Daraei et al, Fabrication and modification of polysulfone nanofiltration membrane using organic acids: Morphology, characterization and performance in removal of xenobiotics *Separ. Purif. Technol.*, 96, 214 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.008>

- [198] A. El-Gendi, A. Deratani, S. A. Ahmed and S. S.Ali, Development of polyamide-6/chitosan membranes for desalination Egypt. J. Petrol., 5, (2014), 3. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.05.003>
- [199] M.S. Jyothi, K. Soontarapa, M. Padaki, R. G. Balakrishna, A. M. Isloor, Favorable influence of mPIAM on PSf blend membranes for ion rejection, Journal of Membrane Science 533 (2017) 229–240, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.039>
- [200] Azadeh Ghaee, Mojtaba Shariaty-Niassar, Jalal Barzin, Takeshi Matsuura & Ahmad Fauzi Ismail, Preparation of chitosan/cellulose acetate composite nanofiltration membrane for wastewater treatment, Desalination and Water Treatment, (2015). DOI: 10.1080/19443994.2015.1068228
- [201] M.M. Pendergast, & E. M. V Hoek, A review of water treatment membrane nanotechnologies. Energy & Environmental Science, 4(6), (2011), 1946.
- [202] B. M. Ganesh, A. M. Isloor and A. F. Ismail, Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane, Desalination, 313, 199–207, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.047>.
- [203] B.M. Ganesh, Arun M. Isloor, Mahesh Padaki, Preparation and characterization of polysulfone and modified poly isobutylene-alt-maleic anhydride blend NF membrane, Desalination 287, (2012), 103–108.
- [204] S. Singha, K.C. Khulbea, T. Matsuura, P. Ramamurthy, “Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy”, Journal of Membrane Science 142, (1998), 111-127.
- [205] A. Idris, N.M. Zain, M.Y. Noordin, “Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives”, Desalination 207, (2007), 324–339.
- [206] D.B. Mosqueda-Jimenez, R.M. Narbaitz, T. Matsuura, G. Chowdhury. G. Pleizer and J.P. Santerre, J. Membr. Sci, 231, (2004), 209–224.
- [207] M. Ramamoorthy and M. D. Raju, “Cellulose Acetate and Sulfonated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes. Part III. Application Studies”, Ind. Eng. Chem. Res. 40, (2001), 4815-4820, 10.1021/ie010150y
- [208] J. Garcia-Ivars, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca and L. Pastor-Alcañiz, Separ. Purif. Technol., 128, (2014), 45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.03.012>.

- [209] WHO, World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality- 4th ed, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, ISBN 978 92 4 154815 1
- [210] M. Mohapatra, S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles and P. Singh, Review of fluoride removal from drinking water, *J. Environ. Manage*, 91, 67 (2009), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>
- [211] L. Youcef and S. Achour, *Courrier du Savoir*, Defluoridation of groundwater in southern Algeria by lime and aluminum sulphate, 01, 65 (2001), <http://revues.univbiskra.dz/index.php/cds/issue/view/259>
- [212] P. Dhanasekaran, P. M. Satya Sai, C. Anandbabu and K. K. Rajan, The fluoride problem in the groundwater of Sri Lanka –environmental management and health *Water Sci. Technol.: Water Supply*, 16, 1297 (2016), <http://dx.doi.org/10.2166/ws.2016.032>
- [213] Aouni, A., Fersi, C., Cuartas-Uribe, B., Bes-Pía, A., Alcaina-Miranda, M. I., & Dhabbi, M. (2012). Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. *Desalination*, 297, 87–96. doi:10.1016/j.desal.2012.04.022.
- [214] Z. Tigrine, Z. Belgrouna, B. Abbad, H. Dalia, H. Aburideh, "The Reduction of Water Irrigation Salinity by Solar Distillation for the STEP of Ouargla", *Procedia Engineering* 33 (2012) 92 – 97, doi:10.1016/j.proeng.2012.01.1180
- [215] G. Daufin & J.-P. Labbé, "Equipment Fouling in the Dairy Application: Problem and pretreatment. Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems", (1998), 437–463. doi:10.1007/978-1-4615-5517-9_19
- [216] JY. Sum, AL. Ahmad, "Selective separation of heavy Metal ions using amine-rich polyamide TFC membrane", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.052>
- [217] B.W. Zhou, H.Z. Zhang, Z.L. Xu, Y.J. Tang, "Interfacial polymerization on PES hollow fiber membranes using mixed diamines for nanofiltration removal of salts containing oxyanions and ferric ions", *Desalination*, 394, (2016), 176-184.
- [218] Z. Thong, G. Han, Y. Cui, J. Gao, T.S. Chung, S.Y. Chan, S. Wei, "Novel Nanofiltration Membranes Consisting of a Sulfonated Pentablock Copolymer Rejection Layer for Heavy Metal Removal", *Environmental Science & Technology*, 48 (2014) 13880-13887.

- [218] L.B. Chaudhari, Z.V.P. Murthy, “Separation of Cd and Ni from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model”., *Journal of Hazardous Materials*, 180, (2010), 309-315.
- [219] P.S. Goh, A.F. Ismail, “A review on inorganic membranes for desalination and waste water treatment”., *Desalination*, 434, (2018), 60–80. doi:10.1016/j.desal. 2017 .07.023
- [220] S.Cros, B.Ligno, P. Bourseau, P. Jaouen, “Reverse osmosis for the production of aromatic concentrates from mussel cooking juices: a technical assessment”., *Desalination* 180, (2005), 263-269.
- [221] Anis Ben Nasr, “Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l’élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes”. *Génie des procédés*. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10181
- [222] J.M. Gohil, P. Ray, “ Polyvinyl alcohol as the barrier layer in thin film composite nanofil -tration membranes: Preparation, characterization, and performance evaluation”, *Journal of Colloid and Interface Science* 338 (2009) 121–127
- [222] H. Deng, Y. Xu, Q. Chen, X. Wei, B. Zhu, “High flux positively charged nanofiltration membranes prepared by UV-initiated graft polymerization of methacryloethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) onto polysulfone membranes”, *J. Membr. Sci.* (2011) 366, 363-372.
- [223] H.Wang, Q. Zhang, S. Zhang, “Positively charged nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and piperazine on a poly(acrylonitrile) (PAN) support”., *J. Membr. Sci.* (2011) 378, 243-249.
- [224] X. Li, L.-P. L.Zhu, Y.-Y. Xu., B.-K Zhu., “A novel positively charged nanofiltration membrane prepared from N,N-dimethylaminoethyl methacrylate by quaternization cross-linking”., *J. Membr. Sci.* (2011) 374, 33-42.
- [225] H. K. Shon, S. Phuntsho, D. S. Chaudhary, S. Vigneswaran¹, and J. Cho, “Nanofiltration for water and wastewater treatment a mini review”., *Drink. Water Eng. Sci.*, 6, (2013), 47–53, doi:10.5194/dwes-6-47-2013
- [226] F.G. Donnan., “Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes: A contribution to physical-chemical physiology”., *J. Memb. Sci.*, 100, (1995), 45-55.
- [227] K. Linde, A.S. Jonson, “Nanofiltration of salt solutions and landfill leachate”, *Desalination*, 103, (1995), 223-232.

- [228] B.W. Bowen, A.W. Mohammad, “A theoretical basis for specifying nanofiltration membranes - Dye/salt/water streams”, *Desalination*, 117, (1998), 257-264.
- [229] WHO : World Health Organization, *Fluoride in Drinking Water, WHO Guideline for drinking water quality*, 3rd ed, (2008), 375-377.
- [230] A. Cihanoğlu, S. Alsoy Altinkaya, “A facile approach for preparation of positively charged nanofiltration membranes by in-situ crosslinking between polyamide-imide and polyethylenimine”, *Separation and Purification Technology*, (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.020>
- [231] Kevin L. Prime and George M. Whitesides, “Adsorption of Proteins onto Surfaces Containing End-Attached Oligo(ethylene oxide): A Model System Using Self-Assembled Monolayers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 10714-10721.
- [232] S. I. Jeon and J. D. Andrade, “Protein-Surface Interactions in the Presence of Polyethylene Oxide. II. Effect of Protein Size”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 142, N° 1, (March 1991), 1.

**SYMBOLES
ET ABREVIATIONS**

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

a	Le rayon de Stokes	nm
AC	Acétate de cellulose	
θ	Angle de contact d'eau	°
ATG	analyses thermogravimétriques	
CA	Concentration massique de l'espèce à retenir dans la solution	mol.m ⁻³
CP	Concentration massique de la même espèce dans le perméat	mol.m ⁻³
DBO5	Demande biochimique en oxygène.	mg d'O ₂ /L
DCO	Demande chimique en oxygène	mg d'O ₂ /L
DMF	N,N-diméthylformamide	
ds	diamètre de pore	nm
DSC	calorimétrie à balayage différentiel	
EDTA	éthylène diamine tétra acétique	
(α)	Ecart type	4 mg.L ⁻¹
°F	Degré Français	
FAO	Organisation d'agriculture et d'alimentation	
PEP	Perméabilité à l'eau pure	L/m ² h
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	
Jp	Densité de flux (ou le flux volumique)	L/m ² h
Lp	Perméabilité hydraulique de la membrane	L/m ² h bar
M	Poids moléculaire	g
MES	Matières en suspension	mg/l
MM	Masse molaire	g.mol ⁻¹
Mh	Masse de la membrane humide	g
Ms	Masse de la membrane sèche	g
MEB	Microscopie Electronique à Balayage	
MWCO	Seuil de coupure	Da
NIPS	séparation de phase induite par un non-solvant	
OI	Osmose inverse	
OMS	Organisation mondiale de la Santé	
PEG	Polyéthylène glycol.	
PTM	Pression transmembranaire	bar
Pr	pression du perméat	bar
Pt	Pression Retentât	bar
PSf	Polysulfure	
Ph	potentiel d'hydrogène	
Rir	Encrassement irréversible	%
Rt	Encrassement total	%
Rr	Encrassement réversible	%
S	Surface de la membrane	m ²
SAA	Spectromètre d'Absorption Atomique	
SBA	Sérum bovin d'albumine	

STEP	Station de traitement et d'épuration des eaux usées	
T	Température	°C
Tg	Température de de transition vitreuse	°C
TH	Titre Hydrotimétrique total	mg/L
TR	Taux de rejet	%
TRF	Taux de récupération du flux d'eau	%
	Turbidité	NTU
V	Volume de perméat	mL
VE	Volume de solution d'EDTA	mL
μp	Taille moyenne des pores	nm