

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : GENIE DE L'ENVIRENNEMENT

Intitulé du mémoire

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

Présenté par : **Kaouthar Redjimi**

H. Aburideh

Rechercheur

UDES

Directrice de mémoire

O. Bourass

Professeur

U. Blida 01

Co-Directeur de mémoire

Année universitaire 2020-2021

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la performance des membranes élaborées pour le traitement d'eau. Des membranes polymériques ont été élaborées à partir de solutions contenant l'acétate de cellulose (AC), triacétate du cellulose (TAC) et du polysulfone (PSF), en utilisant l'acide maléique MA et l'acétique AA comme additifs et le chloroforme/dioxane comme solvant. La méthode d'inversion de phase de type NIPS a été choisie comme technique d'élaboration des films membranes. L'incorporation de 2.5 et 5% en poids des acides dans le mélange membranaire, nous a permis d'étudier l'effet d'additif sur la structure morphologique, et de prédire la performance des membranes formées. La caractérisation chimique de la membrane a été examinée par les analyses de MEB et IR-TF. L'examen du flux, de perméabilité et de la sélectivité des membranes nous a permis aussi d'étudier l'efficacité et la performance de chaque membrane. L'ajout des additifs acides AA et AM au sein du mélange fait augmenter le caractère hydrophile et améliore le débit du flux en passant d'une valeur de $75 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ à $142.74 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ par introduction de 5% en acide Maléique. La membrane CTP AA 5% a donné des résultats très satisfaisants en termes de sélectivité avec une élimination maximale de 84 % de sel NaCl. Cette membrane est considérée comme la membrane la plus performante avec un flux de $120 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ à 15 bars et une rétention de sel NaCl qui concorde avec les normes requises par l'OMS.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة أداء الأغشية المطورة لمعالجة المياه، وقد تم تطوير الأغشية البوليمرية من محاليل تحتوي على أسيتات السليلوز (AC) وثلاثي أسيتات السليلوز (TAC) وبولي سلفون (PSF)، باستخدام حمض المالك MA والخليك AA كمضافات كما أضيف كل من الكلوروفورم / ديوكسان كمذيبات. تم اختيار طريقة انقلاب الطور من النوع NIPS كأسلوب لإنتاج أغشية الغشاء. سمح لنا دمج 2.5 و 5% بالوزن من الأحماض في خليط الغشاء بدراسة تأثير المادة المضافة على البنية المورفولوجية، والتنبؤ بأداء الأغشية المتكونة. تم فحص التوصيف الكيميائي للغشاء بواسطة تحليلات MEB و IR-TF. كما سمح لنا فحص التدفق والنفذية والانتقائية للأغشية بدراسة كفاءة وأداء كل غشاء. تؤدي إضافة الأحماض AA و AM داخل المحاليل إلى جعل الأغشية محبة للماء وتحسن معدل التدفق من قيمة $75 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ إلى $142.74 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ عن طريق إدخال 5% حمض المالك. أعطى غشاء 5% CTP AA نتائج مرضية للغاية من حيث الانتقائية مع إزالة 84% من ملح NaCl كحد أقصى. يعتبر هذا الغشاء من أكثر الأغشية كفاءة حيث يتدفق بمعدل $120 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ عند ضغط 15 بار والذي يعتبر معدل انتقاء يفي بالمعايير المطلوبة من قبل منظمة الصحة العالمية.

Summary

The main objective of this work is to study the performance of developed membranes for water treatment, Polymeric membranes were developed from solutions containing cellulose acetate (CA), cellulose triacetate (CTA) and polysulfone (PSF), using maleic acid MA and acetic AA as additives and chloroform/dioxane as solvent. The NIPS-type phase inversion method was chosen as the membrane film manufacturing technique. The incorporation of 2.5% and 5% by weight of acids in the membrane mixture, allowed us to study the additive effect on the morphological structure, and to predict the performance of the membranes formed. The chemical characterization of the membrane was examined by MEB and FTIR analyses. Examining the flow, permeability and selectivity of the membranes also allowed us to study the efficiency and performance of each membrane. The addition of AA and AM acid additives within the mixture increases the hydrophilic character and improves the flow rate by increasing from $75 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ to $142.74 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ by introducing 5% Maleic acid. The 5% CTP AA membrane gave very satisfactory results in terms of selectivity with a maximum removal of 84% of NaCl salt. This membrane is considered to be the most efficient membrane with a flux of $120 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ to 15 bar and a NaCl salt retention that meets the standards required by the WHO.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu, le Tout-Puissant, qui m'a donné la santé, le courage, la patience et la volonté de porter ce manuscrit à son maximum.

À Mon Enseignant

Mr Omar Bourass

J'ai eu l'honneur d'être parmi vos étudiants et de bénéficier de votre riche enseignement.

Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour moi un modèle.

Votre gentillesse, et votre disponibilité permanente ont toujours suscité mon admiration.

Veillez bien monsieur recevoir mes remerciements pour le grand honneur que vous m'avez fait d'accepter l'encadrement de ce travail.

À Mon Encadreur

Mme Aburideh Hanane

Votre compétence, votre encadrement ont toujours suscité mon profond respect.

Je vous remercie pour votre accueil et vos conseils.

Veillez trouver ici, l'expression de mes gratitude et de ma grande estime.

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.

Mes profondes gratitude s'orientent vers Mrs Djillali, Mme Hafidha, Mrs lamine, Mme Djamila, et Maamer pour ses judicieux conseils et son support permanent, ainsi que tout le personnel du l'UDES.

Aux Membres du Jury

Messieurs les jurys, vous nous faites un grand honneur en acceptant de juger ce travail.

*Je dois un remerciement à tous les enseignants du département de Génie des procédés
pour leurs qualités scientifiques et pédagogiques.*

*Je tiens à remercier chaleureusement, tous mes proches et tous ceux qui, de près ou de
loin, m'ont apporté leurs sollicitudes pour accomplir ce Travail.*

DEDICACE

À ma Chère Mère Wahiba

À mon Père Mustapha

Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines m'ont permis de vivre ce jour.

À mes deux Frères

Abd El Malek Et Abd El Rahim

À tous les gens qui m'aiment

***Khadidja, Ratiba, Radhia, Hafidha, Tuhami, Hiba, le petit Daniel, Cheriffa et mon oncle
Mokhtar.***

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

Kaouthar REDJIMI

TABLES DES MATIERES

| | |
|--|----|
| RESUMER | |
| REMERCIEMENT | |
| LISTE DES TABLEAUX | |
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| CHAPITRE I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE | 4 |
| I.1. Introduction | 4 |
| I.2. Historique des membranes | 4 |
| I.3. Généralités sur les techniques membranaires | 4 |
| I.4 Structure des membranes | 6 |
| I.4.1 Membranes organiques | 5 |
| I.4.2 Membranes inorganiques | 7 |
| I.5. Caractéristiques des membranes | 8 |
| I.5.2. Contraintes d'utilisations des matériaux polymériques | 9 |
| I.6. Procédés membranaires | 9 |
| I.6.1. Osmose et Osmose Inverse | 10 |
| I.6.2. Nanofiltration | 11 |
| I.6.3. Ultrafiltration | 11 |
| I.6.4. Microfiltration tangentielle | 11 |
| I.7. Modules membranaires | 13 |
| I.7.1. Module plan | 13 |
| I.7.2. Module spirale | 13 |
| I.7.3. Module tubulaire | 14 |
| I.7.4. Module fibres creuses | 14 |
| I.8. Configurations de flux dans les membranes | 15 |
| I.9. Procédés de séparation des phases | 17 |
| I.9.1. Procédé de séparation de phases induit par un solvant (NIPS) | 18 |
| I.9.2. Technique d'élaboration de films membranaires | 19 |
| I.9.2.1. Poudre de polymère | 19 |
| I.9.2.2. Solvant | 19 |
| I.9.2.3. Additifs | 19 |
| I.9.3. Phénomène d'encrassement des membranes | 19 |
| I.9.3.1. Colmatage par adsorption | |
| I.9.3.2. Colmatage par dépôt de matière par convection | 20 |
| I.9.3.3. Colmatage par dépôt de matière par gélification, dénaturation ou agrégation | 20 |
| I.9.3.4. Polarisation de concentration | 21 |
| | 22 |
| I.10. Propriétés de transfert de matière | 23 |
| I.11. Avantages et inconvénients des techniques à membranes | 24 |
| I.11.1. Avantages | 24 |

| | |
|---|----|
| I.11.2. Inconvénients | 25 |
| I.12. Aperçu sur Acétate de cellulose et le Triacétate de cellulose | 27 |
| I.13. Aperçu sur Polysulfone | 28 |
| I.13. Conclusion | 33 |

CHAPITRE II. MATERIELES ET METHODES

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction | 27 |
| II.2. Produits chimiques utilisés | 27 |
| 2.2.1 Solvants | 28 |
| 2.2.2. Polymères | 28 |
| 2.2.3. Additifs | 29 |
| II.3. Effets de solvants, additifs et non solvants | 30 |
| III.3.1. Traitement par éthanol | 31 |
| II.4. Produits chimiques pour les essais de filtration et techniques d'analyse | 32 |
| II.5. Fabrication des membranes | 33 |
| II.5.1. Préparation de mélange des polymères (Collodion) | 33 |
| II.6. Caractérisation des membranes | 33 |
| II.6.1. 1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 34 |
| II.6.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) | 36 |
| II.6.3. Diffraction des Rayons X | 39 |
| II.6.4. Absorption de l'eau (water up take test) | 39 |
| II.6.5. Caractérisation physique | 39 |
| II.6.5.1. Dispositif expérimental de filtration frontale | 40 |
| II.7. Performance de la membrane | 36 |
| II.7.1. Flux d'eau pure | 44 |
| II.7.2. Le taux de rejet | 44 |
| II.7.3. Contrôle et suivi par analyses physico-chimiques des eaux utilisées | 45 |

CHAPITRE III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 47 |
| III.2. Caractérisation des membranes | 48 |
| III.2.1. Étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier IRTF | 50 |
| III.2.2. Étude par microscopie électronique à balayage (MEB) | 53 |
| III.2.3. Absorption d'eau | 53 |
| III.3. Performance de la membrane | 55 |
| III.3.1. Étude des performances des membranes | 55 |
| III.3.2. Étude du flux en fonction de la pression transmembranaire | 56 |

| | |
|---|----|
| III.3.4. La perméabilité hydraulique PEP | 58 |
| III.3.5. Étude de la perméabilité à l'eau pure PEP des sels | 60 |
| III.3.6. Séparation sélective des ions | 63 |
| III.3.7. III.3.7. Conclusion | 65 |
| CONCLUSION GENERALE | 67 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | |
| LISTES DES ABRIVIATIONS | |
| ANNEX | |

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure I.1 | Concept de base du processus de séparation des membranes | 4 |
| Figure I.2 | Schéma montrant les types des membranes | 8 |
| Figure I.3 | Schéma de principe du processus d'osmose inverse | 11 |
| Figure I.4 | Schéma des procédés de séparation membranaire selon la taille des pores des membranes et la taille des solutés à retenir | 12 |
| Figure I.5 | Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis) | 13 |
| Figure I.6 | Structure interne d'une membrane à spirale | 13 |
| Figure I.7 | Module tubulaire | 14 |
| Figure I.8 | Module à fibres creuses | 14 |
| Figure I.8 | Schéma des échanges entre le solvant (S) et le non solvant (NS) lors de la fabrication d'une membrane plane par le procédé NIPS | 17 |
| Figure I.9 | Principaux mécanismes de colmatage membranaire et du phénomène de polarisation | 20 |
| Figure I.10 | Flux de perméat de l'eau en fonction de la Pression transmembranaire | 22 |

CHAPITRE II. MATERIELES ET METHODES

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure II.1 | Création de la liaison hydrogène (a) entre l'acide acétique dimère ; (b) entre l'acide acétique et le dioxane | 31 |
| Figure II.2 | Vue schématique de l'effet du séchage naturel et des méthodes de séchage par échange de solvants dans les chaînes de polymères membranaires | 31 |
| Figure II.3 | Étapes de coulée de la membrane polymérique. | 33 |
| Figure II.4 | Photographies numériques montrant les échantillons préparés pour déterminer les coupes de surfaces (a) et coupes transversales (b) pour les films membranaires préparés pour analyser par le MEB | 34 |
| Figure II.5 | Schéma de l'unité de test de filtration | 35 |
| Figure II.6 | Photographie numérique montrant le banc d'essai de filtration | 36 |

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | | |
|--------------|---|----|
| Figure III.1 | Spectres d'Absorbance FTIR des différentes membranes dans le domaine 4000-2000 cm^{-1} | 43 |
| Figure III.2 | Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine 2000-1400 cm^{-1} | 44 |
| Figure III.3 | Déconvolution du spectre FTIR du MMAA-15 dans le domaine 1790-1650 cm^{-1} | 45 |

| | | |
|---------------|---|----|
| Figure III.4 | Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine 1300-1050 cm-1 | 47 |
| Figure III.5 | Spectres IRTF des différentes membranes dans le domaine 800-500 cm-1 | 48 |
| Figure.III.6 | Figure.III.6. Évolution du flux d'eau pure en fonction du temps (min) à 15 bar. | 49 |
| Figure.III.7 | Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire. | 50 |
| Figure.III.8 | Perméabilité des membranes CTP, CTP AA 5%, CTP AA 2,5%, CTP AM 5%, CTP AM 2,5% | 51 |
| Figure.III.9 | Variation de flux en fonction du temps pour 5g en NaCl. | 53 |
| Figure.III.11 | Variation de flux en fonction du temps pour 10g en NaCl | 53 |
| FigureIII.12 | Taux de Rétention de toutes les membranes. | 56 |

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

| | | |
|-------------|---|----|
| Tableau I.1 | Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leurs compositions | 6 |
| Tableau I.2 | Comparaison des propriétés des membranes polymériques, inorganiques et mixtes. | 7 |
| Tableau I.3 | Matériaux membranaires organiques les plus courants et leurs contraintes d'utilisations | 9 |
| Tableau I.4 | Aperçu des forces motrices des divers procédés membranaire | 10 |
| Tableau I.5 | Différences entre une filtration classique (ou frontale) et une filtration tangentielle | 16 |
| Tableau I.6 | Différents additifs et leurs rôles concernant les membranes organiques | 18 |

CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

| | | |
|--------------|--|----|
| Tableau II.1 | Formules et structures des produits chimiques utilisés dans les mélanges polymériques pour la préparation des membranes. | 28 |
| Tableau II.2 | Composition de collodion pour les membranes synthétisées. | 32 |

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

| | | |
|---------------|---|----|
| Tableau III.1 | Les différentes interactions susceptibles de se développer au sein du copolymère CTP-XX-Y%. | 42 |
| Tableau III.2 | Densité de flux des membranes synthétisé à différentes concentrations. | 54 |
| Tableau III.3 | Paramètres et Taux de Rétention des membranes synthétisé pour une concentration de 10 g.L ⁻¹ | 55 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'accès à des quantités suffisantes d'eau pour la consommation et les usages domestiques ainsi que pour les processus commerciaux et industriels est essentiel à la santé et au bien-être. Avec la croissance de la population mondiale, la disponibilité des quantités limitées d'eau douce diminue. Sur les 71 % d'eau de surface terrestre, 97,4 % sont de l'eau de mer et 2,6 % sont de l'eau douce [1].

Avec les progrès des technologies de dessalement, l'eau de mer est devenue une source d'eau intéressante pour faire face à la pénurie d'eau douce. Ce processus peut être appliqué partout où une source d'eau fiable est nécessaire. De même l'élimination de la saumure doit être étudiée et conçue au cas par cas car elle peut être un problème environnemental et économique dans certaines zones où la faune et la flore sont sensibles à l'augmentation de la salinité de l'eau de mer locale [2].

Les technologies les plus largement appliquées et disponibles dans le commerce pour le dessalement de l'eau de mer peuvent être divisées en deux types : les procédés membranaires et les procédés thermiques. L'osmose inverse (RO) et la nanofiltration (NF) sont actuellement les principales solutions de dessalement de l'eau de mer. Les progrès des équipements clés (membranes, pompes, dispositif de récupération des coûts énergétiques) ont rendu le processus économe en énergie, entraînant un faible coût d'investissement et un faible coût d'exploitation [3].

La membrane constitue l'élément-clef du procédé membranaire, ces propriétés et ces performances dépendent étroitement de sa morphologie. Pour cette raison, le contrôle des processus de texturation pour lui conférer des propriétés d'ultra-, de micro-, ou de nanofiltration est l'objectif majeur du fabricant. La membrane doit présenter en outre de bonnes propriétés de résistance mécanique, thermique et chimique, voire même posséder une couche de surface avec des propriétés adaptées à l'osmose inverse, la séparation gazeuse ou la pervaporation. Développer un modèle de transfert est utile car il permet de formaliser les phénomènes impliqués (thermodynamique, transfert, transport) puis de prédire les chemins de compositions en cours d'élaboration [2].

L'osmose inverse est de loin le type le plus répandu de procédé de dessalement à base de membrane. Il est capable de rejeter presque tous les colloïdal ou la matière dissoute d'une solution aqueuse, produisant une saumure concentrée et un perméat constitué d'eau presque pure. Bien que l'osmose inverse ait également été utilisée pour concentrer les substances organiques, son utilisation la plus fréquente se situe dans les applications de dessalement de l'eau de mer [1].

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objectif de ce projet. Il consiste à évaluer l'efficacité des membranes de filtration afin de traiter des eaux saumâtres.

La première partie est consacrée à la synthèse des membranes polymériques à base d'acétate de cellulose (AC), du Polysulfone (PSF) et du Triacétate de Cellulose (TCA), en utilisant comme solvants le Dioxane et le chloroforme ; le Méthanol aussi des Acides tels que l'acide acétiques (AA) et maléiques (MA) en tant qu'additifs. La méthode d'inversion de phase est choisie comme technique d'élaboration des films membranes.

Les membranes préparées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ainsi par Diffraction des Rayons X (DRX).

Du point de vue application, plusieurs tests de filtrations ont été effectués avec des échantillons à base de solutions synthétiques en sel et en ions monovalents afin de prédire et d'étudier la performance de chaque membrane.

Le principal objectif de ce travail de mémoire est de prendre en considérations toutes ces nouvelles connaissances de manière à aboutir à une gamme de membranes ayant un taux de rejet élevé et une meilleure rigidité ainsi qu'un flux à la hauteur de nos attentes.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique. Il comporte des généralités relatives aux procédés membranaires et aux différentes caractéristiques des membranes de filtration.
- Le deuxième chapitre présentera les différents protocoles expérimentaux et techniques de caractérisations utilisées tout au long de ce projet.

- Le dernier chapitre sera consacré à la discussion des résultats obtenus relatifs à la synthèse, la caractérisation des diverses membranes ainsi qu'à ceux de la filtration des différentes solutions synthétiques.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de donner les informations nécessaires à la bonne compréhension du sujet traité. Le but est de fabriquer des membranes polymères modifiées en surface pour obtenir une gamme de membranes fonctionnalisées avec des morphologies structurales améliorées.

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.

Par la suite, les différents procédés membranaires (caractéristiques, propriétés) ainsi que la préparation et la modification des membranes polymériques (cellulosiques) seront détaillés. Parmi ces méthodes, nous nous focaliserons surtout sur la technique « inversion de phase par immersion » que nous avons utilisé dans ce travail.

Dans ce contexte, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'application de l'osmose inverse OI et de la nanofiltration NF. Nous détaillerons les principaux facteurs à prendre en compte qui pourraient affecter de manière significative les performances globales de la membrane en termes de vitesse, de production d'eau et d'efficacité d'élimination des rejets dans le traitement des eaux.

I.2. Historique des membranes

Le développement industriel des procédés membranaires tel que nous les connaissons aujourd'hui peut être attribué à quelques personnalités scientifiques hors du commun qui ont été les précurseurs du développement industriel des procédés membranaires. Mais les membranes existent depuis la création de l'humanité et continuent à nous accompagner [18]. Jusqu'à aujourd'hui ; les membranes contrôlent l'échange de matériaux à travers nos parois cellulaires [7].

En 1748, l'abbé **Jean Antoine Nollet [36]** décrit les phénomènes de diffusion à travers les membranes et découvre l'osmose, en montrant qu'il existe une différence de pression, de part et d'autre de la membrane, due à une différence de concentration.

Plus tard en 1935, le professeur **Allemand Richard Adolf Zsigmondy [18]** a développé les premières membranes de microfiltration, produites commercialement par **Sartorius**.

La première membrane d'osmose inverse qui était disponible industriellement dans les usines de production d'eau réelles a été faite de membrane d'acétate de cellulose inventée par **Loeb et Sourirajan [23]** en 1960. Cette membrane avait une coupe transversale appelée « asymétrique » ou « anisotrope » avec une couche fonctionnelle de séparation très mince sur une couche de support grossier. Le matériau de cette membrane était un polymère unique comme l'acétate de cellulose, et la méthode de séparation de phase ~~non~~ **résolue** a été utilisée pour la formation de la membrane.

Après l'invention de Loeb et Sourirajan [23], plusieurs entreprises ont développé et fabriqué des éléments en spirale aux États-Unis et au Japon, en utilisant le type de feuille plate de membranes asymétriques en acétate de cellulose [5].

L'utilisation de l'osmose inverse pour le dessalement s'est développée rapidement depuis sa commercialisation dans les années 1960. Les premières membranes composites en couches minces ont été introduites au milieu des années 1970 et les premiers systèmes d'eau de mer ont été construits à la fin des années 1970. Les premiers plants consistaient en deux passages ou en deux passages partiels, car la membrane ne pouvait pas rejeter à des taux inférieurs à 99 % et atteindre les normes d'eau potable en un seul passage [3].

Le recyclage et la réutilisation des eaux usées ainsi le dessalement de l'eau de mer, sont maintenant très développés dans beaucoup de pays ayant un déficit hydrique chronique. Le prétraitement de l'eau de mer par membranes est devenu aujourd'hui une alternative économiquement intéressante aux traitements conventionnels [18,19].

1.3. Généralités sur les techniques membranaires

Le terme Membrane :

Comme le montre la Figure I.1, une membrane est une barrière de substrat (film polymère, céramique, ou, dans les cas extrêmes, métallique) qui permet le passage sélectif de certaines substances du fluide à manipuler sous l'influence d'une force d'action :

Gradients de pression, température, potentiels électriques, et les potentiels chimiques.-Le fluide qui s'écoule en aval de la membrane est appelé **Perméat**.

- Le liquide qui est conservé par la membrane est appelé **Rétentat**.

Les membranes utilisées qui peuvent être de nature organique ou inorganique peuvent être homogènes ou composites [3,4].

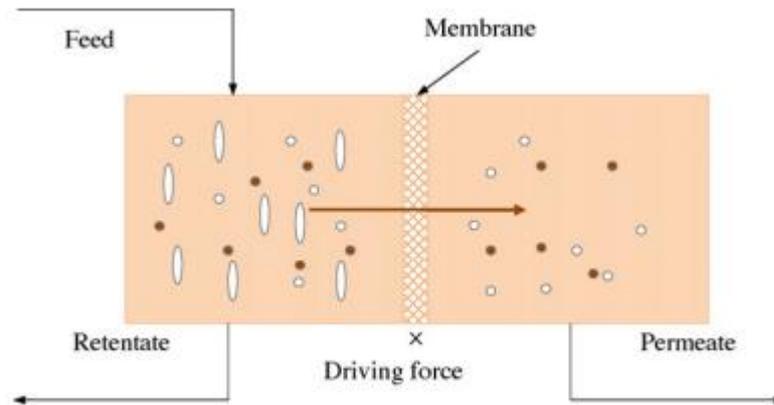


Fig. 1. The basic concept of membrane separation process.

Figure. I.1 : Concept de base du processus de séparation des membranes [3].

1.3.1. Mécanisme de séparation membranaire

La combinaison de processus de sorption, de diffusion et de tamisage, permet à des espèces sélectionnées de traverser une barrière membranaire. La séparation se fait en passant sélectivement le composant désiré dans un flux à travers la membrane. Tandis que les composants restants sont retenus de l'autre côté. Néanmoins la nature de la membrane contrôle quels composants vont pénétrer et lesquels seront retenus, puisqu'ils sont sélectivement séparés selon leurs masses molaires, la taille des particules, affinité chimique et interaction avec la membrane. L'un des avantages du processus de séparation des membranes est qu'il dépend de la séparation physique plutôt que chimique et ne nécessite pas de changement de phase [3].

I.3.2. Critères de performance d'une membrane synthétique

Nous pouvons résumer ces critères comme suit :

1. Le matériau de la membrane doit être très perméable à l'eau et hautement imperméable aux solutés.
2. La membrane doit être aussi mince que possible, compte tenu des exigences en matière de résistance.
3. La membrane doit être chimiquement inerte, mécaniquement forte et résistante au fluage.
4. La membrane devrait pouvoir être fabriquée dans des configurations de rapport surface-volume élevé [18].

1.4. Matériaux membranaires

1.4.1. Structure des membranes :

Selon la structure, on peut classer les membranes en deux grandes familles : membranes organiques et membranes inorganiques.

Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes, on parle également de :

- Membranes organiques ;
- Membranes minérales ou inorganiques ;
- Membranes composites ;
- Membranes échangeuses d'ions.

1.4.1.1. Membranes organiques

Les membranes organiques sont généralement constituées à partir de polymères, dont l'acétate de cellulose (CA), le polyamide (PA), le polysulfone (PS), le Polyéthersulfone (PES), le Polyfluorure de vinylidène (PVDF), polypropylène (PP), etc. Les membranes polymériques sont relativement moins onéreuses, faciles à fabriquer, disponibles dans une large gamme de tailles de pores ; et elles ont été largement utilisées dans diverses industries. Néanmoins, la plupart des membranes polymériques ont des limites sur une ou plusieurs conditions de fonctionnement (le pH, la température, la pression ou la tolérance au chlore, etc.) qui entravent une plus large application. Par exemple, l'acétate

de cellulose est le matériau classique généralement utilisé pour produire la peau des membranes. Cependant, il présente de nombreux inconvénients tels qu'une température maximale d'exploitation basse (30 - 40 °C), une faible résistance chimique avec une étroite gamme de pH (2 - 8, de préférence 2 - 6) et une faible tolérance au chlore (moins de 1 mg/L de chlore libre) [3].

Le Tableau.I.01 ci-dessous regroupe les avantages et les inconvénients des membranes organiques suivant leur composition en se basant sur les critères suivants :

- Perméabilité ;
- Sélectivité ;
- Stabilité chimique ou thermique ;
- Sensibilité au chlore.

Tableau I.1. Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leurs compositions [17,38]

| | Avantages | Inconvénients |
|--|---|---|
| Acétate de cellulose et ses dérivés | Perméabilité élevée sélectivité élevée. Mise en œuvre assez aisée adsorption des protéines faible colmatage | Sensibilité à la température ; Sensibilité au pH ; Sensibilité au chlore ; Sensibilité au compactage ; Sensibilité aux microorganismes. |
| Polyamide | Bonnes stabilités chimique, thermique et mécanique. | Grande sensibilité au chlore ; Faible perméabilité ; Phénomène d'adsorption. |
| Polysulfone | Bonnes stabilités chimiques, thermique et mécanique. | Sensible au compactage par adsorption Hydrophobe Dégradation possible par le chlore |
| Matériaux acryliques | Bonne stabilité thermique et au pH. | Faible résistance mécanique Pores de diamètres assez Élevés |
| Matériaux fluorés | Bonnes stabilités (thermique et chimique) | Faible perméabilité Microfiltration uniquement |

| | | |
|----------------------------|--|--|
| Membranes composite | Bonnes Perméabilité et sélectivité Stabilité de pH 2 à 11 Bonne tenue en température | |
|----------------------------|--|--|

1.4.1.2. Membranes inorganiques

Les membranes inorganiques ou céramiques ont un grand intérêt en technologie membranaire grâce à leur forte résistance mécanique et chimique et à leur stabilité thermique par rapport à la plupart des membranes polymériques. Les membranes inorganiques (telles que γ -alumina/ α -alumina, verre borosilicaté, carbone pyrolysé, zircone/acier inoxydable ou zircone/carbone) ont une forte tolérance aux conditions opératoires extrêmes. Des températures opératoires de plus de 500 °C et des valeurs de pH extrêmes (1 et 14) peuvent être atteintes, tout en ayant une grande valeur limite de pression opératoire et une longue durée de vie. Cependant, les membranes inorganiques sont très fragiles mécaniquement (cassantes), ainsi les membranes peuvent être facilement endommagées. En outre, il existe actuellement uniquement des membranes céramiques d'ultrafiltration et de microfiltration. Aussi, il faut noter que le coût est un grand désavantage dans l'application des membranes inorganiques. En effet, elles sont de loin plus chères que les membranes organiques.

Tableau I.2. Comparaison des propriétés des membranes polymériques, inorganiques et mixtes.

| Propriétés | Membranes polymériques | Membranes inorganiques | Membranes composites |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Coût | Économique à fabriquer | Coût de fabrication élevé | Modéré |
| Stabilité chimique et thermique | Modérée | Élevée | Élevée |
| Résistance mécanique | Bon | Mauvais | Excellent |
| Compatibilité avec le solvant | Limitée | Large gamme | Limitée |

| | | | |
|----------------------------------|------------------------|-----------------|---|
| Gonflement | Se produit fréquemment | Sans gonflement | Sans gonflement |
| Performance de séparation | Modéré | Modéré | Dépasse la limite supérieure de Robeson |
| Manipulation | Robuste | Fragile | Robuste |

1.5. Caractéristiques des membranes

Les membranes peuvent être considérées comme symétriques ou asymétriques selon leur forme. Cette asymétrie est prise en compte en termes de composition interne des membranes. Les membranes asymétriques ont des pores plus grands à mesure qu'on s'éloigne de la surface du filtre, tandis que les membranes symétriques ont des pores de taille uniforme dans leur section transversale [4,17]. En général, l'épaisseur, le diamètre des pores, la perméabilité aux solvants et la porosité sont les caractéristiques les plus importantes des membranes. Le débit de perméat, la chaleur, la résistance chimique et mécanique sont tous des paramètres essentiels [17].

Les membranes peuvent être classées en deux grandes divisions selon leur morphologie : dense et poreuse, Ils sont appelés épais car les matériaux sont transportés à travers une phase de dissolution (solubilisation) et de diffusion à travers une barrière semi perméable. Lorsque le transfert de perméat se produit de façon préférentielle dans la phase fluide continue, qui remplit les pores de la membrane, la membrane est appelée poreuse [4].

La structure de production permet de distinguer deux types de membranes :

a) **Membranes symétriquement structurées** : elles consistent en leur épaisseur complète de caractéristiques structurelles (membrane dense ou poreuse). Les propriétés de séparation et de perméabilité des membranes denses et poreuses sont combinées.

La structure progressivement poreuse, y compris la force motrice, est employée dans les processus de membrane. Elles ont l'avantage de membranes asymétriques qui gardent les particules sur la surface de la membrane pour empêcher l'obstruction de la structure intérieure [17].

b) **Membranes asymétriques** : Elles présentent une hétérogénéité structurée et peuvent être composées du même matériau mais elles diffèrent en porosité [17]. Il peut

également s'agir d'une membrane multicouche de divers polymères (membrane composite). Les couches supérieures recouvrent ensuite un support macroporeux et forment la couche de séparation active.[16]

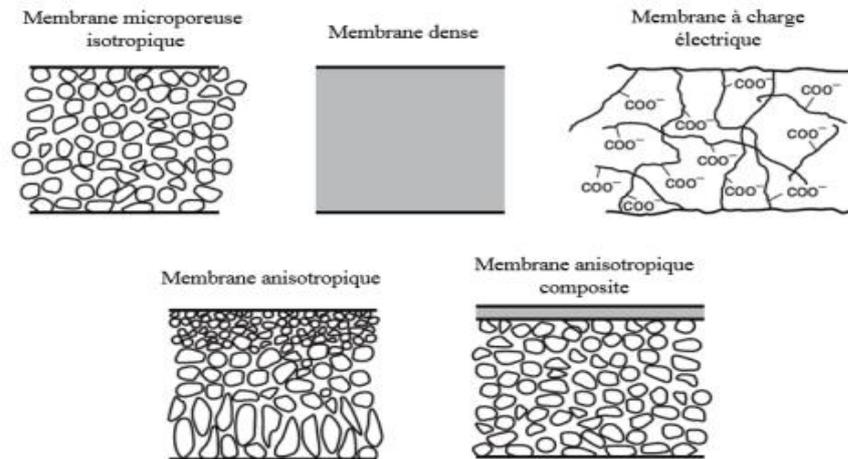


Figure I.2. Schéma montrant les types des membranes

I.5.2. Contraintes d'utilisations des matériaux polymériques

Comme l'indique le Tableau I.3, les membranes organiques (polymères organiques synthétiques) qui sont apparues en premier mais qui sont confrontées à l'inconvénient de ne pas bien résister aux pH extrêmes (problème pour le nettoyage) ni à des températures élevées (pas stérilisables) [20].

Les membranes asymétriques d'acétate de cellulose sont touchées par un problème de compactage et une perte constante de débit au cours de leur durée de vie. Elles sont sensibles aux perturbations probables du système (pH trop élevé ou trop faible) et elles sont très sensibles aux agressions biologiques. Le Triacétate est caractérisé par la cellulose à travers un flux membranaire initial modeste, sa forme creuse permet d'acquérir une surface totale élevée de la membrane pour la transmission de l'eau) [20].

Tableau I.3. Matériaux membranaires organiques les plus courants et leurs contraintes d'utilisations [17]

| Propriétés | Membranes polymériques | Membranes inorganiques | Membranes composites |
|--|-------------------------------|-------------------------------|---|
| Coût | Économique à fabriquer | Coût de fabrication élevé | Modéré |
| Stabilité chimique et thermique | Modérée | Élevée | Élevée |
| Résistance mécanique | Bon | Mauvais | Excellent |
| Compatibilité avec le solvant | Limitée | Large gamme | Limitée |
| Gonflement | Se produit fréquemment | Sans gonflement | Sans gonflement |
| Performance de séparation | Modéré | Modéré | Dépasse la limite supérieure de Robeson |
| Manipulation | Robuste | Fragile | Robuste |

1.6. Procédés membranaires

Les procédés de séparation membranaire jouent un rôle très important dans l'industrie de la séparation. Les applications industrielles des procédés à membrane sous pression ont été le dessalement de l'eau par osmose inverse dans les années 1960 [1].

Il y a essentiellement quatre processus à membrane sous pression permettant la séparation en phase liquide : microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (RO). C'est l'application de la pression hydraulique comme force motrice pour le transport de masse [2,5].

Tableau I.4. Aperçu des forces motrices des divers procédés membranaire [13,25].

| Procédés | Force motrice | Perméat | Rétentat |
|----------------------------------|--|---|---|
| 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 |
| Osmose directe (OD) | Un gradient de concentration en aval de la membrane | Solution d'alimentation diluée | Solution d'extraction hautement concentrée |
| 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 Solutés moins perméables |
| Électrodialyse (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 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 |
|--------------------------------------|---------------------------|-----------|---------------|

1.6.1. Osmose et Osmose Inverse

L'Osmose Inverse est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration. Ce procédé utilise des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels, ions métalliques. Cette méthode est la moins onéreuse pour éliminer de 90 à 99% des contaminants d'un fluide. Elle permet de retenir des substances de très faibles diamètres (0,1 nm) [14,18].

Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer ;
- Le dessalement des eaux saumâtres, eaux de forages ;
- La production d'eau ultra pure ;
- La production d'eau de process (l'industrie agroalimentaire).

Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires. La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique [13].

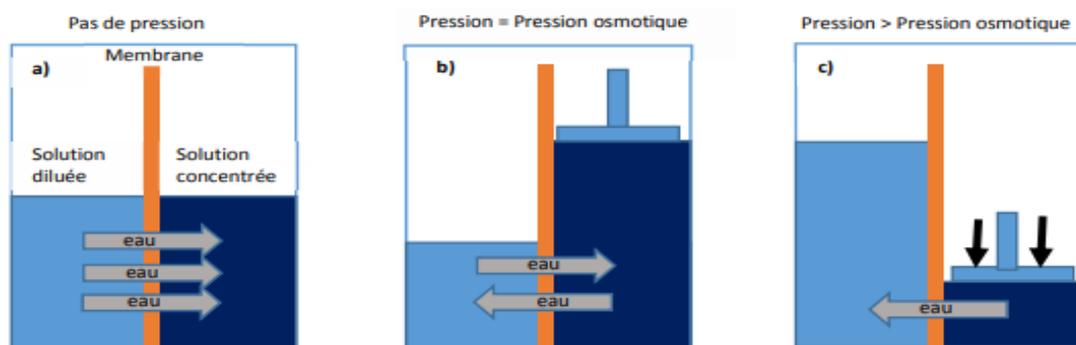


Figure I.3. Schéma de principe du processus d'osmose inverse [12,17]

- a) deux solutions à différentes concentrations ;
- b) le phénomène d'osmose ;
- c) l'osmose inverse.

I.6.2. Nanofiltration

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus (MAUREL Alain – 1993) [14]. Dans le cas des macromolécules, l'unité de masse molaire que l'on utilise est le dalton : 1 Da = 1 g/mol.

I.6.3. Ultrafiltration

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes) (MAUREL Alain – 1993) [14]. Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macro solutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical.

I.6.4. Microfiltration tangentielle

Ce procédé de séparation solide-liquide met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 µm. Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation.

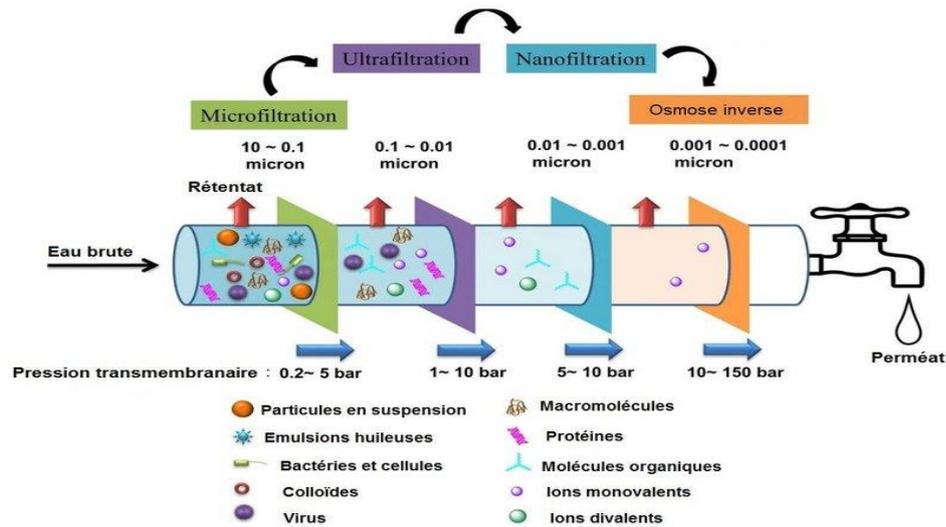


Figure I.4. Schéma des procédés de séparation membranaire selon la taille des pores des membranes et la taille des solutés à retenir.

Théoriquement, la différence entre ultrafiltration et microfiltration est très nette. L'ultrafiltration fonctionne en phase liquide homogène alors que la microfiltration a pour objectif une séparation solide-liquide ; la pression de travail est généralement plus faible dans le cas de la microfiltration (Pression transmembranaire < 3 bars) ; les flux de filtration sont souvent plus importants dans le cas de la microfiltration. Cependant, du point de vue technologique, les deux techniques peuvent se recouper [11]. La **Figure I.4** illustre le procédé de séparation membranaire selon la taille des pores des membranes et la taille des solutés à retenir.

I.7. 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) [17].

Actuellement quatre types de modules sont commercialisés :

I.7.1. Module plan

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles et de plaque supports (**Figure I.5**). 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. Ce type de module est très utilisé dans la réalisation des essais de filtration [13].

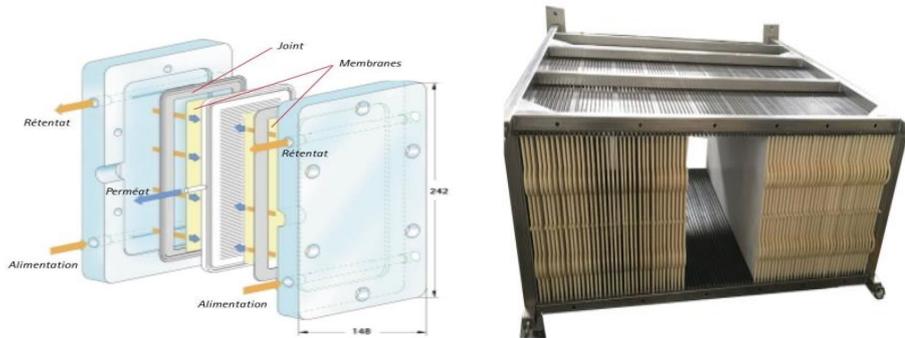


Figure I.5. Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis).

I.7.2. Module spirale

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 [25].

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 [15].

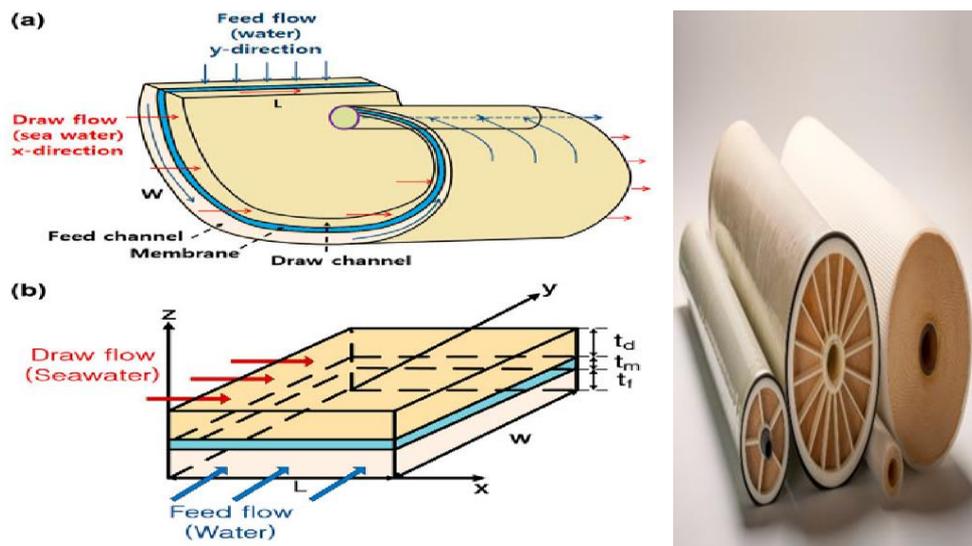


Figure I.6: Structure interne d'une membrane à spirale [13].

Ce type de module a permis d'aboutir à des performances de dessalement et de défluoruration intéressantes. Cette technique a été jugée recommandable pour aider à réduire la salinité des eaux saumâtres sahariennes hyper fluorées [15].

I.7.3. Module tubulaire

Ce type de module 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. 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 [13,15,17]. Ces modules sont utilisés pour les membranes minérales et surtout pour les membranes céramiques.

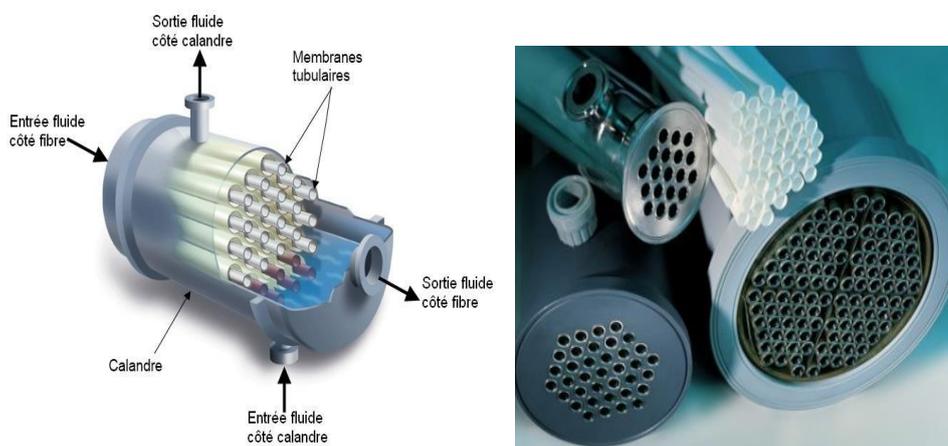


Figure I.7. Module tubulaire [15]

I.7.4. Module 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 [6]. L'eau à traiter circule généralement à l'extérieur de la fibre et le perméat est collecté à l'intérieur des tubes [15]. Ce type de membrane a été largement utilisé pour le traitement de différent type d'eau et en utilisant divers types de polymères [10].

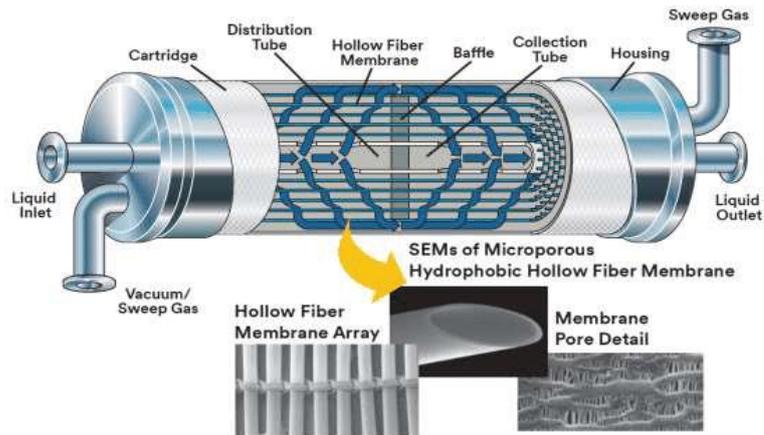


Figure I.8. Module à fibres creuses

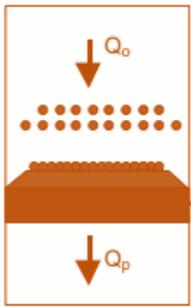
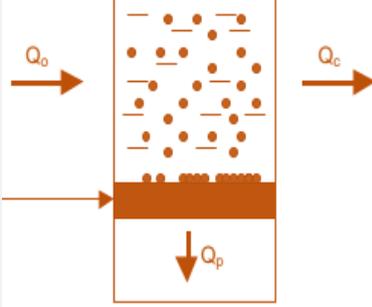
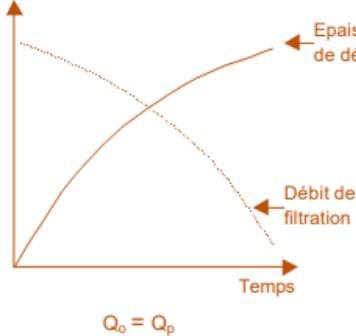
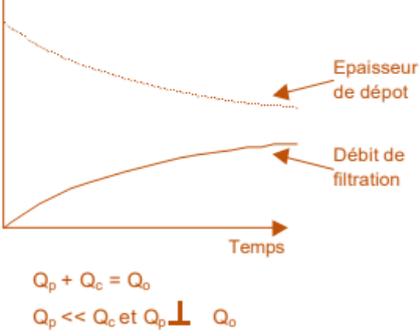
I.8. Configurations de flux dans les membranes

Les membranes peuvent être utilisés dans un certain nombre de processus différents. Le mouvement du fluide dans un dispositif de filtration traditionnel, liquide ou gazeux, est perpendiculaire à la surface de la membrane. 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 » [19].

Le Tableau I.6. résume les différences entre une filtration classique (ou frontale) et une filtration tangentielle [19].

Tableau I.5. Différences entre une filtration classique (ou frontale) et une filtration tangentielle [19].

| Types filtration | Filtration sans issue | Filtration en flux croisés |
|-------------------------|---|---|
| Avantages | <p>Les coûts de fabrication sont plus faibles</p> <p>La procédure est simple à mettre en œuvre.</p> <p>Le fonctionnement du système repose sur une récupération de 100 % de l'eau d'alimentation.</p> | <p>En raison des effets de balayage et des vitesses de cisaillement élevées de l'écoulement en mouvement, les systèmes d'écoulement tangentiels sont moins susceptibles de s'encrasser.</p> <p>Le rétentat ou le concentrat est recirculé et mélangé à l'eau d'alimentation</p> |

| | | |
|---|---|--|
| Inconvénients | <p>Les solutés sont plus susceptibles de se déposer sur la surface de la membrane.</p> <p>Il n'y a pas de recirculation du concentrat sous cette forme de filtration.</p> <p>La méthode doit être interrompue régulièrement pour nettoyer ou remplacer le filtre.</p> | |
| Schéma | <p style="text-align: center;">Filtration classique</p>  | <p style="text-align: center;">Filtration tangentielle</p>  |
| Courbes d'épaisseur/débit de filtration en fonction de temps |  <p style="text-align: center;">$Q_0 = Q_p$</p> |  <p style="text-align: center;">$Q_p + Q_c = Q_0$ $Q_p \ll Q_c$ et $Q_p < Q_0$</p> |

I.9. Procédés de séparation des phases

Les procédés de séparation des phases, dans lesquels une phase solide se sépare d'une solution de polymère, constituent la base de la préparation de tous types de membranes [12]. On distingue trois procédés de séparation des phases [13] :

- Séparation de phase induite par contact avec une vapeur (VIPS).
- Procédé de séparation de phases induit par un solvant (NIPS).
- Séparation de phase induite thermiquement (TIPS)

I.9.1. Procédé de séparation de phases induit par un solvant (NIPS)

La séparation de phase induite par un solvant (NIPS) est la plus couramment utilisée en raison de sa polyvalence et de la possibilité de préparer une grande variété de membranes. Selon ce procédé, la solution de polymère est immergée dans un bain non solvant (bain de coagulation).

Le principe est que le solvant migre de la solution de polymère vers le bain de coagulation, tandis que la substance non décollante suit la voie inverse, conduisant à la formation de membrane, avec la composition du bain de coagulation, la composition de la solution de coulée, le temps d'exposition et l'humidité comme l'un des paramètres les plus importants affectant la composition structurale de la membrane résultante.

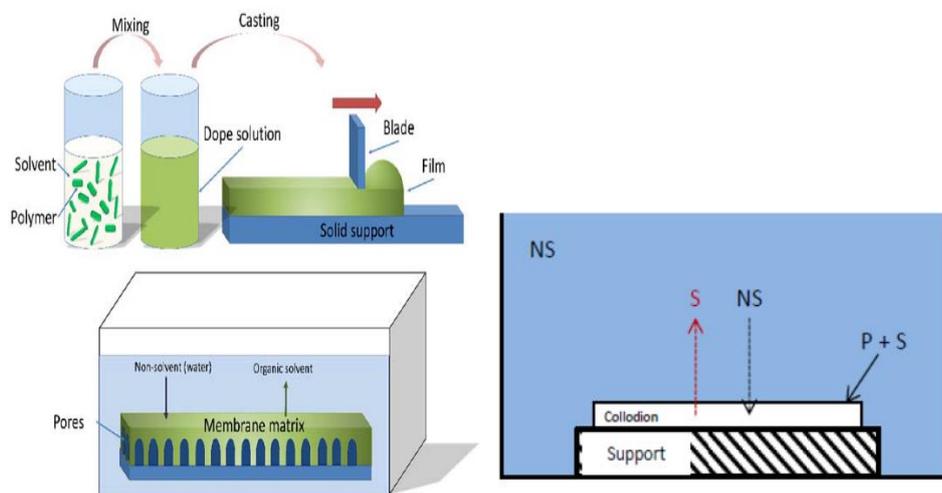


Figure I.9. Schéma des échanges entre le solvant (S) et le non solvant (NS) lors de la fabrication d'une membrane plane par le procédé NIPS [13].

Blade/doctor blade : casting knife (couteau à couler)

Dope solution : collodion (solution polymère + solvant)

Également, l'épaisseur de la solution de coulée, généralement ajustée dans la plage allant de quelques dizaines à quelques centaines de microns, joue un rôle important dans la détermination des caractéristiques de la membrane [12,13].

I.9.2. Technique d'élaboration de films membranaires

Outre la sélection du polymère constitutif, la fabrication d'une membrane par d'inversion de phase nécessite d'autres composants : un ou plusieurs solvants (et non solvants) ainsi que des additifs. Le mélange obtenu est appelé un collodion.

Le choix de solvants et d'additifs spécifiques va déterminer en grande partie les propriétés de structure et de performances de la membrane

I.9.2.1. Poudre de polymère : L'importance des caractéristiques des poudres comme la composition, taille, l'homogénéité ou la morphologie est reconnue dans la technologie des procédés membranaires.

Elle est en relation directe avec la porosité et la taille des pores de polymère. La présence dans la poudre de particules de tailles hétérogènes peut entraîner une diminution de la porosité et des défauts d'aspect sur la surface de la couche [22].

I.9.2.2. Solvant : Le solvant ou bien dispersant doit avoir une faible viscosité, une compatibilité avec le composant minéral et une aptitude à la solubilisation des ajouts organique [20].

En pratique, le solvant est un produit généralement volatil permettant de disperser une matière pour obtenir une solution vraie ou colloïdale, de maintenir à une certaine consistance [22]. Le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide (DMAc) et le diméthylsulfoxyde (DMSO)[22] le dioxane et le chloroforme sont usuellement utilisés comme solvants du l'acétate de cellulose ,Triacétate de Cellulose et le Polysulfone [24,25,26].

I.9.2.3. Additifs : Les additifs sont des composés ajoutés dans le collodion lors de sa préparation [21], Le Tableau I.8. Résume les différents additifs et leurs rôles de chaque additif [17].

Tableau 1.6. Différents additifs et leurs rôles concernant les membranes organiques [17,25,26].

| Fonction | Rôle | Exemples |
|-----------------------------|--|--|
| Liant | Tenue mécanique de la pièce à cru Tenue mécanique au début du frittage. | Amidon ou dérivés d'amidon ; Méthyle cellulose ; Hydroxy éthyle cellulose. |
| Plastifiant | Capacité de déformation de la pâte. Limitation de la fragilité à cru. | Éthylène glycol ; Glycérine ; Polyéthylène glycol. |
| Additifs spécifiques | Agent de porosité. | Amidon. Acides : lactique, acétique, maléique [25][26]. Alcools : méthanol, éthanol [25] |

I.9.3. 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. Cette diminution est liée à une augmentation de la résistance hydraulique de la membrane du fait de la présence du dépôt [12].

Le débit de perméat atteint généralement un palier au-delà d'une certaine pression, indiquant que le flux devient indépendant de la pression, 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 [15,17]

I.9.3.1. 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 [13]. 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.

I.9.3.2. 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 [13].

I.9.3.3. Colmatage par dépôt de matière par gélification, dénaturation ou agrégation

La convection du matériau dans la membrane modifie les paramètres physico-chimiques pendant la séparation par membrane (concentration, pH et comportement rhéologique du fluide à l'interface de la membrane). 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...

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 [13].

I.9.3.4. Polarisation de concentration

On observe dans tous les procédés de filtration tangentielle à des degrés divers, un phénomène d'accumulation de particules ou molécules au voisinage de la surface membranaire ; cette augmentation de concentration de particules ou solutés au voisinage de la surface membranaire va entraîner une multitude de désagréments qui vont baisser le flux de perméat (réversible) voire colmater (irréversible) la membrane.

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.

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 [4,22].

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 rétro diffusif) tendant à équilibrer les concentrations.

Comme le montre la Figure I.12, 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.

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 [13]. 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) [13].

La Figure I.12.présente les principaux mécanismes de colmatage membranaires et du phénomène de polarisation :

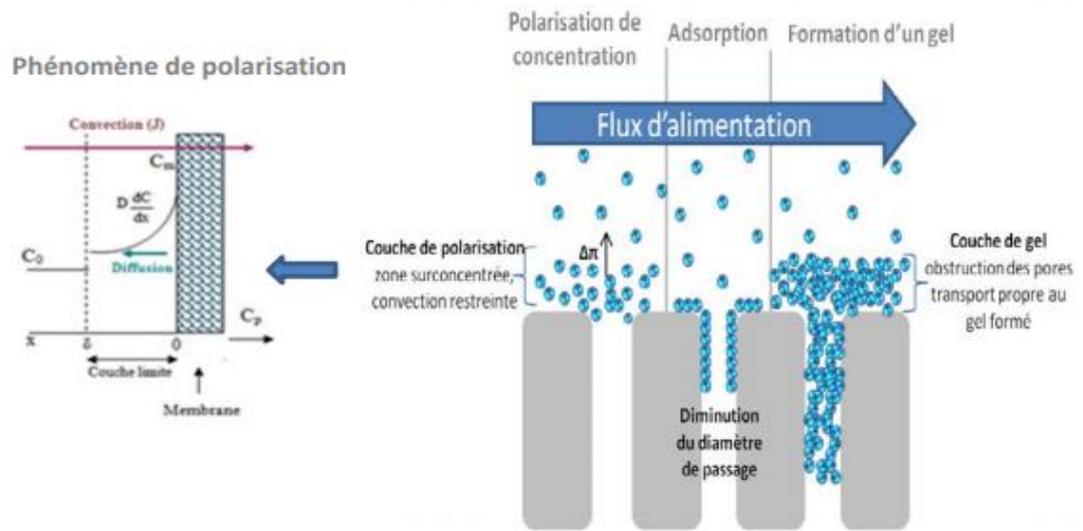


Figure I.10. Principaux mécanismes de colmatage membranaire et du phénomène de polarisation [13]

I.10. Propriétés de transfert de matière

I.10.1 Grandeurs caractéristiques de filtration

a) Flux volumique

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) [4,10].

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (1.3)$$

Avec :

P : Densité de flux volumique ;

Q_p : débit de perméation ;

S : la surface membranaire.

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation ci-dessus, on obtient :

$$JV = \frac{V}{\Delta t.S}$$

(1.4)

Avec :

J : le flux de perméation (L .m⁻² .h⁻¹) ;

V : la quantité de perméat collectée (l) ;

S : la surface de la membrane en (m²) ;

Δt : le temps d'échantillonnage (h).

b) Pression transmembranaire PTM :

La PTM est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane. Elle peut être définie par la différence de pression selon l'Équation.

$$PTM = (P_{\text{rétentat}} - P_{\text{perméat}}) \quad (1.5)$$

Ou la Force agissante de l'opération caractérisée par la moyenne des pressions d'alimentation, PA, et Rétentat, PR, à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat Pp.

$$PTM = \Delta P = \frac{PA+PR}{2} - Pp \quad (1.6)$$

Le lien entre le flux de perméat Jp et la pression transmembranaire ΔP est donné par **la loi de Darcy :**

$$A = \frac{Jp}{\Delta P} \quad (1.7)$$

Avec :

JP : le flux de perméat ;

ΔPm : la pression transmembranaire ;

A : La perméabilité de la membrane.

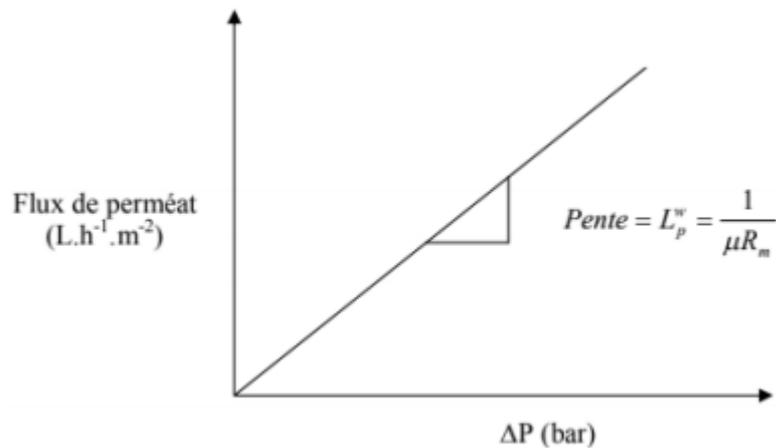


Figure I.11. Flux de perméat de l'eau en fonction de la Pression transmembranaire.

c) Le seuil de coupure :

Le seuil de coupure ou tailles des pores du medium filtrant ; il correspond à la masse molaire du plus petit composé dont la rétention observée est 90 %.

Le seuil de coupure s'exprime généralement en Dalton (unité équivalente à des grammes par mole), (1 Da = 1 g. mol⁻¹). Il renseigne l'utilisateur sur la plage d'utilisation de la membrane mais sa valeur exacte ne doit être considérée qu'à titre indicatif [10,12].

On peut ainsi caractériser une membrane pour une séparation donnée, dans des conditions fixées, par une courbe de variation du taux de rejet d'un soluté en fonction de sa masse moléculaire (Figure 14).

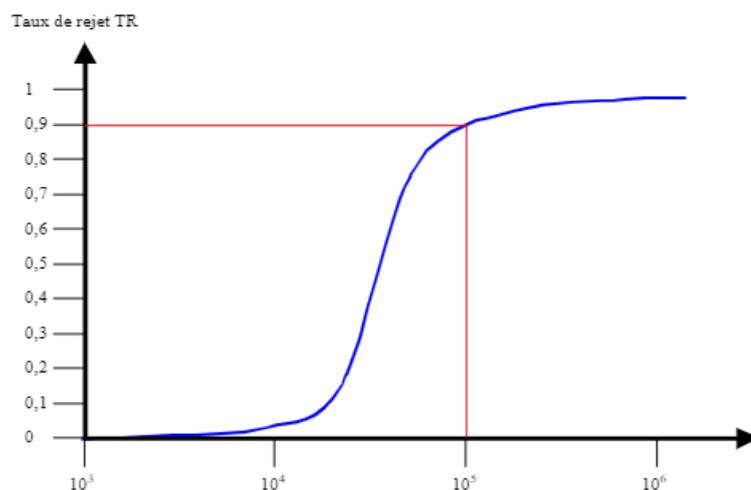


Figure I.12.Principe de détermination du seuil de coupure d'une membrane (défini pour un taux de rejet de 0.90).

I.11. Avantages et inconvénients des techniques à membranes

I.11.1. Avantages :

- Elles opèrent à température ambiante en général, d'où l'absence de dénaturation des molécules fragiles telles que les protéines et le respect des qualités organoleptiques grâce à l'absence de choc thermique.
- La séparation est fondée sur des critères physiques (diamètres de pores) et ne fait pas intervenir de réactifs chimiques (solvants, acides, bases...), réactifs qui sont, en général, une source importante de pollution [1,15].
- Elles ne font pas intervenir de changement de phase, l'osmose inverse connaît un développement important dans le domaine du dessalement de l'eau de mer, en particulier parce que la consommation d'énergie associée au procédé est très faible [1,17].
- Les procédés peuvent fonctionner en continu et sont simples et faciles à automatiser. Contrairement à la filtration frontale ou à l'échange d'ions, qui sont des procédés séquentiels (avec des phases de fixation et d'élution pour l'échange d'ions), la circulation tangentielle du liquide à traiter permet d'éviter l'accumulation progressive de dépôts [15,17].

I.11.2. Inconvénients

- Colmatage des membranes, qui se traduit, en général, par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité qui n'est pas toujours souhaitable ;
- Sélectivité imparfaite des membranes : elle n'est jamais égale à 100 % sauf peut-être en microfiltration.
- Durée de vie des membranes limitée, soit par perte de résistance mécanique, soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage [10,17].

I.12. Aperçu sur Acétate de cellulose et le Triacétate de cellulose

Schützenberger [24] 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. La production à grande échelle s'est effectuée à partir du début des années 1920 et jusqu'à nos jours.

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 [24].

Les membranes asymétriques en acétate de cellulose ont été largement utilisées entre les années 1960 et 1980 principalement pour l'eau pure pour les procédés industriels et l'eau ultrapure pour les industries des semi-conducteurs, et certaines d'entre elles sont encore utilisées aujourd'hui avec l'avantage d'une résistance élevée au chlore [23].

Bien que la cellulose soit hydrophile, ses dérivés ne sont pas nécessairement hydrophiles. En effet, le triacétate de cellulose a un angle contact statique avec de l'eau de plus de 60 degrés, rendant essentiellement non hydrophiles, une bonne perméabilité à l'eau. Elles sont peu onéreuses et faciles à manufacturer [17].

Les propriétés physico-chimiques de ce 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 [18].

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 de préférence [18].

Elles sont sensibles aux attaques microbiennes et subissent une dégradation pour des températures supérieures à 35°C [25].

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 le Dioxane, l'acétone, le chloroforme, l'acide acétique [17,18,25].

La membrane d'acétate de cellulose a connu un grand essor dans le domaine de traitement de différents types d'eaux et plusieurs travaux ont été réalisés dans ce sens.

À titre d'exemple, **Fahhame Jazini et son équipe** [25] ont fabriqué des membranes à partir d'un mélange entre deux copolymères en acétate de cellulose et de Triacétate. La solution de coulée a été préparée en dissolvant CTA (3% en poids) et CA (12% en poids) dans 1,4-dioxane (53,25% en poids) et acétone (17,75% en poids).

Par la suite, du méthanol (10,3% en poids) et de l'acide lactique (3,7% en poids) ont été ajoutés comme additifs à la solution de coulée.

Les plus performants paramètres à savoir ; le traitement par solvant post-casting a augmenté la sélectivité de 55 % et une augmentation du flux d'eau de 20 % [25].

Dans une autre étude menée avec l'ajout de l'Acide Maléique et de Méthanol par **Thi Phuong Nga Nguyen, Eun-Tae Yun et son équipe** [26] ont montré que les membranes sont de types asymétriques plates en acétate de cellulose (CA) et de Triacétate de Cellulose (CTA).

La solution de coulée comprenait des polymères de 6,3 % en poids de CTA, 12,6 % en poids de CA, dissous dans le 1,4-dioxane 49,9 % en poids et 17,2 % en poids de l'acétone avec 3,7 % en poids d'acide maléique et 10,3 % en poids de méthanol comme additifs à une épaisseur de 250 μm sur un support poreux avec évaporation ultérieure pendant 30 s à 25 °C et recuit à 85 °C.

La membrane optimisée montrait un flux d'eau de 10,39 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ en utilisant un système de filtration d'eau Milli-Q et une solution d'alimentation de 1 M NaCl. 9,270 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ comme flux d'eau, et un rejet de 99,533 % de NaCl a été obtenu avec un perméat de 0,1 M NaCl et un concentrat de 1 M KBr.

Ils ont remarqué que l'évaluation des polymères constituants a montré que plus la teneur en CTA a conduit à une plus grande résistance au sel [26].

I.13. Aperçu sur Polysulfone

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, une large plage de pH et solubilité élevée dans une large gamme de solvants polaires (DMF) Diméthylformamide, (DMAc) Diméthylacétamide, (DMSO) Diméthylsulfoxyde [16].

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 [22]. Ce polymère est considéré comme moins

hydrophile que l'acétate de cellulose (angle de contact (eau/membrane) en PSF = 83° [16], ce qui rend les membranes en PSF sensibles au colmatage [13,22].

Diverses recherches ont été effectuées afin d'améliorer les propriétés de la membrane en PSF de point de vue ; son caractère hydrophobe, sa porosité, absorption d'eau et densité de flux. L'oxyde TiO₂ sulfaté (S-TiO₂) peut être utilisé comme additif efficace aux membranes de Polysulfone (Psf) pour réduire le phénomène d'encrassement [13].

Valeen Rashmi Pereira et al [27] ont montré que les membranes de Psf avec S-TiO₂ présentaient un bon caractère antifouling. L'amélioration des propriétés des Psf membranes 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% [27]. Les membranes nanocomposites à matrice mixte (NMMM) ont suscité une attention considérable dans de nombreuses applications et recherches.

Daria et al. [28] ont mené une étude sur le Psf-CNC-NMMM correspondant à un mélange de Polysulfone (PSF) et de nanomatériaux cellulose (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).

Les effets des paramètres telles 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 (porosité, flux d'eau pure (PWF) et les efficacités d'élimination du bleu de méthylène (MB) ont été étudiés.

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 L.m⁻².h⁻¹ et de 0 à 2,6 L.m⁻².h⁻¹ respectivement. Également, 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 Lm⁻².h⁻¹ et de 0 à 4,6 L.m⁻².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 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et une efficacité de rejet de MB de 98.1% [13,28].

I.13. Conclusion

La recherche sur les matériaux membranaires change constamment afin d'obtenir la membrane la plus appropriée en fonction du fluide à traiter et afin d'améliorer davantage la rentabilité du processus, la réduction du colmatage, l'amélioration de la sélectivité et de la productivité restent un sujet d'étude intensif.

C'est pourquoi dans ce chapitre bibliographique, nous avons présenté les procédés membranaires et leurs différents types, moules, caractéristiques et paramètres ainsi la méthode d'inversion de phase. Ce chapitre a été suivi par une étude bibliographique sur les membranes CTP (CA/TAC /PSF) en examinant en particulier l'influence des différents paramètres à évaluer.

D'une manière générale nous concluons en prenant en considérations toutes ces nouvelles connaissances de manière à aboutir à une gamme de membranes ayant un taux de rejet élevé et une meilleure rigidité ainsi qu'un flux à la hauteur de nos attentes.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1. Introduction

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

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

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

2.2. Produits chimiques utilisés

II.2.1. Polymères

a) Acétate de cellulose (AC) : (Sigma Aldrich Chemistry USA, N°CAS : 9004-35-7).

Son poids moléculaire ~ 50 000 g/mol (GPC). Il est constitué de 39,8% en poids d'acétyle et se présente sous forme de poudre blanche.

b) Polysulfone (Psf) (Sigma-Aldrich, N°CAS : 25135-51-7).

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 granulés (pellet) d'une couleur jaune transparente.

c) Triacétate de cellulose (Sigma-Aldrich, N°CAS : 9012-09-3).

C'est un polymère commercial soluble dans le dioxane, chloroforme, acide acétique, fourni par Fluka Analytical.

II.2.2 Solvants

- **1,4 Dioxane**

Le dioxyde de diéthylène ou Dioxane, de formule $C_4H_8O_2$, fourni par (Chemisch rein, Germany), est un solvant courant en chimie organique. La molécule peut être fabriquée à partir d'éthane-1,2-diol qui est utilisé comme solvant. Ce liquide incolore est complètement soluble dans l'eau, ainsi que la plupart des solvants organiques [31].

Le Dioxane, semblable à l'éther est très inflammable, volatil avec une légère odeur agréable. Son point de d'ébullition est 101, 5 °C. Les applications industrielles du 1,4-dioxane sont très diverses. Il est utilisé comme solvant pour l'acétate de cellulose, le Triacétate de cellulose, l'éthyle cellulose, la benzylcellulose et les résines [25,26]. Ce solvant connu aussi sous la dénomination 1,4- Dioxane, Dioxyde de diéthylène, 1,4-Dioxacyclohexane, p- Dioxane, p- Dioxanne. Il se caractérise par une densité de 1,03 g/cm³ et un N° de CAS : 123-91-1.[31].

- **Chloroforme**

Le chloroforme ou bien le trichlorométhane (CAS : 67-66-3) est le dérivé trichloré du méthane. C'est un liquide incolore et très volatil, d'odeur caractéristique de formule brute $CHCl_3$ et utilisé comme anesthésique et comme solvant. Il est connu aussi sous les appellations de trichloride, Méthane trichloride, Méthane, trichloro, Méthényl trichloride et Méthyl trichloride.

.II.2.3. Additifs

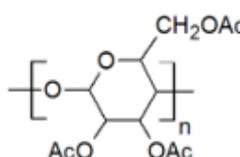
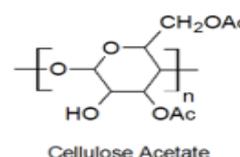
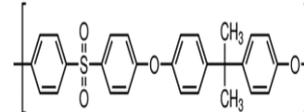
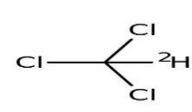
a) Acide Maléique (MA) (BIOCHEM Chemopharma France, N°CAS : 110-16-7)

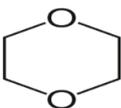
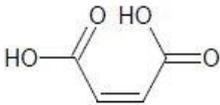
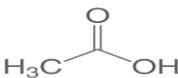
Cet Acide est polaire et il est soluble dans l'eau. Il a une solubilité de : 788 g.L⁻¹ dans l'eau à 25 °C. L'acide maléique a une densité de 1,59 g mL⁻¹ à 20 °C et un point de fusion de 135 °C. Il se présente sous forme de poudre cristalline blanche (monoclinique) et possède une légère odeur acidulée et un goût astringent [26, 33].

b) Acide Acétique (AA) (VWR Chemicals, N° CAS : 64-19-7)

L'acide acétique ou acide éthanoïque est un acide organique. Sa formule chimique est CH₃COOH. Il est liquide incolore et inflammable. Il peut être utilisé comme additif alimentaire, en photographie, dans la fabrication de plastiques tel le polyéthylène téréphtalate (PET) ou l'acétate de cellulose [25,31]. L'acide acétique est un liquide incolore, d'odeur piquante et pénétrante détectable à de faibles concentrations (0,48 à 1 ppm). Il se solidifie à 16,63 °C en donnant des cristaux transparents

Tableau II.1. Formules et structures des produits chimiques utilisés dans les mélanges polymériques pour la préparation des membranes.

| Produits | Structures chimiques | Formules chimiques | Température d'ébullition (°C) | Rôles dans le mélange |
|----------------------|--|--|-------------------------------|-----------------------|
| Cellulose triacétate |  <p>Cellulose Triacetate</p> | (C ₁₂ H ₁₆ O ₈) n | 258 à 260 | Polymère |
| Acétate de cellulose |  <p>Cellulose Acetate</p> | C ₂ H ₄ O ₂ | 175 | Polymère |
| Polysulfone |  | C ₂₇ H ₂₆ O ₆ S | 400.8 | Polymère |
| Chloroforme |  | CHCl ₃ | 61,2 | Solvant |

| | | | | |
|---|---|-------------|-------|---------|
| 1,4 Dioxane |  | $C_4H_8O_2$ | 101 | Solvant |
| Acide maléique |  | $C_4H_4O_4$ | 202 | Additif |
| Acide acétique/ Acide éthanoïque |  | CH_3COOH | 117,9 | Additif |

II.3. Effets de solvants, additifs et non solvants

Loeb et S. Sourirajan [30] ont conclu qu'en raison de la faible solubilité du Triacétate de cellulose, des solvants autres que l'acétone devraient être inclus. Les solvants du triacétate de cellulose mélangés à l'eau (substitués réels de grade 2.83) sont le sulfoxyde de diméthyle, l'acide acétique, le métacrésol, N-méthyl-2-pyrrol, le 1,4-dioxane et le sulfoxyde ainsi que les cosolvants possibles (matières gonflantes), y compris l'acétone, le diméthylformamide, pyridine, benzaldéhyde, anhydride acétique et le cyclohexanone.

Mais on y trouve plus souvent des solvants hydromixables à base de triacétate de cellulose (grade de substitution 2.83 actuel). En fait, le dioxane et l'acétone forme la seule combinaison possible pouvant produire des membranes de mélange de haute qualité [18].

Hoernschemeyer et al [18] ont utilisé les acides et les amides inorganiques et organiques comme agents de gonflement avec succès dans le but de préserver un rejet élevé en sel et de permettre un gonflement généralisé de la membrane et un fort débit d'eau. Dans cette étude, l'eau ou l'alcool ont été utilisés pour améliorer la solubilité de l'agent de gonflement (dans notre cas le méthanol).

La membrane CTA/CA avec un agent de formation de pores a d'abord été synthétisée pour estimer l'effet de l'acide acétique (AA) comme agent formant de pores [31].

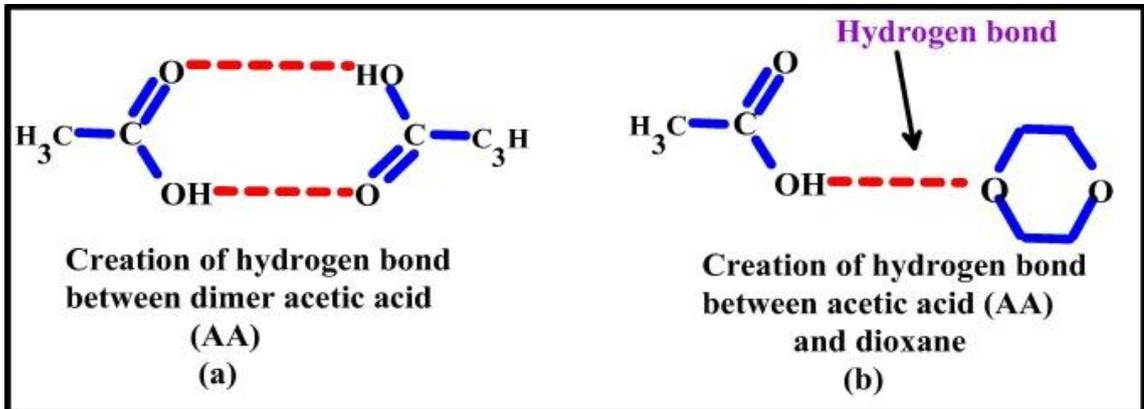


Figure. II.1. Création de la liaison hydrogène (a) entre l'acide acétique dimère ; (b) entre l'acide acétique et le dioxane [31].

III.3.1. Traitement par éthanol

Pour obtenir une meilleure porosité et améliorer davantage le flux des membranes cellulosiques synthétisées, **Fahhame Jazini** et son équipe [25] ont utilisé la méthode de séchage par échange de solvants dans les chaînes de polymères membranaires puisque l'éthanol est un agent formant des pores.

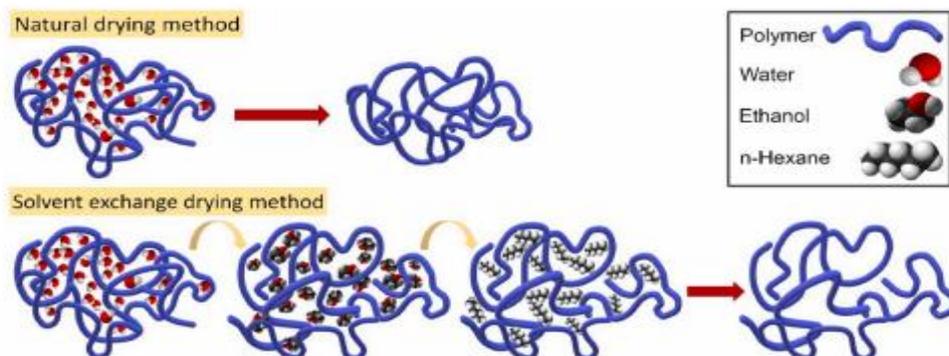


Figure II.2. Vue schématique de l'effet du séchage naturel et des méthodes de séchage par échange de solvants dans les chaînes de polymères membranaires [26].

II.4. Produits chimiques pour les essais de filtration et techniques d'analyse

Pour étudier la sélectivité des membranes et évaluer leurs performances, des solutions synthétiques en chlorure de sodium NaCl à des concentrations de 5g et 10g ont été utilisées.

II.5. Fabrication des membranes

II.5.1. Préparation de mélange des polymères (Collodion)

Les membranes ont été préparées par la méthode d'inversion de phase NIPS (séparation par phase induite par un solvant).

-La solution de coulée a été préparée en dissolvant CTA (5 %), CA (6 %) et Psf (4 %) en 1,4-dioxane (54,25 %) et en chloroforme (15,75 % en poids).

- Le méthanol (10 % en poids) a été ajouté comme additif à la solution de coulée.

-La solution a été conservée dans un BG flacon.

-Ajout des additifs (L'acide acétique et l'acide maléique à différentes concentrations de (2,5 et a 5 % en poids) dans le cas des membranes modifiés.

-Un agitateur chauffant a été utilisé pour homogénéiser la solution à 200 tours par minute pendant 4 h.

- La solution visqueuse obtenue a été étalée sur un verre en ajustant l'épaisseur de 150 μm à l'aide d'un couteau a moulée (kastingknife).

- Immersion de la membrane dans un bain de coagulation (on est choisis l'eau ultra pure comme non solvant)

- Traitement à l'alcool dilué a 50 % après le séchage de la membrane pendant 6h.

-Le pourcentage des polymères et de chloroforme reste constant pour toutes les membranes synthétisées in situ.

Les pourcentages en poids correspondants obtenus sont présentés dans le tableau II.2 suivant :

Tableau II.2. Composition de collodion pour les membranes synthétisées.

| Symbole des membranes | Composition (% en poids) | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------------|-----|-----|--------------|------|------|------------|
| | CA | CTA | PSF | 1,4dioxane % | MA % | AA % | Méthanol % |
| CTP | 6 | 5 | 4 | 59,25 | -- | -- | 10 |
| CTP AA 5 % | 6 | 5 | 4 | 54,25 | -- | 5 | 10 |
| CTP AA 2,5 | 6 | 5 | 4 | 56,25 | -- | 2,5 | 10 |
| CTP AM 5 % | 6 | 5 | 4 | 54,25 | 5 | -- | 10 |
| CTP AM 2,5 % | 6 | 5 | 4 | 56,25 | 2,5 | -- | 10 |

Les différentes étapes d'élaboration des membranes (Passage du collodion à la formation du film membranaire) sont illustrées sur la Figure II.2 suivantes :

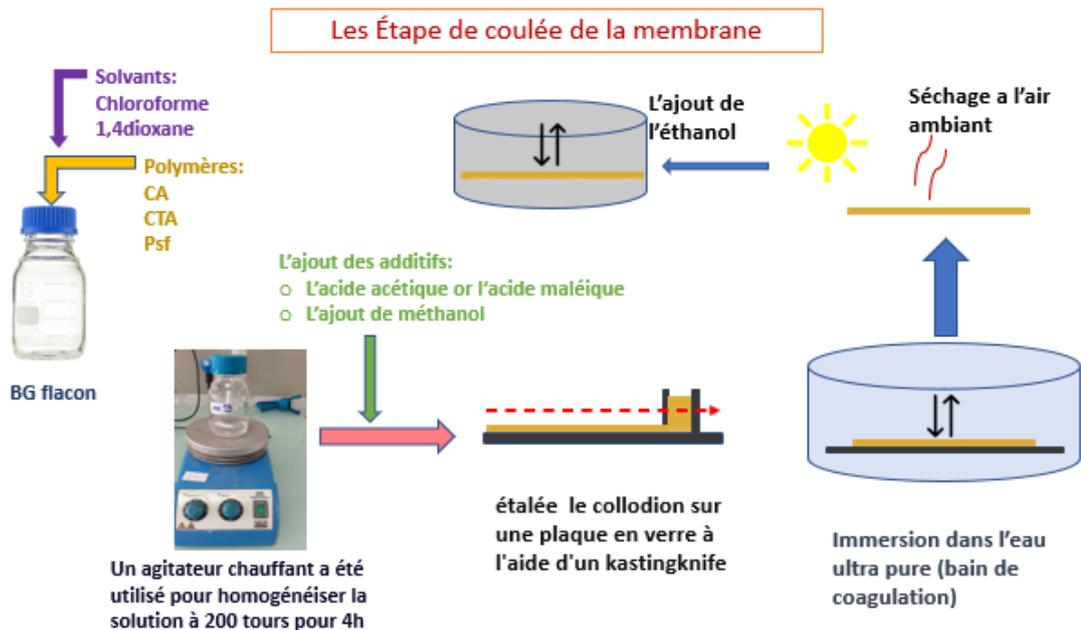


Figure. II.3. Étapes de coulée de la membrane polymérique.

II.6. 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.

II.6.1. 1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

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 : $0.6329 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 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 [13].

II.6.2. Microscopie Électronique 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 Algérie. 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 coupés dans l'azote liquide afin d'obtenir une cassure nette respectant la structure d'origine [13, 26].



(a)



(b)

II.4. Photographies numériques montrant les échantillons préparés pour déterminer les coupes de surfaces (a) et coupes transversales (b) pour les films membranaires préparés pour analyser par le MEB

II.6.3. Absorption de l'eau (water up take test)

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 pesés 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 [13,16].

$$\text{Teneur en eau } \% = \frac{\text{Poids de l'échantillon humide} - \text{Poids de l'échantillon sec}}{\text{Poids de l'échantillon humide}} \times 100 \quad (2.1)$$

II.6.5. Caractérisation physique

II.6.5.1. Dispositif expérimental de filtration frontale

Le système de filtration est présenté dans la Figure II.5. Il est composé d'une cellule de filtration appelé cellule teste, accueillant des membranes planes de 0.059 m de diamètre correspondant à une surface utile de 0.0027 m². La cellule est constituée par trois ouvertures ; l'alimentation, le concentrât et le perméat relié à une pompe à haute pression. Toutes les mesures ont été effectuées à des pressions transmembranaires comprises entre 25 bars. Le perméat est récupéré dans un bécher.

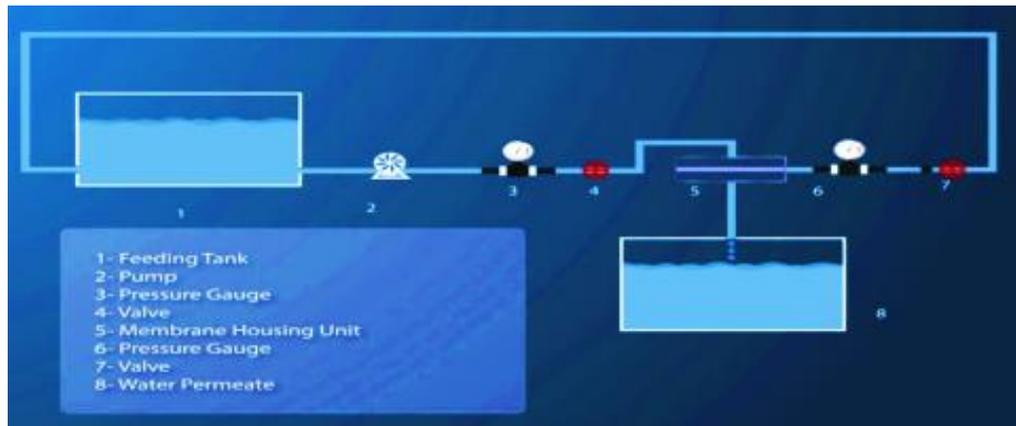


Figure II.5. Schéma de l'unité de test de filtration



Figure II.6. Photographies numériques montrant le banc d'essai de filtration

II.7. Performance de la membrane

II.7.1. Flux d'eau pure

La perméabilité des membranes (PEP) a été déterminée à partir de mesures de flux d'eau ultra pure, en utilisant l'eau distillée pour une gamme de pression de 25 bars à température ambiante [15].

II.7.2. Le taux de rejet

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

- Les solutions synthétiques en sel ont été préparées en utilisant des concentrations de 10 g.L^{-1} et de 5 g.L^{-1} en NaCl.

II.7.3. Contrôle et suivi par analyses physico-chimiques des eaux utilisées

III.7.3.1. Le potentiel d'hydrogène (pH)

Le potentiel d'hydrogène est une mesure de l'acidité, de l'alcalinité ou de la neutralité d'une solution aqueuse [13].

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

II.7.3.2. La conductivité

La conductivité électrique de l'eau représente la propriété d'une solution de conduire le courant électrique, en fonction de la quantité d'ions présents dans l'eau (exprimée en micro siemens par centimètre). Elle augmente avec la température et la concentration des sels dissous. Pour mesurer la conductivité on a utilisé un conductimètre électrique de marque de HANNA (HI2550) [13,31].

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

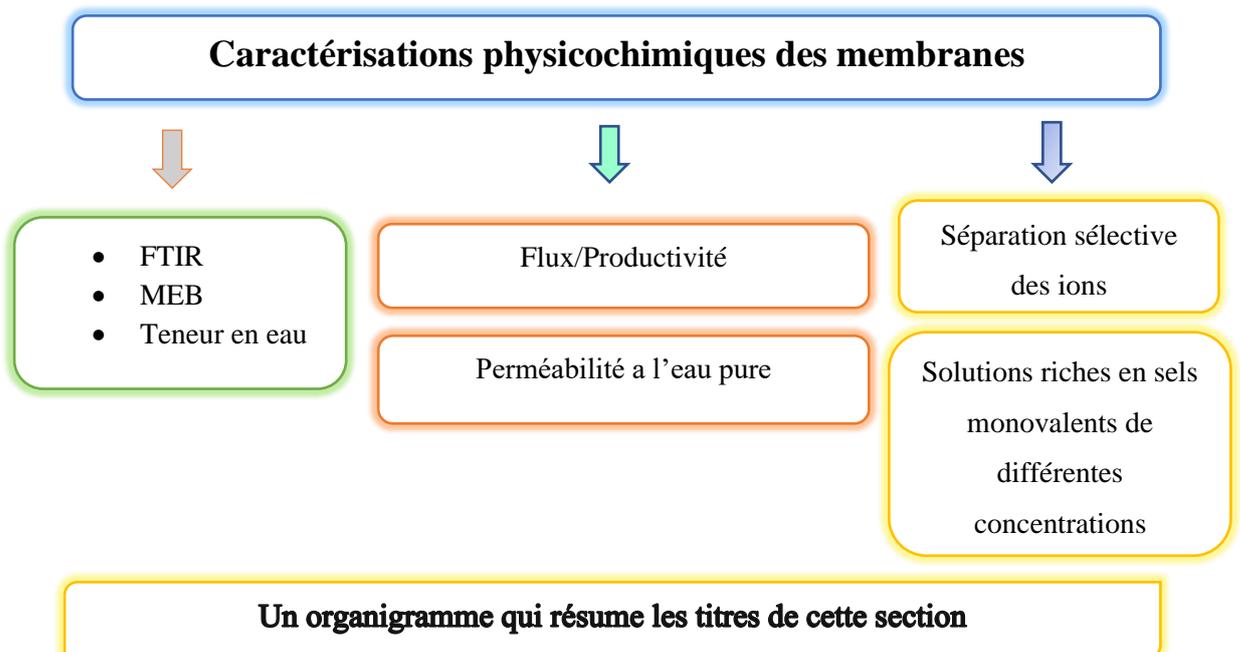
Chapitre III

Résultats et discussions

I. Introduction

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

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



III.2. Caractérisation des membranes

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

Cette technique a été utilisée pour fournir des informations sur la configuration chimique des membranes modifiées par un acide acétique CTP AA (2,5 et 5% en poids d'AA). Ainsi, que des membranes CTP AM possédant un diacide de type acide maléique MA (2,5 et 5 % en poids de MA).

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

Le premier domaine : 4000-2000 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations des hydroxyles.

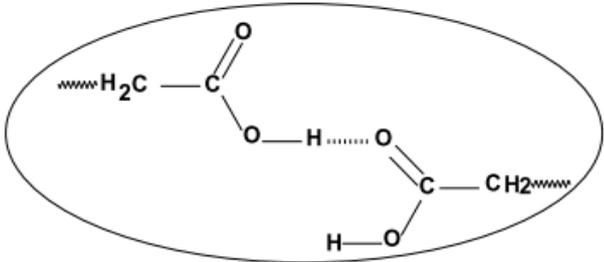
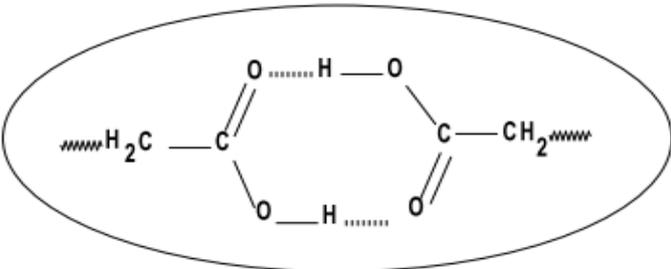
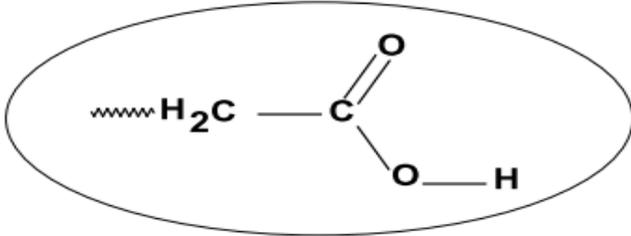
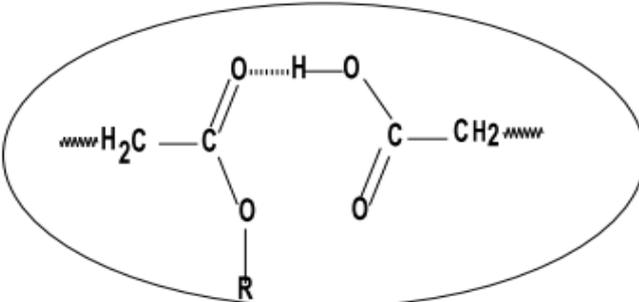
Le deuxième domaine : 1790-1650 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations des carbonyles et carboxylique.

Le troisième domaine : 1600-400 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations de différents groupements aliphatique et des groupements du polysulfone qui se recouvrent entre elles.

L'examen du spectre FTIR des membranes à base de l'acétate de cellulose tri acétate de cellulose-polysulfone-acide-% (CTP-XX-Y%) révèle l'existence de plusieurs groupements fonctionnels dans sa structure chimique, capables de former des liaisons hydrogène :

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

Schéma III.1. Les différentes interactions susceptibles de se développer au sein du copolymère CTP-XX-Y%.

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

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

Dans la région de 4000-2000 cm^{-1} illustrée dans la figure III.1, la membrane CTP (sans acide additif) présente un pic situé aux alentours de 3476 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. L'incorporation des acides au sein des mélanges des membranes CTP modifiés montre une diminution du nombre d'onde de celle-ci, ainsi qu'un très fort élargissement de la bande d'absorbance correspondante, elle caractérise les interactions hydroxy-ester et carboxylique-carboxylique. Nous constatons qu'au sein de la même membrane et en augmentant le taux d'acide de 2.5 à 5% , cette bande se déplace vers les nombres d'ondes les plus bas à 3466 cm^{-1} , confirmant que les interactions acide-acide dimériques sont plus importantes que les interactions hydroxy-ester au sein des membranes CTP modifiées.

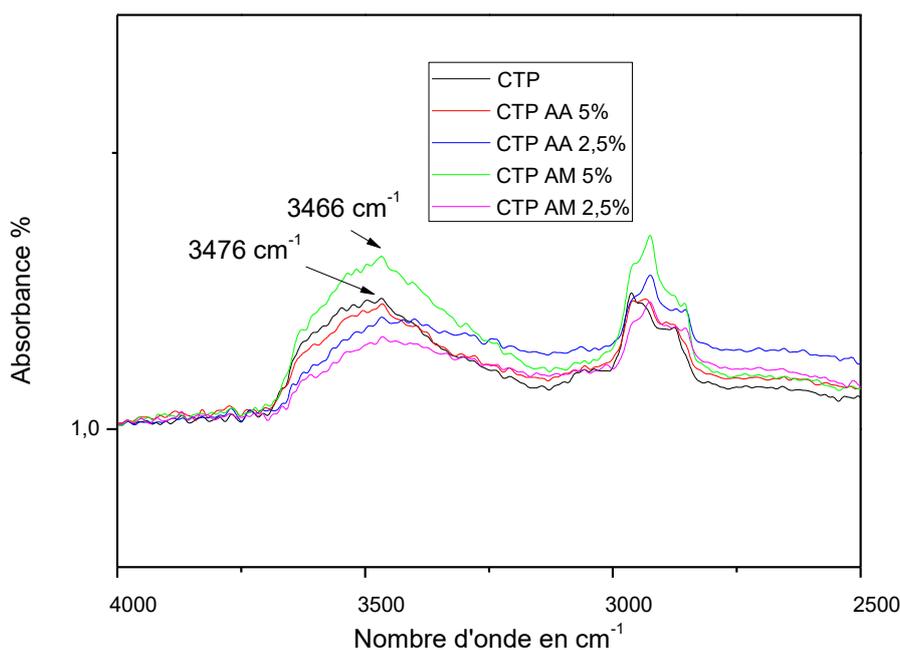


Figure III.1. Spectres d'absorbance FTIR des différentes membranes dans le domaine 4000-2000 cm^{-1}

Il a été remarqué que les bandes situées entre 2700 et 3100 cm^{-1} sont attribués au mode de vibration stretching de liaisons tels que les O-H des fonctions acides carboxyliques associé ainsi que des liaisons C-H des groupements hydroxyle de fonction Phénol de nature aromatique qui est due aux interactions intramoléculaire solvants-polymères.

Dans le domaine 1790-1650 cm^{-1}

Dans cette région les bandes caractéristiques de l'acétate de cellulose et du tri acétate de cellulose sont visibles sur les spectres de la figure I.2, nous observons un pic centré à 1741.16 cm^{-1} qui décrit le groupement de l'ester libre $\text{C} = \text{O}$. Cette dernière elle s'élargie en introduisant les acide maléique et l'acide acétique dans les mélanges. Ceci s'explique par la présence d'une bande caractéristique de la vibration des carboxyliques monomériques et la formation d'une interaction acide-acide (dimérique) autour de 1703 cm^{-1} qui se recouvre avec celle des interactions acide-ester et qu'elle n'apparaît pas à cause du taux faible des acides dans le mélange [36,37,41]. Une tentative de déconvolution dans ce domaine nous a permis de confirmer la présence de cette bande ainsi que les différentes bandes susceptibles de se développer au sein des membranes acides citées ci-dessus.

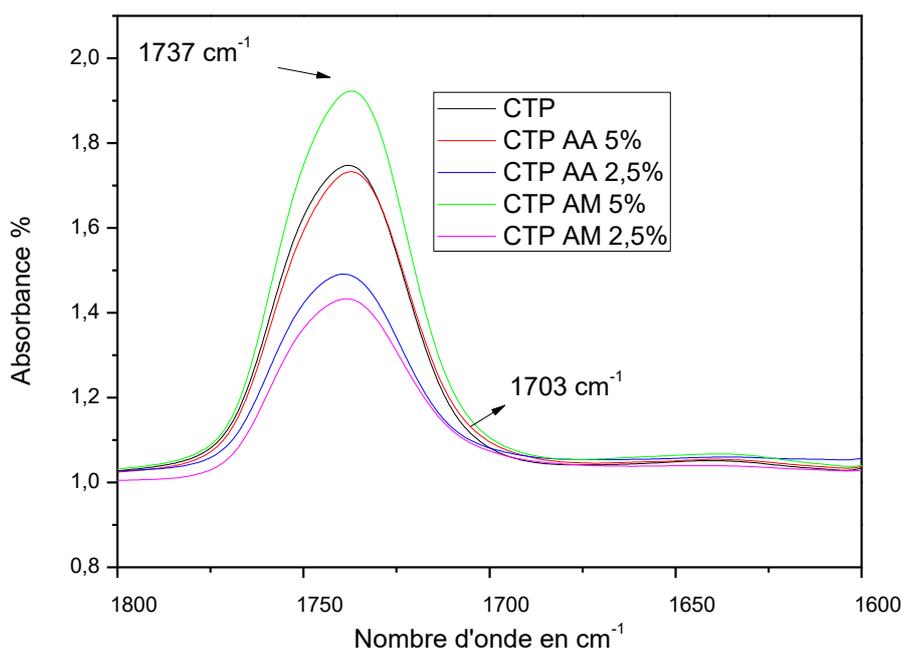


Figure III.2. Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine 2000-1400 cm^{-1}

Nous constatons également que la membrane possédant 5 % en mole d'acide maléique présente un pic plus intense et plus large comparée aux autres membranes, ceci s'explique

par la présence de deux groupements carboxyliques confirmant ainsi le caractère plus acide de cette molécule.

Il est à noter que la bande caractéristique des interactions acide-acide est plus prédominante que celle des monomériques dans les deux copolymères[42 ?42]. En effet, les groupements carboxyliques au sein des composés acides ont en général tendance à s'auto associer sous la forme dimérique inter et intra chaines de type (b) illustré dans le schéma III.1 défavorisant ainsi la forme monomérique libre des groupements carboxyliques.

La figure III.3 représente le spectre de la déconvolution pour la membrane CTP ayant 2.5 % en acide maléique, Celle-ci met en évidence les trois bandes élémentaires caractérisant les groupements ester à 1737 cm^{-1} , la bande dimérique de faible intensité situé à 1703 cm^{-1} présenté dans le schéma III.1 (b) ainsi qu'une dernière bande attribuée aux groupements monomériques libres localisé à 1742 cm^{-1} illustré dans le schéma III.1 (c).

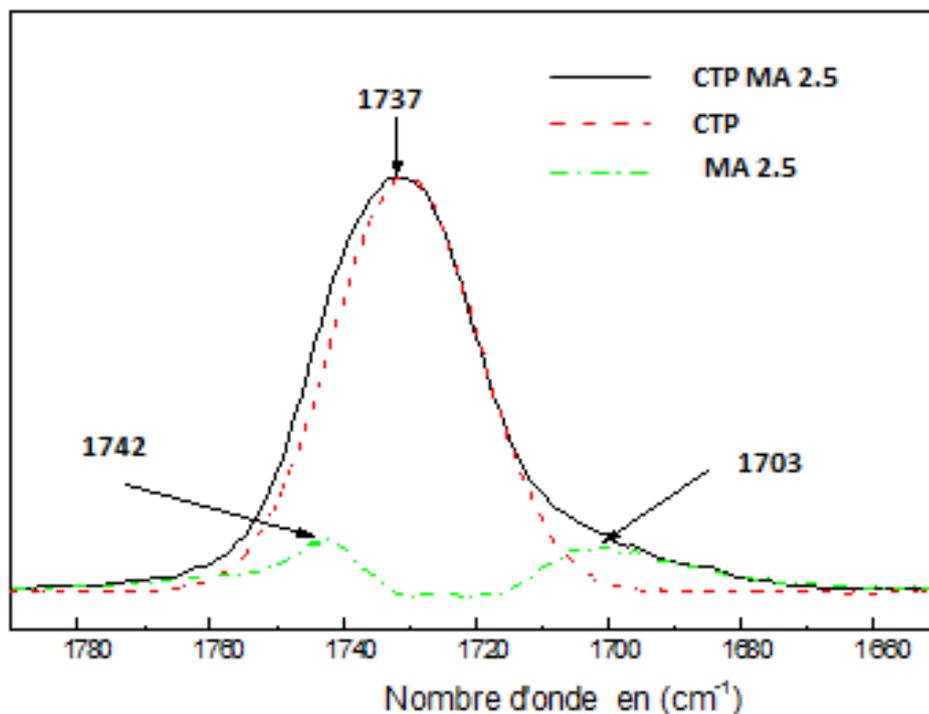


Figure III.3. Déconvolution du spectre FTIR du CTP MA 5% dans le domaine (1790-1650 cm⁻¹)

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

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

-La liaisons C-O acétique et maléique est autours de 1200 cm^{-1} et de 1250 cm^{-1} , cela suggère que l'origine de ces liaisons est due au solvant impliqué dans le protocole d'élaboration. Les bandes autours de 1050 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} sont attribuées à des liaisons C-O fortes des groupements méthylés.

En ce qui concerne le polysulfone (PSf), plusieurs pics sont observés nous citons les plus importants, à savoir : les bandes à 1230 et 1060 cm^{-1} . Elles caractérisent la vibration d'étirement symétrique des groupes O=S=O ont confirmé la présence de $\nu_s(\text{SO}_3)$ & $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ respectivement.

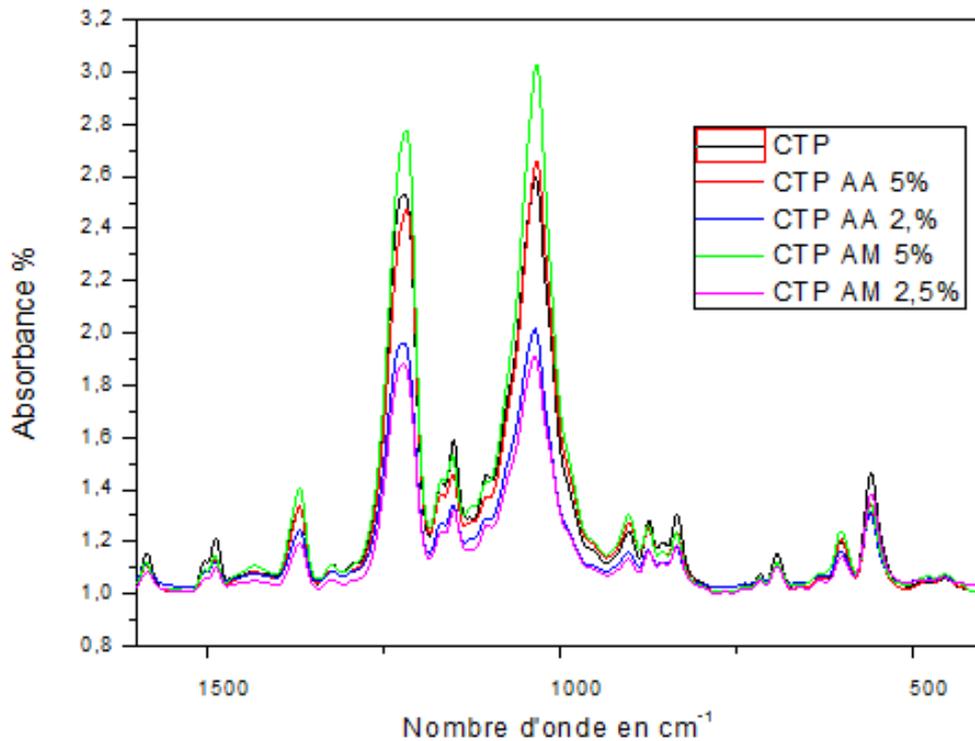


Figure III.4. Spectres FTIR des différentes membranes dans le domaine 1600-1400 cm^{-1}

III.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 10 μm . Les résultats sont illustrés dans les figures ci-dessous. L'image de la membrane CTP en l'absence d'additif montre un film compact. Nous observons l'absence des pores et un aspect peu lisse de la surface. Contrairement, à l'incorporation des acides, les membranes modifiées présentent une structure plutôt poreuse et un gonflement de surface, nous constatons que lorsque le taux d'acide augmente de 2.5 à 5 % 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 [13,25,26].

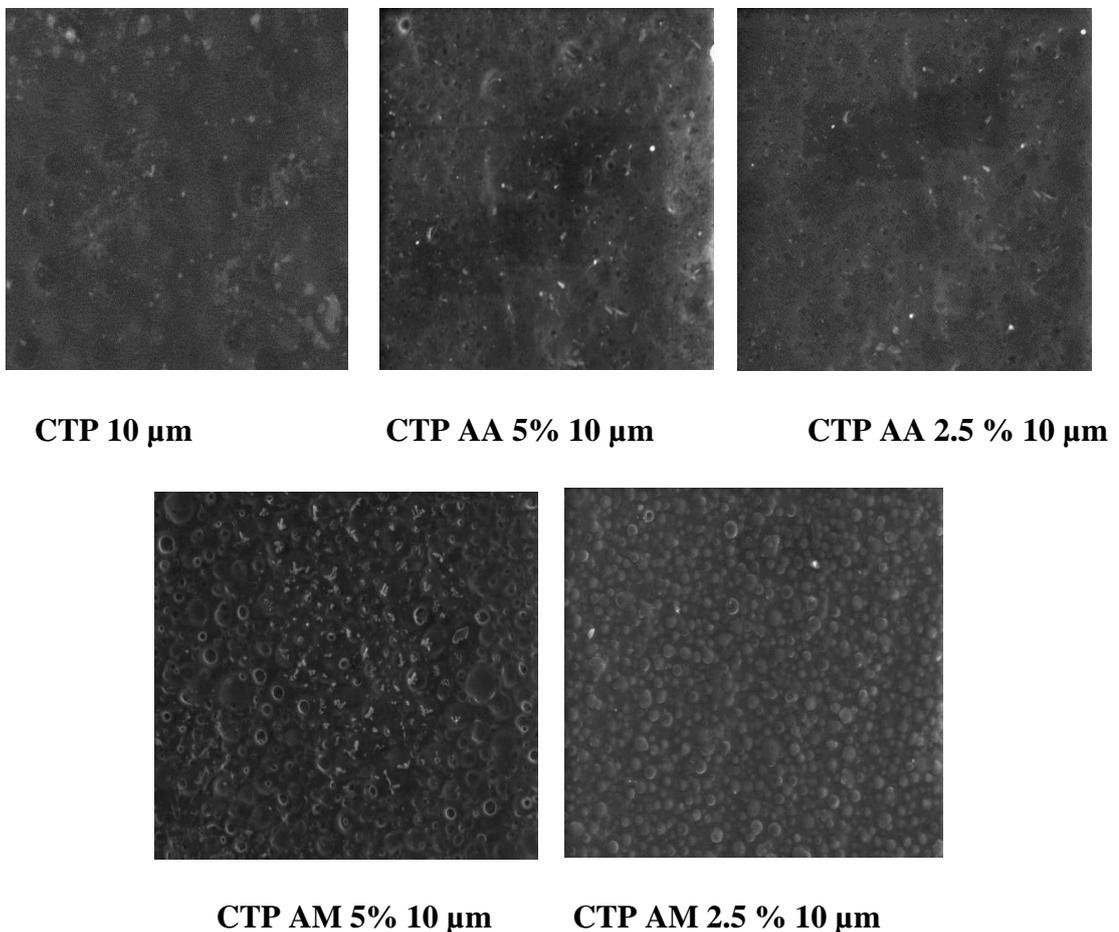


Figure III.5. Images MEB à 10 μm pour les surfaces des membranes.

En résumé, l'incorporation des acides au sein des mélanges réduit l'aspect relativement compact de la membrane CTP non modifiée et confère une morphologie de surface homogène, poreuse et symétrique pour les membranes CTP modifiées.

III.2.3. Absorption d'eau :

Nous avons jugé utile de faire des recherches sur la mouillabilité de nos membranes par absorption d'eau et de déterminer le caractère hydrophile/hydrophobe de nos membranes. Cette grandeur détermine l'aptitude de la membrane à absorber l'eau à la surface de la membrane [13,33]. Le comportement d'absorption d'eau des membranes est présenté dans la **figure III.6**.

On peut dire que cette grandeur est de l'ordre de 8,33% pour la membrane CTP non modifié, elle devienne de plus en plus importante pour les membranes modifiées et augmente en augmentant le taux de l'acide au sein du mélange. La membrane ayant 5% en poids d'acide maléique CTP MA 5% présente une absorption maximale de l'eau. Elle est 5 fois plus importante que la membrane brute CTP [13,33].. En résumé le caractère hydrophile est proportionnel à la teneur en eau. Son pourcentage augmente en introduisant l'acide dans le mélange confirmant ainsi que ce dernier joue le rôle d'additif et les membranes acquièrent un caractère plutôt hydrophile. En effet, les groupements -OH présents dans la structure, à la surface des membranes modifiées, interagissent avec l'eau via les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène, de sorte que l'aspect de mouillabilité augmente [33]. Ces résultats corrélerent avec celles obtenus par MEB.

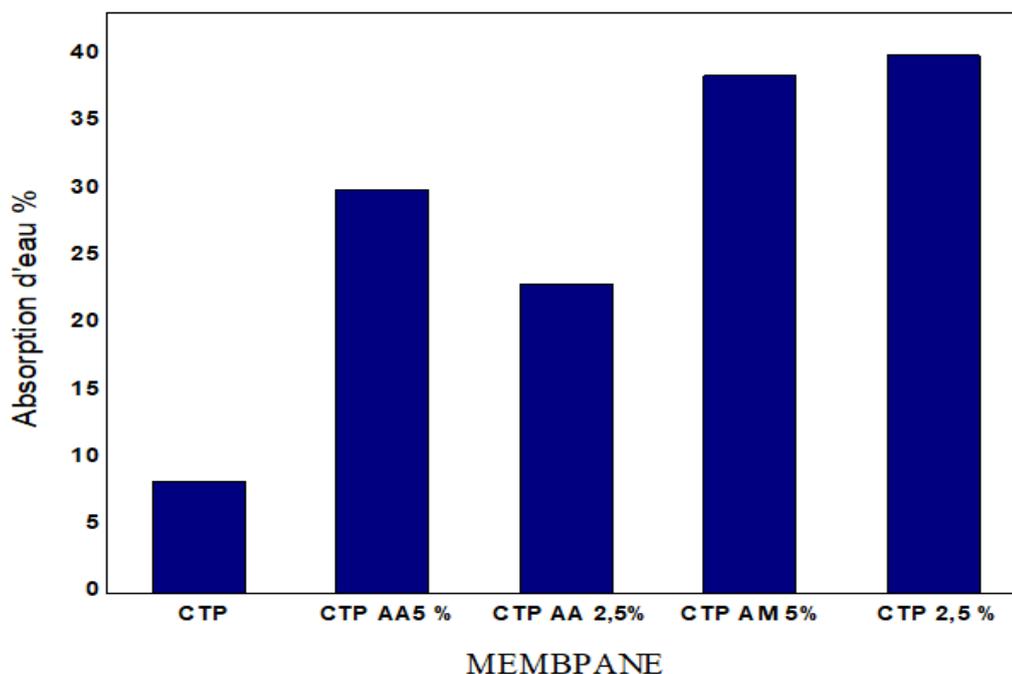


Figure.III.6. Perméabilité des membranes CTP, CTP AA 5%, CTP AA 2,5%, CTP AM 5%, CTP AM 2,5%

III.3. Performance de la membrane :

III.3.1. Étude 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 [16].

III.3.2. Étude de la perméabilité à l'eau pure PEP

Le tracé de la perméation de l'eau pure en fonction du temps illustré dans la figure III.6 indique que le flux d'eau pure PEP des membranes mère CTP (sans additifs) est d'environ 74.94 L/m² h à 15 bars. Les influences de la teneur en acide acétique AA dans la solution polymère synthétisé ont été étudiées sur le flux d'eau (L/m².h) ; L'incorporation de 2.5 % en poids de cet acide améliore le flux, il est aux alentours de 118.61 Lm⁻²h⁻¹ à et atteint 133.74 Lm⁻²h⁻¹ pour un poids de 5% de ce dernier.

Dans le même contexte, l'Acide maléique (AM) améliore le flux, il passe de 123.43 à 142.74 L/m²h. Il est 2 fois plus important que celui de la membrane mère CTP, donc nous pouvons conclure que l'incorporation des acides a amélioré le caractère hydrophile de la

membrane qui a facilité également la diffusion de l'eau à travers la membrane et améliorant ainsi le flux membranaire.

Il est constaté également que la membrane ayant 5% en AA présente un meilleur flux que la membrane composée de 2.5% en poids acide maléique MA. Ce phénomène peut être expliqué par l'inaccessibilité de certains groupements OH qui favorisent les interactions dimériques au détriment des interactions avec la molécule d'eau. Ces résultats sont en bon accord avec celles obtenues par FTIR.

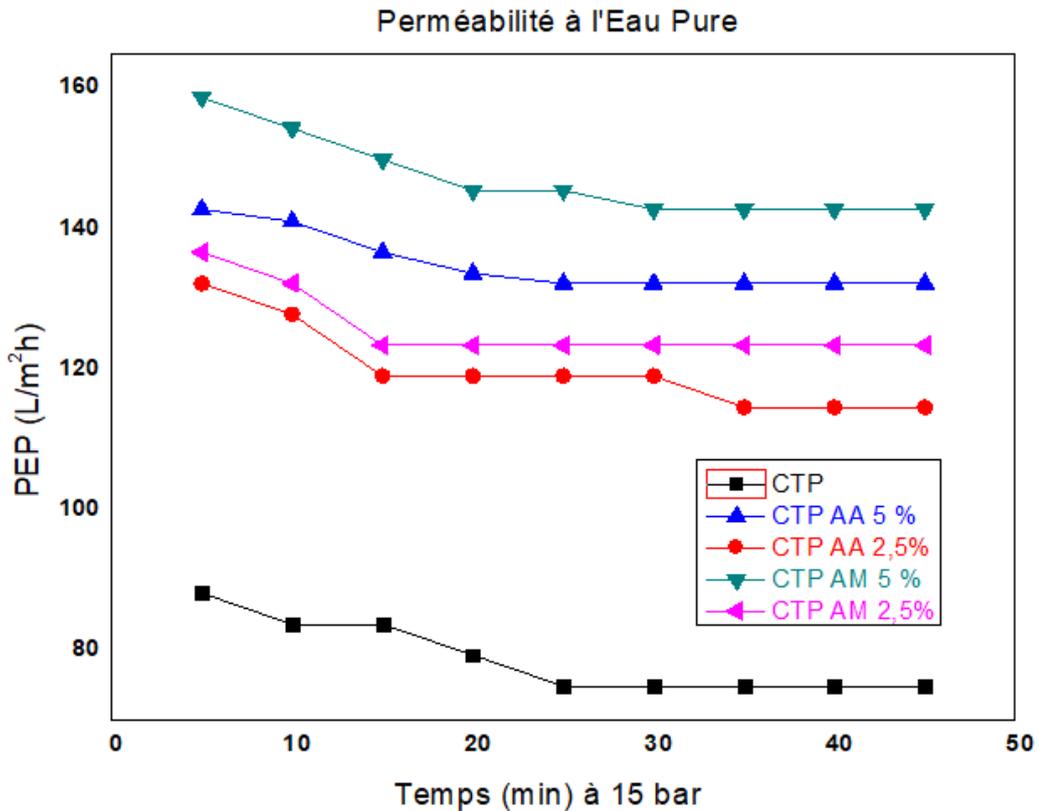


Figure.III.7. Évolution du flux d'eau pure en fonction du temps (min) à 15 bar.

En résumé la performance de la membrane de point de vue flux a été amélioré en incorporant les acides dans les solutions et que l'efficacité des membranes à base de l'acide maléique est meilleure que celle de l'acide acétique pour la même concentration à la même pression.

III.3.3. Étude du flux en fonction de la pression transmembranaire

Les effets de la pression ont été étudiés pour une eau ultra pure et en utilisant les différentes membranes synthétisées. Il est évident qu'au fur et à mesure que la pression transmembranaire augmente la force motrice de la pénétration d'eau pure est renforcée

dans les membranes, d'où le flux de chaque membrane croît selon la pression et reflète des lignes linéaires qui obéit à la loi de Darcy [33].

L'étendue de cet essor est illustrée dans la fig. III.9 qui est un graphique de flux en fonction de pression, nous remarquons qu'à propos du tissu membranaire CTP (sans acides additifs) demeure le plus faible quel que soit la pression exercées. Il croit et double de valeur, il vaut 305,03 L/m²h pour la membrane la plus acides CTP MA 5%. Ceci est dû à l'augmentation de la pression de 10 à 40 bar.

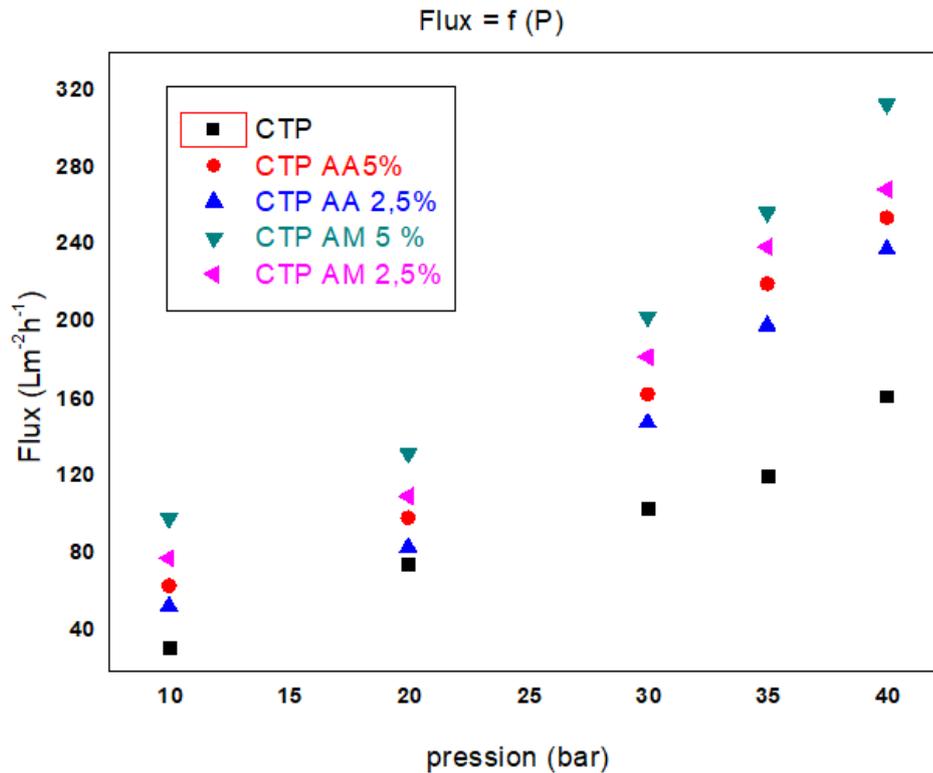


Figure.III.8. Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire.

Le même comportement a été observé pour toutes les membranes modifiées confirmant que le caractère acide ainsi que la pression exercé influent sur le flux. Ces résultats sont conformes aux observations MEB, car lorsque la morphologie structurale est plus poreuse, le débit est meilleur.

III.3.4. La perméabilité hydraulique :

La perméabilité est un facteur clé qui influence sur la performance de la membrane, car elle définit sa productivité. Le débit volumique de fluide circulant à travers une unité de surface de membrane est déterminé pour une seule pression transmembranaire. La perméabilité à l'eau a été établie en fonction de la pression transmembranaire dans la

plage [10-40] bar suivant l'évolution du débit de filtration. Elle est calculée à partir de la pente de la droite $J_v = f(\Delta P)$.

Nous remarquons à partir de la Figure.III.10 que la membrane d'acétate pure CTP a une perméabilité de $L_p = 3.98 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$, Par contre la membrane CTP AM 5 % à la perméabilité la plus élevée de $7.12 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$. 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 [2] en plus, seules les peaux d'une membrane ont un impact sur la perméabilité de la membrane.

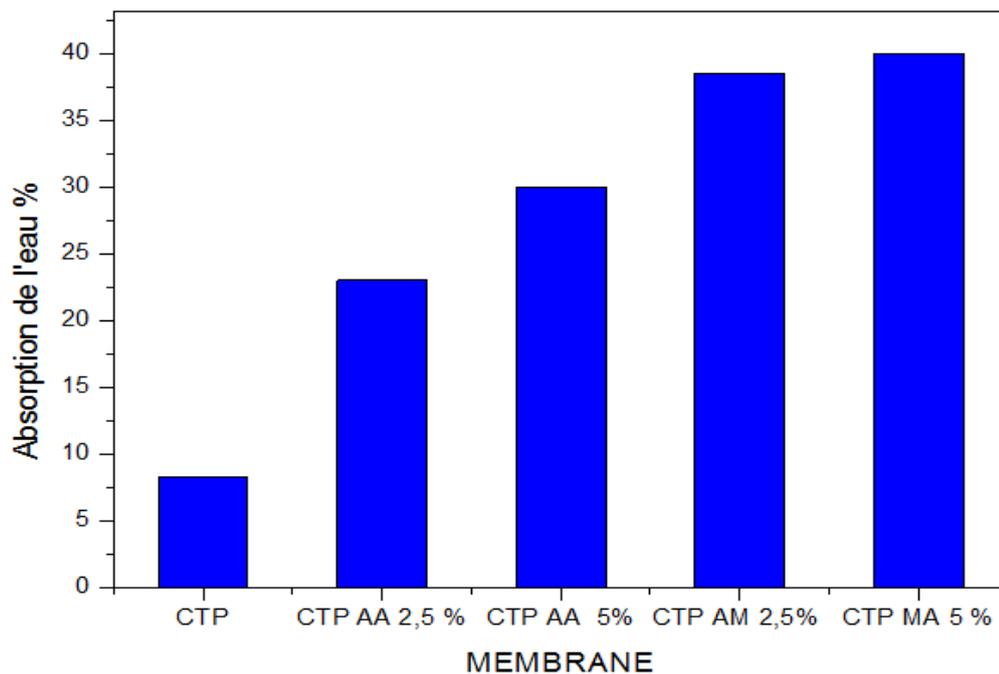


Figure.III.9. Perméabilité des membranes CTP, CTP AA 5%, CTP AA 2,5%, CTP AM 5%, CTP AM 2,5%

Nous notons que la perméabilité hydraulique des membranes préparées à partir de 2,5% et 5% en poids d'acide acétique augmente peu, elles sont respectivement de $6.25 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$ à $6.51 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$. Elle est estimée entre 6.65 à $7.12 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$ pour un pourcentage allant de 2.5 à 5 % en acide maléique. A cet effet, nous pouvons déduire que l'accroissement de la perméabilité L_p augmente avec l'augmentation de la concentration en additif et la meilleure perméabilité hydraulique a été obtenue pour la membrane composée de 5% en acide maléique. Il est important de noter que les différentes valeurs obtenus pour la perméabilité sont adéquate à une perméabilité d'une membrane de NF pour des valeurs rapportées dans la littérature comprise entre $5-100 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$.

En conclusion, L'incorporation des additifs acides quel que soit leurs concentration dans la solution de moulage augmente le taux de pénétration de l'eau dans la membrane. Le flux d'eau des membranes modifiées est supérieur à celui de la membrane non modifiée en raison de l'amélioration de l'hydrophilicité des membranes. Ces résultats sont en accord avec les images de MEB et corrèle avec l'étude de l'absorption de l'eau.

Études de la rétention des membranes

Nous intéresserons dans un premier temps aux mécanismes de sélectivité des membranes préparées envers des solutés synthétiques contenant des ions monovalent de type de 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.

Entre autres, 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 [33]. 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. À cet effet des solutions synthétiques de sels constitués de 10 g/l et de 5 g.L⁻¹ en NaCl préparée dans l'eau distillée ont été utilisé afin d'étudier l'aptitude des membranes testées à les éliminer.

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

Les figures III.9 représentent l'évolution du flux des eaux saumâtres traitées en fonction du temps pour des concentrations en sel NaCl de 5g et 10g à une pression de 15 bar. Les résultats montrent que les flux de perméat restent presque constants au bout de 30 min pour toutes les membranes. La variation du flux n'a pas changé comparé au PEP pour les différentes membranes et la membrane possédant le max en acide maléique présente le meilleur flux. Toutes fois une perte de flux a été observée pour toutes les membranes dans les deux solutions. Nous constatons que cette perte est plus importante pour la solution la plus concentré en sel et pour les membranes modifiées.

La perte de la densité de flux est mentionnée dans le tableau suivant, elle représente la 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 18.21%, correspond à la membrane CTP AA

composé de 2.5% en acide acétique. Suivie de la membrane non modifié avec des valeurs de 16 et 13.33% pour des concentrations en sels de 5g et 10g respectivement taux 2,5 pour le même acide.

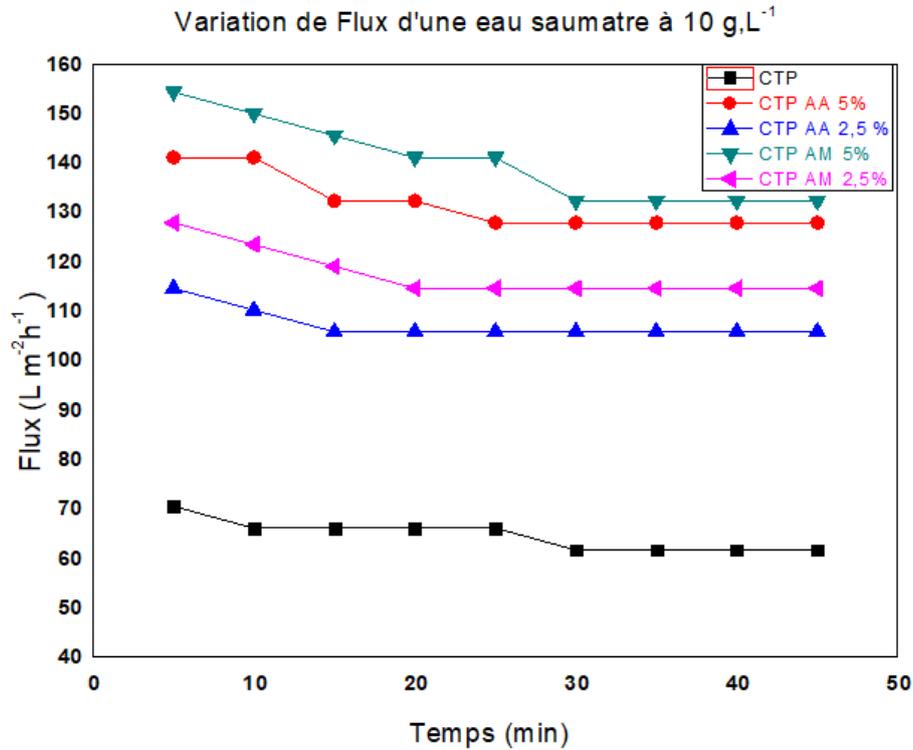


Figure.III.10. Variation de flux en fonction du temps pour 5g en NaCl.

Cette perte est moins importante pour la membrane CTP MA ; elle varie entre 6- 8% pour 5g en NaCl. La plus faible perte de flux pour la solution la plus riche en sel est enregistrée pour la membrane CTP MA 5% pour un taux de 10.85%.

En effet les membranes possédant une structure plutôt compact et présente une faible porosité ont tendance à se colmater le plus rapidement qui se traduit par la chute des performances des membranes.

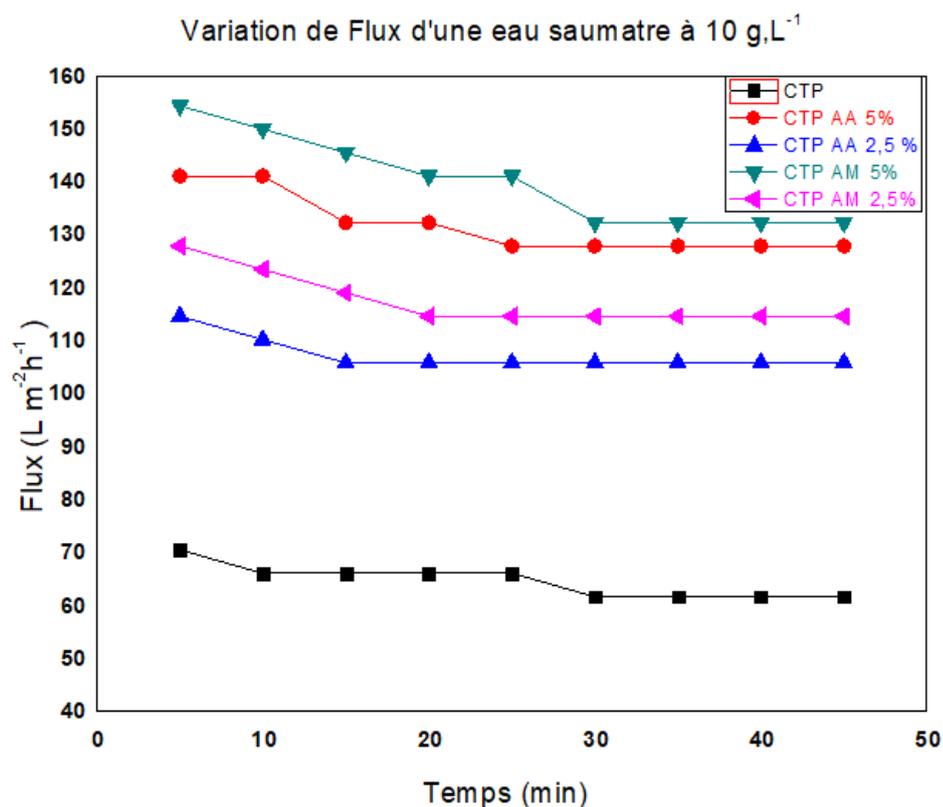


Figure.III.11. Variation de flux en fonction du temps pour 10g en NaCl.

Tableau III.2. Densité de flux des membranes synthétisé à différentes concentrations.

| | <i>CTP</i> | <i>CTPAA</i> <i>2.5 %</i> | <i>CTP AA</i> <i>5%</i> | <i>CTP AM</i> <i>2.5 %</i> | <i>CTP AM</i> <i>5 %</i> |
|--|--------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| <i>Flux PEP</i> <i>(Lm⁻² h⁻¹)</i> | 75 | 118.61 | 133.74 | 123.43 | 142.74 |
| <i>Flux 5 g.L⁻¹</i> <i>(Lm⁻² h⁻¹)</i> | 63 | 105.43 | 127.53 | 115.43 | 132 |
| <i>Flux 10 g.L⁻¹</i> <i>(Lm⁻² h⁻¹)</i> | 65 | 97 | 114.11 | 106 | 127.25 |
| <i>Perte de densité</i> <i>de flux saumâtre</i> <i>à 5g.L⁻¹</i> | 16 | 11.11 | 4.64 | 6.48 | 7.52 |
| <i>Perte de densité</i> <i>de flux saumâtre</i> <i>à 10 g.L⁻¹</i> | 13.33 | 18.21 | 14.67 | 14.12 | 10.85 |

3.3.3. Séparation sélective des ions

Le rejet du sel monovalent NaCl montre une rétention de de 69,97% pour la membrane CTP non modifiée à des concentrations initiale en sel de 5 et 10 g. Cette valeur augmente quel que soit la nature de l'acide ajouté dans le mélange et quel que soit sa concentration. Nous remarquons que la membrane CTP MA 2.5% retient un pourcentage égal à 72,4% supérieure à celui de la membrane contenant 5% en MA pour une valeur 70,12%. Ceci confirme les résultats de MEB qui montrait une porosité de surface plus élevé pour la membrane CTP MA 5%, donc meilleure flux et une rétention plus faible. Nous constatons que l'élimination du sel est plus importante pour les membranes modifiées par l'acide acétique. L'incorporation de 2,5 et à 5 % en poids de cet acide a donné un rejet de 81,36 % à 83,42 % pour une concentration de NaCl de 10g et de 82.26% et 84 % pour une concentration de 5g. Il est à noter que ce taux de rétention le plus élevé observé pour la membrane CTP AA 5% est caractérisée par un flux de $120 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. 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 Ces résultats sont mentionnés dans tableau III récapitulant les différents paramètres mesurés à l'entrée et à la sortie des membranes pour des solutions saumâtres de 5g et 10g en NaCl

Tableau III.3 paramètres et Taux de Rétention des membranes synthétisé pour une concentration de 10 g.L⁻¹

| | Eau saumâtre à 10 g | CTP | CTP AA 5 % | Perméat | | | Normes selon OMS |
|--------------------------------------|---------------------|-------|------------|-------------|-----------|-------------|---|
| | | | | CTP AA 2.5% | CTP AM 5% | CTP AM 2.5% | |
| Salinité (NaCl) (g.L ⁻¹) | 10 | 3,03 | 1,65 | 1,86 | 2,98 | 2,76 | < 1 |
| Taux de rétention (%) | 0 | 69.97 | 83,42 | 81,36 | 70.12 | 72.4 | 90 |
| Conductivité $\mu\text{s cm}^{-1}$ | 1868 | 532 | 151 | 315 | 330 | 303 | <750 aucun problème 750-2000 Faible à modéré >3000 Problème sévère |
| pH | 8,4 | 7,9 | 7,5 | 7.4 | 7,5 | 7,6 | 6.5-8 |

Les mesures du pH obtenues après traitement pour chaque membrane sont mentionnées dans le tableau ci-dessous, elles montrent des valeurs comprises entre 7.4 – 7.6. Ces valeurs respectent les normes exigées par l'OMS (L'Organisation mondiale de la santé) ou les limites inférieure et supérieure valent 6.5 et 8.2 respectivement.

Concernant la conductivité, une diminution considérable par rapport à la valeur initiale de 1868 $\mu\text{S/cm}$. Elle est 3.5 fois plus faible pour la membrane CTP AA 5%. Les autres membranes présentent des conductivités entre 532-303 $\mu\text{S/cm}$. 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.

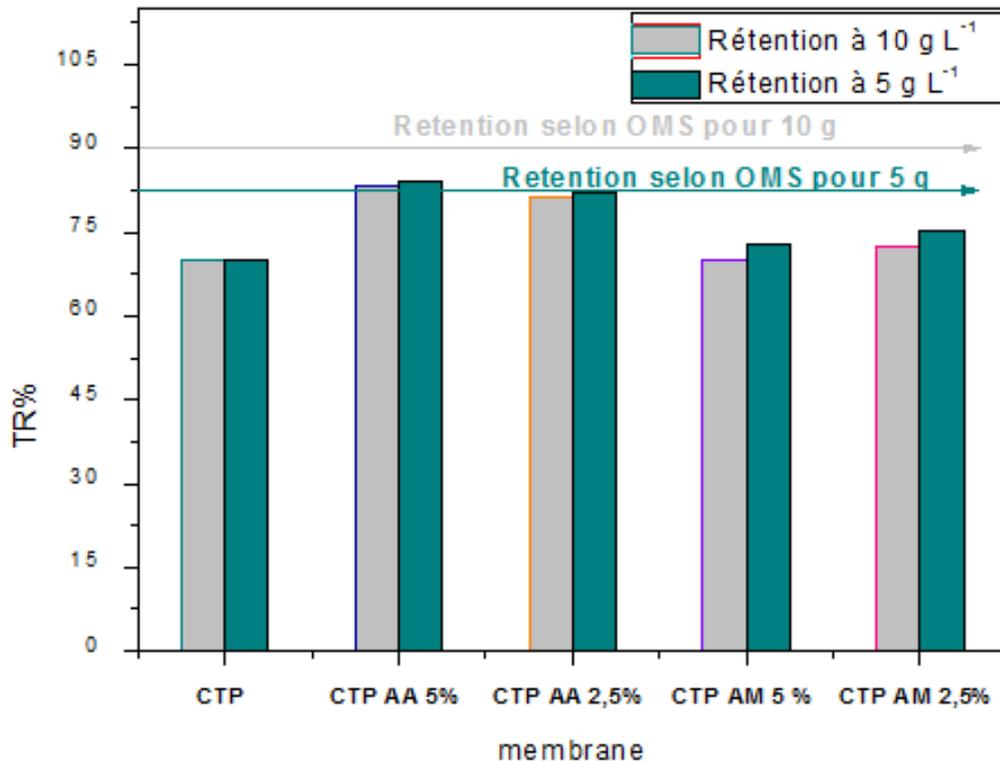


Figure III.12. Taux de Rétention du sel NaCl de toutes les membranes.

En résumé, l'étude d'élimination des sels pour les différentes membranes nous a permis de dire qu'en termes de sélectivité ; les membranes CTP AA2.5% et CTP AA5% ont montré des résultats plus au moins similaire avec une efficacité maximale de rétention des sels NaCl pour la membrane CTP AA 5%, Ce taux de rétention obtenu demeure insuffisant pour satisfaire les normes de salinité exigées par l'OMS pour une concentration de 10g en NaCl. Par contre pour une concentration de 5g en NaCl, les taux obtenus pour les membranes à base de l'acide acétique CTP AA concorde aux normes de l'OMS est présente une eau de bonne qualité.

En conclusion, le taux de rejet des sels pour les membranes étudiées suit la séquence suivante : CTP AA 5% > CTP AA2.5% > CTP MA 5% > CTP MA 2.5% > CTP quel que soit la solution saumâtre. La membranes CTP AA 5% est considérée comme la plus fiables et les plus efficaces pour l'élimination des sels monovalents de point de vue flux. Elle présente les paramètres optimaux ; pour un flux de 120 L/m² h à 15 bars et une rétention de sel NaCl de l'ordre de 83.42 %.

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 satisfaisants ont été obtenus. L'incorporation d'un faible taux d'un acide ou diacide dans la membrane pure en acétate de cellulose à améliorer le flux, il est optimal pour la membrane modifiée par le diacide. De points de vue sélectivité la membrane possédant l'acide acétique présente la meilleure élimination des sels. Le taux de cette rétention reste insuffisant pour satisfaire les normes OMS.

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 trois polymères qui possèdent de propriétés physico-chimiques différentes. Le travail consistait à combiner le polysulfone (PSf) et l'acétate de cellulose (AC) ainsi que le triacétate (TAC) pour tirer parti des points forts de chaque polymère et pour compenser le désavantage de l'un par l'autre. Le second est pour objectif étant d'utiliser un tel type de procédé pour produire des membranes avec un flux et un rejet suffisamment élevé en étudiant l'effet des additifs et le traitement par alcool appliquer. La plus grande partie de l'étude consistait à valider la performance des membranes en termes de flux et de taux de rejet tout en préservant simultanément le meilleur flux et optimisant la sélectivité de la membrane.

La préparation des membranes a été basée sur deux étapes successives qui sont l'élaboration des membranes de polymère organique AC/TAC/ PSf/Acide à l'aide de la technique d'inversion de phase induite par la coagulation dans un bain d'eau NIPS suivie d'un séchage par l'Éthanol. L'acide acétique et l'acide maléique ainsi que le méthanol ont été utilisé comme additif. Le chloroforme et le dioxane en tant que solvants. Il a été montré que les paramètres d'élaboration des membranes tels que le séchage par échange de solvant, le taux des additifs, l'ajouts de méthanol à 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 MEB suggèrent que l'incorporation des acides additifs tels que l'acide acétique de même, l'acide maléique ont amélioré la surface de la membrane ; D'autre part, le séchage par échange de solvant ainsi que l'augmentation de teneurs en acides dans le mélange conduit à la formation de pores et, par conséquent, les membranes présentent une perméation de flux plus élevée et satisfaisant.

Les études de la mouillabilité montrent que le caractère hydrophile est proportionnel à la teneur en eau. Son pourcentage augmente en introduisant l'acide dans le mélange. En effet, les groupements -OH présents dans la structure, à la surface des membranes modifiées, interagissent avec l'eau via les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène, de sorte que l'aspect de mouillabilité augmente

La performance des membranes élaborées 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.

En effet les membranes avec l'incorporation des acides dans la structure membranaire a augmenté le phénomène du colmatage des membranes. Tel que l'acide acétique est plus colmatant avec une perte de charge de 21%.

En termes de flux et sélectivité, Des résultats satisfaisants ont été obtenus : l'incorporation des additifs tels que l'acide acétique et l'acide maléique dans la membrane mère CTP à améliorer le flux de perméabilité. La membrane CTP AA 5% est considérée comme la plus fiables et les plus efficaces pour l'élimination des sels monovalents de point de vue sélectivité. Elle présente les paramètres optimaux, pour un flux de $120 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ à 20 bars et une rétention de sel NaCl de l'ordre de 84 % pour une teneur en sels de 5 g.L^{-1} , qui respecte les normes OMS

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

[12] Alfa ARZATE, « procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire », Thèse de Doctorat ; 142, Rang Lainesse Saint-Norbert d'Arthabaska Québec. (2008).

[13] Hanane ABURIDEH ; « Préparations Et Caractérisations Des Membranes Polymériques, Pour Des Applications Dans Le Traitement Des Eaux », université de Saad Dahleb Blida 01 ; Thèse de doctorat ; pp.12-18 ;30-36 ; 110-136. (2020).

[14] Taibout SAVART ; Conception et réalisation des fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en polyfluorure de vinylidene PvDF contenant des copolymères à blocks

[15] Mohd Akmal MOKHTER. Modification de membranes par des films polymères: Application à la décontamination de solutions aqueuses contenant des ions métalliques Polymères. Université Bourgogne Franche-Comté, Thèse de doctorat. page 25-32 Publier en 2017.

[16] Sana Gassara, Préparation Des Membranes A Base De Poly(Etherimide) Fonctionnalisées Et A Taille De Pores Contrôlée : Application A La Séparation Sélective Des Ions Et Des Acides Aminés , Délivré Par Université De Montpellier 2 Et Université De Sfax , Page 12-14,19-40,Thèse de doctorat (2018).

[17] Hassan NASRI, Traitement et valorisation des produits issus de l'industrie des phosphates : Développement de nouvelles membranes de filtration à base de coproduits et purification de l'acide phosphorique, Thèse de doctorat (2015).

[18] H. K. LONSDALE, Palo ALTO, H. E. CALIFORNIA Podall, WASHINGTON, D. C. Reverse Osmosis Membrane Research ; Library of Congress Catalog Card Number 72-87518 ; A Division of Plenum Publishing Corporation 227 West 17th Street, New York, N. Y. IOOli Ouvrage (1971).

[19] De Morais Coutinho, C., Chiu, M. C., Basso, R. C., Ribeiro, A. P. B., Gonçalves, L. A. G., & Viotto, L. A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils : A review. Food Research International, 42(5-6), 536–550.DOI 10.1016/j.foodres. 2009.02.01.

[20] N.Abdullahab ; N.Yusofab ; A.F.Ismailab ; W.J.Lauab, Insights into metal-organic frameworks-integrated membranes for desalination process: A review .,Volume 500 ;Desalination ; 114867 ; 15 March 2021.

[21] B. Liu, K. Vellingiri, S.H. Jo, P. Kumar, Y.S. Ok, K.H. Kim ; Recent advances in controlled modification of the size and morphology of metal-organic frameworks Nano Res., 11 (2018), pp. 4441-4467

[22] J.E. Cadotte, R.J. Petersen, R.E. Larson and E.E. Erickson. Film Tec Corporation, 15305 Minnetonka Boulevard, Minnetonka, Minnesota 55343, USA NEW THIN-FILM COMPOSITE SEAWATER REVERSE OSMOSIS MEMBRANE Desalination.32. (1980).25-31.

[23] Masaru Kurihara et Takao Sasaki. The Pursuits of Ultimate Membrane Technology including Low Pressure Seawater Reverse Osmosis Membrane developed by “Mega-ton Water System” Project ; Journal of Membrane Science and Research 3 (2017) 157-173

[24] Dobos, M., Filimon, Bargan, & Zaltariov, M.-F. New approaches for the development of Cellulose Acetate/Tetraethyl Orthosilicate composite membranes : Rheological and microstructural analysis. Journal of Molecular Liquids, 113129. Doi : 10.1016/j.molliq.2020.113129, (2020).

[25] Jazini Fahhame Jazini, Mohammad Karimi , Sara Azari; Tuning the pore features of (cellulose Acetate/cellulose Triacetate membranes) (2020)

Via post-casting solvent treatment for forward osmosis ; Carbohydrate Polymers,journal homepage:www.elsevier.com/locate/carbpol, Department of Textile Engineering.

[26] Nguyen, T. P. N., Yun, E.-T., Kim, I.-C., & Kwon, Y.-N. Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA) -based membranes for forward osmosis. Journal of Membrane Science, 433, 49–59. (2013). Doi : 10.1016/j.memsci.2013.01.027

[27] Z. Xu, J. Liao, H. Tang, N. Li, “Antifouling Polysulfone ultrafiltration membranes with pendent sulfonamide groups, Journal of Membrane Science”., 548, 481–489. Doi : 10.1016/j. memsci.2017.11.064.

[28] M. Daria, H. Fashandi, M. Zarrebini and Z. Mohamadi, Contribution of polysulfone membrane preparation parameters on performance of cellulose nanomaterials nd. Eng. Chem. Res (2018), 51, 12, 4661-4672, <https://doi.org/10.1021/ie202503p>

[29] Wlodarczyk, R., & Kwarciak-Kozłowska, A. Treatment of waterborne pathogens by reverse osmosis. Waterborne Pathogens, 57–80. Doi :10.1016/b978-0-12-818783-8.00004-9, (2020).

[30] S. Loeb and S. Sourirajan, Advan. Chem. Série. 38, 117 (1962).

[31] Doaa F.Ahmed ; HebaIsawi Nagwa ; A.Badway ; A.Elbayaa ; Hosam Shawky, Graphene oxide incorporated cellulose triacetate/cellulose acetate nanocomposite membranes for forward osmosis desalination ; Arabian Journal of Chemistry, Volume 14, Issue 3, « Doi : 10.1016/j.arabjc.2021.102995 », March (2021).

- [32] Aditi Saraf, Kaitlin Johnson, Mary Laura Lind, Poly(vinyl) alcohol coating of the support layer of reverse osmosis membranes to enhance performance in forward osmosis Desalination, Volume 333, Issue 1, Pages 1-9, (15 January 2014).
- [33] Arthanareeswaran, G., & Ananda Kumar, S., "Effect of additives concentration on performance of cellulose acetate and polyethersulfone blend membranes. Journal of Porous Materials", 17(5), 515–522. « Doi :10.1007/s10934-009-9319-y »(2009).
- [34] Preparation and Characterization of Cellulose Acetate /Aminated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes and their Application Studies /22 « [http://dx.doi.org /10.1080/01496390802437297](http://dx.doi.org/10.1080/01496390802437297) » page8. (2009)
- [35] Fu LIA., Pengfei FEIA., Bowen CHENGB., Jianqiang MENGB., Liang LIAO
Synthesis, characterization and excellent antibacterial property of cellulose acetate, reverse osmosis membrane via a two-step reaction Carbohydrate Polymers
Volume : 216, Pages 312-321 « <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.026> »
(15 July 2019)
- [36] L.G.Parada, L.C.Cesteros, E.Meaurio, I. Katime. Macromolecul Chem Phy, 198, 2505, 1997.
- [37] E.Meaurio, L.C.Cesteros, I.Kaime, Macromolecules, 30, 4567(1997).
- [38] L.C. Cesteros, E.Meaurio, I.Katime, Macromolecules, 26, 2323 (1993).
- [39] I.S. Kochneva, V.P.Roshupkin, *Polym.Sci*, 33, 2104 (1991).
- [40] F.Bouzouia, Thèse de magister, 1998 (USTHB).
- [41] F.Fekarcha, Thèse de magister, 2004 (USTHB).
- [42] M.Benyegzer, Thèse de magister 1999 (USTHB).
- [43] Y. MARECHEL., Infrared Spectra of Cyclic Dimers of Carboxylic acids: The mechanics of hydrogen bonds and related problems. In vibrational spectra and structure, J.R. Doring, Ed.Elsevier, *Amsterdam* (1987).
- [44] D.Hadzi, S.Brato, Vibrational Spectroscopy of the hydrogen bonding, In the hydrogen bond II, P.Schuster, G.Sandorfy, C.Eds, North Holland Publishing.Co,London (1976).
- [46] K., ELMILOUDI, *Thèse de magister*, 1999 (USTHB).
- [47] R. H. Morteza, P. C. Painter, M. M. Coleman, Macromolecules, 34, 8390, (2001).
- [48] J. Dong, Y. Ozaki , K. Nakashima, Macromolecules, 30, 1111, (1997)
- [49] H.Takahashi, K. Mamola and .J.Plyler. J. Mol. Spectrosc, 21, 217, 1966.

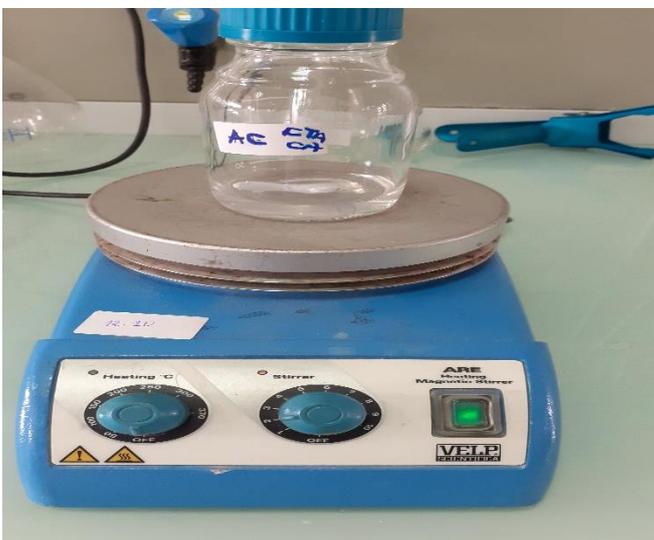
ANNEX



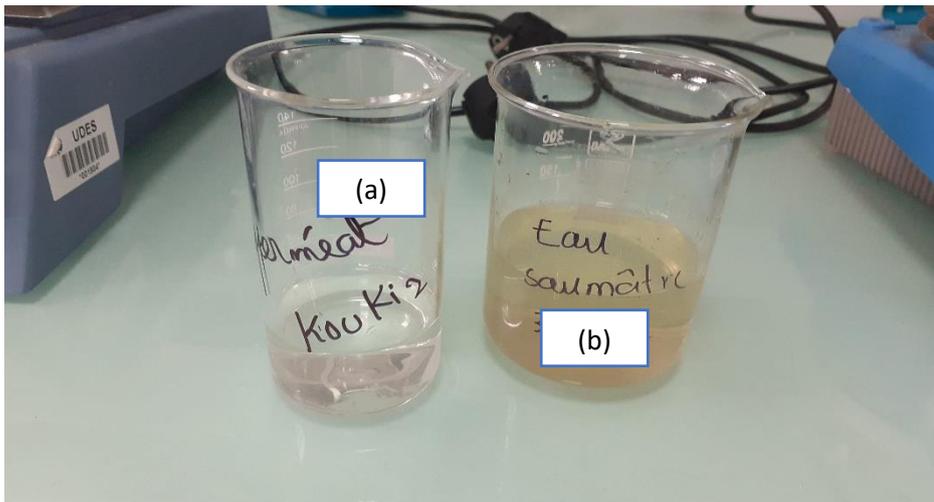
Figure.I. Nettoyage de membrane avant l'étalement de la membrane



Figure. II. matériels pour la synthèse



Agitateur magnétique



Perméat (a)

concentrat(b)

Figure III. Résultats de filtration

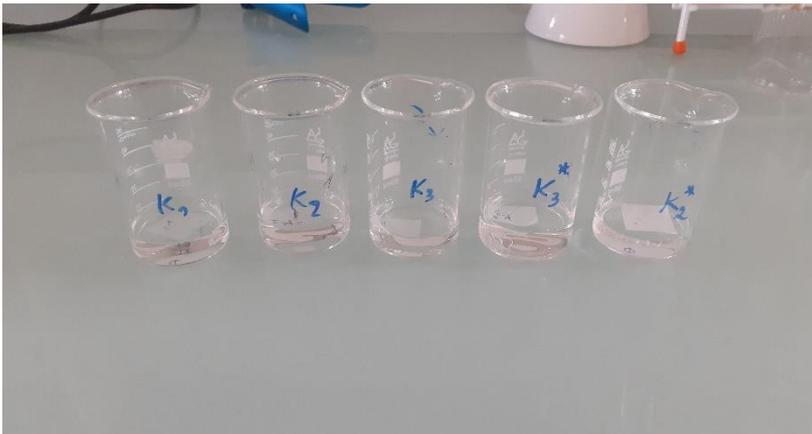


Figure IV. Obtention de l'eau (water up take test)

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Listes des Symboles et des Abréviations :

| | | |
|------------|---|-------------------------|
| AA | Acide Acétique | |
| AM | Acide Maléique | |
| AC | Acétate de cellulose | |
| ATC | Triacétate de cellulose | |
| CTP | Acétate de cellulose, Triacétate de cellulose, polysulfone | |
| DMF | N,N-diméthylformamide | |
| J_p | Flux de perméat | $Lm^{-2} h^{-1}$ |
| L_p | Perméabilité hydraulique de la membrane | $Lm^{-2}h^{-1}KPa^{-1}$ |
| NIPS | Séparation de phase induite par contact avec un non solvant | |
| NS | Non solvant | |
| M | Poids moléculaire | g |
| M | Masse molaire | g/mol |
| TR | Taux de rétention | % |
| ΔP | Pression transmembranaire | Pa |
| PEG | Poly (éthylène glycol) | |
| PEP | Perméabilité à l'eau ultrapure | $Lm^{-2}h^{-1}$ |
| pH | Potentiel Hydrogène | |
| Psf | Poly(sulfone) | |
| Pr | Pression perméat | Pa |
| Pt | Pression retentât | Pa |
| ΔP | Pression transmembranaire | Pa |
| TIPS | Séparation de Phase Induite par variation de Température | |
| UF | Ultrafiltration | |
| VIPS | Séparation de phase induite par contact avec une vapeur | |

