



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة سعد دحلب البليدة -1-
Université Saad Dahlab de Blida -1-
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire
Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de
Master Académique

Option
Génie Des Polymères

Thème

« Préparation et application d'une membrane
à base d'Acétate de cellulose »

Présenté par :

MEHDI LINA
SAIGHI RANIA

Devant le jury composé de :

<i>M^r DJEGHDJEGH</i>	Président
<i>M^r FETTAKA</i>	Examineur
<i>M^r A. DJALAB</i>	Promoteur
<i>M^r K. MOULOU</i>	Co-Promoteur

Année universitaire 2021/2022

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Microbiologie du département de Génie des procédés à l'Université Saad Dahlab de Blida -1-. Il a été effectué sous la direction de Mrs Djalab A et Mouloud K.

Nous tenons tout d'abord à remercier infiniment Dieu, le tout puissant, qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour atteindre cette étape importante de notre vie et à bien mener ce modeste travail.

Ainsi, nous nous permettons d'exprimer notre reconnaissance à notre promoteur Mr Fettaka qui a proposé et dirigé ce travail, pour son suivi, ses conseils, sa disponibilité ainsi que la confiance qu'elle nous a toujours témoignée tout au long du projet.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicaces

Au Nom de Dieu Clément est Miséricordieux

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents ...

Qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin,

A Mon père ... qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis,

A ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, merci mes parents.

A mes frères ...

Farouk, Zahr Eddine, Abd EL Rahman

A mes sœurs ...

Nesrine, Sara, Chaima, Ikhllass, Soundous, Mira

A mon mari ...

Chamss Eddine, Merci d'être présent pour m'encourager et soutenu Dans mes moments les plus difficiles.

A mon fils ...

Mohamed Haithem

A mes belles sœurs ...

Nawal, Mouna, Amel

À toute ma famille...

A mon binôme ...

Mehdi Lina qui a partagé avec moi les bons moments de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Fettaka .M de sa disponibilité, ses conseils et sa passion.

Mes camarades de promotion Génie des Procédés.

Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

SAIGHI RANIA



Dédicaces

Au nom de dieu Clément est miséricordieux

A ma chère Maman

Autant de phrases aussi Expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et l'affection que j'éprouve pour toi, Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait.

A mon Cher Papa

Tu as su te montrer patient et compréhensif. Ta chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

A ma sœur et ma moitié : Hanine

A mon cher frère : Mhamed, Ramí et Sif eddine

A mon mari : Mohamed Abd El Malek

Pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitudes.

A mes copines : Rihab, Nour El Houda, Hanine et Fethia

A toute ma famille, à mes chères tantes et surtout à ma tante fatma qui a été comme une deuxième maman pour moi.

A Mr fettaka le chef d'option qui n'a pas cessé de nous encourager et nous conseiller.

A mon Binôme SAIGHI RANIA pour ne pas m'avoir déçu pendant la réalisation de notre travail et pour avoir été là dans les pires moments avant les bons.

Aussi je ne pourrai oublier de dédier ce travail à tous ceux qui me sont chers.

MEHDI LINA

ملخص

الهدف الرئيسي من دراستنا هو تطوير أغشية مسامية تعتمد على أسيتات السليلوز باستخدام الأسيتون كمذيب والجلسرين كملدنات على التوالي. من أجل تحسين الخواص الميكانيكية للأغشية، قمنا بتعديلها عن طريق إدخال حلول بوليميرية (جزيئات النشا النانوية)

تتميز الأغشية التي تم الحصول عليها بواسطة الأشعة تحت الحمراء المحولة من نوع *Fourrier*

(*IRTF*) مكنتنا دراسة *IRTF* من تأكيد وجود النشا في الأغشية المفصلة.

من أجل العثور على تطبيق مناسب لهذه الأغشية، اقترحنا دراسة نفاذية هذه الأغشية في ما يتعلق

بمستحلبات *W/O* / المباشرة القائمة على التولوين كمرحلة زيتية و *SDS* كمستحلب.

بعد الترشيح، حدثت تغييرات عميقة في مظهر المستحلبات وتم الحصول على حلول أوضح بعد فصل

الغشاء

الكلمات المفتاحية : الغشاء، الترشيح، الجسيمات النانوية، المستحلب

RESUME

L'objectif principal de notre étude est l'élaboration des membranes poreuses à base d'acétate de cellulose en utilisant respectivement, l'acétone comme solvant et le glycérol en tant que plastifiant. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des membranes, nous les avons modifié par introduction de solutions polymériques (nanoparticules d'amidons).

Les membranes obtenues ont été caractérisées par l'infrarouge a transformé de fourrier (IRTF L'étude par IRTF nous a permis de confirmer la présence de l'amidon dans les membranes élaborées.

Afin de trouver une application adéquate à ces membranes, nous nous sommes proposés d'étudier la perméabilité de ces membranes vis à vis d'émulsions directes H/E à base de toluène en tant que phase huileuse et du SDS an tant qu'émulsifiant.

Après filtration, de profonds changements de l'aspect des émulsions s'est opéré et des solutions plus limpides sont obtenues après séparation membranaire.

Mots clé : membrane, filtration, nanoparticule, émulsion

ABSTRACT

The main objective of our study is the development of porous membranes based on cellulose acetate using respectively, acetone as solvent and glycerol as plasticizer. In order to improve the mechanical properties of the membranes, we modified them by introducing polymeric solutions (starch nanoparticles).

The membranes obtained were characterized by Fourier transformed infrared (IRTF). The IRTF study enabled us to confirm the presence of starch in the elaborated membranes.

In order to find an adequate application for these membranes, we proposed to study the permeability of these membranes with respect to direct O/W emulsions based on toluene as an oily phase and SDS as an emulsifier.

After filtration, profound changes in the appearance of the emulsions have taken place and clearer solutions are obtained after membrane separation.

Keywords: membrane, filtration, nanoparticule, émulsion.

TABLE DES MATIERES

ملخص.....	6
RESUME.....	7
ABSTRACT	8
TABLE DES MATIERES	9
LISTE DES FIGURES.....	12
LISTE DES TALEAUX.....	13
LISTE DES ABREVIATIONS.....	14
INTRODUCTION	14
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	16
I.1. Définition d'une membrane.....	16
I.2. Classification des membranes	16
I.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation	17
a) Membranes poreuses	17
b) Membranes non poreuses	17
I.2.2. Classification d'après la morphologie	18
a) Membranes à structure symétrique.....	18
b) Membranes à structure asymétrique	18
c) Membranes composites	18
I.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes	19
I.2.4. Classification d'après la nature chimique.....	19
a) Membrane organique.....	19
b) Membrane minérale.....	19
I.3. Les procédés de séparation par membranes et leur application.....	20
I.4. Mode de fonctionnement des systèmes membranaires.....	21
CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES EMULSIONS	23
II.1. Introduction	23
II.2. Définition d'une émulsion.....	23
II.3. Classification	24
II.3.1. Classification basée sur la nature de la phase dispersée	24
a) Emulsion simple	24
b) Émulsion multiple	25
c) Bi-émulsion	25
II.3.2. Classification basée sur la taille des gouttelettes.....	26
II.4. Phénomène déstabilisation d'une émulsion.....	26
II.4.1. Déstabilisation physique.....	26
a) Le crémage ou sédimentation.....	26

b) Flocculation.....	26
c) Coalescence	27
d) Le murissement d'Ostwald.....	27
e) Inversion de phases.....	27
II.4.2. Déstabilisation chimique	27
II.4.3. Déstabilisation biologique	27
II.5. Mécanismes de stabilisation des émulsions ou systèmes stabilisants	28
II.5.1. Les Tensioactifs.....	28
II.5.2. Classification	29
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES.....	31
III.1. Objectif.....	31
III.1.1. Matériels utilisés dans la préparation des membranes.....	31
III.1.2. Produits utilisés	32
III.2. Techniques opératoires.....	32
III.2.1. Préparation des nanoparticules	32
III.2.2. Caractérisation des nanoparticules	33
Analyse dynamique de la lumière	33
III.2.3. Préparation des membranes.....	33
a) Préparation du collodion.....	33
b) Dispersion de l'acétate de cellulose.....	34
c) Production de la feuille de membrane	34
d) Élimination des particules de carbonate de calcium.....	34
III.3. Caractérisation des membranes	36
III.3.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	36
III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	36
a) Etude du comportement rhéologique.....	36
III.3.3. Application des membranes	36
III.3.4. Caractérisation des huiles.....	37
Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse.....	37
III.3.5. Matériel de traitement des émulsions	41
a) Equipements de préparation	41
b) Equipements de caractérisation et contrôle	42
c) Produits utilisés	42
d) Traitement des émulsions	43
III.4. Méthode.....	44
III.4.1. Procédés de formulation	44
III.4.2. Application sur les membranes	44
a) Première méthode.....	44
b) Deuxième méthode.....	45

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	49
IV.1. Caractérisation des membranes synthétisées.....	49
Spectroscopie infra rouge (FTIR).....	49
IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	50
IV.3. Procédes de filtration.....	51
Etude de stabilité sur les différentes réponses	52
IV.4. Caractérisation des émulsions	53
IV.4.1. Stabilité à ultra-turrax.....	53
Mesure de la turbidité des émulsions	53
IV.4.2. Caractérisation des émulsions après la filtration	53
a) Filtration de l'émulsion de tube 1 avec différentes membranes	53
b) Filtration de l'émulsion des tubes 2 et 3.....	55
CONCLUSION.....	58
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	59

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1: Schéma d'une membrane sélective	16
Figure I. 2: Micrographe (MEB) d'une membrane poreuse.....	17
Figure I. 3: Micrographe (MEB) d'une membrane non poreuse.....	17
Figure I. 4: Représentation schématique des différentes structures membranaires (a)	
Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique.....	18
Figure I. 5: Classification des membranes	19
Figure I. 6: Schéma de principe de la filtration frontale.	21
Figure II. 1: Représentation d'une émulsion avec un émulsifiant	23
Figure II. 2: Schéma représentant les deux types d'émulsion simple.....	24
Figure II. 3 : Schéma représentant des émulsions multiples.....	25
Figure II. 4: Schéma représentatif d'une bi-émulsion	25
Figure II. 5: Récapitulatif des différentes formes d'instabilité	27
Figure II. 6: Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif avec une tête polaire hydrophile soluble dans l'eau et une queue hydrophobe soluble dans l'huile	28
Figure III. 1: Solution d'acétate de cellulose	33
Figure III. 2: (gauche) : Le bain de solution (HCl+eau distillé), (droite) : le bain d'eau	35
Figure III. 3: Viscosimètre capillaire	37
Figure III. 4: Densimètre	37
Figure III. 5: Appareil de mesure de la couleur.....	38
Figure III. 6: Appareil de mesure de teneur en eau	38
Figure III. 7: Dispositif de mesure de l'indice d'acidité.....	39
Figure III. 8: Appareil de mesure de la tension de claquage (spintermetre).....	40
Figure III. 9: Appareil de mesure le facteur de dissipation (Tan δ).....	40
Figure III. 10: Filtration d'une émulsion H/E à l'aide d'une membrane à base d'acétate de cellulose	44
Figure III. 11: Emulsion H/E avant et après filtration (1 ^{er} cycle) avec membrane M1	45
Figure III. 12: Emulsion H/E avant et après filtration (2eme cycle) , Avec membrane M1	46
Figure III. 13: Emulsion H/E avant et après filtration (1ercycle), Avec membrane M1	46
Figure III. 14: Emulsion H/E avant et après filtration (2eme cycle).....	47
Figure IV. 1: Membrane sans nanoparticules	49
Figure IV. 2: Membranes avec nanoparticules d'amidon.....	49
Figure IV. 3: (b) 3000 x 25%	50
Figure IV. 4: (a) 3000 x 0%	50
Figure IV. 5: (b') 12000 x 25 %.....	51
Figure IV. 6: (a') 12000 x 0 %	51
Figure IV. 7: Etude de la stabilité de tube 1.....	52
Figure IV. 8: Histogramme illustrant les valeurs de conductivité et turbidité avant et après filtration avec membrane M1	54
Figure IV. 10: Histogramme illustrant les valeurs de conductivité et turbidité avant et après filtration avec membrane M2	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1: Principales membranes organique	20
Tableau I. 2 : Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [14].	21
Tableau II. 1: Les deux types d'émulsions.....	24
Tableau II. 2: Classification basée sur la taille des gouttelettes.	26
Tableau III. 1: Produits utilisés	32
Tableau III. 2: Les différentes membranes préparées.....	35
Tableau IV. 1: Réponses des facteurs des émulsions réalisées.....	52
Tableau IV. 2: Résultats des facteurs des émulsions réalisées	53
Tableau IV. 3: Résultats des facteurs des émulsions réalisées	54
Tableau IV. 4: Résultats des facteurs des émulsions réalisées	55
Tableau IV. 5: Résultats des facteurs des émulsions réalisées	55

LISTE DES ABREVIATIONS

AC	: Acétate de cellulose
MF	: Microfiltration
UF	: Ultrafiltration
NF	: Nanofiltration
MEB	: Microscopie Electronique à balayage
Nm	: Nanometre
Q_u	: Débit d'alimentation
Q_p	: Débit perméat
Y	: Taux de conversion
D_p	: Degré de Polymérisation
D_s	: Degré de substitution
NPA	: Nanoparticules d'amidon
PS	: Polysaccharide
NP	: Nanoparticule
DLS	: Diffusion Dynamique de la Lumière
G'	: Module de conversion
G''	: Module de perte
CaCO₃	: Carbonate de calcium
HCL	: Acide Chlohydrique
H₂So₃	: Aside Sulfique
FTIR	: Spectroscopie Intra Rouge à Transformée de Fourier
Ep	: Permittivité
KOH	: Hydroxyde de potassium
Tano	: Facteur de dissipation
Ppm	: Partie par million
RHO⁻	: Résistivité

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les membranes et les procédés membranaires ne sont pas une invention récente. Elles ont connu des évolutions industrielles majeures au cours de ces trois décennies et leur utilisation à grande échelle industrielle leur a rapidement acquis une importance substantielle en raison du grand nombre d'applications pratiques qui leur sont associées.

Aujourd'hui, les membranes sont utilisées pour produire de l'eau potable à partir de la mer, pour nettoyer les effluents industriels et récupérer des constituants précieux, pour concentrer, purifier ou fractionner des mélanges macromoléculaires dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et chimiques, et pour séparer les gaz et les vapeurs. Ils sont également des composants clés dans les systèmes de conversion d'énergie, ainsi que dans les organes artificiels et les dispositifs d'administration de médicaments. Ils sont utilisées aussi dans les secteurs biotechnologique et de l'environnement.

La filtration membranaire est basée sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés. Ces opérations, classées selon une taille des pores décroissantes, sont : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Ce sont des procédés mature technologiquement mais encore en plein développement industriel.

Dans ce projet de fin d'études, il est question de se pencher sur la synthèse de membranes hydrophiles à base d'acétate de cellulose selon le procédé de dry-cast en incorporant au sein de cette membrane des particules d'amidon à l'échelle nanométrique. Des applications de séparation membranaire ont été abordées afin de situer les applications potentielles de ce type de membranes.

Le travail est subdivisé en trois grandes parties:

- D'abord, une partie bibliographique qui présente les différents modes de classement des membranes organiques

- La deuxième partie est réservée à la préparation et la caractérisation de deux types de membranes à base d'acétate de cellulose

- Dans la dernière partie, des essais de séparation membranaire d'émulsions H/E travers les membranes synthétisés seront abordés.

CHAPITE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Définition d'une membrane

Une membrane peut être définie comme une barrière sélective ou semi-perméable de quelques centaines de nanomètres à quelque millimètre d'épaisseur. Elle sépare deux compartiments, pour permettre ou interdire le passage de certains espèces ou composants à l'échelle microscopique entre deux milieux qu'elle sépare sous l'action d'une force motrice qui peut être une différence de pression, de potentiel électrique ou de concentration de part et d'autre de la membrane [1].

La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât et ce qui traverse cette dernière est appelée perméat (ou filtrat) [2].

Les procédés de séparation par membrane sont utilisés pour purifier ou clarifier en éliminant les particules indésirables d'un fluide (couleur, suspension, bactéries...) concentrer, fractionner ou séparer plusieurs constituants [3].

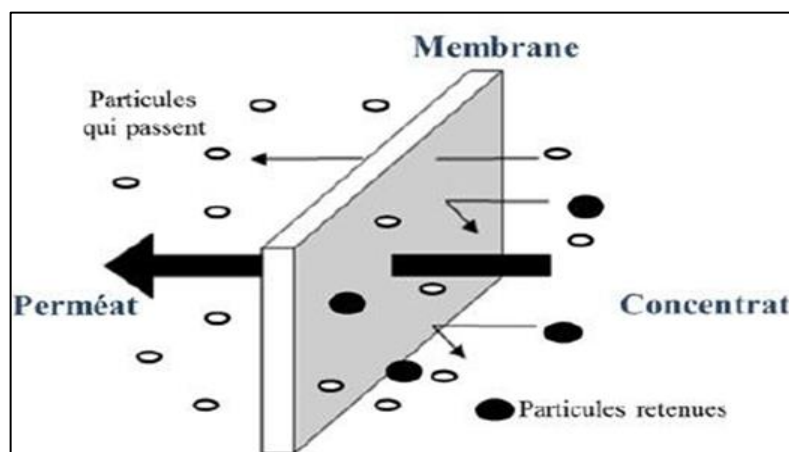


Figure I. 1: Schéma d'une membrane sélective

I.2. Classification des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparations clairement identifiées (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, et durée de vie), les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie [4].

I.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

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

a) Membranes poreuses

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres, Selon le type de membranes [5].

Les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

- plus grands que 50 nm (MF, UF).
- 2 à 50 nm (UF).
- plus petits que 2 nm (NF) [6].

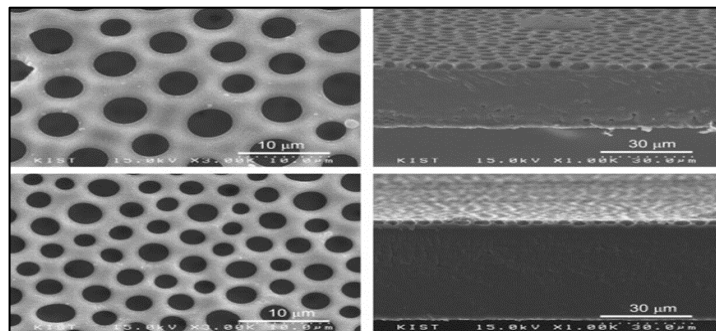


Figure I. 2: Micrographie (MEB) d'une membrane poreuse

b) Membranes non poreuses

Destinées à la perméation des gaz, pervaporation, osmose inverse. Ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériau de la membrane [6].

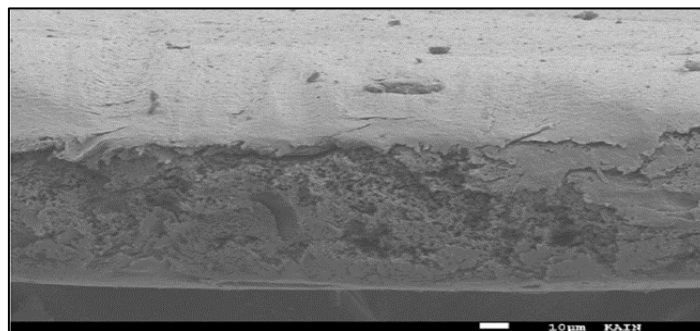


Figure I. 3: Micrographie (MEB) d'une membrane non poreuse

I.2.2. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

a) Membranes à structure symétrique

La membrane symétrique est composée d'un seul matériau ayant une composition sensiblement uniforme dans toute leur épaisseur. Elle peut être dense ou poreuse. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur [7].

b) Membranes à structure asymétrique

Les membranes asymétriques ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. Ces membranes sont en général, constituées d'une très mince couche superficielle dénommée « peau » avec les pores les plus petits régissant sur la sélectivité et une sous-couche poreuse qui assure la résistance mécanique [8].

c) Membranes composites

Les membranes composites sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées [8].

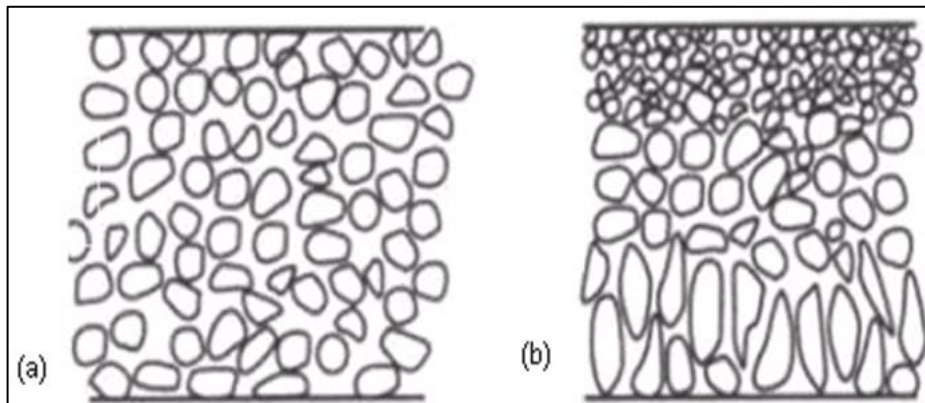


Figure I. 4: Représentation schématique des différentes structures membranaires
(a) Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique

I.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées selon leur mode de fabrication :

- Membranes planes.
- Membranes cylindriques.
- Creuse (moins de 3 mm de diamètre).
- Tubulaire (diamètre intérieur supérieur à 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules [9].

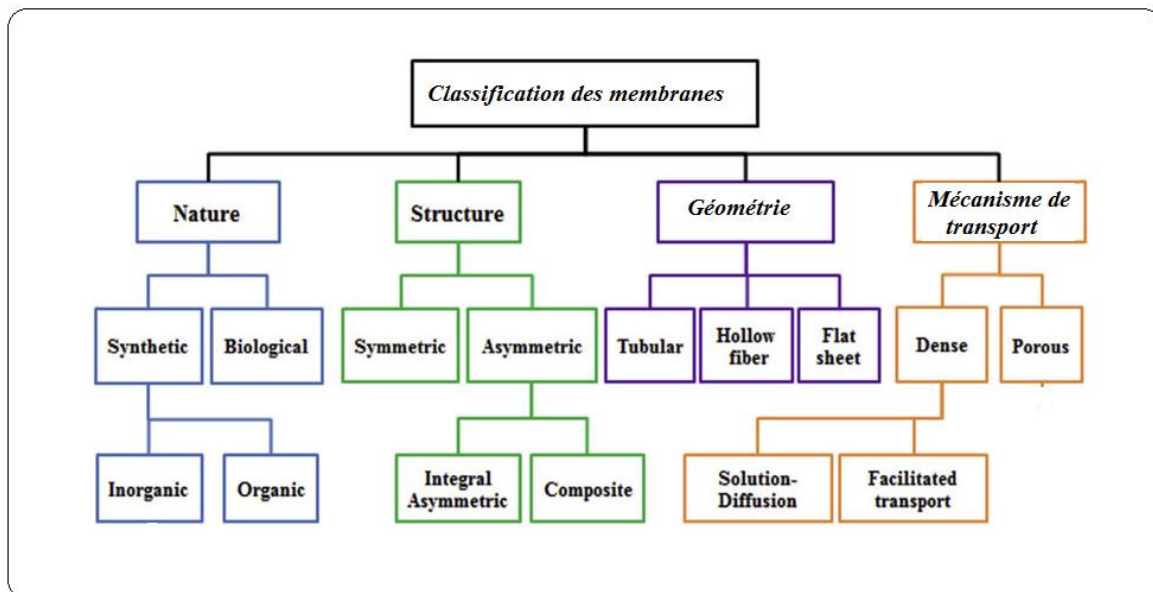


Figure I. 5: Classification des membranes

I.2.4. Classification d'après la nature chimique

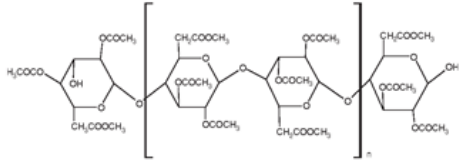

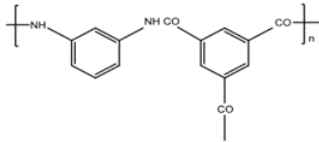
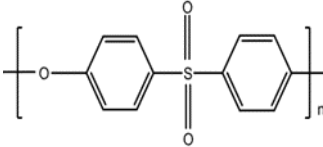
a) Membrane organique

Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, poly sulfones, polyamide, etc.). Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constitués de membranes organiques [10].

b) Membrane minérale

Elles sont à la base, de silice, de carbone et de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé [11].

Tableau I. 1: Principales membranes organique

Nom	Abréviations	Structure	Caractère de la membrane
Acétate de cellulose	AC		Hydrophile
Polyacrylonitrile	PAN		Hydrophile
Polyamide	PA		Hydrophobe
Polyethersulfone	PESu		Hydrophobe

I.3. Les procédés de séparation par membranes et leur application

De nos jours Les procédés de séparation par membrane doivent être considérés comme des technologies avancées et avantageuses à l'usage. Le développement des méthodes de séparation membranaire pour le traitement des effluents industriels est en pleine expansion depuis dix ans [12].

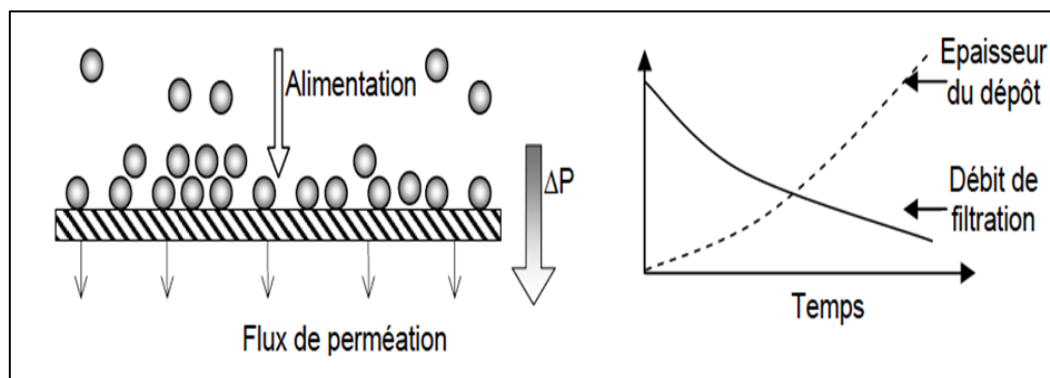
Les processus membranaires peuvent être classés suivant la nature des membranes utilisées, selon les types de solutés qu'ils sont capables de séparer ou encore, et suivant leur force motrice. Nous avons choisi de présenter les principaux procédés existants [13].

Tableau I. 2 : Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [14].

Procédés	microfiltration	ultrafiltration	nanofiltration	Osmos inverse
Caractéristique de la membrane	Poreuse Convection 100à 1000 nm	Poreuse Convection 1 à 100 nm	Poreuse Solubilisation /diffusion + convection 1 à10 nm	Dense Solubilisation /diffusion
Application	traitements d'émulsions huile/eau	clarification et stabilisation de mouts, jus	concentration et deminéralisation du lactosérum	Concentration de Lactosérum de Sang de blanc D'œuf de sève D'érable
	Epuration bactérienne du lait		Séparation et concentration d'antibiotique	
	fractionnement des globules gras du lait	traitements des effluents (saumure Concentration de protéines	Fractionnement d'acide aminé	Dessalement des eaux
	fractionnement de protéines		adoucisement l'eau potable	

I.4. Mode de fonctionnement des systèmes membranaires

Le mode de fonctionnement utilisé dans ce projet de fin d'études et le mode de la filtration frontale. Le fluide circule perpendiculairement à la membrane sous l'effet d'un gradient de pression. Les solutés rejetés s'accumulent au fur et à mesure de l'avancement de la filtration sur la membrane et le débit du filtrat diminue de façon très importante au cours du temps [15].

**Figure I. 6:** Schéma de principe de la filtration frontale.

CHAPITE II

**GENERALITES SUR LES EMULSIONS
ET LES
TENSIOACTIFS**

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES EMULSIONS

II.1. Introduction

Les émulsions (simples ou multiples) sont des systèmes qui suscitent aujourd'hui un intérêt considérable dans notre vie de tous les jours. C'est une forme largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels, sous formes des produits consommable dans le domaine agroalimentaire, cosmétique, pharmaceutique...

Cependant, les émulsions sont des systèmes métastables du point de vue thermodynamique. L'étude de leur stabilité présente un intérêt fondamental

II.2. Définition d'une émulsion

Une émulsion est une dispersion homogène sur le plan macroscopique, d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, où les deux sont non miscibles. Il s'agit donc d'une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre, on distingue :

- Un liquide sous forme de fines gouttelettes dispersées, discontinu ou « phase interne».
- Un liquide dispersant, continu ou « phase externe ».

L'IUPAC (international union of pure and applied chemistry) rajoute à cette définition que même la dispersion des cristaux liquides (la combinaison des propriétés à la fois d'un liquide conventionnel et d'un solide cristallisé) peut-être aussi définie comme une émulsion.

- Pour que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation cesse) il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant (Figure II.2). Son rôle dans la préparation est de stabiliser le système en évitant les phénomènes de dégradation. [16]

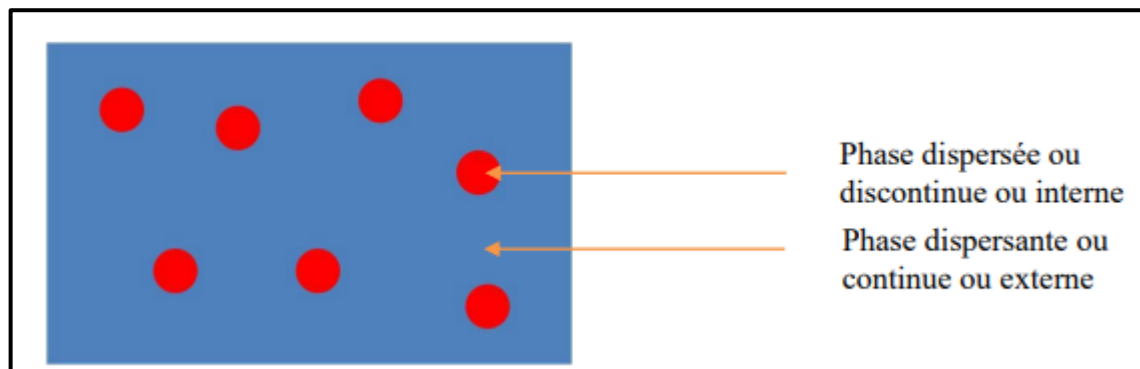


Figure II. 1: Représentation d'une émulsion avec un émulsifiant

II.3. Classification

II.3.1. Classification basée sur la nature de la phase dispersée

Selon la nature de la phase dispersée et de la phase dispersante, on distingue plusieurs types d'émulsions :

a) Emulsion simple

Les émulsions simples Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant (figure). Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions (tableau) .Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier. Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont parfois appelées émulsions inverses [17].

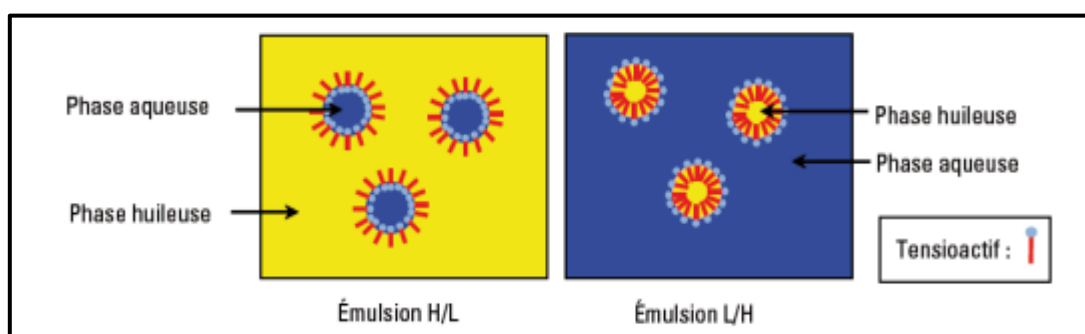


Figure II. 2: Schéma représentant les deux types d'émulsion simple

Les deux types d'émulsions simples :

Tableau II. 1: Les deux types d'émulsions

Sens de l'émulsion	Phase dispersée	Phase dispersante	Symbole
Émulsion huile dans eau (huile / eau ou oil/water) Emulsion de type aqueux émulsion à eau externe	Lipophile	Hydrophile	L/H, O/W
Émulsion eau dans huile (eau/huile ou water/oil) Emulsion de type huileux Emulsion à huile externe	Hydrophile	Lipophile	H/L, W/O, E/H

b) Émulsion multiple

Les émulsions multiples sont symbolisées par h/E/H ou e/H/E; h (respectivement e) indique la phase la plus interne et H (respectivement E) indique la plus externe. Les phases h et H, ou e et E, peuvent être identiques ou différentes.

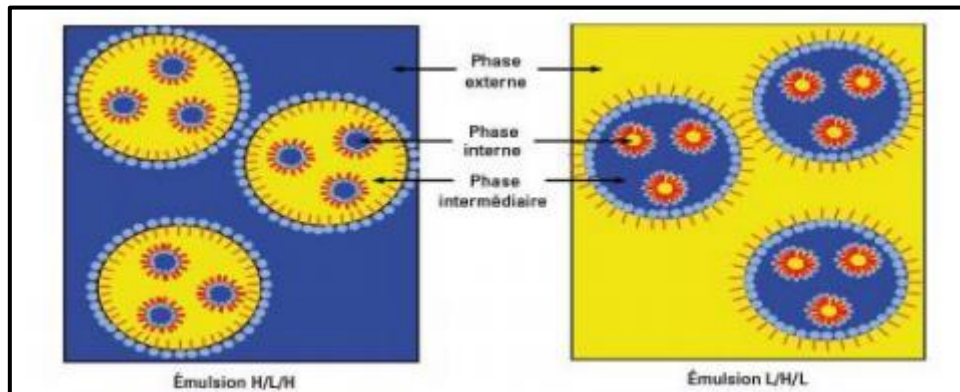


Figure II. 3 : Schéma représentant des émulsions multiples

c) Bi-émulsion

Les bi-émulsions Ce sont des émulsions contenant deux différentes phases internes de gouttelettes, soit de même nature (mais de taille différente), soit de nature différente (quel que soit la taille) [18].

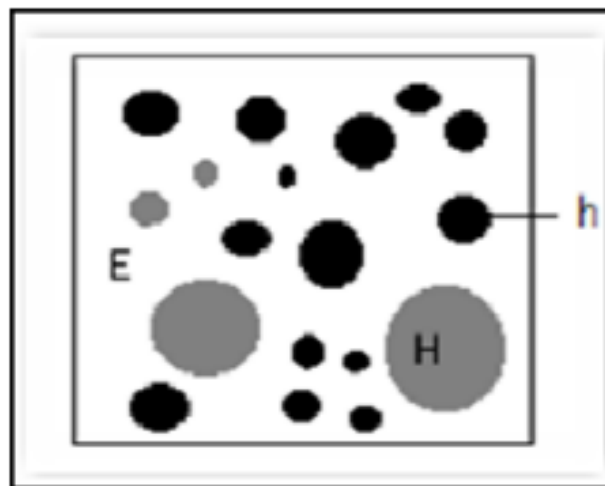


Figure II. 4: Schéma représentatif d'une bi-émulsion

II.3.2. Classification basée sur la taille des gouttelettes

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée, différentes émulsions peuvent être distinguées selon le tableau (II.2) ci-dessous [19][20][21]:

Tableau II. 2: Classification basée sur la taille des gouttelettes.

Type d'émulsion	Taille de gouttelettes	Caractéristiques
Macro émulsion	1 à 10 μ m	<ul style="list-style-type: none"> • Un liquide immiscible dispersé dans un autre liquide sous forme de gouttes. • Une émulsion grossière à aspect blanc laiteux. • Les émulsions sont des systèmes instables du point de vue thermodynamique.
Microémulsion	0 à 1 μ m	<ul style="list-style-type: none"> • Les microémulsions sont transparentes, parfois bleutées. • Thermodynamiquement stables.
Nano/mini émulsion	$\leq 0.1\mu$ m	<ul style="list-style-type: none"> • Les nano émulsions sont transparentes ou translucides à l'œil. • L'avantage des mini émulsions est leur extraordinaire stabilité au vieillissement et à la dilution.

II.4. Phénomène déstabilisation d'une émulsion

Les émulsions sont des systèmes métastables qui peuvent se déstabiliser, on distingue trois formes d'instabilité :

II.4.1. Déstabilisation physique

Cette forme est la plus rencontrée. Elle peut apparaître sous trois phénomènes :

a) Le crémage ou sédimentation

Le crémage est une instabilité qui correspond au déplacement vertical des particules La phase dispersée sous l'influence de la gravité (Fig. 3.5). Dans le cas des émulsions, Le mouvement est généralement vers le haut (le crémage lui-même). Lorsque Les particules de la phase dispersée s'agrègent au fond, ce phénomène appelé sédimentation [22].

b) Flocculation

Au cours de la flocculation, les particules s'assemblent donc sous forme de flocons mais chacune C'est une forme d'instabilité qui correspond à la formation, au sein de l'émulsion d'agrégats constitués par l'association d'un nombre plus au moins grand de particules de la phase dispersée. Au d'entre elles conserve son individualité

c) Coalescence

Forme d'instabilité qui correspond à la fusion complète de plusieurs globules préalablement floculés qui finissent par perdre leur individualité pour donner un seul et même globule. Contrairement au crémage et à la floculation, la coalescence est une forme d'instabilité toujours irréversible. A la limite, le phénomène de coalescence se traduit par la séparation complète de deux phases (l'émulsion sépare en deux couches) [23].

d) Le murissement d'Ostwald

Correspond à la diffusion de la phase dispersée des petites gouttes vers les gouttes les plus grosses.

e) Inversion de phases

Brusque changement du sens de l'émulsion : une émulsion L/H devient H/L et inversement.

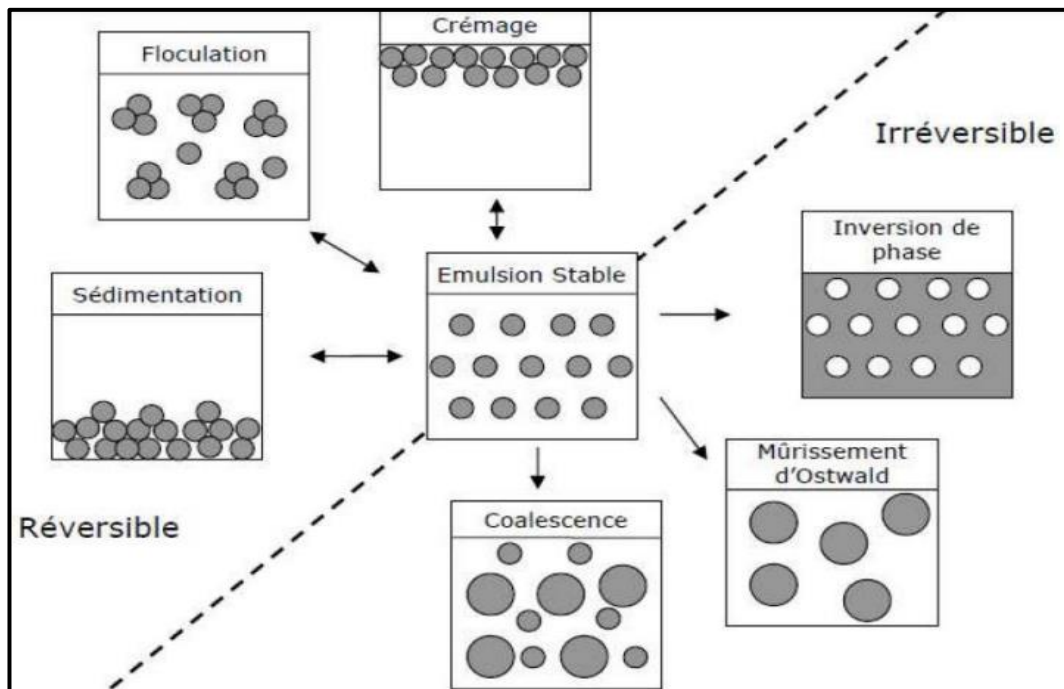


Figure II. 5: Récapitulatif des différentes formes d'instabilité

II.4.2. Déstabilisation chimique

Dans ce cas l'instabilité est due à des réactions chimiques entre les différents composants.

II.4.3. Déstabilisation biologique

Sous l'effet de micro-organismes, une contamination de l'émulsion peut avoir lieu ce qui donne la rupture du système [21].

II.5. Mécanismes de stabilisation des émulsions ou systèmes stabilisants

Pour que l'émulsion soit persistante (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Bien qu'il puisse aussi faciliter le phénomène de dispersion en abaissant la tension interfaciale, le rôle de l'agent émulsifiant est surtout de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation. Parmi les agents émulsionnants, citons les tensioactifs, les polymères, les cristaux liquides et les solides divisés. Les émulsionnants les plus largement utilisés sont les tensioactifs. Il est judicieux alors d'utiliser un mélange de tensioactifs, dont la composition peut être ajustée de manière à optimiser la formulation.

Les agents émulsionnants peuvent être soit des tensioactifs, des polymères, des cristaux liquides ou des solides divisés.

II.5.1. Les Tensioactifs

Les composés tensioactifs ou agents de surface, ont la propriété de s'absorber aux interfaces, et donc de diminuer la tension interfaciale eau/huile afin de permettre la dispersion des deux liquides non miscibles. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, ils possèdent une partie polaire et une partie apolaire. La partie polaire, hydrophile, lipophobe, présente une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau). La partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présente une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile) [24].

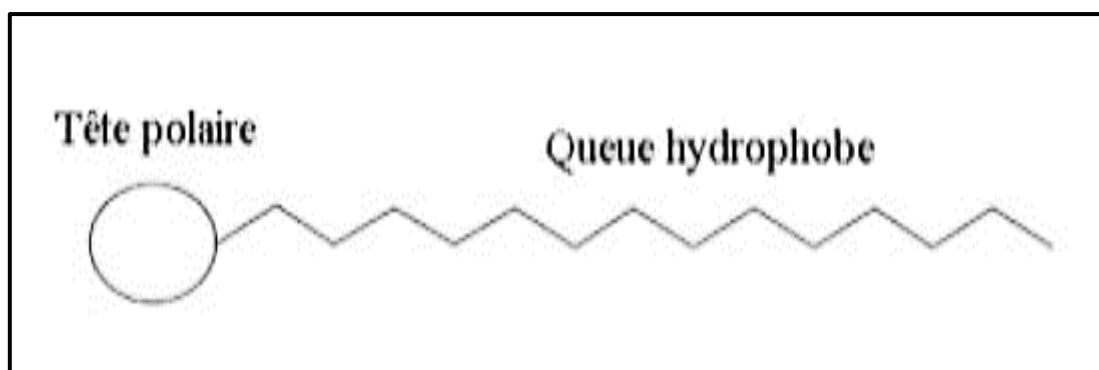


Figure II. 6: Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif avec une tête polaire hydrophile soluble dans l'eau et une queue hydrophobe soluble dans l'huile

II.5.2. Classification

Il existe de nombreuses molécules tensioactives très différentes les unes des autres. On peut classer ces molécules en fonction de la charge de la tête hydrophile [25]:

1- Les tensioactifs anioniques : La tête polaire est chargée négativement. Par exemple, les ions carboxylates ou sulfonates [26] .

2- Les tensioactifs cationiques : La tête polaire est chargée positivement. Par exemple, les amines protonées ou encore les ammoniums quaternaires. Cependant, ce type de tensioactifs regroupe des molécules toxiques et irritantes, leur utilisation est donc limitée.

3- Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : La tête hydrophile porte à la fois une fonction acide et basique. En fonction du pH du milieu, le tensioactif ne libère pas le même ion. En milieu basique, ce tensioactif se comporte comme un anion et en milieu acide comme un cation. C'est le cas des phospholipides (comme les lécithines) mais aussi des bétaïnes [26]

4 - Les tensioactifs non ioniques : La tête polaire n'est pas chargée mais elle possède des groupements polaires susceptibles de créer des liaisons hydrogènes. Par exemple, les esters de glycol ou encore des éthers d'alcool gras.

CHAPITE III

MATERIELS

ET

METHODES

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Objectif

L'objectif principal dans ce projet de fin d'études étant l'élaboration de membranes à base d'acétate de cellulose renforcé par des nanoparticules d'amidon, il se divise en trois grandes parties à savoir,

- La préparation des nanoparticules d'amidon pour le renforcement des membranes,
- La préparation des membranes à base d'acétate de cellulose et autres renforcés par des nanoparticules d'amidon,
- Et enfin, l'application des membranes fabriqués pour la filtration des huiles minérales diélectrique.

Nous commençons d'abord par présenter la matière première indispensable à la préparation des membranes ainsi que celle des nanoparticules, ensuite une présentation des techniques de caractérisation s'impose avant de laisser place aux résultats et aux interprétations.

Afin trouver une application adéquate à ces membranes, nous nous sommes proposés d'étudier la perméabilité de ces membranes vis à vis d'émulsions directes H/E à base de toluène en tant que phase huileuse et du SDS an tant que émulsifiant.

III.1.1. Matériels utilisés dans la préparation des membranes

- 3 plaques en verre
- 10 béchers
- 2 Fiole Schott de 250 ml
- Scotch adhésif
- Agitateur magnétique
- Barreau magnétique
- 2 pissettes
- Burette
- 2 bassins
- Spatule
- Flacon filtre
- Anneau en caoutchouc
- Ultra-turrax
- Pompe

III.1.2. Produits utilisés

Les produits utilisés dans la présente étude sont : L'amidon soluble, Ethanol, pour la préparation des NP d'amidon, et Acétate de cellulose, Acétone, Carbonate de calcium, glycérol, HCl. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau III.1

Tableau III. 1: Produits utilisés

Produit	Formule chimique	Origine	Caractéristique
Amidon soluble	$C_6H_{10}O_5$	Panreac	$P.m.=(162.14)_n$
Ethanol	C_2H_6O	Honeywell	$M=46 \text{ g/mol}$ $d=0.790 \text{ g/cm}^3$
Acétate de cellulose	$C_2H_4O_2$	PROLABO	
Acétone	C_3H_6O	BIOCHEM	$M=58.08 \text{ g/mol}$
Carbonate de calcium	$CaCO_3$	SIGMA-ALDRICH	$M=100.09 \text{ g/mol}$
Glycérol	$C_3H_8O_3$	Panreac	$M=92.10 \text{ g/mol}$
Acide chlorhydrique	HCl	Panreac	$M=36.46 \text{ g/mol}$

III.2. Techniques opératoires

III.2.1. Préparation des nanoparticules

8 g d'amidon ont été ajoutés dans 150 ml d'eau distillée. Le mélange a été chauffé à 90 °C pendant 1 h pour la gélatinisation complète de l'amidon avec une agitation constante dans un bain ultrasons, puis 150 ml d'éthanol ont été ajoutés goutte à goutte à la solution d'amidon gélatinisée sous vigoureuse agitation.

Une fois que les suspensions de nanoparticules obtenues sont refroidies à la température ambiante, encore 150 ml d'éthanol ont été ajoutés goutte à goutte pendant environ 50 min sous vigoureuse agitation.

Les suspensions sont ensuite centrifugées à 4500 tpm pendant 20 min, et les nanoparticules d'amidon ont été lavées avec de l'éthanol pour éliminer l'eau.

III.2.2. Caractérisation des nanoparticules

Analyse dynamique de la lumière

L'analyse a été réalisée par HORIBA Scientific, cette méthode a été effectuée par mettre 4 ml de solution de NP préparée dans la cellule de l'appareil. Cette technique permet de déterminer la taille des particules en suspension dans un liquide ou chaîne de polymères en solution de 1 à 500 nm de diamètre.

III.2.3. Préparation des membranes

a) Préparation du collodion

Dans une fiole de Schott, on mélange 200 g d'acétone avec 20 g d'acétate de cellulose. On scelle la fiole, on agite rapidement par le biais d'un agitateur magnétique.

On mélange la solution de polymère au moyen de l'agitateur magnétique jusqu'à ce que la solution devienne incolore (durée : environ 1 heure à 1 heure 10min).

La solution de polymère peut être stockée sur une longue période de temps, mais doit être bien protégée contre la chaleur et l'évaporation.

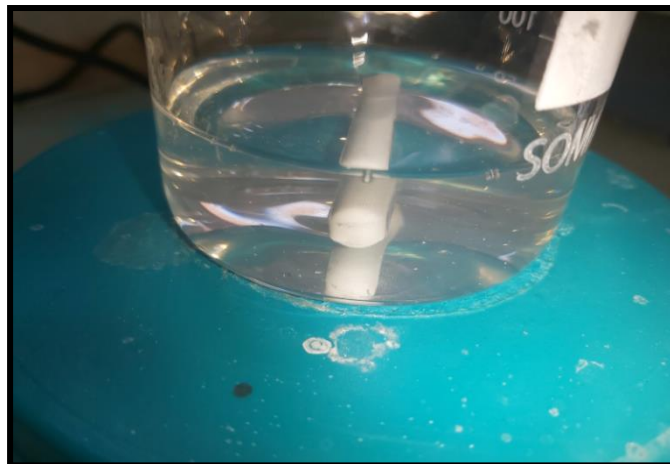


Figure III. 1: Solution d'acétate de cellulose

b) Dispersion de l'acétate de cellulose

On transfère la solution entière d'acétate de cellulose polymère dans un bécher puis on ajoute 41 g de carbonate de calcium et 17,6 g de glycérol.

On mélange la suspension pendant trois minutes au réglage le plus élevé de l'ultra-turax puis on transfère le mélange entier dans une fiole Schott fraîche et on ferme la fiole pour éviter l'évaporation du solvant.

On remplit immédiatement le bécher d'eau pour précipiter le reste de la dispersion. Les déchets de polymère précipités peuvent être éliminés dans les déchets ménagers.

c) Production de la feuille de membrane

La production du film membrane se déroule selon les étapes suivantes :

- ✓ Quatre couches de ruban adhésif sont appliquées sur les deux côtés d'une plaque de verre ou de miroir en veillant à ce qu'aucune bulle d'air ne soit emprisonnée dans les couches de ruban.
- ✓ Rincer la surface du miroir ou de la plaque de verre avec une serviette et de l'éthanol.
- ✓ Transférer environ 10 g de la dispersion du polymère de l'acétate de cellulose de la fiole dans un petit verre en bécher pour un usage direct.
- ✓ Par la suite, réduire cette quantité de dispersion sur le miroir comme une bande de 1 pouce de large. Répartir la bande de dispersion du haut au bas de la plaque de verre à l'aide du bord d'une règle en acier inoxydable.
- ✓ Sécher la membrane finale à l'air ambiant pendant cinq minutes au total.

d) Élimination des particules de carbonate de calcium

On remplit un bassin en plastique avec 1 L d'eau distillé avec 0,5L de 0,24 M HCl à un bassin dans une hotte. Le miroir ou la plaque de verre devrait s'insérer dans le bassin en plastique et clairement étiqueter les bassins.

On enfile des gants en nitrile et on immerge prudemment le miroir ou la plaque de verre avec la membrane sur le dessus dans le bain d'acide chlorhydrique dilué. La membrane doit se détacher automatiquement de la surface. Sinon, on place une petite spatule sous la membrane et on la détache manuellement. On conserve la membrane dans le bain d'acide chlorhydrique dilué pendant environ dix minutes.

On transfère prudemment la membrane dans le deuxième bassin en plastique contenant uniquement de l'eau. On laisse la membrane dans le bain-marie pendant cinq minutes supplémentaires. La façon la plus facile de transférer la membrane est de la tenir avec deux mains au bord supérieur en prenant soin que la membrane ne se déchire pas.

On retire la membrane du bain-marie et on la place sur une serviette en papier. On utilise une deuxième serviette en papier pour sécher la membrane.

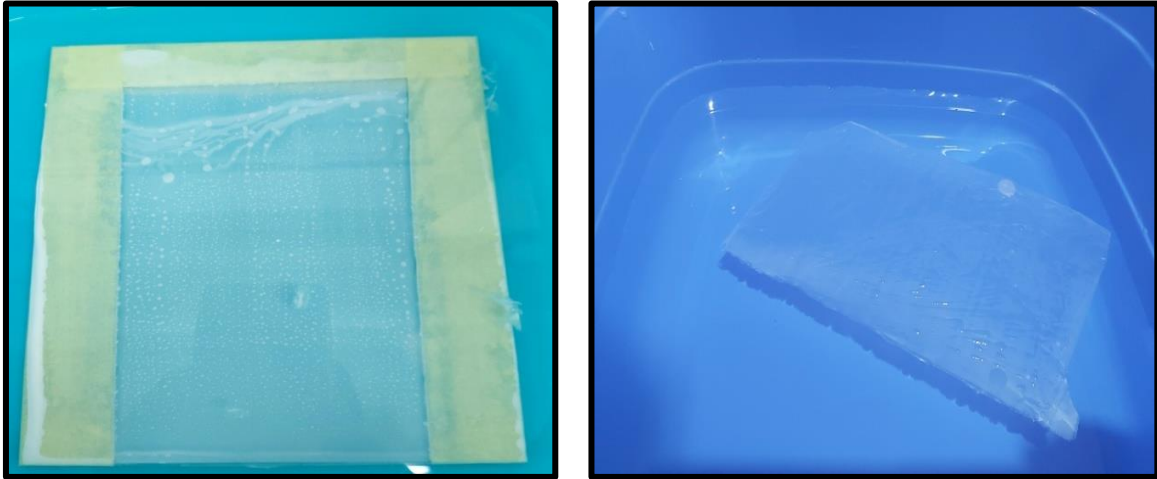


Figure III. 2: (gauche) : Le bain de solution (HCl+eau distillé), (droite) : le bain d'eau

Tableau III. 2: Les différentes membranes préparées

Type de la membrane	Quantité utilisée
Membrane sans NP	20 g AC
25 % NP	5 g NP + 15 g AC
50 % NP	10 NP + 10 g AC

III.3. Caractérisation des membranes

III.3.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de caractériser la nature des liaisons chimiques de composés organiques.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque (Spectrum One, FT-IR Spectrometer) Perkin Elmer precisely .

Tous les spectres ont été acquis pour des nombres d'ondes compris entre 4000 cm^{-1} et 650 cm^{-1} .

III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

a) Etude du comportement rhéologique

Afin de mettre en évidence les caractéristiques mécaniques des membranes élaborées, les propriétés viscoélastiques des collodions servant à la préparation des membranes ont été caractérisées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de 0.001 à 1000 a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique).

Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules G' , G'' dans le domaine linéaire viscoélastique.

Avec G' : le module de conservation (élastique)

et G'' : le module de perte (visqueux)

Le rhéomètre utilisé étant de marque Anton Paar, relié à un thermostat où la température est fixée à 20 °C .

III.3.3. Application des membranes

Pour assurer l'efficacité des membranes de filtration, on a suivi l'évolution de propriétés des huiles brute et régénérées avant et après la filtration à travers les membranes préparées.

nous avons eu recours à la manipulation de différents appareils de mesure des différents paramètres relatifs à l'huile au laboratoire d'analyse des huiles de transformateurs de Sharikat Khadamet Mouhaouilet Kahraabaia (SKMK) SONELGAZ Blida.

Les tests sont liés à l'aspect et couleur, teneur en eau, tension de claquage, facteur de dissipation ($\tan \delta$), la densité, l'acidité, la viscosité et l'indice de réfraction.

III.3.4. Caractérisation des huiles

Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse

- La viscosité

La viscosité est mesurée selon la norme ISO 3104 (31) au moyen d'un appareil appelé viscosimètre capillaire de type TAMSON (PMT). La valeur de la viscosité est obtenue en multipliant le temps d'écoulement du volume de l'huile, exprimé en secondes, entre les deux repères du capillaire. Le fluide étant plongé dans un bain d'huile chauffée à une température de 40°C.



Figure III. 3: Viscosimètre capillaire

- La densité

C'est une caractéristique qui dépend de la constitution chimique de l'huile. Pour les huiles isolantes à tendance naphthénique, elle se situe entre 0,8 et 0,88 à 20°C.

La densité d'huiles est déterminée au moyen d'un densimètre. On introduit soigneusement ce dernier dans une éprouvette remplie d'huile à analyser, ensuite la lecture de la valeur de la densité correspondante se fait selon la norme ISO 12185 (29).

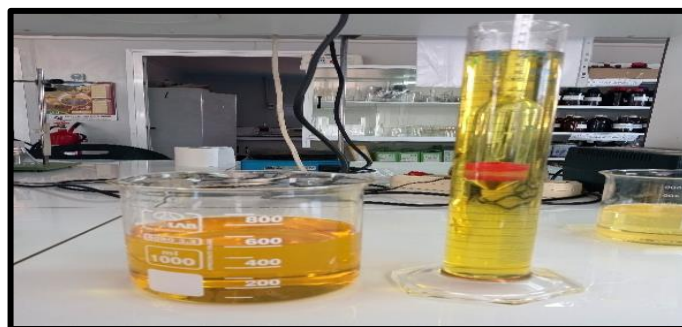


Figure III. 4: Densimètre

- **L'aspect et la couleur**

La coloration d'une huile neuve est une indication de son degré de raffinage. Une variation de la couleur (l'indice de couleur élevé ou évoluant rapidement) peut indiquer un chargement dans l'origine de l'huile, c'est-à-dire une dégradation ou une contamination de l'huile.

L'indice de couleur est mesuré selon la norme ASTM D1500. L'appareil utilisé pour cette mesure est un spectrophotomètre, de type Lovibond PFX Automatic Colometer (figure III. 1)

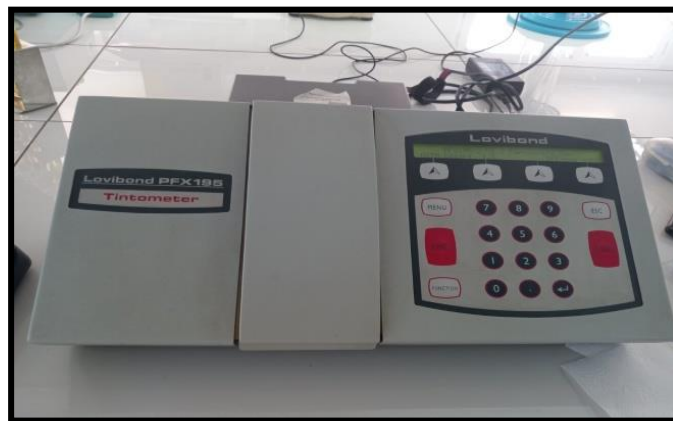


Figure III. 5: Appareil de mesure de la couleur

- **Teneur en eau**

Le teneur en eau est la quantité d'eau (en ppm) dissoute dans l'huile isolante et elle est mesurée par un appareil numérique, celui-ci est branché à un tube contenant une solution chimique. On injecte un volume d'huile dans ce tube d'essai et on introduit comme donnée, le volume d'huile injecté. Après quelques instants, l'appareil affiche la teneur en eau en ppm (en poids et en volume) après spécification de la densité de l'huile.

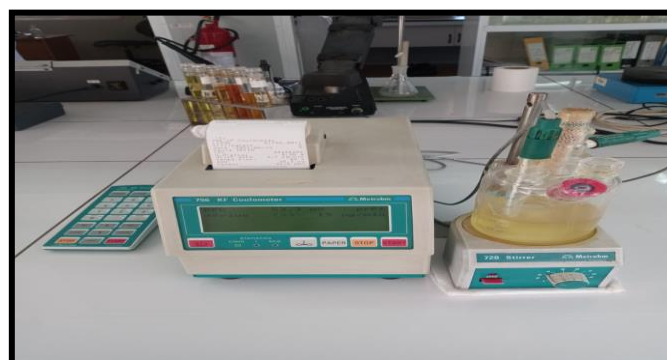


Figure III. 6: Appareil de mesure de teneur en eau

- **Indice d'acidité**

L'indice d'acidité est déterminé par neutralisation chimique dite titrage acido-basique. Pour ce faire, nous utilisons le système composé d'un bécher contenant l'huile à analyser et une burette 10ml contenant une solution de KOH suivant la norme CEI 296 (30)

L'acidité est exprimée en mg de KOH/g d'huile c'est à dire le nombre de mg d'une solution de potasse alcoolique de normalité 0,1N nécessaire pour neutralisation un gramme d'huile à essayer.

Elle se calcule par l'équation suivante :

$$IA = 0,1M_1V/M$$

Avec IA : indice d'acidité (mg KOH/g d'huile)

0,1 : la normalité de la solution KOH (g/l)

M_1 : masse moléculaire de la solution KOH (56,1g/moles)

M : masse huile

V : volume en (ml) de KOH nécessaire pour avoir la neutralisation

La valeur de l'indice d'acidité ne doit pas dépasser 0,03 mg KOH/g sinon il faut passer par un traitement physico-chimique.

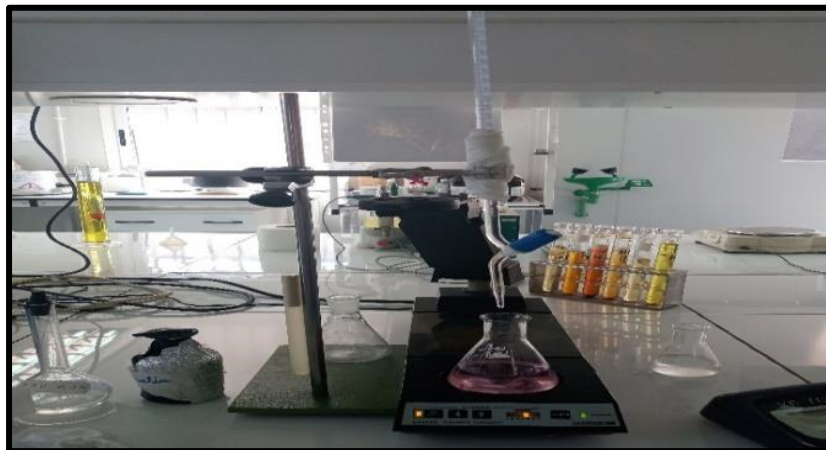


Figure III. 7: Dispositif de mesure de l'indice d'acidité

- **Tension de claquage**

Pour mesurer la tension de claquage nous utilisons un spintermètre de type OSTA 100AF/2 équipé d'une cellule pouvant contenir 250ml d'huile avec un système d'électrodes sphériques de diamètre 12,5mm et ce selon la norme CEI 156 (58).

La tension maximale étant 100kV, le spintermètre est programmé pour un nombre d'essais (claquage) à 6 sur le même échantillon, avec un temps de repos de 2minutes entre chaque essai. Ce temps est largement suffisant pour permettre à l'huile de stabiliser. Ces essais sont réalisés à la température ambiante.



Figure III. 8: Appareil de mesure de la tension de claquage (spintermetre)

- **Facteur de dissipation**

Le facteur de disparition est mesure selon la norme CEI 247 (62). L'appareil utilisé est un point automatique de type DIELTEST-DTL, après la mesure de la capacité de la cellule à vide, celle-ci est remplie d'huile, puis chauffe jusqu'à 90c°, une tension de l'ordre de 2KV est appliquée. Les donnes sont affichées et imprimées automatiquement. La valeur du (Tan δ), doit être inférieure à 0,005 en cas de pertes diélectriques élevées, l'huile nécessite un traitement physique et chimique.



Figure III. 9: Appareil de mesure le facteur de dissipation (Tan δ)

- **L'indice de réfraction**

L'appareille utilisé pour cette mesure est un refractomètre de type CONVEX qui nous permet de déterminer la nature d'huile analysée : naphénique ou bien paraffinée, à l'aide de la réfraction de la lumière atmosphérique dans l'échantillon.

III.3.5. Matériel de traitement des émulsions

a) Equipements de préparation

- **Equipement de préparation des émulsions**

- **La verrerie** : La préparation des émulsions a nécessité des : béchers, pipettes, cristallisoirs, tubes à essais, flacons, éprouvettes graduées.
- **Balance électrique**
- **Homogénéisateur** : Ultra turrax
-

- **Equipements de filtration**

- La pompe à vide
- Fiole à vide
- Bouchons perforé
- Membrane (de type micropore) stérile
- Pince à bords plats
- Support métallique pour membrane
- Conteneur sur membrane
- Clamp
-

- **Montage**

- Relier la pompe à vide au robinet
- Assembler le bouchon et le support à filtra métallique
- Poser la membrane sur le support en le centrant bien, le quadrillage devant être visible, face à vous
- Adapter la membrane sur le support de membrane

b) Equipements de caractérisation et contrôle

- **Conductimètre**

Il nous renseigne sur le sens des émulsions huile dans l'eau ou eau dans l'huile. Quand la valeur de la conductivité est élevée ceci indique que la phase dispersante est aqueuse et donc c'est une émulsion huile dans l'eau et inversement quand la conductivité présente une valeur faible.

- **Turbidimètre**

De type LOVIBOND WATER, la turbidité est une mesure de la propriété optique de l'eau qui résulte de la dispersion et de l'absorption de la lumière par les particules des matières en suspension, présentes dans l'échantillon. Elle permet de préciser les informations visuelles de la couleur de l'eau. La turbidité est causée par les particules en suspension dans l'eau (débris organiques, argiles, organismes microscopiques...)

c) Produits utilisés

Les principaux produits utilisés pour la réalisation de nos expériences sont regroupés dans le tableau III.1.3

Tableau III.1.3 Les principaux produits utilisés

Produits	Principales caractéristiques
Phase aqueuse <ul style="list-style-type: none"> • Eau distillée 	<ul style="list-style-type: none"> • La phase aqueuse utilisé pour la préparation des différentes formulations est l'eau purifiée. C'est une eau préparé par distillation à partir de l'eau potable
Phase huileuse <ul style="list-style-type: none"> • Toluène 	<ul style="list-style-type: none"> • Formule moléculaire C_7H_8 • Poids moléculaire 92.14 g/mol • Un liquide incolore • Odeur aromatique • Pratiquement insoluble dans l'eau (0,535 g/L à 25 °C) • Miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol...) • Soluble dans l'acide acétique glacial.
Tensioactif <ul style="list-style-type: none"> • SDS (Sodium Dodecyl Sulphate) 	<ul style="list-style-type: none"> • Formule moléculaire $C_{12}H_{25}NaO_4S$ • Poids moléculaire 288.38 g/mol • Aspect poudre de couleur blanche

d) Traitement des émulsions

- **Formulation des émulsions**

On prépare 3 tubes dans un flacon de 1L et les deux restants dans des flacons de 100mL

- **Méthode utilisée**

{	-Eau distillée	1L	}	Tube 1
	-Toluène	1.5g		
	-SDS	0.05g		

- On prépare 2 tubes de 100 ml

1.5g Toluène	→	1000 ml eau	X= 0.15g Toluène
X	→	100 ml	

- On varie le SDS entre 0.01g et 0.05g c'est-à-dire :

0.05g SDS	→	1000 ml eau	X= 0.005 g SDS
X	→	100 ml	

{	-Eau distillée	100ml	}	Tube 2
	-Toluène	0.15g		
	-SDS	0.001g		

{	-Eaudistillée	100ml	}	Tube 3
	-Toluène	0.15g		
	-SDS	0.005g		

- On mesure la conductivité et la turbidité de **Tube 2** et **Tube 3**

III.4. Méthode

III.4.1. Procédés de formulation

La phase huileuse est ajoutée à la phase aqueuse puis le SDS est introduit à la solution, pour obtenir une émulsion de type (H/E). Afin d'avoir une formulation bien homogène ; on fait passer l'émulsion dans un homogénéisateur du type Ultra Turrax avec une intensité de 10000 tr/min pendant 10 minutes. Après cette étape l'émulsion est introduite dans des tubes et flacons en verre pour les différents tests et contrôles. Ces échantillons doivent être conservés à température ambiante et dans un endroit sec pour l'étude de la stabilité physique et chimique.

III.4.2. Application sur les membranes

a) Première méthode

Après le refroidissement de l'émulsion et l'étude de stabilité on passe à la filtration avec deux différentes membranes à base d'acétate de cellulose :

{	-Eau distillée	1L	} Tube 1
	-Toluène	1.5g	
	-SDS	0.05g	

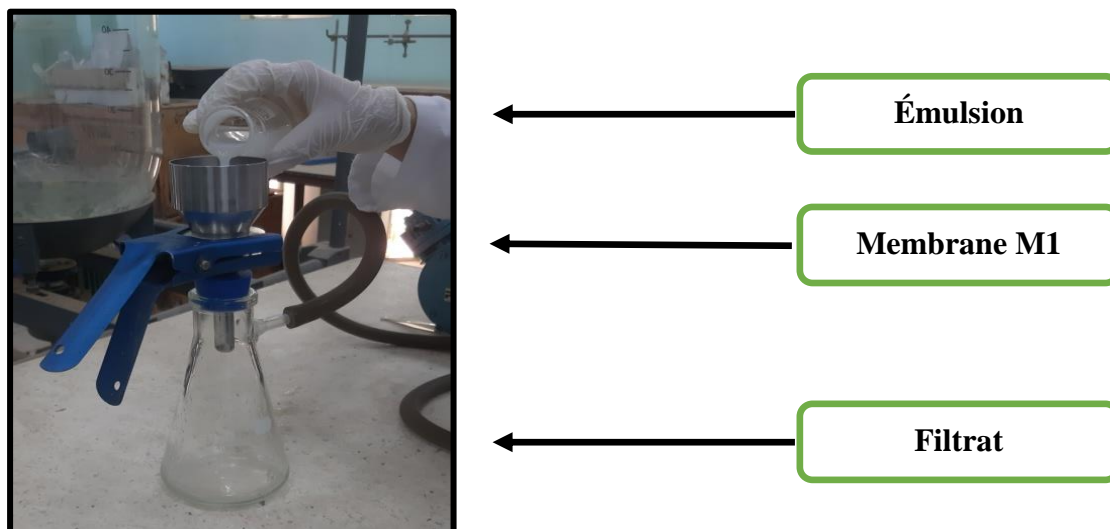


Figure III. 10: Filtration d'une émulsion H/E à l'aide d'une membrane à base d'acétate de cellulose

- **Membrane M1**

- On fait la filtration de tube 1 (deux cycle)
- Après filtration on mesure la conductivité et la turbidité de 1^{er} et de 2^{eme} cycle.

- **Membrane M2**

- On fait une seule filtration de tube 1 (1^{er} cycle seulement)
- Après la filtration on mesure la conductivité et la turbidité de 1^{er} cycle.

b) Deuxième méthode

Filtration des deux tubes (Tube 2 et 3) avec la membrane M1 :

- **Filtration de Tube 2**

$$\left\{ \begin{array}{l} -\text{Eau distillée} \dots\dots\dots 100\text{mL} \\ -\text{Toluène} \dots\dots\dots 0.15\text{g} \\ -\text{SDS} \dots\dots\dots 0.001\text{g} \end{array} \right\}$$

1^{er} cycle :

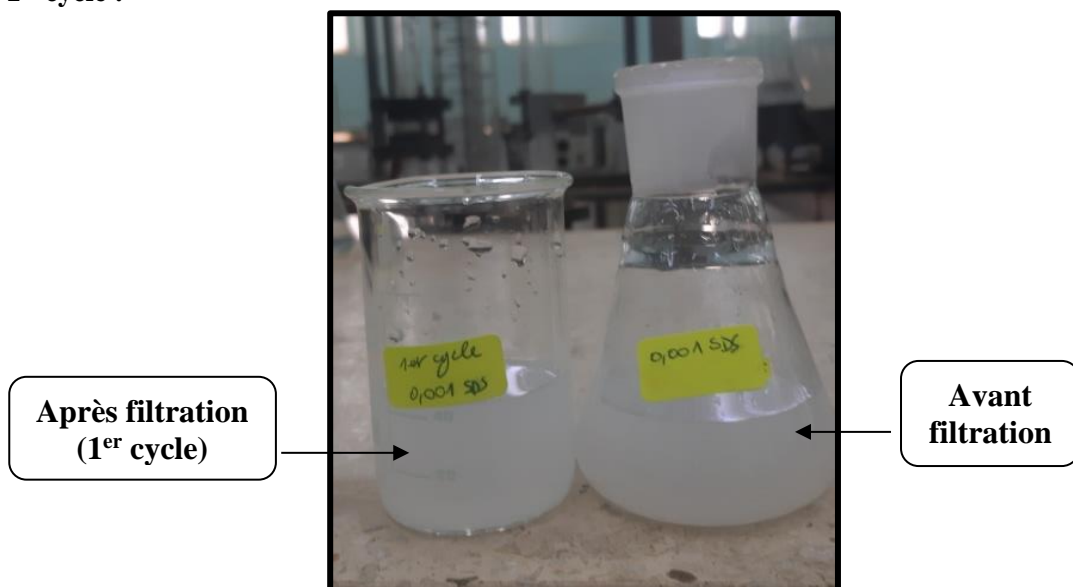


Figure III. 11: Emulsion H/E avant et après filtration (1^{er} cycle) avec membrane M1

2^{eme} cycle :

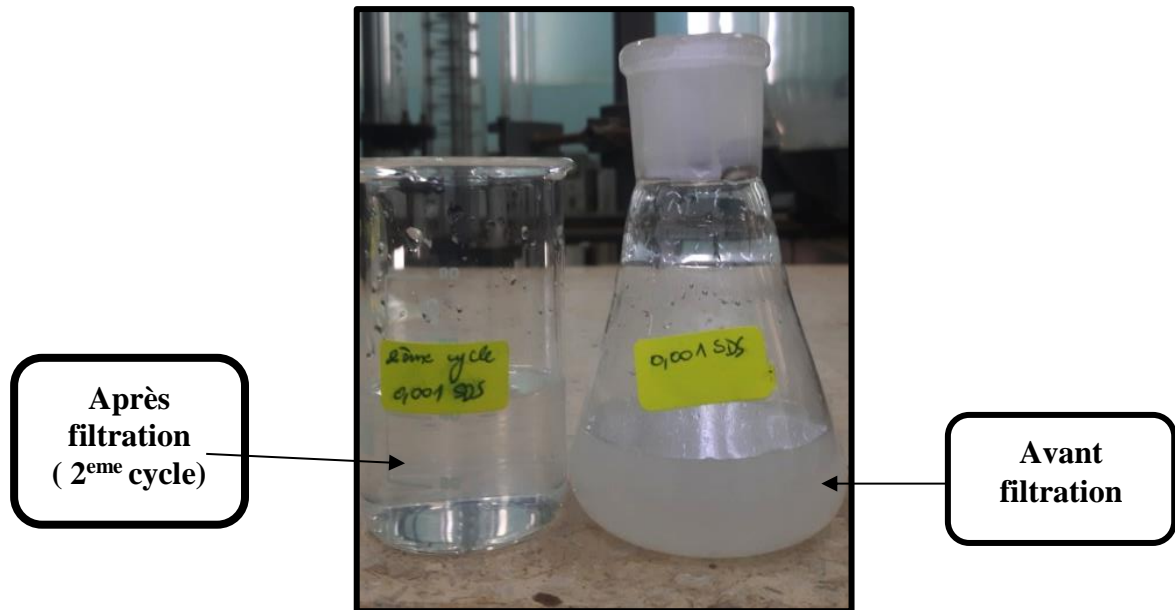


Figure III. 12: Emulsion H/E avant et après filtration (2eme cycle) , Avec membrane M1

- Filtration de Tube 3 avec membrane M1

1^{er} cycle :

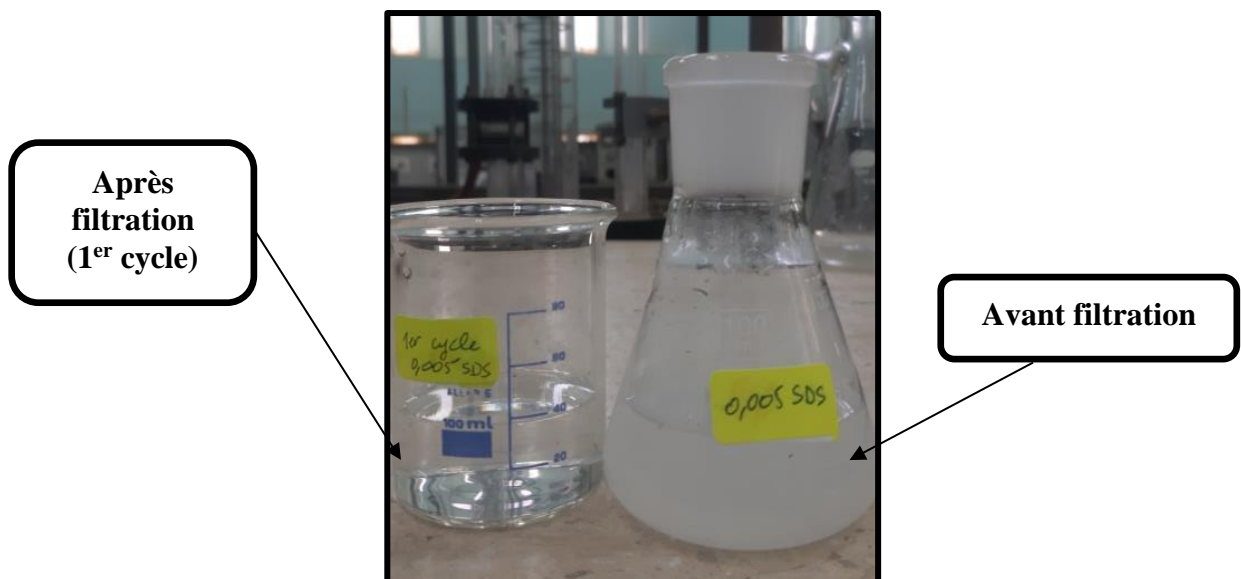


Figure III. 13: Emulsion H/E avant et après filtration (1ercycle), Avec membrane M1

2^{eme} cycle :

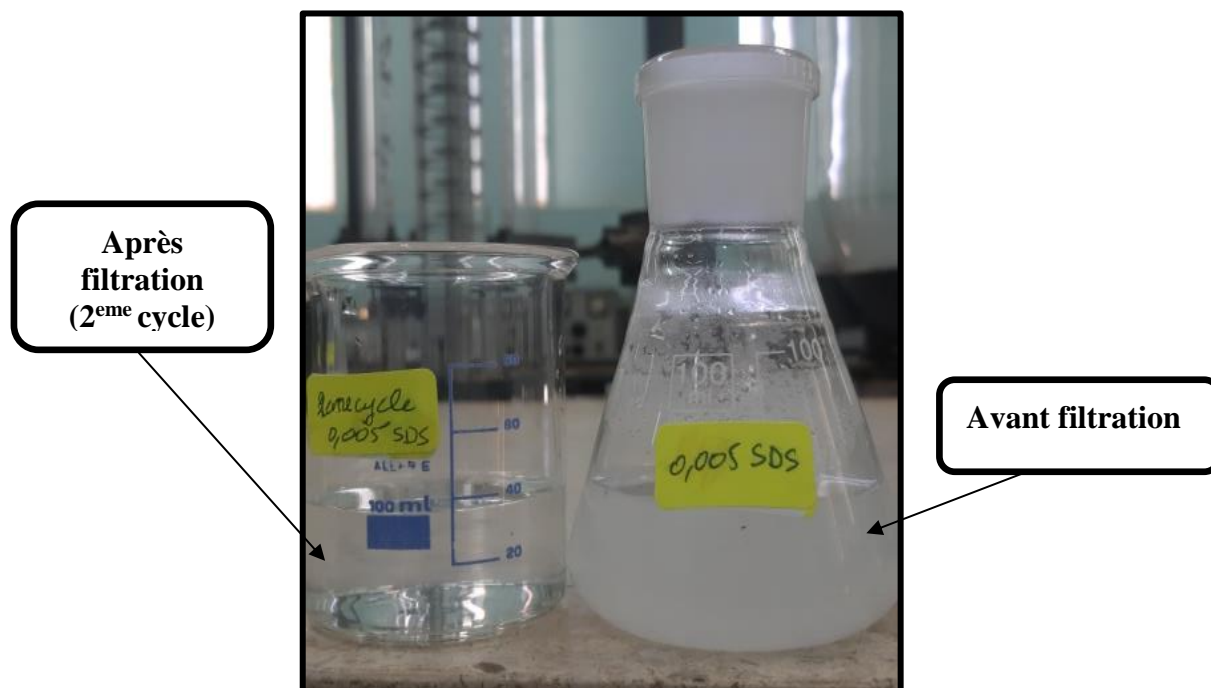


Figure III. 14: Emulsion H/E avant et après filtration (2eme cycle)

- Mesure de conductivité et de turbidité avant et après filtration des deux cycles

CHAPITRE IV

RESULTATS

&

DISCUSSIONS

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Caractérisation des membranes synthétisées

Spectroscopie infra rouge (FTIR)

D'une manière générale, les bandes les plus intenses dues aux modes d'étirement -OH, -CH et C=O (VOH, VCH et Vc=o) se situent respectivement à 3500-3100, 2944 et 2889 et 1744 cm^{-1} , tandis que la liaison simple CO les modes d'étirement sont situés à 1228 et 1044 cm^{-1} .

Par ailleurs, l'élargissement des pics d'absorption a été généralement observé dans la région de 3400 à 3600 cm^{-1} correspondant à l'étirement des liaisons hydrogène intermoléculaires des groupements hydroxyyles (-OH) [14].

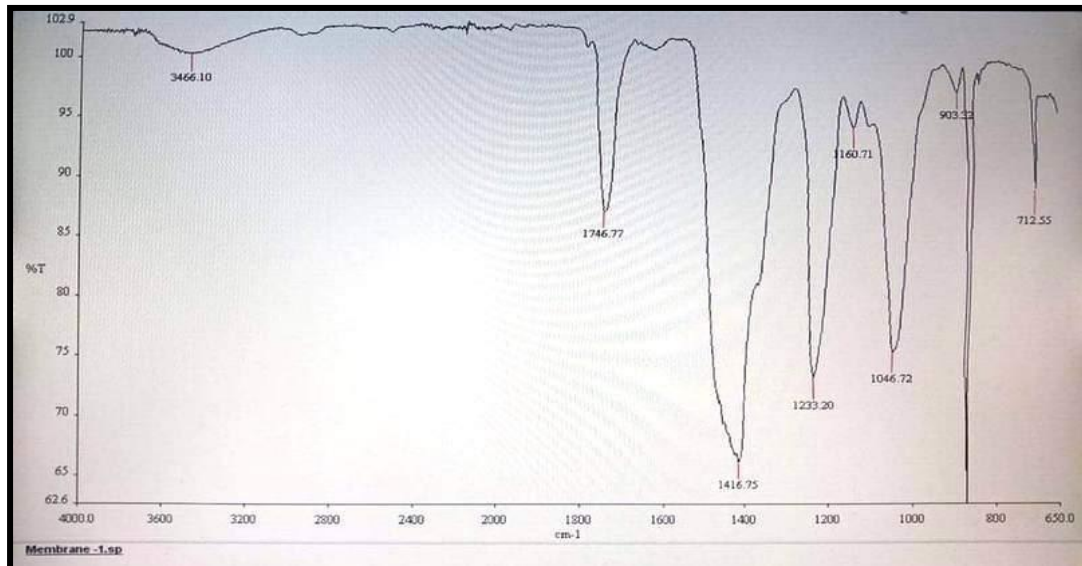


Figure IV. 1: Membrane sans nanoparticules

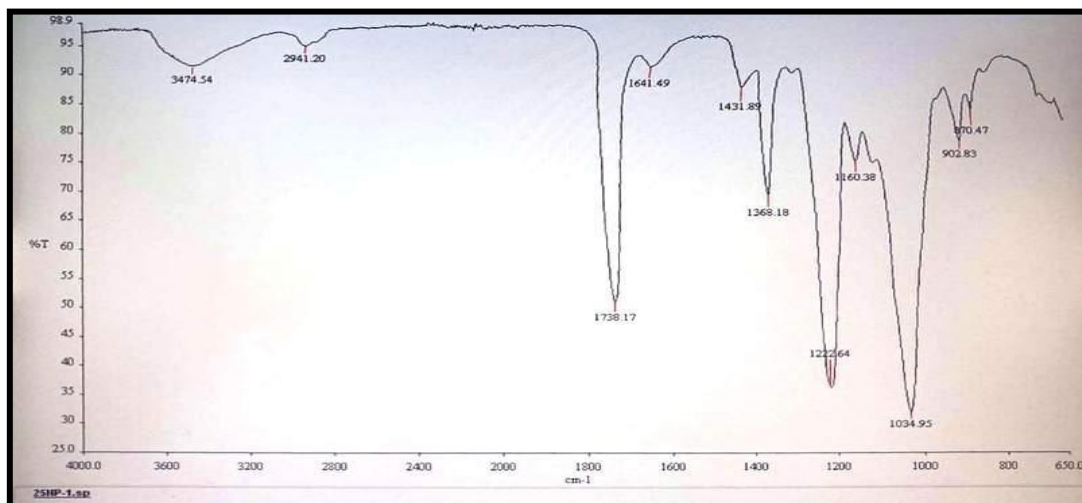


Figure IV. 2: Membranes avec nanoparticules d'amidon

Le pic d'absorption au nombre d'onde de $2949,16\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre FTIR d'acétate de cellulose pur correspond à l'étirement des groupes -CH- des groupes méthyle ($-\text{CH}_3$).

La vibration d'étirement du groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) à $1756,22\text{ cm}^{-1}$ pour l'acétate de cellulose pur a été décalée à $1730,15\text{ cm}^{-1}$ pour la membrane acétate de cellulose-NP.

Les pics caractéristiques des vibrations d'étirement anti-symétrique « C-O-C » du groupe ester d'acétate de cellulose pur à $1240,23\text{ cm}^{-1}$ ont été déplacés à $1269,16\text{ cm}^{-1}$ dans la membrane acétate de cellulose-NP d'amidon. La vibration d'étirement -C-OH de l'acétate de cellulose pur au nombre d'ondes de $1049,28\text{ cm}^{-1}$ a également été décalée à $1049,28\text{ cm}^{-1}$ pour la membrane acétate de cellulose-NP.

La présence de pics d'absorption à $904,61\text{ cm}^{-1}$ dans l'acétate de cellulose pur pourrait être due à la combinaison de vibrations d'étirement -C-O et de basculement $-\text{CH}_2$ qui ont été déplacées à $912,0\text{ cm}^{-1}$ dans la membrane d'acétate de cellulose-NP. Une vibration symétrique a été généralement observée à 940 cm^{-1} , ce qui dans cette étude, ce pic chevauche la vibration d'étirement du CO de l'acétate de cellulose, donc le nombre d'onde du même pic à $912,0\text{ cm}^{-1}$ s'est déplacé vers la valeur inférieure dans la membrane d'acétate de cellulose-NP.

IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure ci-dessous illustre les images prises par microscopie électronique à balayage à différents grossissements pour observer la morphologie de la surface et les dimensions des pores des membranes sans et avec le renforcement des nanoparticules d'amidon. On présente les micrographies des membranes 0 % et 25 % en NP :

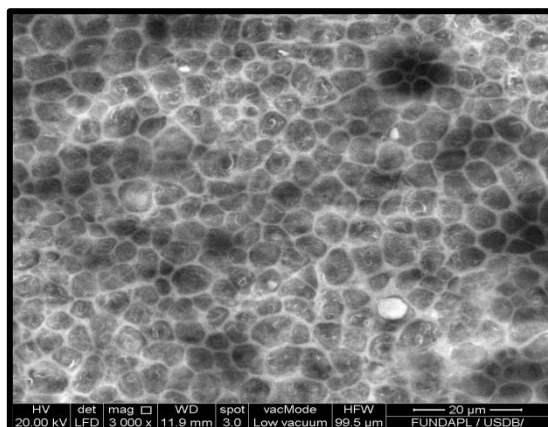


Figure IV. 4: (a) 3000 x 0%

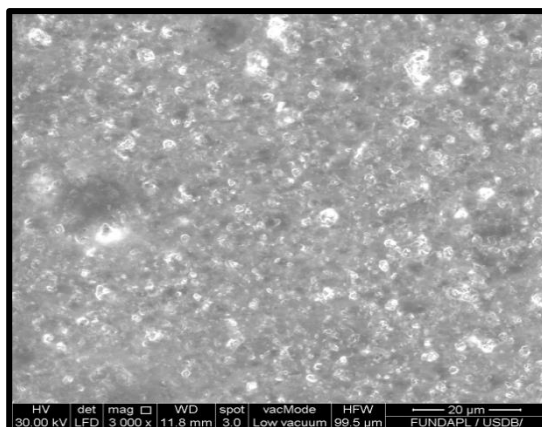


Figure IV. 3: (b) 3000 x 25%

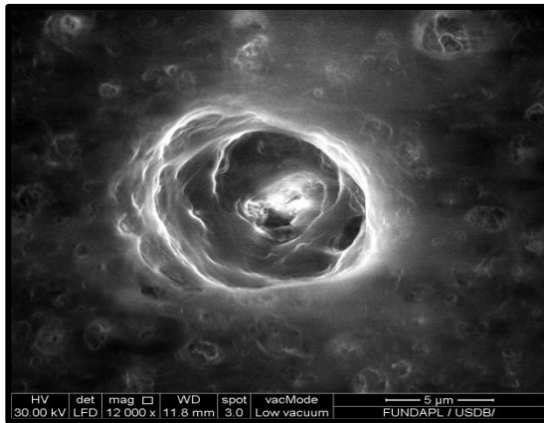


Figure IV. 6: (a') 12000 x 0 %

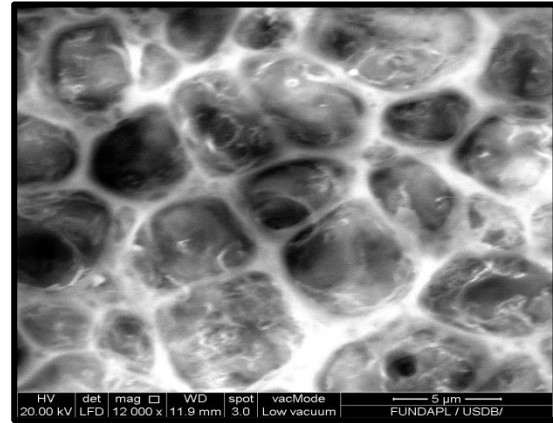


Figure IV. 5: (b') 12000 x 25 %

les images représentent la surface des membranes ((a) surface du membrane 25 % NP et (b) surface de la membrane sans NP) au même grossissement (x 3000), on observe dans la membrane 25 % NP la présence des pores et les particules d'amidon. par contre dans la membrane sans NP, les pores sont clairs sur la surface.

Au deuxième cas, à un grossissement plus grand (x 12000), on peut voir clairement les pores, et la taille de la plupart est située entre 100 nm et 800 nm dans les deux membranes. On parle ainsi de micropores.

La microscopie électronique a mis en évidence la morphologie poreuse de la membrane, néanmoins ce type de microscopes ne détecte pas les dimensions inférieures à 100 nm, ce qui est possible avec un microscope électronique à transmission.

IV.3. Procédes de filtration

Après la préparation de toutes les émulsions, conformément à l'ensemble des essais cité dans le chapitre précédent, nous avons procédé à la filtration, après nous avons évalué l'effet des différents facteurs sur les différentes réponses : turbidité, conductivité.

Etude de stabilité sur les différentes réponses

Les réponses obtenues sont regroupé dans le tableau IV.1 :

Tableau IV. 1: Réponses des facteurs des émulsions réalisées

T (min)	0	5	10	15	30	45	60
X ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	18,1	17,8	18,4	18,6	18,7	18,1	18,1
Turbidité (NTU)	89,9	81,8	66,4	38,1	32,4	26,8	22

L'évolution des grandeurs mesurées sont représentées sur la figure ci-dessous

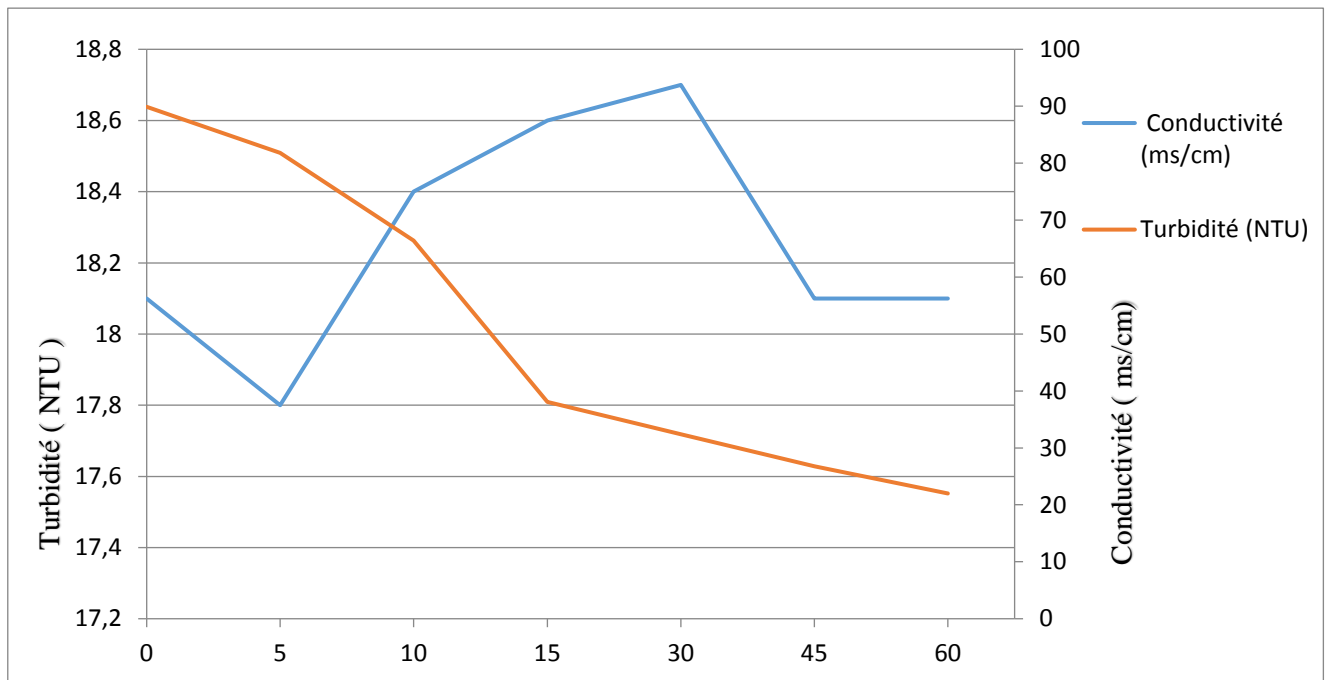


Figure IV. 7: Etude de la stabilité de tube 1

Contrairement à la stabilité de la conductivité avec le temps, la turbidité diminue remarquablement. Si la transparence d'un système est un atout pour le qualifier de stabilité, il demeure essentiel de s'assurer de la résistance ou non des émulsions au procédé de filtration membranaire.

IV.4. Caractérisation des émulsions

IV.4.1. Stabilité à ultra-turrax

Toutes les émulsions ont été soumises à l'appareil homogénéisateur ultra-turrax à une vitesse de 10 000 tr/ min pendant 10 min. Les résultats reportés dans le tableau IVV.1 montre que les émulsions sont pratiquement stables et ne présentent pas de séparation de phase.

Mesure de la turbidité des émulsions

Les résultats de mesure de la turbidité montre que la turbidité des émulsions est réduite cela peut être due à la diminution de la taille des gouttelettes.

IV.4.2. Caractérisation des émulsions après la filtration

a) Filtration de l'émulsion de tube 1 avec différentes membranes

Après avoir filtré le tube 1 avec deux membrane différentes (M1, M2). Les résultats obtenus sont regroupé dans les deux tableaux IV.2 et IV.3

- Filtration de tube 1 avec membrane M1

M1 : Membrane 10% NP

Tableau IV. 2: Résultats des facteurs des émulsions réalisées

	Avant filtration	1 ^{er} cycle après filtration	2 ^{ème} cycle après filtration
X ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	18,1	67,9	69,7
Turbidité (NTU)	89,9	8,35	2,15

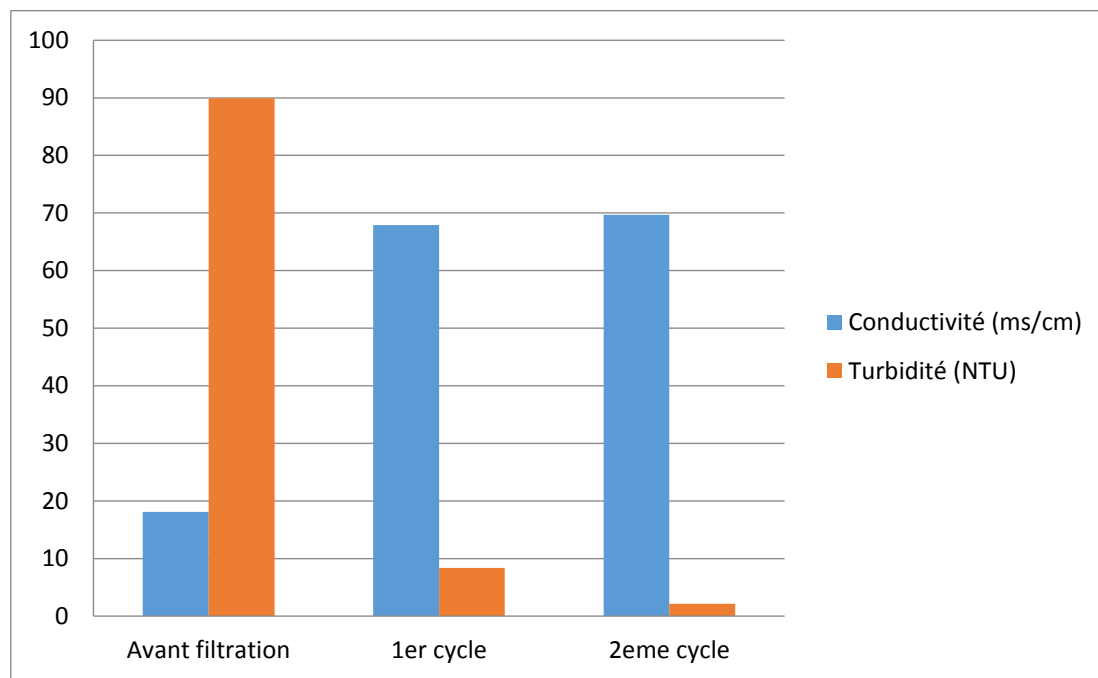


Figure IV. 8: Histogramme illustrant les valeurs de conductivité et turbidité avant et après filtration avec membrane M1

Nous observons que la conductivité de toutes les émulsions augmente après filtration ce qui montre que la phase continue est une phase aqueuse (émulsion de type H/E).

Les résultats de mesure de la turbidité montrent que la turbidité des émulsions est réduite après filtration cela peut être due à la diminution de la taille des gouttelettes (plus que la taille des gouttelettes est petite plus la transmission de la lumière est réduite).

On sait que la turbidité de l'eau distribuée ne dépasse pas 5 NTU et on a la fin de filtration la valeur de turbidité de l'émulsion est inférieure à 5 c'est-à-dire que la membrane filtre l'huile.

- **Filtration de tube 1 avec membrane M2**

M2 : Membrane 25% NC

Tableau IV. 3: Résultats des facteurs des émulsions réalisées

	Avant filtration	1 ^{er} cycle après filtration
X ($\mu\text{S/cm}$)	18,1	27,73
Turbidité (NTU)	89,9	6,26

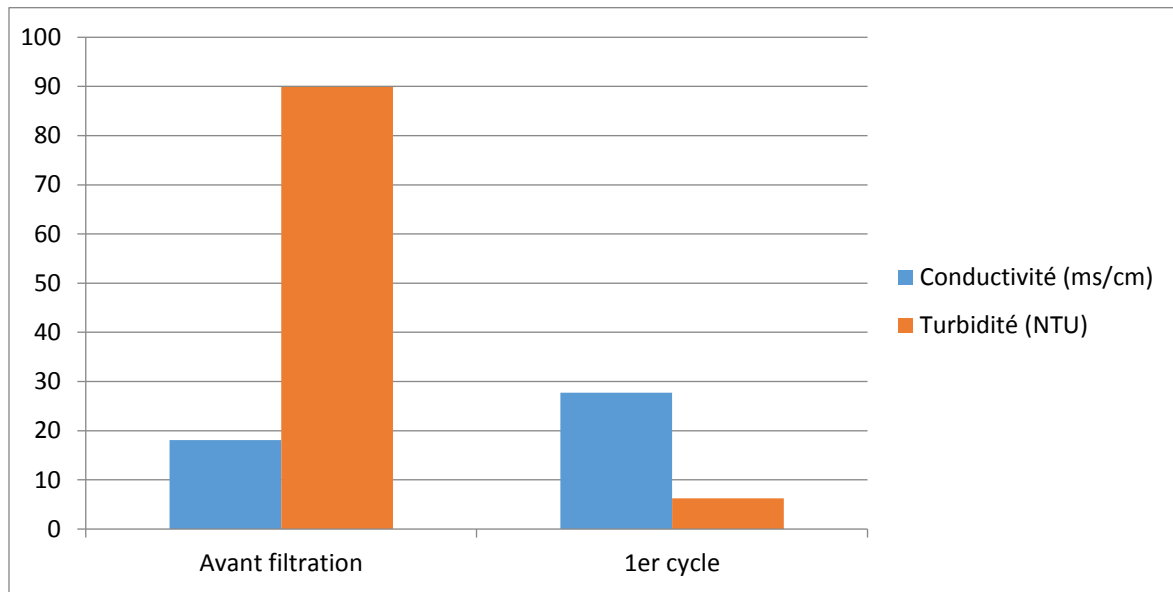


Figure IV. 9: Histogramme illustrant les valeurs de conductivité et turbidité avant et après filtration avec membrane M2

- **Discussion**

La conductivité de l'émulsion augmente après filtration ce qui montre que la phase continue est une phase aqueuse (émulsion de type H/E). La diminution de turbidité après filtration est peut être dû à la diminution des tailles des gouttelettes par la membrane.

b) Filtration de l'émulsion des tubes 2 et 3

Après la filtration des deux tube 2 et 3 les réponses obtenues sont regroupé dans le tableau IV.4 et IV.5 :

Tableau IV. 4: Résultats des facteurs des émulsions réalisées

Tube 2	Avant filtration	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle
X ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	30,7	33,3	34,2
Turbidité (NTU)	Trop élevée	645	22,6

La turbidité de tube 2 est trop élevée avant filtration par ce qu'on a peu de quantité active.

Tableau IV. 5: Résultats des facteurs des émulsions réalisées

Tube 3	Avant filtration	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle
X ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	21,3	29,5	31,7
Turbidité (NTU)	565	11,3	10,3

- **Discussion**

La conductivité de l'émulsion augmente après filtration ce qui montre que la phase continue est une phase aqueuse (émulsion de type H/E). La diminution de turbidité après filtration est peut être dû à la diminution des tailles des gouttelettes par la membrane.

CONCLUSION

Conclusion

Dans ce travail, nous avons élaboré des membranes poreuses à base d'acétate de cellulose en utilisant respectivement, l'acétone comme solvant et le glycérol en tant que plastifiant. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des membranes, nous les avons modifié par introduction de solutions polymériques (nanoparticules d'amidons).

Les membranes obtenues ont été caractérisées par l'infrarouge transformé de fourrier (IRTF). L'étude par IRTF nous a permis de confirmer la présence de l'amidon dans les membranes élaborées.

L'observation par microscope électronique à balayage (MEB) a montré que toutes les membranes élaborées (membranes renforcée par nanoparticules d'amidons et membrane simple) sont poreuses. L'addition de nanoparticules d'amidons influe sur la morphologie interne de la sous structures poreuses.

Afin de trouver une application adéquate à ces membranes, nous nous sommes proposés d'étudier la perméabilité de ces membranes vis à vis d'émulsions directes H/E à base de toluène en tant que phase huileuse et du SDS en tant qu'émulsifiant.

Après filtration, de profonds changements de l'aspect des émulsions s'est opéré et des solutions plus limpides sont obtenues après séparation membranaire.

Ainsi, des perspectives de désemulsification à travers ces nouvelles membranes sont à envisager les prochains travaux.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] A. Said, "Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieux aqueux". Université de Haute Alsace-Mulhouse. Université Libanaise, 2015.Français.NTT ; 2015MULH6212. Tel-01307471
- [2] A.Escoda, "Etude du transfert de soluté neutres et chargés á travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores". Chimie organique, Université de Franche-Comté, 2021, NNT: 2011BEASA2015. tel-01068644.
- [3] N. Dahou, "traitement membranaire des rejets industriels". Mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2016.
- [4] Audinos R., Isoard P., Glossaire des termes techniques des procédés á membrane, Société française de filtration, 1986, p 142
- [5] Ming-YoungZhou, Li-FenFong,ChaoSun,Chun-Erlin, Bao-KuZhu,Jiang-HuaChen, Pore size tailoring formultrafiltration to nanofiltration with PVC-g-PDMA via rapid immersion thermal annealing, Journal of membrane science, 572(2019) 401-409.
- [6] Aptel Ph., Buckley C.A., Categories of membrane opération, In:Watertreatment membrane process, Chapitre 2, McGraw-Hill,1996, p24
- [7] A. Maurel, "dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtres- et autre procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce", Édition technique et documentation, Paris, (2001).
- [8] Khettal N., Contribution à la synthèse d'une membrane á base d'argile pour le traitement des effluents liquide,Thèse de doctorat, Telemcen,Algérie.
- [9] Audinos R., Isoard P., Glossaire des termes techniques des procédés á membrane, Société française de filtration,1986, p 142
- [10] P. Remise, " étude des rétro lavage assistés par l'air et contrôle de colmatage résiduel : application á la production d'eau potable en filtration frontale", Thèse de doctorat, université de Toulouse,(2006).
- [11] R. Barbar," Contribution á la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membrane d'acétate de cellulose

et de métyle cellulose partiellement allylée obtenues par immersion-précipitation" , Thèse doctorat, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, (2006).

[12] Cartwright P.S Industrial waste water treatment with membranes: a united states perspectives, *Wat.Sci. Tech*, 10, 373-390(1992).

[13] Valérie.j. v. demineralisation par electro dialyse en presence d'un complexant application au lactoserum . Thèse laboratoire de chimie agro-industrielle. Toulouse(1999).

[14] Alfa A, Ph. D. Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, revue de littérature.Saint-Norbert d'Arthabaska. ACER(2008).

[15] DESCLAUX,S . REMIGY , J-C. Filtration membranaire (OI,NF,UF) Présentation des membranes et modules Tech Ing. Procédés Trait Eaux Potable Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO2013.

[16] : RAHMOUNI, I., Formulation d'une émulsion à base d'huile d'argan en utilisant un plan d'expérience. 2016

[17] : Denine R., Cours de Pharmacie Galénique, Office des Publications Universitaires, octobre 2008

[18] : Nadine Pierat. Préparations d'émulsions par inversion de phase induite par agitation. Thèse de doctorat, Université HENRI-POINCARÉ, Nancy I, France, 2010

[19] : Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N., Garcia-Celma M.J., Current Opinion in Colloid and Interface Science, 10, 110, (2005)

[20] : Brochette P., « Emulsification : Elaboration et étude des émulsions», Technique de l'Ingénieur, Traité génie des procédés, 21,18, (1999).

[21] : Doumeix O., « Les émulsions », Opérations unitaires en génie biologique Scéren CNDP-CRDP, 2001

[22] : P. Brochette. Emulsification : Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'Ingénieur J 2 150, 2013.

[23] : Cabane B., « Formulation des émulsions », Technique de l'ingénieur, J2, 185, (2003)

[24] :. Rosen M., Rosen M. et Kunjappu J. T., Surfactants, and Interfacial Phenomena, Wiley, (2004)

[25] : LATTES Armand Lattes. CNRS [en ligne]. Disponible sur [consulté le 14 novembre 2017]

[26] : BOURGAULT, M., CHEYMOL, N., JOZ, D., et al. Sciences-physiques Académie de Montpellier [en ligne]. Disponible sur [consulté le 14 novembre 2017]