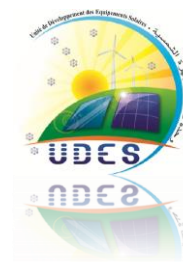


RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux**

Intitulé du mémoire

**Elaboration, caractérisation et application  
des membranes TFC pour le traitement  
des eaux salines**

**Présenté par :**

**Melle. BENLAHSEN Rania**

**Melle. SADEG Manel**

**Encadré par :**

**Mme. ABURIDEH.H**

**Mme. DADOU.S**

Promotion : 2024

## المخلص :

تم استخدام الأغشية المركبة ذات الأغشية الرقيقة (TFC) على نطاق واسع في معالجة المياه المالحة. لا تزال هناك تحديات أمام تطوراتها، مثل العلاقة التبادلية بين النفاذية والانتقائية. يتكون عملنا من تصنيع أغشية TFC NF المطلية بمحلول CMC-Na للتغلب على هذا الحل الوسط. يتم تطوير أغشية TFC في عدة خطوات، بدءًا من تكوين طبقة بوليمر داعمة من خلال عملية عكس طور NIPS. تم إجراء البلمرة البينية PI بنجاح على دعائمات خلاص السليلوز (AC)، وبولي أكريلونيتريل (PAN)، وبولي إيثرسولفون (PES). تم الحصول على طبقة نشطة من مادة البولي أميد PA عن طريق التكثيف بين البيبرازين (PIP) وكلوريد تريميويل (TMC). تمت دراسة النفاذية والانتقائية لأغشية TFC من خلال دمج محلول كربوكسي ميثيل السليلوز (CMC) بآغشية TFC بالتدفق والنفاذية الهيدروليكية والانتقائية. تم تحليل الخواص الفيزيوكيميائية للأغشية المصنعة بواسطة FTIR والمحتوى المائي ومن حيث انتقال المواد. يمثل غشاء TFC PAN B3 تدفقًا ونفاذية أفضل تبلغ 500 لتر/م<sup>2</sup>. ساعة و 24 لتر/م<sup>2</sup>. ح. بار على التوالي، ويمثل غشاء TFC PES C3 كفاءة أفضل من حيث رفض  $Mg^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$  والأملاح. بمعدلات 66% و 76% و 98% على التوالي.

**الكلمات المفتاحية :** الغشاء المركب ذو الأغشية الرقيقة TFC، أسيتات السليلوز، بولي أكريلونيتريل، بولي إيثرسولفون، كربوكسي ميثيل السليلوز الصوديوم CMC-Na، بلمرة السطح البيني PI، الختم.

## Abstract :

Thin film composite (TFC) membranes have been widely used in saline water treatment. There are still challenges ahead for their developments, such as the trade-off relationship between permeability and selectivity. Our work consists of fabricating TFC NF membranes coated with a CMC-Na solution in order to overcome this compromise. TFC membranes are developed in several steps, starting with the formation of a support polymer layer through the NIPS phase inversion process. PI interfacial polymerization was successfully performed on cellulose acetate (AC), polyacrylonitrile (PAN), and polyethersulfone (PES) supports. An active layer of polyamide PA was obtained by condensation between piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC). The permeability and selectivity of TFC membranes were studied by incorporating carboxymethyl cellulose (CMC) solution. TFC membranes are characterized by their flow, hydraulic and selective permeability. The physicochemical properties of the manufactured membranes were analyzed by FTIR, water content and in terms of material transfer. The TFC PAN B3 membrane represented better flow and permeability of 500 L/m<sup>2</sup>.h and 24 L/m<sup>2</sup>.h.bar respectively, and the TFC PES C3 membrane represented better efficiency in terms of rejection of  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and salts. NaCl, for respective rates of 98%, 76% and 66%.

**Keywords :** TFC thin film composite membrane, Cellulose acetate, Polyacrylonitrile, Polyethersulfone, Sodium carboxymethyl cellulose CMC-Na, PI interfacial polymerization, sealing.

## Résumé :

Les membranes composites à couches minces (TFC) ont été largement utilisées dans le traitement des eaux salines. Il reste encore des défis à relever pour leurs développements, tels que la relation de compromis entre perméabilité et sélectivité. Notre travail consiste à fabriquer des membranes TFC NF revêtues avec une solution en CMC-Na afin de surmonter ce compromis. Les membranes TFC sont élaborées en plusieurs étapes, commençant par la formation d'une couche de polymère support par le processus d'inversion de phase NIPS. La polymérisation interfaciale PI a été réalisée avec succès sur des supports en acétate de cellulose (AC), polyacrylonitrile (PAN) et polyéthersulfone (PES). Une couche active de polyamide PA a été obtenue par condensation entre la pipérazine (PIP) et le chlorure de trimésyle (TMC). La perméabilité et la sélectivité des membranes TFC ont été étudiées en incorporant une solution de carboxyméthyl cellulose (CMC). Les membranes TFC sont caractérisées par leurs flux, perméabilité hydraulique et sélectivité. Les

propriétés physico-chimiques des membranes fabriquées ont été analysées par FTIR, teneur en eau et en terme de transfert de matière. La membrane TFC PAN B3 représentait un meilleur flux et perméabilité de 500 L/m<sup>2</sup>.h et de 24 L/m<sup>2</sup>.h.bar respectivement, et la membrane TFC PES C3 représentait une meilleure efficacité en terme de rejet de sels : Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et NaCl pour des taux respectifs de 98%, 76% et 66%.

**Mots clés :** Membrane composite à couche mince TFC, Acétate de cellulose, Polyacrylonitrile, Polyéthersulfone, Sodium carboxymethyl cellulose CMC-Na, Polymérisation interfaciale PI, colmatage.

## REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, nous souhaitons exprimer notre gratitude envers le bon Dieu tout puissant pour nous avoir accordé la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail et de nous avoir guidé vers le droit chemin tout au long de ces années d'étude.

Nos sincères remerciements s'adressent en premier lieu à notre encadreur Mme **ABURIDEH Hanene**, pour sa disponibilité, ses conseils judicieux, son expertise précieuse et la confiance qu'elle nous a accordé tout au long de ce projet.

Nous tenons à remercier également notre co-encadreur Mme **DADOU Salima**, pour son aide, sa bienveillance et ses nombreux conseils qui ont permis de nous orienter dans notre travail de manière pertinente.

À nos enseignants, ceux du département de Génie des Procédés ainsi qu'aux personnels de centre de recherche l'UDES.

Nos vifs remerciements vont également à Mr le président et aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.

Ainsi, nous s'adressons nos remerciements les plus chaleureux à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Dédicace

C'est avec joie immense et le cœur ému que je dédie ce mémoire

**À mon cher père,** de tous les pères tu es le meilleur, ta présence est un cadeau précieux, ta sagesse une boussole, et ton amour, un héritage inestimable. Ce travail est le résultat de l'esprit de sacrifice dont tu as fait preuve, de l'encouragement et le soutien que tu ne cesses de manifester. Chaque jour, je te remercie pour tout ce que tu m'as appris à connaître.

**À ma chère mère,** Tu es le secret de ma force, de ma réussite, de mon chemin, ma source inépuisable de tendresse et de joie. Ce travail est le fruit de tes prières, tes aspirations pour moi, de ta confiance en mes capacités et de ton engagement à toujours me voir réussir. Dans ton amour éternel, je trouve mon destin.

**À mon cher grand frère,** mon compagnon de route et source inépuisable de soutien. Ta présence constante et ton encouragement sans faille ont illuminé chaque étape de mon parcours. Merci pour ton soutien inestimable. Cette réalisation est aussi la tienne.

**À mes chers grands parents,** À travers les années, vos prières et bénédictions ont illuminé mon chemin et vos histoires ont enrichi mon esprit. À vous, qui avez toujours été des piliers de sagesse et d'inspiration, je dédie humblement ce travail.

**À ma famille et mes précieux cousins et cousines,** Je veux graver dans les mots l'immensité de mon amour et de ma gratitude envers chacun de vous. Votre présence dans ma vie est une bénédiction infinie, une source constante de bonheur et de réconfort.

**À mes chères amies,** À travers les hauts et les bas, les joies et les peines, vous avez été mes compagnons de route, mes confidentes et mes soutiens indéfectibles. Merci à chacun de vous.

**À mon binôme Manel,** Merci pour chaque moment partagé, chaque éclat de rire, et chaque instant d'inspiration. Que cette dédicace soit le témoignage de notre collaboration exceptionnelle et de notre réussite commune.

Enfin à vous qui prenez la peine de lire ce mémoire.

*Rania*

# Dédicace

Je souhaite exprimer ma gratitude la plus sincère envers chacun d'entre vous. Votre présence et votre soutien ont été les piliers essentiels qui ont soutenu mon parcours académique jusqu'à ce jour.

**À mon père,** dont la sagesse, la patience et les conseils avisés ont guidé chacun de mes pas sur le chemin de la connaissance, je vous suis profondément reconnaissant. Votre exemple de travail acharné et de dévouement m'a inspiré à donner le meilleur de moi-même dans chaque entreprise que j'entreprends.

**À ma mère,** dont la tendresse infinie et les encouragements constants m'ont donné la force et la détermination nécessaires pour poursuivre mes rêves, je vous remercie du fond du cœur. Votre amour inconditionnel et votre soutien indéfectible ont été une source d'inspiration inestimable pour moi.

**À mes chères sœurs, frères, et amis,** votre soutien inestimable et vos encouragements constants ont été mes sources d'inspiration et de motivation tout au long de ce voyage académique. Vos mots d'encouragement, vos sourires chaleureux et votre présence réconfortante ont illuminé mes jours les plus sombres et ont renforcé ma détermination à réussir.

**À mon binôme Rania,** Ce mémoire est le fruit de notre collaboration, de nos échanges enrichissants et de votre soutien inconditionnel.

**À mon ami Ilyas,** Merci pour tout.

**À vous tous,** Je dédie ce travail avec gratitude et reconnaissance pour tout ce que vous avez apporté à ma vie. Que ces mots témoignent de l'immense gratitude que je ressens envers chacun de vous.

Merci d'avoir été à mes côtés dans ce parcours.

*Manel*

# TABLE DES MATIERE

REMERCIEMENT

DEDICACE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES EQUATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction .....	3
1.2. Définition d'une membrane .....	3
1.3. Classification des membranes.....	4
1.3.1. Membranes inorganiques (minérales) .....	4
1.3.1. Membranes organiques .....	4
1.3.1. Membranes composites .....	5
1.4. Différents types des membranes.....	6
1.4.1. Membranes isotropes (symétriques).....	6
1.4.1. Membranes anisotropes (asymétriques) .....	6
1.5. Géométrie membranaire .....	7
1.5.1. Modules tubulaires .....	7
1.5.2. Modules à fibres creuses .....	7
1.5.3. Modules spiralés.....	8
1.5.4. Modules planes.....	8
1.6. Application des membranes.....	9
1.6.1. Microfiltration .....	9
1.6.2. Ultrafiltration.....	9
1.6.3. Nanofiltration .....	9
1.6.4. Osmose inverse .....	10
1.7. Technique de préparation des membranes.....	10
1.7.1. Inversion de phase .....	10
1.7.2. Polymérisation interfaciale (IP) /Membranes composites.....	11
1.8. Progrès dans la synthèse des membranes TFC.....	i13
1.9. Caractéristiques des membranes.....	15
1.9.1. Flux et perméabilité.....	15

A. Flux de perméat $J_v$ .....	15
B. Perméabilité hydraulique de la membrane $L_p$ .....	15
1.9.2. Sélectivité .....	16
1.10. Mode de fonctionnement des membranes .....	17
1.10.1. Filtration frontale.....	17
1.10.1. Filtration tangentielle .....	17
1.11. Colmatage des membranes .....	18
1.12. Polarisation de concentration.....	18
1.13. Principe général et mécanisme d'élimination des rejets par procédé membranaire... 20	
1.13.1. Exclusion de taille / encombrement stérique.....	20
1.14. Nettoyage des membranes .....	21
1.14.1. Nettoyage physique .....	21
1.14.2. Nettoyage chimique.....	21
1.15. Conclusion .....	22
<b>CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODE</b>	
2.1. Introduction .....	23
2.2. Produits chimiques .....	23
2.2.1. Les polymères .....	23
A. Acétate de cellulose (AC) .....	23
B. Polyacrylonitrile (PAN) .....	24
C. Polyéthersulfone (PES) .....	25
D. Carboxyméthyl cellulose (CMC) .....	25
2.2.2. Les solvants et réactifs .....	26
A. N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) .....	26
B. N,N-Diméthylformamide (DMF) .....	26
C. Pipérazine (PIP) .....	27
D. Chlorure de trimésyle (TMC) .....	27
2.2.3. Les additifs .....	28
A. Polyéthylène glycol (PEG) .....	28
2.2.4. Produits chimiques pour les essais de filtration et technique d'analyse.....	28
2.3. Préparation des membranes composites .....	29
2.3.1. Méthode d'élaboration des supports membranaires.....	29
2.3.2. Préparation de la membrane composite à couche mince (TFC).....	30
2.4. Caractérisation physico-chimiques des membranes .....	32



2.4.1.	Dispositif expérimental de filtration tangentielle.....	32
A.	Conditionnement de la membrane .....	33
B.	Essais de filtration.....	34
2.4.2.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	34
2.4.3.	Absorption d'eau / teneur en eau.....	35
2.4.4.	Détermination des taux de sels divalents $Mg^{2+}$ et $Ca^{2+}$ .....	35
A.	Par méthode de dosage titrimétriques.....	35
B.	Par spectrophotométrie.....	37
2.5.	Contrôle et suivi par analyses physico-chimiques des eaux utilisées.....	38
2.5.1.	Potentiel d'hydrogène (pH) .....	38
2.5.2.	La conductivité .....	38
2.5.3.	Total des Solides Dissous (TDS) .....	38
2.6.	Conclusion .....	38
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>		
3.1.	Introduction .....	39
3.2.	Caractérisation physico-chimique des membranes.....	40
3.2.1.	Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR .....	40
A.	Etude de FTIR pour les membranes TFC acétate de cellulose TFC AC A.....	40
B.	Etude de FTIR pour les membranes TFC polyacrylonitrile TFC PAN B.....	43
C.	Etude de FTIR pour les membranes TFC polyéthersulfone TFC PES C .....	46
3.3.	Etude des performances des membranes .....	49
3.3.1.	Etude de la perméabilité à l'eau pure PEP .....	49
3.3.2.	Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire .....	51
3.3.3.	La perméabilité hydraulique.....	53
3.3.4.	L'absorption d'eau / teneur en eau .....	54
3.4.	Etude de la rétention des sels.....	55
3.4.1.	Etude de perméabilité pour une eau saline synthétisée .....	55
3.4.2.	Etude de la rétention des sels $MgSO_4$ et $CaCO_3$ et $NaCl$ des eaux synthétique.....	56
3.4.3.	Etude de la perméation des eaux de mer .....	59
3.4.4.	Etude de la rétention des sels $MgSO_4$ et $CaCO_3$ et $NaCl$ des eaux de mer.....	60
3.5.	Etude des paramètres physico-chimiques des membranes.....	62
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>		<b>65</b>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## ANNEXE

## **LISTE DES ILLUSTRATIONS**

### **CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

Figure 1.1 : Procédé de séparation membranaire	4
Figure 1.2 : Schéma de la structure d'une membrane composite	5
Figure 1.3 : Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure	6
Figure 1.4 : Module tubulaire	7
Figure 1.5 : Module à fibres creuses	8
Figure 1.6 : Module spiralé	8
Figure 1.7 : Schéma simplifié du module à membrane plane	9
Figure 1.8 : Schéma des procédés de séparation membranaire	10
Figure 1.9 : Illustration montrant les techniques de fabrication des couches de support	11
Figure 1.10 : Schéma d'une membrane en composite à couche mince (TFC) et caractéristiques typiques de ses couches	12
Figure 1.11 : Schémas du processus de polymérisation interfaciale	13
Figure 1.12 : Comparaison entre filtration frontale et tangentielle	18
Figure 1.13 : Représentation de la couche de polarisation	19
Figure 1.14 : Mécanisme d'élimination par séparation membranaire	20

### **CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODE**

Figure 2.1 : Structure moléculaire d'acétate de cellulose	24
Figure 2.2 : Structure moléculaire du polyacrylonitrile	24
Figure 2.3 : Structure moléculaire du polyéthersulfone	25
Figure 2.4 : Structure moléculaire de carboxyméthyl cellulose	26
Figure 2.5 : Structure moléculaire du n-méthyle-2-pyrrolidone	26
Figure 2.6 : Structure moléculaire du n,n-diméthylformamide	27

Figure 2.7 : Structure moléculaire de la pipérazine	27
Figure 2.8 : Structure moléculaire du chlorure de trimésyle	28
Figure 2.9 : Structure moléculaire du polyéthylène glycol	28
Figure 2.10 : Etapes de préparation du film membranaire	29
Figure 2.11 : Réaction de polymérisation interfaciale entre PIP et TMC	30
Figure 2.12: Etapes de préparation des membranes TFC X1	31
Figure 2.13 : Etapes de préparation des membranes TFC X2	31
Figure 2.14 : Etapes de préparation des membranes TFC X3	31
Figure 2.15 : Une membrane TFC après préparation	31
Figure 2.16 : Schéma de l'unité de test de filtration	33
Figure 2.17 : Photo de l'unité de test de filtration	34
Figure 2.18 : Analyse volumétrique de la dureté totale (TH)	36
Figure 2.19 : Analyse volumétrique du calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ )	37
Figure 2.20 : Photo spectrophotomètre de type HACH DR 1900	37
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
Figure 3.1 : Un organigramme qui récapitule les titres dans ce chapitre	39

## LISTE DES GRAPHIQUES

### CHAPITRES 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1.1 : Le nombre d'articles contenant « membrane TFC » dans leur titre	14
Figure 1.2 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire	16

### CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure 3.1 : Spectres FTIR des membranes TFC AC A dans le domaine (400-1600 $\text{cm}^{-1}$ )	41
Figure 3.2 : Spectres FTIR des membranes TFC AC A dans le domaine (1600-2000 $\text{cm}^{-1}$ )	42
Figure 3.3 : Spectres FTIR des membranes TFC AC A dans le domaine (3050-3600 $\text{cm}^{-1}$ )	43
Figure 3.4 : Spectres FTIR des membranes TFC PAN B dans le domaine (400-1600 $\text{cm}^{-1}$ )	44
Figure 3.5 : Le FTIR correspondant au groupement C-O de la molécule CMC	45
Figure 3.6 : Spectres FTIR des membranes TFC PAN B dans le domaine (2100-2400 $\text{cm}^{-1}$ )	45
Figure 3.7 : Spectres FTIR des membranes TFC PAN B dans le domaine (3050-3600 $\text{cm}^{-1}$ )	46
Figure 3.8 : Spectres FTIR des membranes TFC PES C dans le domaine (400-1600 $\text{cm}^{-1}$ )	47
Figure 3.9 : Spectres FTIR des membranes TFC PES C dans le domaine	47
Figure 3.10 : Spectres FTIR des membranes TFC PES C dans le domaine (3000-4000 $\text{cm}^{-1}$ )	48
Figure 3.11 : Variation de flux d'eau pure en fonction du temps pour toutes les membranes	50
Figure 3.12 : Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire	52
Figure 3.13 : Perméabilité hydraulique de toutes les membranes	54
Figure 3.14 : Absorption d'eau en fonction des membranes	55
Figure 3.15 : Variation de flux d'eau synthétique en fonction du temps des membranes	56
Figure 3.16 : Taux de rétention de sels pour l'eau saline synthétique	58
Figure 3.17 : Variation de flux d'eau de mer en fonction du temps pour les membranes	60
Figure 3.18 : Taux de rétention de sels pour l'eau de mer	61
Figure 3.19 : Comparaison des caractéristiques (conductivité, TDS, pH) entre l'alimentation (eau de mer) et le perméat des différentes membranes	63

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODE**

Tableau 2.1 : Les constituants et la composition des membranes	32
--	----

### **CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Tableau 3.1 : Mesure de la perméabilité pour toutes les membranes élaborées	53
---	----

Tableau 3.2 : Concentrations des sels $[Ca^{2+}]$ , $[Mg^{2+}]$ et NaCl et leurs taux de rétention	57
--	----

Tableau 3.3 : Rayon ionique, rayon ionique hydraté et énergie d'hydratation des ions	59
--	----

Tableau 3.4 : Normes de l'OMS des sels pour une eau pure	59
--	----

Tableau 3.5 : Normes de pH, conductivité et TDS selon FAO et OMS	60
--	----

## LISTE DES SYMBOLES

AC	Acétate de cellulose	
$C_A$	Concentration d'alimentation	mg/L
$C_P$	Concentration du perméat	mg/L
DMF	N,N-Diméthylformamide	
$\Delta P$	Pression transmembranaire	Bar
EDTA	Ethylène diamine tétra acétique	
GS	Séparation de gaz	
PEP	Perméabilité à l'eau pure	L/m <sup>2</sup> .h
FAO	Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture	
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	
$J_v$	Flux	L/m <sup>2</sup> .h
$L_p$	Perméabilité hydraulique de la membrane	L/m <sup>2</sup> .h.bar
MF	Microfiltration	
$M_h$	Masse de la membrane humide	g/mol
$M_s$	Masse de la membrane sèche	g/mol
NF	Nanofiltration	
NIPS	Séparation de phase induite par un non-solvant	
NMP	N-Méthyl-2-pyrrolidone	
OI	Osmose inverse	
OMS	Organisation mondiale de la santé	
PAN	Polyacrylonitrile	
PEG	Polyéthylène glycol	
PES	Polyéthersulfone	
PI	Polymérisation interfaciale	
PIP	Pipérazine	

PTM	Pression transmembranaire	Bar
S	Surface de la membrane	m <sup>2</sup>
T	température	°C
TDS	Solides totaux dissous (Total dissolved Solids)	
TFC	Membrane composite à couche mince (Thin Film Composite)	
TH	Dureté totale (titre hydrotimétrique)	
TMC	Chlorure de trimésyle	
T <sub>R</sub>	Taux de rejet	%
UF	Ultrafiltration	
V	Volume du perméat	ml

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis la nuit des temps, l'eau est au cœur de nos civilisations et son accès plus ou moins facile et façonne nos modes de vie. Pourtant, Louis Pasteur faisait ce constat au XIXe siècle : « Nous buvons 90 % de nos maladies ». Ce constat n'est plus valable dans les pays développés mais reste cruellement la norme dans nombreux pays où les conditions sanitaires restent critiques. Les technologies du traitement de l'eau ont suivi les progrès techniques mais les considérations économiques ont aussi largement orienté les choix. Ainsi, les procédés de filtration de l'eau sur sable, connus depuis l'Antiquité, ont continué à rester la norme, ce sont les crises sanitaires qui ont fait évoluer les pratiques [1].

La disponibilité de l'eau reste un problème majeur pour les 45 millions de personnes vivant dans notre pays concerné par un stress hydrique important. L'utilisation des polymères a permis de développer des membranes composites permettant le dessalement de l'eau de mer à grande échelle pour un coût dix fois moindre que la technologie classique de distillation [1]. L'utilisation des procédés membranaires dans l'industrie a ainsi permis d'en diminuer les coûts énergétiques et l'impact environnemental des rejets de production. Après avoir révolutionné l'hémodialyse en changeant le quotidien de millions de patients ayant une insuffisance rénale, les membranes de filtration en polymère sont devenues la technologie de référence pour la filtration de l'eau et la production d'eau potable [1]. Du système de traitement portable individuel aux usines de production de plus de 150 000 m<sup>3</sup>/jour, les membranes polymères permettent d'obtenir une eau aux qualités pure et constantes. De par leur large gamme de propriétés, les polymères ont permis de développer des procédés membranaires pour la désinfection, l'adoucissement ou le dessalement de l'eau. Ils apparaissent à présent comme élément clé dans le développement de nouvelles membranes pour la rétention des micropolluants [1]. Le processus de purification des eaux usées constitue une alternative intéressante pour fournir un grand volume d'eau propre. Le traitement des eaux usées industrielles comprend les processus et mécanismes utilisés pour assainir les eaux qui ont été polluées d'une manière ou d'une autre par des activités industrielles ou commerciales avant leur réutilisation.

Récemment, les procédés de purification par membrane sont rapidement devenus la technologie préférée pour le traitement de l'eau, principalement en raison de leur simplicité de fonctionnement ainsi que de leur consommation d'énergie inférieure par rapport à la technologie conventionnelle. La technologie membranaire comme la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (RO). Les membranes NF et RO sont utilisées pour éliminer les solutés dissous, tels que les sels, les matières organiques et inorganiques de l'eau. Ces membranes ont des pores de plus petite taille et utilisent une combinaison d'exclusion de taille et de répulsion de charge comme mécanisme de séparation.

Cette membrane a dominé la recherche et les applications pratique jusqu'à début 1980, lorsque John Caddote a inventé la membrane composite à couche mince TFC en polyamide (PA) par polymérisation interfaciale (IP) de PIP en solution aqueuse et TMC dans un solvant organique. Les membranes ont montré un grand potentiel dans le traitement de l'eau salée en raison de leurs excellentes performances et de leur polyvalence.

C'est dans ce contexte que l'objectif de ce projet est défini. Le but est d'évaluer l'efficacité des membranes de filtration pour traiter des eaux saumâtres et de mer.

La première section se focalise sur la fabrication de membranes polymériques TFC à base d'acétate de cellulose (AC), le polyacrylonitrile (PAN) et le polyéthersulfone (PES), en utilisant un revêtement CMC-Na dans le but d'améliorer ses performances.

Les membranes peuvent être caractérisées en utilisant des techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la teneur en eau. Des tests de Filtrations ont été effectués sur des échantillons d'eaux synthétiques et réelles saline riche en sels monovalents et divalents.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

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

Le deuxième chapitre présentera les différents protocoles expérimentaux et les modèles théoriques de transfert de matière et les facteurs limitant (polarisation de concentration, colmatage) les flux de perméats.

Le dernier chapitre sera consacré à l'interprétation des résultats et l'évaluation de l'efficacité de ces membranes en utilisant le pilote conçu pour des applications à différentes qualités d'eaux que ce soit de sources réelles ou synthétiques.

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

**CHAPITRE 1**  
**SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE 1

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### **1.1. Introduction**

L'objectif principal de ce premier chapitre consiste à fournir les renseignements essentiels pour une bonne compréhension du sujet abordé. Notre intention est de fabriquer des membranes polymères dotées de modifications superficielles spécifiques, dans le but d'obtenir une diversité de membranes fonctionnelles présentant des améliorations morphologiques structurelles.

De manière plus spécifique, ce premier chapitre présente une revue bibliographique qui se focalisant principalement sur les divers aspects des membranes. Cela englobe leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires, ainsi que les procédés baromembranaires en général.

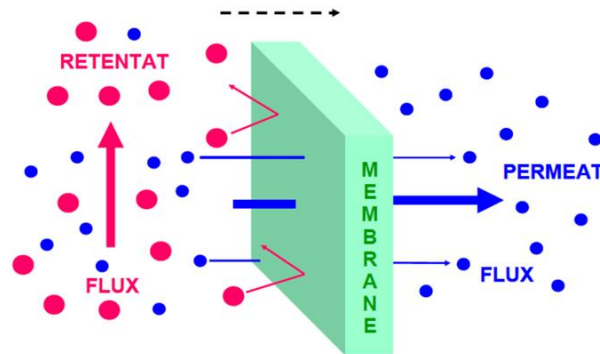
Par la suite, une analyse détaillée des différentes techniques membranaires sera effectuée (caractéristiques, propriétés), ainsi que les procédures de préparation et de modification des membranes polymériques. Parmi ces méthodes, nous nous focaliserons surtout sur les techniques « inversion de phase par immersion » et sur la polymérisation interfaciale PI que nous avons utilisé dans ce travail.

Pour conclure, nous examinerons en détail les recherches les plus récentes portant sur les nouvelles générations de membranes TFC, ainsi que les principaux facteurs à prendre en compte pouvant influencer de manière significative les performances globales de ces membranes, à savoir : le débit, la séparation sélective et le phénomène du colmatage.

### **1.2. Définition d'une membrane**

Le mot membrane vient du latin membrana qui signifie peau. La membrane peut être définie essentiellement comme une barrière qui maintiennent les choses séparées dans le monde vivant. Elles transmettent les matériaux de manière sélective. Les membranes séparent deux phases et restreint le transport de divers produits chimiques de manière sélective. Ainsi, une large gamme de matériaux sont potentiellement utiles comme membranes. La membrane peut être homogène ou hétérogène, de structure symétrique ou asymétrique, solide ou liquide, peut porter une charge positive ou négative, ou peut être neutre ou bipolaire [2].

Le transport à travers une membrane peut être effectué par convection ou par diffusion de molécules individuelles induite par un champ électrique, ou une concentration, une pression sur un gradient de température. L'épaisseur de la membrane peut varier de 100 microns à plusieurs millimètres. Une autre propriété caractéristique de la membrane est sa perméabilité, qui est déterminée par les différences dans les vitesses de transport des divers composants de la matrice membranaire [2]. L'objectif de la séparation membranaire est de purifier, concentrer ou fractionner des espèces dans le milieu traité [3].



**Figure 1.1** : Procédé de séparation membranaire [4].

### **1.3. Classification des membranes**

Le matériau d'une membrane détermine sa gamme d'utilisation. Il se doit d'être résistant selon son application (chimique, mécanique et thermique). Il existe deux grandes catégories de matériaux membranaires : les membranes inorganiques (minérales) et les membranes organiques :

#### **1.3.1. Membranes inorganiques (minérales)**

Les membranes minérales sont majoritairement fabriquées en matériau céramique mais il existe également une proportion de membranes fabriquées en carbone poreux, métaux et verre. Elles peuvent être à matériau unique ou composites. Les membranes minérales sont indéniablement les plus résistantes d'un point de vue mécanique, chimique et thermique. Cependant, le prix élevé, le caractère hydrophobe nécessitant une pression d'utilisation élevée et le colmatage limitent actuellement l'utilisation des membranes minérales [3].

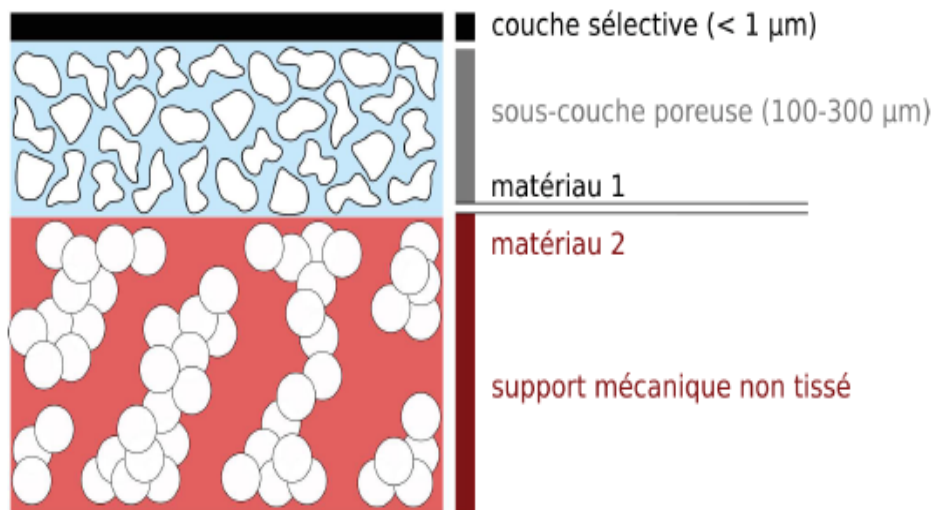
#### **1.3.2. Membranes organiques**

Les membranes organiques sont à base de polymères synthétiques ou naturels (biosourcés). Elles représentent 80% du marché membranaire. Une de ses particularités est sa flexibilité géométrique. Facilement modelable, le polymère peut prendre toutes sortes de formes, ce qui permet l'obtention d'une grande gamme au niveau des tailles de pores. Il en découle naturellement un prix de fabrication dix fois inférieur à celui des membranes minérales [3].

Cependant, le polymère, matière première ayant des propriétés moins robustes (mécanique, chimique et thermique), sera plus sensible à la température et au milieu d'utilisation. Il présente une résistance thermique et chimique inférieure aux membranes minérales. Le choix du polymère devient par conséquent primordial en fonction de l'application visée pour la membrane. Chaque polymère possèdera des propriétés différentes et ne sera donc pas adapté pour certains domaines. Il faut chercher un compromis entre la résistance thermique, mécanique et chimique tout en optimisant la capacité de filtration de la membrane [3].

### **1.3.3. Membranes composites**

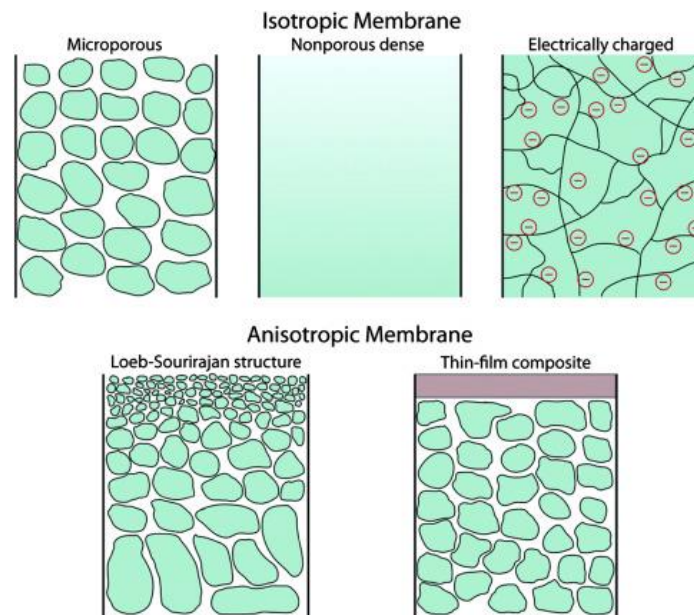
Les membranes composites sont constituées de plusieurs couches de matériaux différents. Chaque matériau utilisé peut posséder différentes propriétés, telles que la sélectivité et la perméabilité. Un matériau avec une faible épaisseur possèdera une très bonne sélectivité mais également une tenue mécanique amoindrie. L'utilisation d'un tel matériau est rendu possible en le couplant à un autre matériau ayant une très bonne résistance mécanique [3].



**Figure 1.2 :** Schéma de la structure d'une membrane composite [3].

## 1.4. Différents types des membranes

La morphologie de la membrane peut être divisée en deux types : membrane isotrope ou symétrique et membrane anisotrope ou asymétrique, comme le montre la figure 1.3



**Figure 1.3** : Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure [5].

### 1.4.1. Membranes isotropes (symétriques)

Les membranes isotropes sont homogènes dans tout le volume et sont divisées en films denses macroporeux et non poreux et en membranes chargées électriquement. Malgré leur homogénéité, les trois types de membranes ont des séparations différentes mécanismes. Les solutions sont filtrées à travers des membranes macroporeuses. Lors de l'utilisation de membranes film non poreuses, il existe un mécanisme de diffusion, c'est-à-dire que le solvant est transporté sous l'action de forces motrices (gradients de pression, de concentration ou de champ électrique) [6].

### 1.4.2. Membranes anisotropes (asymétriques)

Les membranes anisotropes comprennent les structures en couches, modifiant la porosité et la taille des pores sur toute la section transversale de la membrane. Les membranes anisotropes ont généralement une couche superficielle très fine supportée par une épaisse couche microporeuse. La couche mince est utilisée comme couche sélective pour effectuer la séparation. En raison de l'épaisseur de la couche sélective, les flux membranaires sont généralement très élevés. Les membranes intégralement asymétriques, les membranes composites et les membranes liquides supportées peuvent être classées sous les membranes anisotropes. Loeb et Sourirajan ont développé des membranes intégralement asymétriques en utilisant la méthode d'inversion de phase appliquant un seul polymère. La porosité et la taille des pores ont changé dans toute la section

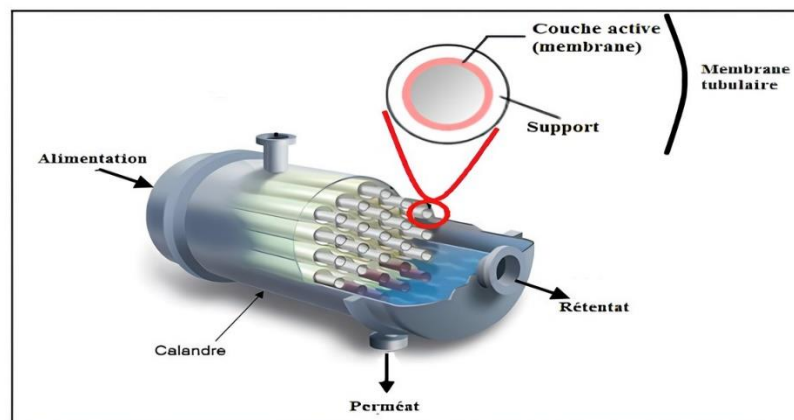
transversale de la membrane. Une fine couche sélective sur la surface supérieure a été créée sur la couche progressivement plus lâche. La fine couche de peau et le substrat poreux sont couplés l'un à l'autre lorsqu'ils sont formés simultanément dans le processus d'inversion de phase [7].

## **1.5. Géométrie membranaire**

Diverses géométries membranaires sont utilisées dans les processus de filtration et de séparation. Ces configurations comprennent :

### **1.5.1. Modules tubulaires**

Les modules tubulaires sont constitués d'un tube de support poreux, dont la surface intérieure est recouverte d'une membrane sélective. Le tube de support poreux s'emboîte dans des tubes en acier ou en Modules plastique résistant qui peuvent supporter la pression appliquée. Chaque tube mesure entre 0,5 et 2 cm de diamètre et jusqu'à cinq tubes peuvent être logés dans un seul tube support. Les modules tubulaires ne sont désormais utilisés que dans les applications UF pour lesquelles il existe l'avantage d'une résistance à l'encrassement de la membrane grâce à un bon hydrodynamique des fluides [8].

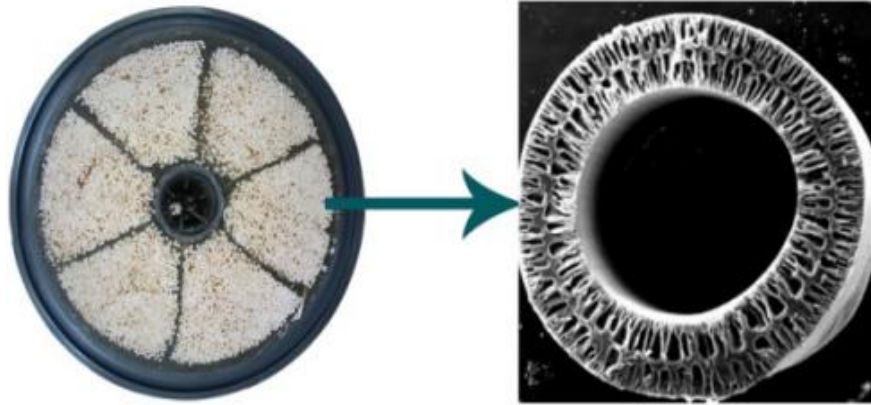


**Figure 1.4 :** Module tubulaire [9].

### **1.5.2. Modules à fibres creuses**

Un module à fibres creuses contiendra normalement des dizaines de milliers de fibres parallèles enrobées aux deux extrémités dans des plaques tubulaires époxy. Parallèlement, les diamètres des fibres sont petits car les fibres doivent supporter de très grandes différences de pression entre l'alimentation et le perméat. Cela permet de contenir une très grande surface de membrane dans un volume relativement petit. Étant donné que des équipements automatisés à grande vitesse sont utilisés pour filer les fibres et préparer les modules de membrane, le coût de production de ces modules par mètre carré est faible [8].

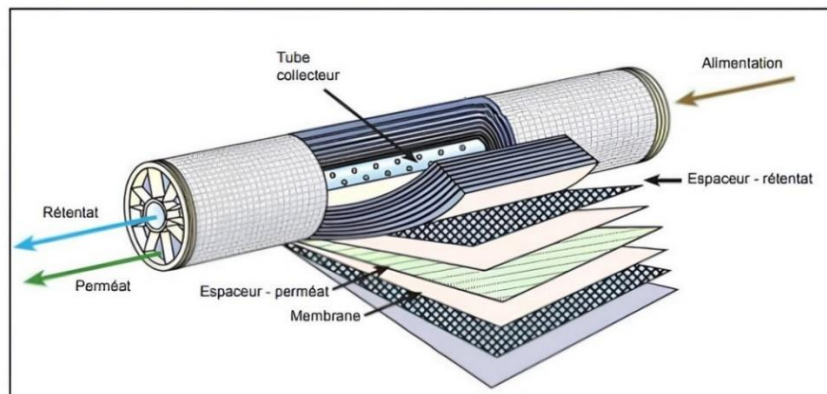




**Figure 1.5 :** Module à fibres creuses [9].

### **1.5.3. Modules spiralés**

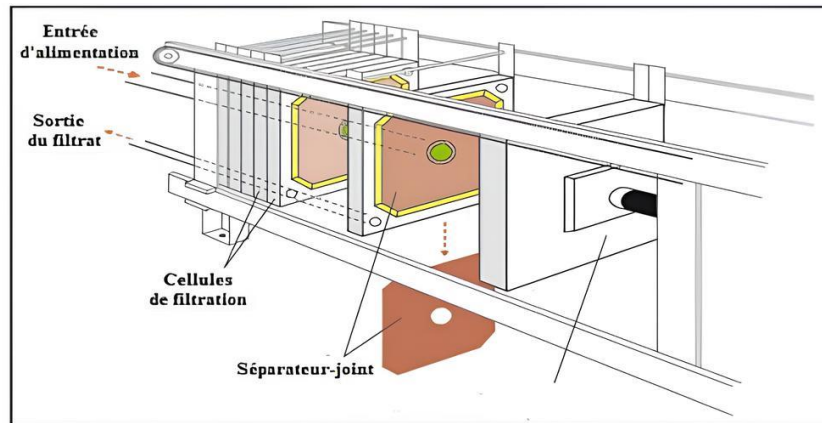
Les modules enroulés en spirale ont été initialement développés pour les applications RO mais sont désormais également utilisés dans les procédés UF et GS. La conception est la plus courante et consiste en une enveloppe membranaire enroulée autour d'un tube collecteur central perforé. Le module est placé à l'intérieur d'un récipient sous pression et la solution d'alimentation circule axialement le long du module à travers l'enveloppe membranaire. Une partie de l'alimentation pénètre dans l'enveloppe membranaire, serpente vers le centre du module et sort par le tube de collecte [9].



**Figure 1.6 :** Module spiralé [9].

### **1.5.4. Modules planes**

Les modules à plaques et cadres étaient l'un des premiers types de membranes système. Dans la conception à plaques et cadres, un des séries de disques membranaires séparés par des entretoises et des plaques de support sont maintenues entre deux plaques d'extrémité reliées par une tige de tension. Le mélange alimentaire est forcé sur la surface de la membrane. Une partie traverse la membrane, pénètre dans le canal de perméat et se dirige vers un collecteur central de collecte de perméat [10].



**Figure 1.7 :** Schéma simplifié du module à membrane plane [9].

## **1.6. Application des membranes**

### **1.6.1. Microfiltration**

La microfiltration (MF) se situe à l'extrémité supérieure du spectre des techniques membranaires actionnées par la pression, avec des membranes contenant la plus grande taille de pores. Elle est capable de séparer les matières en suspension dans une plage de 10 à 0,1  $\mu\text{m}$  et est souvent utilisé comme étape précurseur dans les applications de filtration en aval. Ses applications courantes impliquent la séparation de grosses macromolécules lors d'étapes de clarification, telles que l'élimination des bactéries des colloïdes....ect [11].

### **1.6.2. Ultrafiltration**

Au sein de la famille des procédés membranaires, l'ultrafiltration (UF) se situe entre la microfiltration et la nanofiltration en termes de taille de pores, qui peut aller de 0,1 à 0,01  $\mu\text{m}$ . Cette gamme de tailles permet la concentration de protéines de poids moléculaire élevé, de macromolécules et d'autres petites matières solides en suspension. Contrairement au MF, les membranes UF sont classées en fonction de leur seuil de poids moléculaire, c'est-à-dire de leur capacité à retenir une molécule d'une taille donnée, plutôt qu'en fonction de la taille de leurs pores. Néanmoins, la gamme de tailles de pores des membranes UF les rend bien adaptées à une utilisation dans une grande variété d'applications d'ultrafiltration dans plusieurs industries [11].

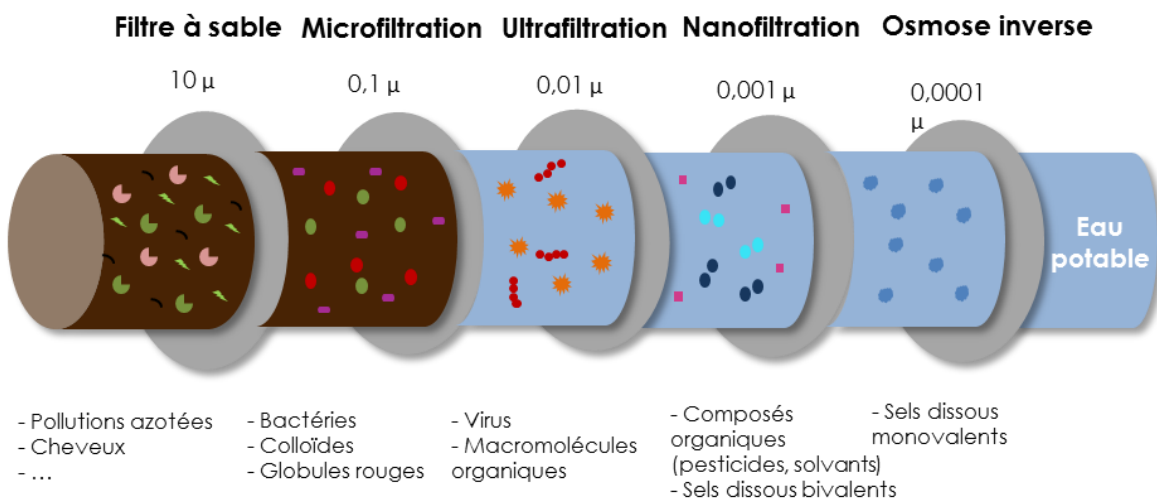
### **1.6.3. Nanofiltration**

La nanofiltration (NF) est le procédé de séparation en phase liquide le plus récemment apparu sur le marché. Son champ d'application se situe entre ceux de l'UF et de l'OI. Elle permet de retenir des espèces de taille inférieure à 0,01 à 0,001  $\mu\text{m}$  (sucres, colorants, iondivalents...) dans un intervalle de pression transmembranaire qui varie entre 5 à 45 bar. Elle agit sur des solutions contenant des espèces de très faible masse molaire. Ceci provient du fait que les membranes de

NF sont élaborées pour la plupart à partir de matériaux possédant des groupements fonctionnels ionisables en surface (essentiellement des acides carboxyliques, des acides sulfoniques ou des amines). Ces membranes possèdent donc une certaine charge fixe lorsqu'elles sont en solution. [12].

#### **1.6.4. Osmose inverse**

L'osmose inverse (OI) est une technique de séparation utilisant des membranes denses avec des tailles de pores, qui peuvent aller de 0,001 à 0,0001  $\mu\text{m}$ . La séparation des solutés ne se fait donc plus sur la base de leur taille mais plutôt en fonction de leur affinité vis-à-vis de la phase membranaire. Le transfert de matière en OI est généralement décrit par le modèle de dissolution-diffusion. Celui-ci considère que le taux de transmission d'un soluté à travers une membrane d'osmose inverse résulte d'un processus dans lequel le soluté se solubilise dans la phase membranaire puis diffuse à travers celle-ci pour rejoindre le compartiment perméat [12].

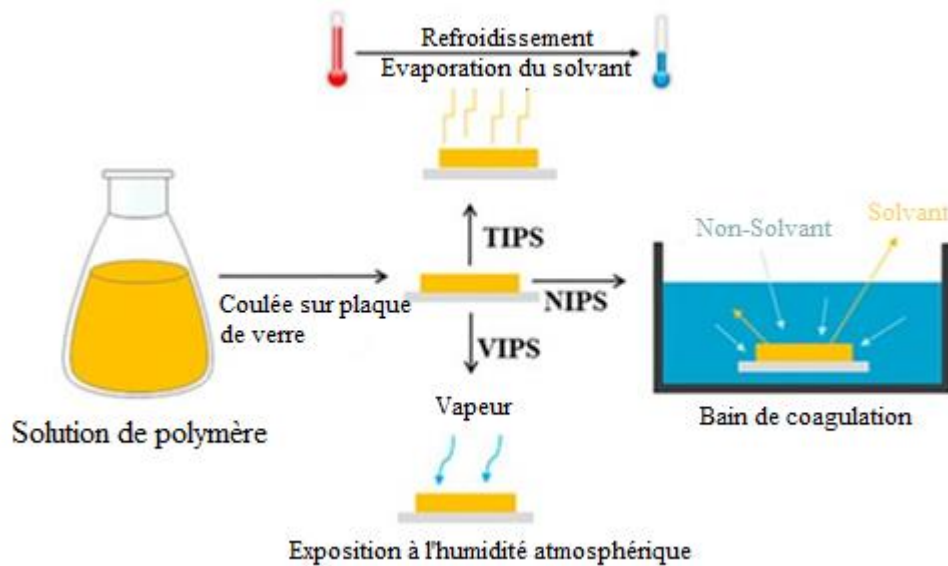


**Figure 1.8 :** Schéma des procédés de séparation membranaire [13].

### **1.7. Technique de préparation des membranes**

#### **1.7.1. Inversion de phase**

La plupart des membranes polymères commerciales sont produites via des méthodes d'inversion de phase en raison de leur traitement simple, de leurs échelles de production flexibles et de leur faible coût. Selon différents mécanismes de désolvatation, quatre principaux types de méthodes d'inversion de phase sont connus : Séparation de phases induite par un solvant (NIPS), séparation de phase induite par la vapeur (VIPS), séparation de phases induite thermiquement (TIPS) et séparation de phases induite par évaporation de solvant (SEIPS). Parmi eux, NIPS, VIPS et TIPS sont largement utilisés pour la production de membranes polymères, car SEIPS n'utilise pas de polymères mais des monomères liquides pour la formation de membranes [14].



**Figure 1.9 :** Illustration montrant les techniques de fabrication des couches de support.

Nous citerons la technique la plus utilisé :

- Séparation de phases induite par un solvant (NIPS)

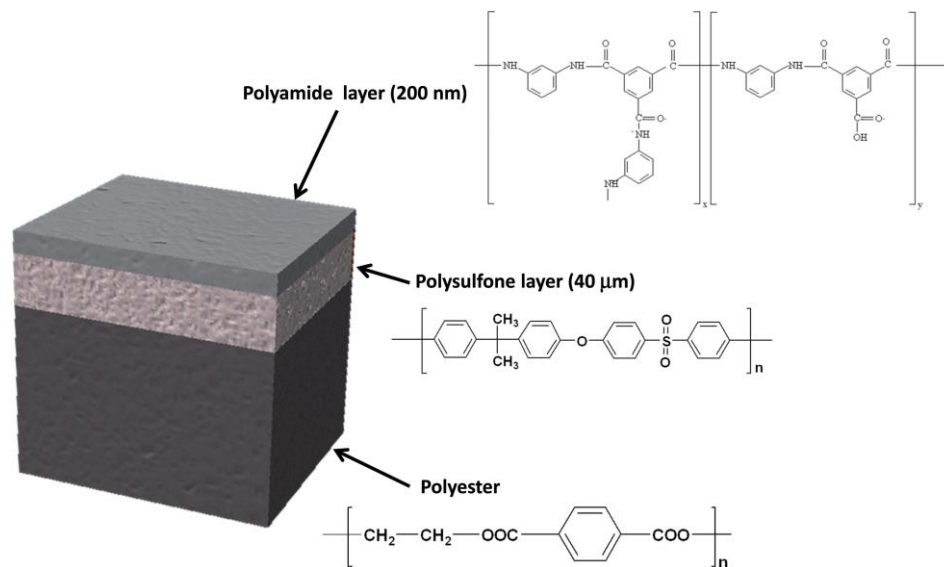
Comprenant généralement un polymère, un solvant et un non-solvant. Le système réactionnel NIPS utilise une composition ternaire, le procédé NIPS (précipitation par immersion) commence par mélanger au moins un polymère et un solvant pour former une solution initiale homogène. Ensuite, la solution polymère est coulée sous forme de film mince sur un support ou extrudée à travers une filière pour générer les formes de membrane telles que des feuilles plates ou des fibres creuses. Ensuite, le matériau passe dans un bain de coagulation contenant un non-solvant ou un mauvais solvant pour le polymère, et par conséquent, une séparation de phase à lieu lorsque le solvant s'échange dans le non-solvant et qu'une précipitation se produit dans la solution polymère, sans démixtion. La démixtion instantanée signifie que le polymère précipite très rapidement après immersion dans le bain de non-solvant et que la membrane présente généralement une sous-structure de pores en forme de doigt, une fine porosité gravimétrique et de fines couches cutanées. Ces membranes présentent une sous-structure spongieuse et une couche supérieure relativement dense [14].

### **1.7.2. Polymérisation interfaciale (IP) /Membranes composites**

Dans les techniques de filtration, la membrane est la clé dont dépendent la conception et le fonctionnement du procédé. La membrane a connu plusieurs stades de développement, la plus moderne est la membrane en polyamide composite à couche mince Appelées "Thin Film Composite" (TFC). Cette membrane a été brevetée en 1981 par Cadotte et domine depuis lors la

recherche et l'industrie. Les années suivantes ont eu lieu des essais pour améliorer les performances globales et les propriétés physico-chimiques. Bien que cette membrane présente certains problèmes, elle reste très difficile à battre ou à concurrencer en raison de son faible coût, de ses performances acceptables et de sa simplicité de synthèse et de mise à l'échelle. Plusieurs tentatives visant à proposer différents types de membranes ont été menées par simulation et fabrication pratique en utilisant différents matériaux et techniques.

La première technique de polymérisation interfaciale consistait à prendre un support en polysulfone microporeux et à le tremper dans une solution aqueuse de polymère d'amine ; cette membrane a ensuite été immergée dans une solution d'isocyanate dans de l'hexane. La réticulation de la membrane a été obtenue par traitement thermique à 110 °C. La membrane résultante avait une capacité supérieure à rejeter le sel par rapport aux membranes en acétate de cellulose asymétriques à peau intégrée, et le flux d'eau était élevé.



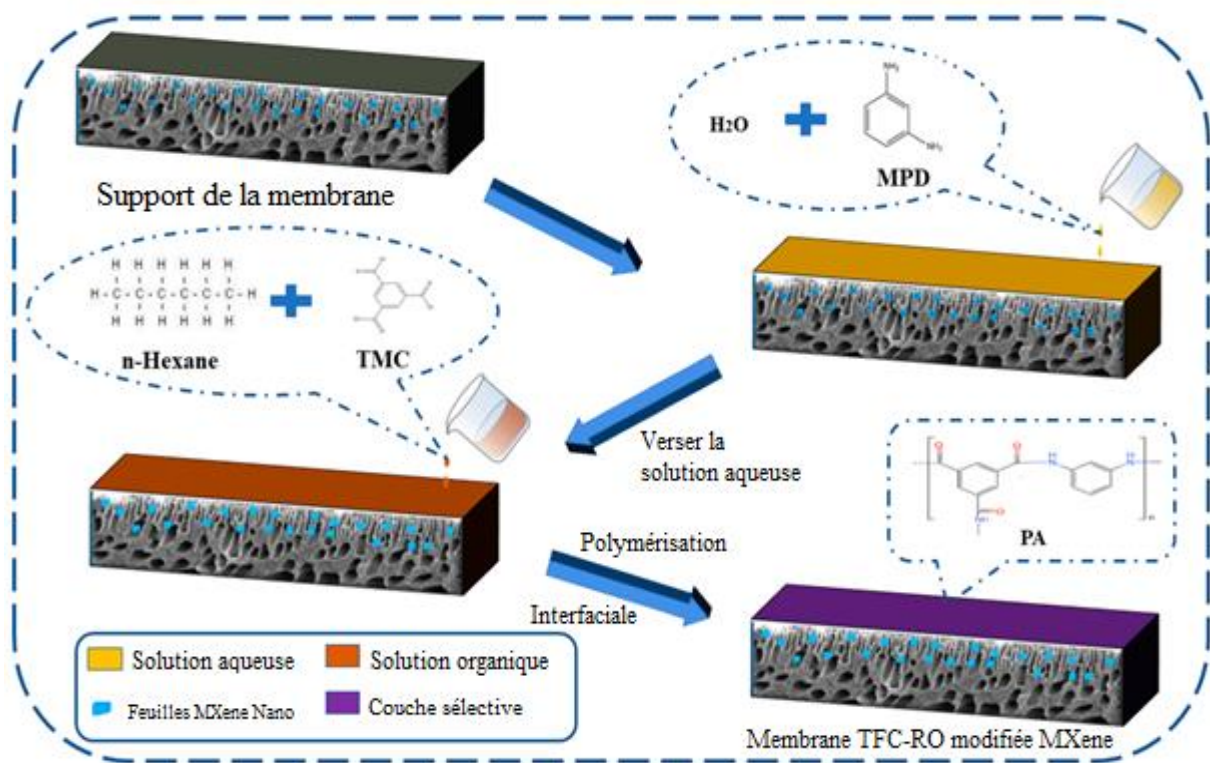
**Figure 1.10 :** Schéma d'une membrane en composite à couches minces (TFC) et caractéristiques typiques de ses couches.

La polymérisation inter-faciale est une méthode rapide et irréversible pour produire des membranes composites à couche mince (TFC). Le procédé IP consiste à synthétiser une couche sélective de polyamide (PA) hautement réticulé sur un substrat microporeux en copolymérisant deux monomères actifs non miscibles [11]. Cette méthode décrite dans la figure I.11 met généralement en jeu des systèmes bi-phasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et une phase organique qui dissolvent sélectivement les deux monomères. En bref, le substrat est mis en contact avec un monomère aminé (par exemple, la m-phénylènediamine (MPD)) dissous dans l'eau pendant une durée déterminée. Le mélange est ensuite mis à réagir avec un monomère de chlorure d'acyle (par exemple, le chlorure de trimésyle (TMC)) dans la phase organique, en utilisant



généralement du n-hexane, du cyclohexane et du benzène comme solvant. Cependant, les solvants à base de combustibles fossiles présentent une série de risques potentiels en raison de leur toxicité tant pour l'homme que pour l'environnement [15].

C'est une technique fréquemment utilisée pour la fabrication de membranes d'osmose inverse et de nanofiltration. Plusieurs études ont été réalisées afin de comprendre les réactions intervenantes et son application dans le domaine des membranes [16,17]. Le principal avantage des membranes composites est le fait que chaque couche peut être optimisée séparément pour acquérir les performances de séparation souhaitées.



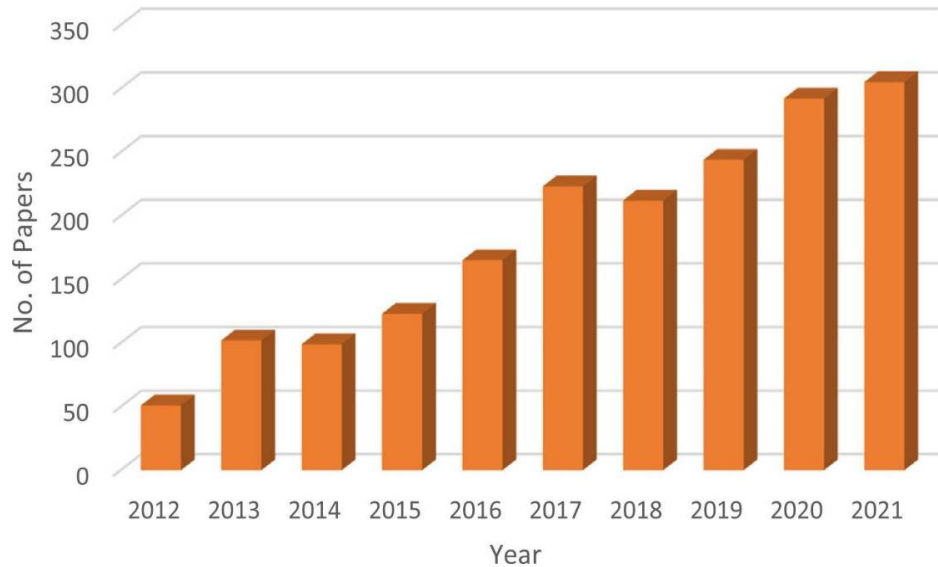
**Figure 1.11** : Schémas du processus de polymérisation interfaciale [18].

### 1.8. Progrès dans la synthèse des membranes TFC

Le graphique 1.1 montre le nombre d'articles qui ont utilisé les mots (membranes TFC) dans le champ de recherche au cours de la dernière décennie [19].

Dans ce travail, plusieurs polymères ont été choisis comme matériau de support des membranes TFC. Pour développer une membrane TFC idéale, de nombreux matériaux polymères tels que le polyéthersulfone (PES), l'acétate de cellulose (AC) et le polyacrylonitrile (PAN) ont été utilisés jusqu'à présent. En outre l'acétate de cellulose est parmi les polymères biodégradables efficaces présentent un grand intérêt en science et technologie, ce qui rend particulièrement intéressant pour les chercheurs car il s'agit d'un polymère biodégradable qui a une nature

hydrophile et présente une stabilité chimique et mécanique élevée, un excellent film de propriété de formation, respectueux de l'environnement, biocompatible, renouvelable et un substrat approprié pour développer des nanocomposites dotés de nouvelles propriétés matérielles [19].



**Graphique 1.1 :** Le nombre d'articles contenant « membrane TFC » dans leur titre [19].

Le polyacrylonitrile (PAN) a été choisi comme matériau de support en raison de son hydrophilie relativement plus élevée par rapport à d'autres polymères commerciaux. De plus, le PAN présente une bonne résistance aux produits chimiques, thermiques et aux solvants, créant un potentiel élevé d'utilisation dans une variété de conditions et d'applications [21].

Le polyéthersulfone, souvent connu sous le nom de PES, est un polymère organique amorphe qui suscite beaucoup d'attention en raison de ses caractéristiques uniques et de son potentiel dans le développement de membranes polymères. Le PES présente une résistance mécanique, une tolérance au pH, une stabilité thermique et une résistance chimique exceptionnelles, ce qui en fait un polymère idéal pour la fabrication de membranes [22].

Une solution de sodium carboxyméthyl cellulose CMC-Na a été ajoutée avant et après la polymérisation interfaciale entre la pipérazine (PIP) et le chlorure de trimésyle (TMC). C'est un dérivé cellulosé biopolymères aux sources abondantes et durables, il présente une bonne hydrophilie et une charge à sa surface, doté d'une combinaison de groupes hydroxyles réticulables et de groupes acides carboxyliques. [23].

## **1.9. Caractéristiques des membranes**

### **1.9.1. Flux et perméabilité**

#### **A. Flux de perméat $J_V$**

Le flux volumique de perméat est une mesure de volume de perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire. On l'exprime généralement en  $m^3$  par heure et par mètre carré de membrane. Le flux à l'eau pure ( $J_p$ ) est une caractéristique de la membrane qui est généralement indiquée par le fournisseur. Il obéit à la loi de Darcy qui montre notamment que le flux à l'eau est proportionnel à la pression transmembranaire ( $\Delta P$ ), il est défini par l'Equation 1.1 :

$$J_V = \frac{Q}{S} \quad (\text{eq 1.1})$$

Avec :

- $J_V$  : flux ( $L/m^2.h$ ).
- $Q$  : débit ( $m^3/s$ ).
- $S$  : surface géométrique de la membrane ( $m^2$ ).

#### **B. Perméabilité hydraulique de la membrane $L_P$**

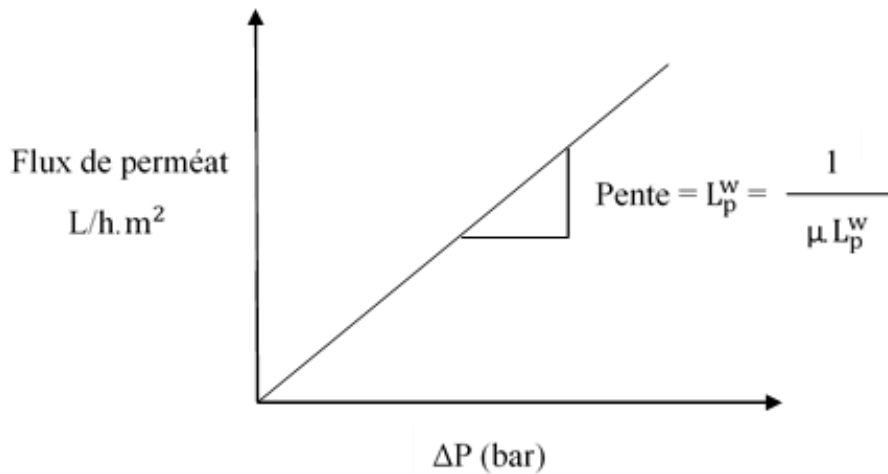
La perméabilité hydraulique ( $L_P$ ) représente le flux volumique de perméat par unité de pression ( $m^3.m^{-2}$ ). C'est une propriété intrinsèque de la membrane qui permet de comparer les matériaux entre eux (il est nécessaire de préciser la température à laquelle sont réalisées les mesures en raison de l'influence de celle-ci sur la viscosité du fluide). On définit la perméabilité hydraulique  $L_P$  (Equation 1.2) qui est valable pour toutes les membranes.

$$J_V = L_P \times PTM \quad (\text{eq 1.2})$$

Avec :

- $L_P$  : perméabilité hydraulique de la membrane ( $L/m^2.h.bar$ ).
- $PTM$  : pression transmembranaire (bar).





**Graphique 1.2 :** Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.

### 1.9.2. Sélectivité

La sélectivité d'une membrane fait référence à sa capacité à séparer les composants d'un mélange ; typiquement, elle se définit comme le rejet (également appelé rétention) des espèces (sels, macromolécules, particules) que la membrane est censée retenir. Pour deux espèces moléculaires à séparer, il est défini comme le rapport entre perméabilité individuelle de deux espèces.

La membrane retient le soluté selon les conditions suivantes :

- Leur taille : il s'agit d'un effet stérique créé par la structure "tamis" du matériau.
- Leur charge : les membranes peuvent être chargées, ce qui entraîne des interactions électrostatiques avec des composés chargés.
- Leur hydratation : dans le cas de petits solutés, le processus d'hydratation de l'eau qui l'entoure peut participer à la rétention.

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

$$T_R = 1 - \frac{C_P}{C_A} \quad (\text{eq 1.3})$$

Avec :

- $C_P$  : Concentration du perméat (mg/L).
- $C_A$  : Concentration d'alimentation (mg/L).

## **1.10. Mode de fonctionnement des membranes**

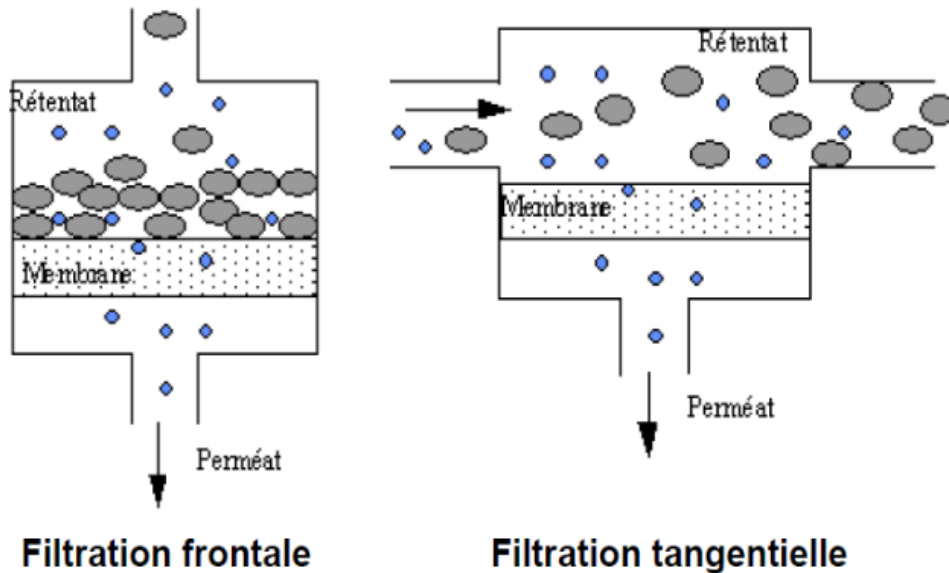
Les membranes peuvent être utilisées en filtration selon deux fonctionnements principaux. La filtration frontale ou la filtration tangentielle. Ces deux modes sont très importants et correspondent à deux technologies et deux approches complètement différentes de la filtration [24].

### **1.10.1. Filtration frontale**

La filtration est une technique qui nécessite un faible investissement, et des coûts énergétiques de fonctionnement qui sont faibles par rapport à la filtration tangentielle. Par contre, ce type de fonctionnement permet essentiellement de filtrer des suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatantes dans un secteur d'activité donné. En effet si la solution est fortement colmatante le dépôt devient tel que les flux deviennent trop faibles pour que l'opération puisse fonctionner avec des débits raisonnables. Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation, mais aussi dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie d'une eau de type « eau du réseau » qui est faiblement colmatante [24].

### **1.10.2. Filtration tangentielle**

En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane avec une vitesse moyenne  $V$ , imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière. En filtration tangentielle lors d'un changement de pression, les espèces arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un certain temps à se construire, durant cette phase, le flux décroît (Figure 1.12). Ensuite, un équilibre peut être atteint et le flux peut se stabiliser dans un état stationnaire. La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler – une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures) avec un flux de perméation à peu près constant [24].



**Figure 1.12 :** Comparaison entre filtration frontale et filtration tangentielle [25].

### **1.11. Colmatage des membranes**

Le colmatage c'est l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane, excepté la compaction et la modification chimique, En l'absence de colmatage,

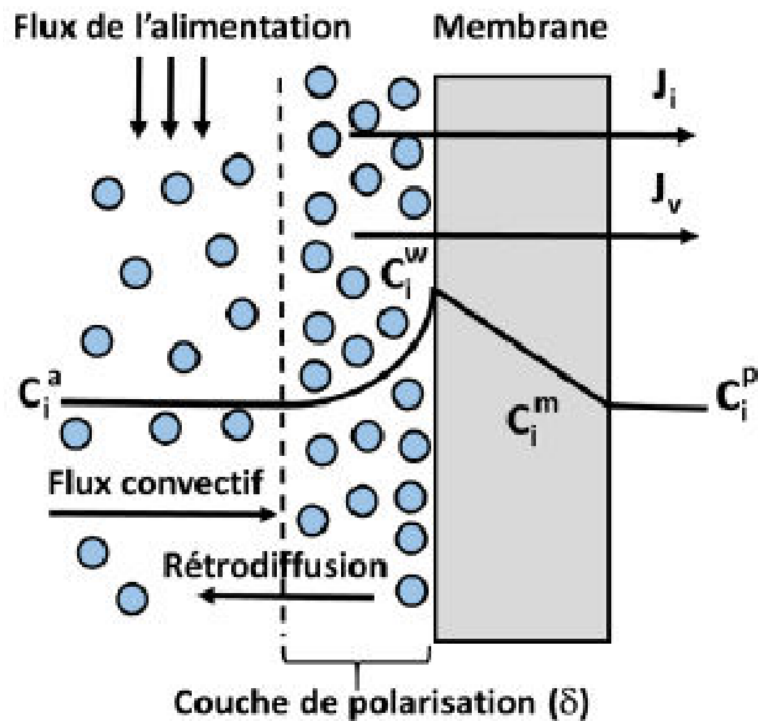
On distingue deux types de colmatage en termes de conséquence sur le flux du perméat.

- Le colmatage réversible est dû à l'accumulation des particules sur la face amont de la membrane. Le rétro lavage à l'eau est suffisant. Il s'agit du décolmatage physique. Le rétro lavage à l'eau ou à l'air permet de décolmater les pores.
- Le colmatage irréversible est la conséquence du dépôt de matières minérales et organiques au niveau des pores. Un procédé chimique est nécessaire pour récupérer le colmatage irréversible. L'utilisation d'acides tels que l'acide citrique ou nitrique est indispensable pour éliminer les matières minérales. La soude ou les détergents alcalins font disparaître les matières organiques [26].

### **1.12. Polarisation de concentration**

Un autre phénomène intervenant dans la diminution du flux de perméat est l'accumulation de matière au voisinage de la surface de la membrane. Lorsqu'un gradient de pression transmembranaire est appliqué, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Les solutés, partiellement ou complètement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci créant ainsi une surconcentration à l'interface membrane / solution externe. Le gradient de concentration

engendré entraîne un flux de diffusion du soluté, antagoniste, tendant à équilibrer les concentrations. La concentration du soluté à l'interface membrane / solution externe augmente jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Le flux de soluté traversant la membrane est alors égal au flux de convection dirigé vers la membrane sous l'action du gradient de pression diminué du flux de diffusion se déplaçant en sens inverse sous l'action du gradient de concentration (Figure 1.13) [9].



**Figure 1.13** : Représentation de la couche de polarisation [9].

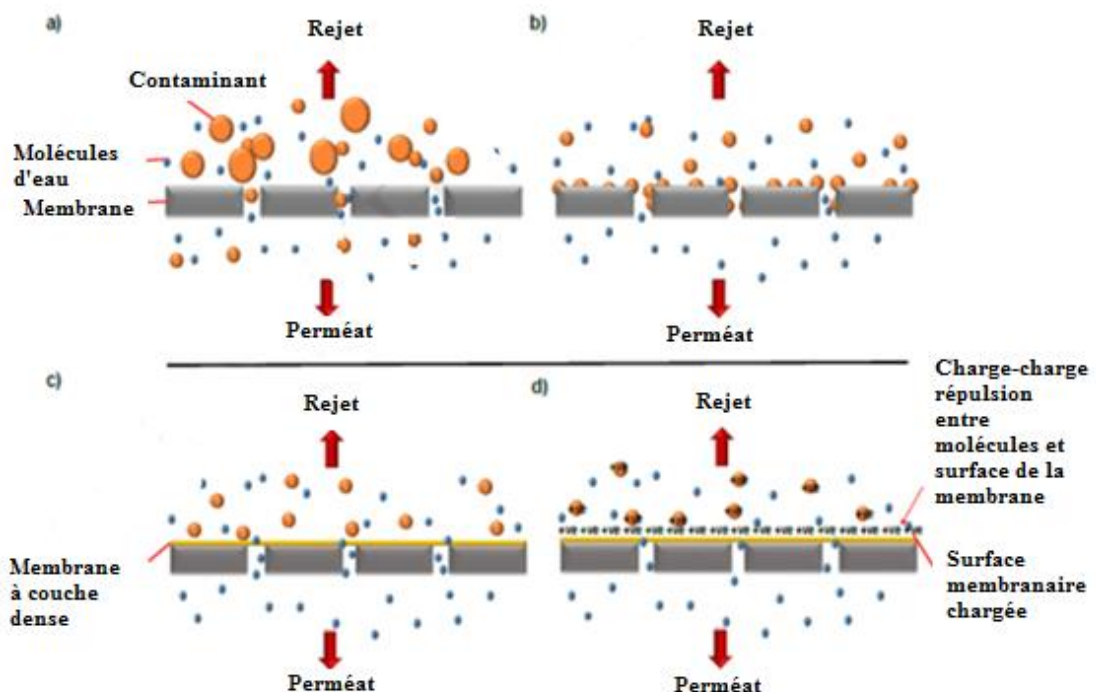
La théorie du film est le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire le phénomène de polarisation de concentration. Le transfert en solution est supposé localiser au voisinage de la membrane au sein d'une couche limite d'épaisseur appelée couche de polarisation. L'épaisseur dépend essentiellement des conditions hydrodynamiques appliquées dans le module et notamment de la vitesse de circulation du fluide à la surface de la membrane. La nanofiltration et l'osmose inverse sont moins affectées par ce phénomène car les flux sont plus faibles et les espèces à retenir ont généralement une masse plus réduite. Ce phénomène est cependant réversible, des effets secondaires peuvent se produire. Dans le cas de la filtration des sels, quand la limite de solubilité de celui-ci est atteinte en surface, des cristaux peuvent se former. Bien qu'il soit important de différencier le phénomène de polarisation de concentration des phénomènes de colmatage, il est impossible de les dissocier totalement dans la mesure où le colmatage est souvent le résultat d'un phénomène de polarisation accentué [9].

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

Le mécanisme d'élimination par séparation membranaire est plutôt simple et est généralement régi par un mécanisme d'exclusion de taille ou d'encombrement stérique, un effet d'exclusion de Donnan (répulsion de charge) et une capacité d'adsorption vis-à-vis de contaminants spécifiques. La figure 1.14 illustre les mécanismes d'élimination des solutés selon différents types de membranes. Certains processus membranaires peuvent impliquer plus d'un mécanisme de séparation [27].

#### 1.13.1. Exclusion de taille / encombrement stérique

Comme la membrane sert de barrière physique, le mécanisme d'exclusion dimensionnelle est donc le mécanisme le plus important impliqué dans le processus de séparation membranaire [28]. Une des caractéristiques clés qui contrôlent ce mécanisme est la taille des pores de la membrane et la taille du contaminant cibles. La taille microscopique des pores des membranes peut être obtenue par analyse par porosimétrie ou par expériences de coupure de poids moléculaire (MWCO). En confirmant la taille des pores de la membrane fabriquée, le type de contaminants que la membrane pourrait supprimer efficacement peut être déterminé [27].



**Figure 1.14 :** Mécanisme d'élimination par séparation membranaire [27].

- a) Mécanisme d'exclusion stérique / encombrement stérique par membrane basse pression
- b) adsorption par membrane basse pression.
- c) mécanisme d'exclusion de taille / d'encombrement stérique par membrane TFC.

d) Exclusion de Donnan / répulsion de charge par membrane TFC.

La figure 1.14 (a) montre la taille de coupure des contaminants pouvant être rejetés par différents processus membranaires. En règle générale, les solutés dont la taille est inférieure à la surface de la membrane traversent la membrane tandis que les solutés les plus grands seront retenus. Parmi les processus membranaires, les membranes TFC (NF, RO et FO) sont efficaces pour éliminer les ions en raison de la présence d'une couche de peau dense au-dessus de leur structure [93]. Ce n'est pas surprenant, car la couche dense ne présente pas de pores ou est très serrée, des pores qui permettent uniquement aux molécules d'eau de se diffuser et de traverser tout en inhibant le passage des solutés dissoutes [27].

#### **1.14. Nettoyage des membranes**

Le nettoyage des membranes peut être effectué de deux manières en fonction des mécanismes d'élimination des encrassements : le nettoyage physique et chimique. Dans cette section, le nettoyage physique et le nettoyage biologique seront brièvement mentionnés, et l'accent sera mis sur le nettoyage chimique [29].

##### **1.14.1. Nettoyage physique**

L'élimination des salissures à la surface de la membrane en appliquant des forces hydrauliques ou mécaniques est appelée nettoyage physique. Les méthodes de nettoyage physique les plus largement utilisées sont les méthodes hydrauliques (rinçage avant et arrière, lavage à contre-courant, relaxation de la membrane et rinçage à l'air) et mécaniques (nettoyage à la bille éponge et aux particules fluidisées). En plus de ces méthodes, des méthodes innovantes telles que les champs ultrasoniques et électriques ont été développées ces dernières années. La base de ces méthodes réside dans les processus mécaniques appliqués pour éliminer les contaminants de la surface de la membrane [29].

##### **1.14.2. Nettoyage chimique**

Le nettoyage chimique est défini comme l'élimination des impuretés par des agents chimiques, notamment en rétablissant le flux membranaire. La perméabilité et la sélectivité, nécessaires à de bonnes performances de flux et au contrôle de la qualité des produits, sont les déterminants les plus importants de l'efficacité des membranes. Le nettoyage chimique est également la méthode la plus efficace pour restaurer et entretenir ces deux facteurs importants. Pour cette raison, le nettoyage chimique doit être efficace afin de séparer les différents types d'encrassements de la membrane, d'où en rétablissant les caractéristiques de flux de perméat de la membrane [29].

Les membranes de microfiltration ont tendance à s'encrasser ; Par conséquent, un nettoyage est nécessaire pour contrôler l'encrassement inorganique, microbien, biologique et colloïdal. Un nettoyage chimique est généralement nécessaire lorsque le lavage à contre-courant ne parvient pas à éliminer les salissures ou à restaurer le flux membranaire. Les traitements de nettoyage chimique peuvent être divisés en types de base suivants :

- Membranes encrassées immergées dans des produits chimiques, tels que le « nettoyage en place » (CIP).
- Ajout de produits chimiques au flux d'alimentation, tels que le « lavage chimique » (CW).
- Combinant un nettoyage physique et chimique, comme le « lavage à contre-courant chimique amélioré » (CEB).

### **1.15. Conclusion**

Dans cette étude bibliographique, nous avons pris soin de définir de manière précise les fondements théoriques de notre travail. Ce chapitre expose les principes fondamentaux de la filtration membranaire. Les diverses catégories de membranes commercialisées ont d'abord été définies. Notre objectif était de décrire le principe de diverses méthodes de séparation membranaire à gradient de pression et de déterminer leur domaine d'application. On a défini les quatre méthodes de séparation : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

Enfin, on a examiné les caractéristiques spécifiques liées aux phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration, qui entravent le transfert de matière lors de toute opération de séparation membranaire.

**CHAPITRE 2**  
**MATERIEL ET METHODE**



## CHAPITRE 2

### MATERIEL ET METHODE

#### **2.1. Introduction**

Ce chapitre examine les divers protocoles expérimentaux et techniques de caractérisations employés pour mener à bien ce travail. La première partie abordera les différents produits chimiques nécessaires à la fabrication des membranes organiques planes, en présentant les étapes à suivre pour l'élaboration des membranes de type film à couche mince TFC en utilisant la méthode de polymérisation interfaciale PI.

Dans la deuxième partie, les diverses techniques de caractérisation sont examinées, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Une description complète du dispositif expérimental mis en place pour évaluer les performances des films membranaires élaborés est présentée. Cela inclut l'évaluation de la perméabilité à l'eau, du flux et de la rétention des solutés chargés pour les différentes membranes sélectionnées.

Dans cette partie, nous présentons également les différentes techniques analytiques utilisées tout au long de nos expérimentations.

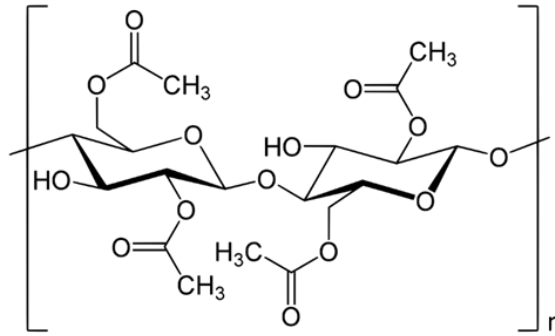
#### **2.2. Produits chimiques**

##### **2.2.1. Les polymères**

###### **A. Acétate de cellulose (AC)**

L'AC [N°CAS : 9004-35-7, Nom chimique : Cellulose acétique, Formule chimique :  $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ ].

L'acétate de cellulose (AC) matière solide, blanche, amorphe, insoluble dans l'eau est une matière plastique inventée en 1865. Sa structure (Figure 2.1) chimique dérive de celle de la cellulose, les groupements hydroxyles ayant été substitués (en totalité ou en partie) par des groupements acétates. Dans le procédé d'estérification de la cellulose, on accorde une grande importance au degré de substitution en acétyle (noté DS qui représente aussi la teneur massique en groupements acétyle). Celui-ci est compris entre 0 et 3. Sa valeur est fondamentale car les propriétés physico-chimiques du polymère résultant en dépendent [30].



**Figure 2.1 :** Structure moléculaire d'acétate de cellulose [31].

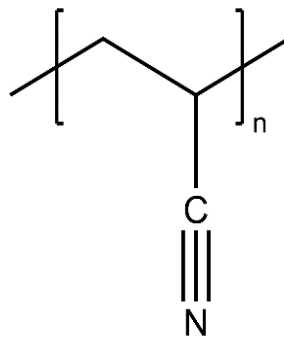
Parmi ses caractéristiques, on a :

- Il est soluble dans de nombreux solvants courants (en particulier acétone et d'autres solvants organiques faciles à produire comme les cétones, esters, éthers, chloroforme et trichloroéthylène).
- Il est très hydrophile (Il se mouille facilement, et absorbe facilement certaines molécules) [31].

### **B. Polacrylonitrile (PAN)**

Le PAN [N°CAS : 25014-41-9, Nom chimique : Poly(1-acrylonitrile), Formule chimique :  $(C_3H_3N)_n$ ].

Le polyacrylonitrile, communément appelé PAN est un polymère organique semi-cristallin et possède un groupe fonctionnel nitrile ( $-C\equiv N$ ) fortement polaire qui peut s'hydrolyser en groupement carboxylique ( $-COOH$ ) après traitement avec la soude (NaOH) [32].



**Figure 2.2 :** Structure moléculaire du polyacrylonitrile [32].

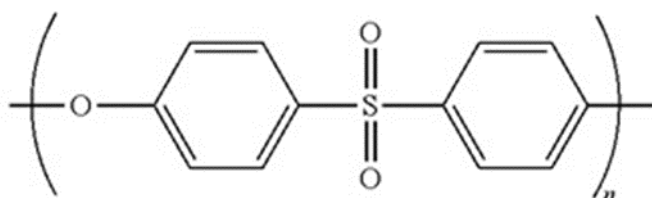
Parmi les caractéristiques à souligner dans le PAN :

- C'est le polymère le plus résistant parmi tous à la dégradation par la lumière solaire, principalement par les rayons ultraviolets.
- A la capacité de former des fibres orientées.
- Il est assez inerte et résistant à la plupart des solvants organiques et des acides, n'étant attaqué que par des liquides hautement polaires et des solutions concentrées de bases [32].

### **C. Polyéthersulfone (PES)**

Le PES [N°CAS : 25667-42-9, Nom chimique : Poly(oxy-1,4-phénylènesulfonyl-1,4-phénylène), Formule chimique :  $(C_{12}H_{10}O_4S_2)_n$ ].

Le polyéthersulfone (PES), est un polymère thermoplastique amorphe de haute performance qui appartient à la famille des polyaryléthersulfones. Il est généralement produit par la polycondensation de dichlorodiphényle sulfone et de bisphénol A. Cette réaction résulte en la formation d'une longue chaîne polymère dotée d'unités répétitives de sulfone [27].



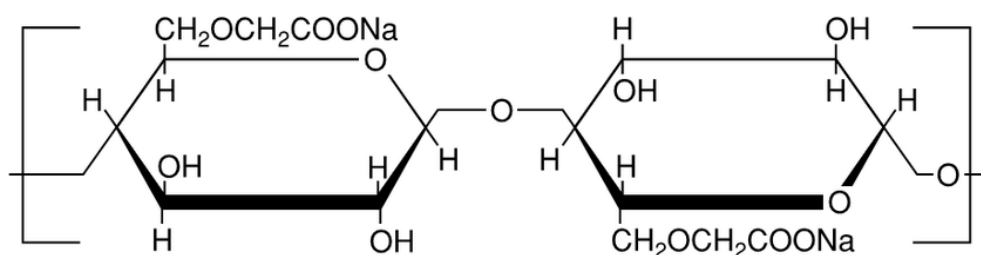
**Figure 2.3 :** Structure moléculaire du polyéthersulfone [33].

Grâce à sa structure moléculaire unique, le PES résiste à de nombreux solvants, acides, et bases, ce qui le rend idéal pour des utilisations dans des environnements chimiquement agressifs. Il peut maintenir ses propriétés mécaniques et structurelles jusqu'à des températures dépassant 200°C. Outre sa résistance thermique et chimique, le PES offre une excellente résistance à la traction, une faible absorption d'humidité et une bonne flexibilité [33].

### **D. Carboxyméthyl cellulose (CMC)**

La CMC [N°CAS : 9000-11-7, Formule chimique :  $(C_6H_8O_4(OH)_3CH_2COONa)_n$ ].

La carboxyméthyl cellulose, CMC est un dérivé anionique et hydrosoluble de la cellulose, un polysaccharide linéaire de l'anhydro-glucose. Les unités répétitives sont reliées par des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques. Au niveau moléculaire, la principale différence entre la CMC et la cellulose réside uniquement dans certains groupes carboxyméthyles anioniques (c'est-à-dire  $-CH_2COOH$ ) dans la structure de la CMC qui remplacent les atomes d'hydrogène de certains groupes hydroxyles présents dans l'infrastructure de la cellulose vierge [34].



**Figure 2.4 :** Structure moléculaire du carboxyméthyl cellulose [34].

Les propriétés de la carboxyméthyl cellulose (CMC) basées sur les informations fournies dans les résultats de recherche :

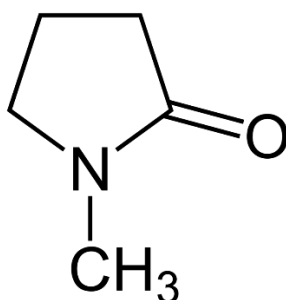
- Solubilité : La CMC est soluble dans l'eau à n'importe quelle température, ce qui la rend facile à utiliser dans diverses applications.
- Propriétés épaississantes : La CMC est utilisée comme agent épaississant et stabilisant dans de nombreux produits [34].

### 2.2.2. Les solvants et réactifs

#### A. N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP)

La NMP [N°CAS : 872-50-4, Formule chimique : C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO].

La N-Méthyl-2-pyrrolidone, communément appelé NMP se présente sous la forme d'un liquide incolore ou jaune clair, polaire, d'odeur légèrement aminée. Elle est utilisée comme solvant et dissout un grand nombre de composés minéraux et organiques [35].

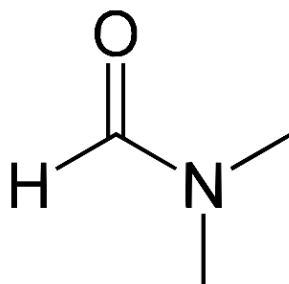


**Figure 2.5 :** Structure moléculaire du n-méthyl-2-pyrrolidone [35].

#### B. N,N-Diméthylformamide (DMF)

Le DMF [N°CAS : 68-12-2, Formule chimique : HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Le N,N-diméthylformamide, communément appelé DMF est un solvant courant en chimie organique. Il est un liquide incolore ou jaune très clair, de faible odeur aminée. Dans les conditions normales de température et de pression, le DMF est un produit stable. Chauffé à des températures supérieures à 350 °C, il se décompose en diméthylamine et oxyde de carbone [36].

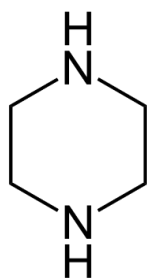


**Figure 2.6 :** Structure moléculaire du n,n-diméthylformamide [36].

### **C. Pipérazine (PIP)**

La PIP [N°CAS : 110-85-0, Formule chimique :  $C_2H_{10}N_2$ ].

La pipérazine (PIP) est un composé organique caractérisée par une structure simple composée de deux atomes d'azote liés par une chaîne éthylique. Cette substance appartient à la classe des diamines cycliques, où les atomes d'azote sont placés à des positions opposées dans un cycle hexaédrique. La pipérazine existe sous différentes formes, mais c'est surtout sa forme de base qui est largement utilisée dans divers domaines industriels et pharmaceutiques [37].



**Figure 2.7 :** Structure moléculaire de la pipérazine [37].

Les propriétés de la pipérazine peuvent varier légèrement selon ses dérivés et les substituants attachés à son cycle. Ces modifications structurales sont souvent employées pour adapter la molécule aux besoins spécifiques de son application, qu'elle soit industrielle ou médicinale.

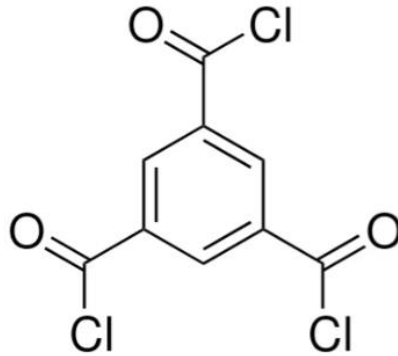
La pipérazine soluble dans l'eau, est une base faible ( $pK_a$  9,82 et 5,68). Le pH d'une solution aqueuse à 10% est d'environ 11,3 [37].

### **D. Chlorure de trimésoyle (TMC)**

Le TMC [N°CAS : 4422-95-1, Nom chimique : Chlorure de benzène-1,3,5-tricarboyle, Formule chimique :  $C_6H_3(COCl)_3$ ].

Le chlorure de trimésoyle (TMC) est un composé d'ammonium quaternaire de chitosane. Il présente également une stabilité chimique dans des conditions riches en sel ou en acide et est capable de transporter des espèces ioniques à travers les membranes. Le chlorure de trimésoyle n'est pas soluble dans l'eau en raison de son groupe amide, mais il a une perméabilité à l'eau élevée.

Le composé est neutre à pH 7 et possède des propriétés de pression constante, ce qui le rend adapté à une utilisation avec des membranes de carbone à parois multiples [38].



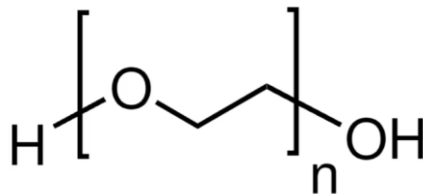
**Figure 2.8 :** Structure moléculaire du chlorure de trimésyle [38].

### **2.2.3. Les additifs**

#### **A. Polyéthylène glycol (PEG)**

Le PEG [N°CAS : 25322-68-3, Nom chimique : poly (oxyde d'éthylène), Formule chimique :  $C_2H_4O$ ].

Le PEG est un polymère obtenu par polyaddition du monomère éthylène glycol. Sa propriété hautement hydrosoluble fait de ce polymère un très bon porogène pour les membranes organiques [39].



**Figure 2.9 :** Structure moléculaire du polyéthylène glycol (PEG) [39].

#### **2.2.4. Produits chimiques pour les essais de filtration et technique d'analyse**

Plusieurs composés ont été utilisés pour étudier la sélectivité de la membrane et évaluer leur performance. Il s'agit des sels tels que :

- NaCl (chlorure de sodium à 7 g/L).
- $MgSO_4$  (sulfate de magnésium à 300 mg/L).
- $CaCO_3$  (carbonate de calcium à 300 mg/L).

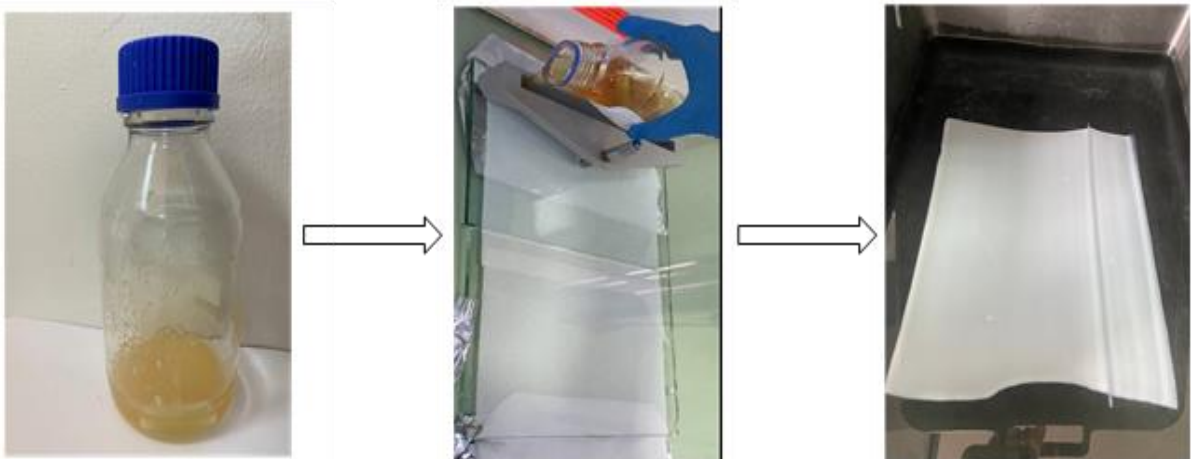
## **2.3. Préparation des membranes composites**

### **2.3.1. Méthode d'élaboration des supports membranaires**

Les supports membranaires, utilisant l'AC ou le PES ou le PAN comme polymère de base ont été préparées selon la méthode d'inversion de phase (décrite dans la section I) induite par le changement de phase par un non solvant du polymère (Non Solvent Induced Phase Separation (NIPS)) comme présente la figure 2.10.

Les membranes en polyéthersulfone (PES) ont été élaborées en dissolvant 18% en poids de polyéthersulfone (PES) dans 81% de n,n-diméthylformamide (DMF) comme solvant avec une agitation constante de 300 tr/minute pendant 24h à une température de 60°C. Une solution homogène a été obtenue puis laissée sans agitation pendant 30 minutes pour éliminer les bulles d'air. Tandis que 13 % en polyacrylonitrile (PAN) et 18% acétate de cellulose (AC) ont été dissout respectivement dans 80% de n,n-diméthylformamide (DMF) et de n-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvants avec une agitation constante de 300 tr/minute pendant 12h à une température de 60°C.

Les collodions obtenus ont été étalés sur une plaque en verre à l'aide d'un couteau de coulée (casting knife) et immergée dans un bain de coagulation. Le film polymère subit une transformation progressive par coagulation, passant d'une phase liquide (couleur transparente) à une phase solide (couleur blanchâtre), tout en se détachant progressivement de la plaque de verre. Le film membranaire est déplacé dans un bain d'eau déminéralisée pendant 24 h pour accélérer l'échange entre solvant et non-solvant.

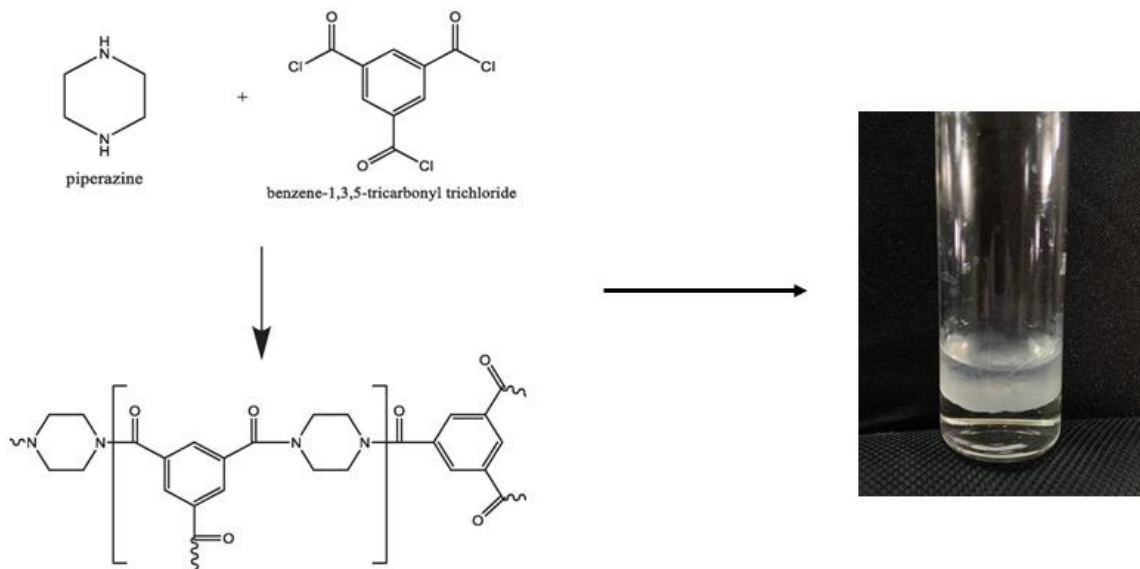


**Figure 2.10** : Etapes de préparation du film membranaire.

### 2.3.2. Préparation de la membrane composite à couche mince (TFC)

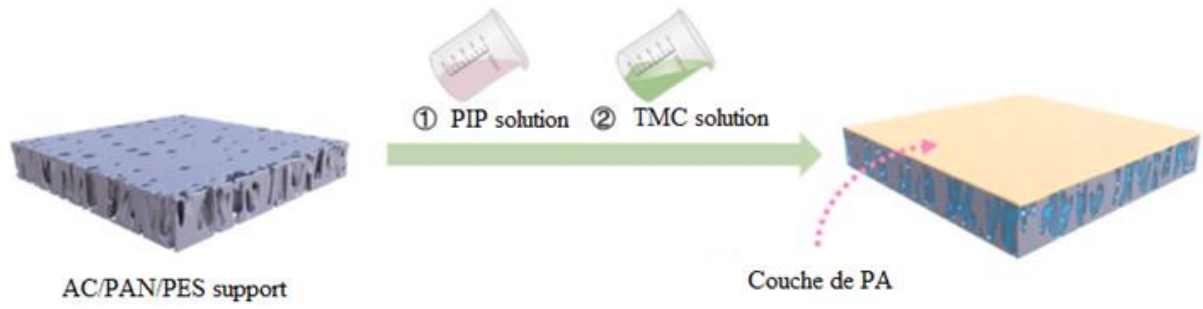
La formation d'une couche de polyamide réticulée sur la membrane a été effectuée via la polymérisation interfaciale (IP) qui se produit entre la pipérazine (PIP) et le chlorure de trimésosyle (TMC) (illustré sur la figure 2.11) sur le support PES ou PAN, comme suit :

- Après élimination de l'excès d'eau, une solution aqueuse contenant 2% en poids de pipérazine (PIP) a été versée sur le substrat et laissée en contact pendant 10 minutes.
- La surface de la membrane a été soigneusement essuyée à l'aide d'une serviette en papier et un rouleau de caoutchouc afin de retirer tout excès de PIP.
- Une solution de n-hexane contenant 0,2% à 0,7% en poids de chlorure de trimésosyle (TMC) a été versée sur la surface de la membrane et laissée réagir pendant une période de 3 min.
- Les membranes obtenues ont été rapidement séchées à l'air, puis placées dans une étuve pendant 15 minutes à une température de 80°C.

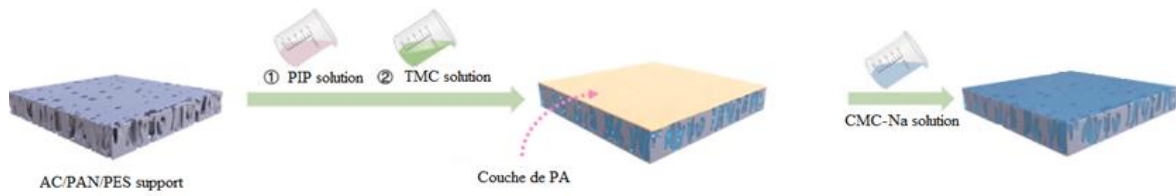


**Figure 2.11** : Réaction de polymérisation interfaciale entre PIP et TMC.

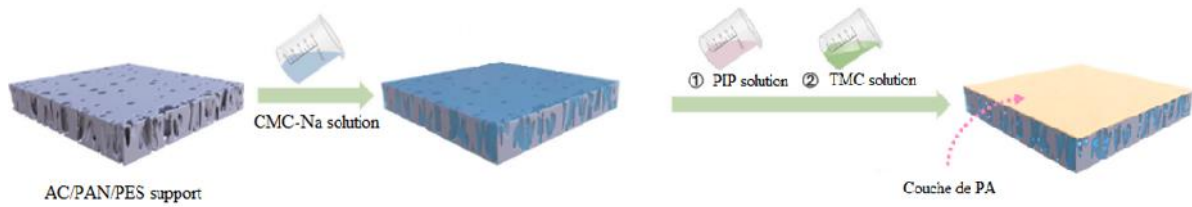




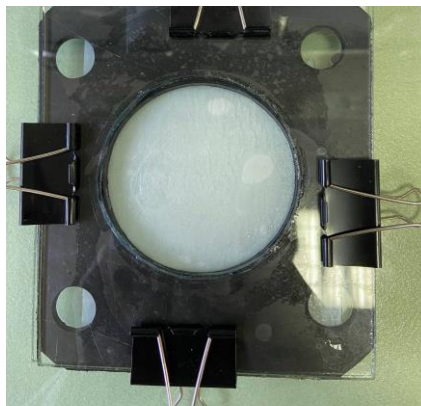
**Figure 2.12 :** Etapes de préparation des membranes TFC X1.



**Figure 2.13 :** Etapes de préparation des membranes TFC X2.



**Figure 2.14 :** Etapes de préparation des membranes TFC X3.



**Figure 2.15.** Une membrane TFC après préparation.

Voici un tableau récapitulatif des constituants et la composition du film membranaire.

**Tableau 2.1** : Les constituants et la composition des membranes.

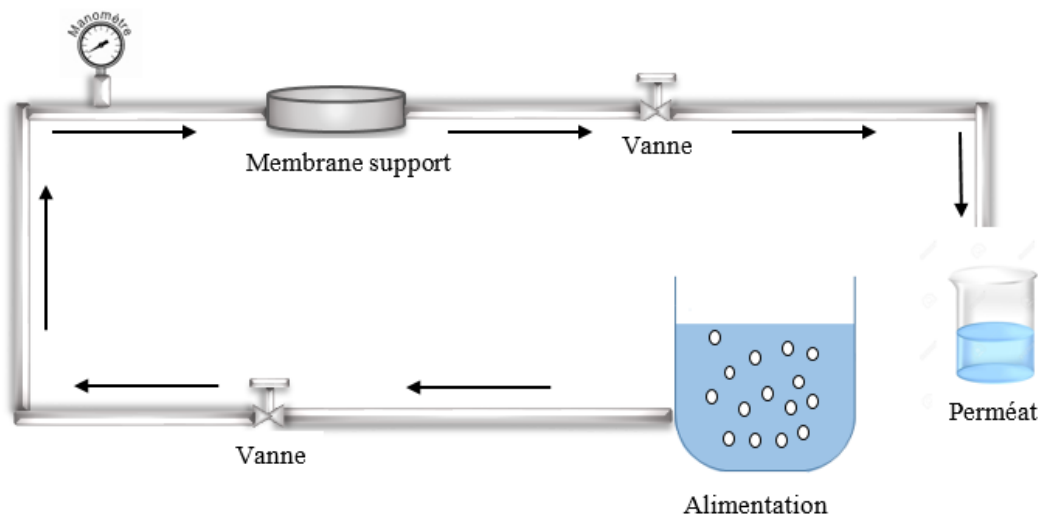
Symbole des membranes	AC	PAN	PES	PIP	TMC	CMCNa	Observation
TFC AC A1	18%	/	/	2%	0,7%	/	
TFC AC A2	18%	/	/	2%	0,7%	2%	Ajoutée la solution du CMCNa après la PI.
TFC AC A3	18%	/	/	2%	0,7%	2%	Ajoutée la solution du CMCNa avant la PI.
TFC PAN B1	/	13%	/	2%	0,7%	/	
TFC PAN B2	/	13%	/	2%	0,7%	2%	Ajoutée la solution du CMCNa après la PI.
TFC PANB3	/	13%	/	2%	0,7%	2%	Ajoutée la solution du CMCNa avant la PI.
TFC PES C1	/	/	18%	2%	0,7%	/	
TFC PES C2	/	/	18%	2%	0,7%	2%	Ajoutée la solution du CMCNa après la PI.
TFC PES C3	/	/	18%	2%	0,7%	2%	Ajoutée la solution du CMCNa avant la PI.

## **2.4. Caractéristiques physico-chimiques des membranes**

### **2.4.1. Dispositif expérimental de filtration tangentielle**

Les performances en filtration et perméabilité des membranes sont évaluées à l'aide d'une filtration tangentielle. La mesure du flux membranaire avec de l'eau osmosée est réalisée avec le dispositif de filtration illustré dans la Figure 2.16. Il s'agit d'une cellule de filtration fabriquée par Delta SRL (Rende (Cs), Italie), spécialement conçue pour accueillir des membranes planes de 54 mm de diamètre, ce qui correspond à une surface utile de 22,9 cm<sup>2</sup>.

Les membranes sont toujours placées de manière à ce que leur surface active soit en contact avec la solution d'alimentation. La cellule est équipée de trois ouvertures : l'alimentation, le concentrât et le perméat relié à une pompe à haute pression. Toutes les mesures ont été réalisées à des pressions transmembranaires comprises entre 10 et 30 bars. Une agitation dans le bac d'alimentation afin d'homogénéiser la solution. La masse récupérée est collecté dans un bécher au cours du temps correspond au perméat. Les expériences de filtration ont été réalisées à la température ambiante.



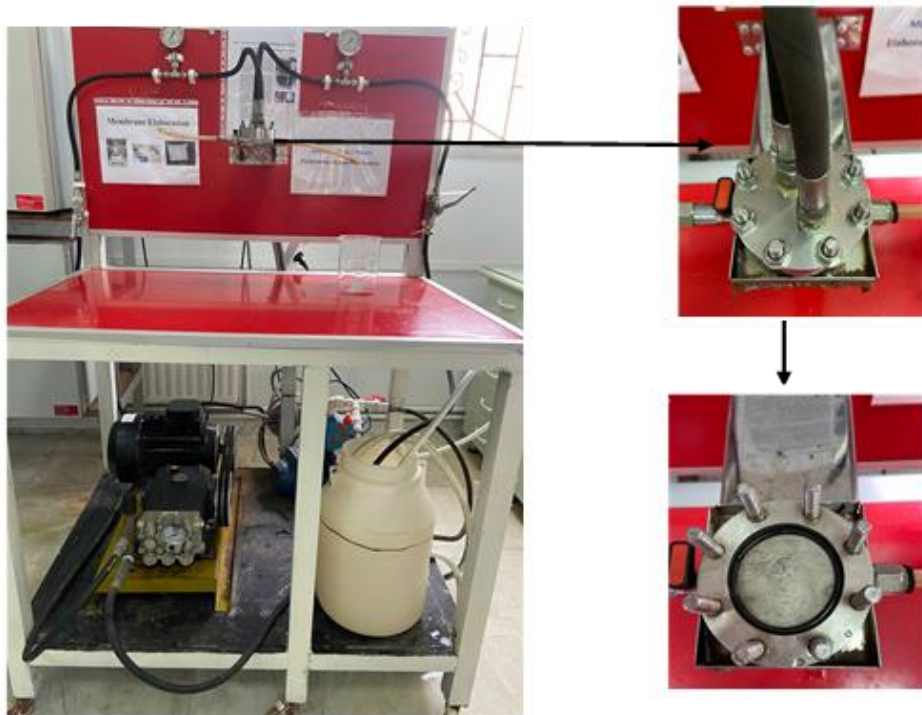
**Figure 2.16 :** Schéma de l'unité de test de filtration.

### **A. Conditionnement de la membrane**

Avant d'entamer le premier essai de filtration d'une membrane vierge, il est essentiel de procéder à une étape de conditionnement. Cela implique d'augmenter progressivement la pression dans le module de filtration afin d'assurer une mise sous pression graduelle de la membrane et son compactage. En effet, une montée trop rapide en pression peut provoquer une détérioration des performances de la membrane. Pratiquement, cette étape est effectuée en utilisant de l'eau ultrapure, et l'augmentation de la pression se fait par paliers de 10 bars jusqu'à atteindre une pression maximale de 30 bars. Cette pression est toujours supérieure à la pression maximale de travail (15 bars), est maintenue jusqu'à obtention d'un flux de perméation constant.

## **B. Essais de filtration**

Les expériences de filtration ont été réalisées en utilisant le pilote présenté sur la Figure 2.17 conçu est réalisé au niveau du laboratoire de l'équipe DDESM (Distillation Et Dessalement Des Eaux De Mers Et Saumâtre) de l'unité de développements des équipements solaires l'UDES. Les solutions sont préparées à partir des solutés neutres ou ioniques avec une concentration ne dépassant pas 1g/L. Les solutions ont été filtrées à des pressions allant de 10 à 30 bars et à température ambiante. Pour calculer le flux de filtration, nous supposons que la densité des solutions est très proche de celle de l'eau pure en raison de la faible concentration des solutés.



**Figure 2.17 :** Photo de l'unité de test de filtration.

### **2.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge appelé en anglais (FTIR) Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, est une technique de mesure basé sur l'analyse d'un rayonnement infrarouge à travers l'échantillon. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer une topographie des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'appareil émet un rayonnement sur une plage de longueur d'onde (infrarouge). Quand la longueur d'onde (énergie des photons) avoisine l'énergie de vibration ou d'absorption des molécules présent dans l'échantillon, une partie du rayonnement lumineux est absorbée. Sur le capteur, analyseur d'intensité lumineuse apparaissent des pics représentant des baisses d'intensité. L'appareil employé est un spectromètre SHIMADZU à transformée de Fourier (vitesse du miroir : 0,6329 cm/s, ouverture de l'iris : 100, détecteur DTGS) équipé d'un accessoire ATR Diamant

Golden Gâte dont la résolution est fixée à  $4 \text{ cm}^{-1}$ . La plage de fréquences balayées couvre le domaine de l'infrarouge moyen  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### **2.4.3. Absorption d'eau / teneur en eau**

Dans le cadre de nos expérimentations, l'analyse des propriétés de mouillabilité par absorption d'eau revêtait une importance capitale. Cette étude nous a permis d'évaluer avec précision les caractéristiques hydrophiles et hydrophobes des membranes. Pour déterminer le poids de la membrane humide, nous avons immergé les films de membrane dans de l'eau pendant une période de 24 heures, puis nous les avons séchés avec du papier et pesés. Ensuite, nous les avons placés dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 24 heures pour les sécher complètement avant de les peser à nouveau afin de déterminer le poids de la membrane sèche. Ce processus nous a permis d'obtenir des mesures précises du poids initial et final de la membrane, ce qui est essentiel pour évaluer son comportement d'absorption et de séchage.

Le pourcentage d'augmentation de la consommation d'eau est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = \frac{M_h - M_s}{M_h} \times 100 \quad (\text{eq 2.1})$$

Avec :

- $M_h$  : le poids de la membrane humide.
- $M_s$  : le poids de la membrane sèche.

### **2.4.4. Détermination des taux de sels divalent $\text{Mg}^{2+}$ et $\text{Ca}^{2+}$**

#### **A. Par Méthodes de dosage titrimétries**

- Analyse volumétrique de la dureté totale (TH)

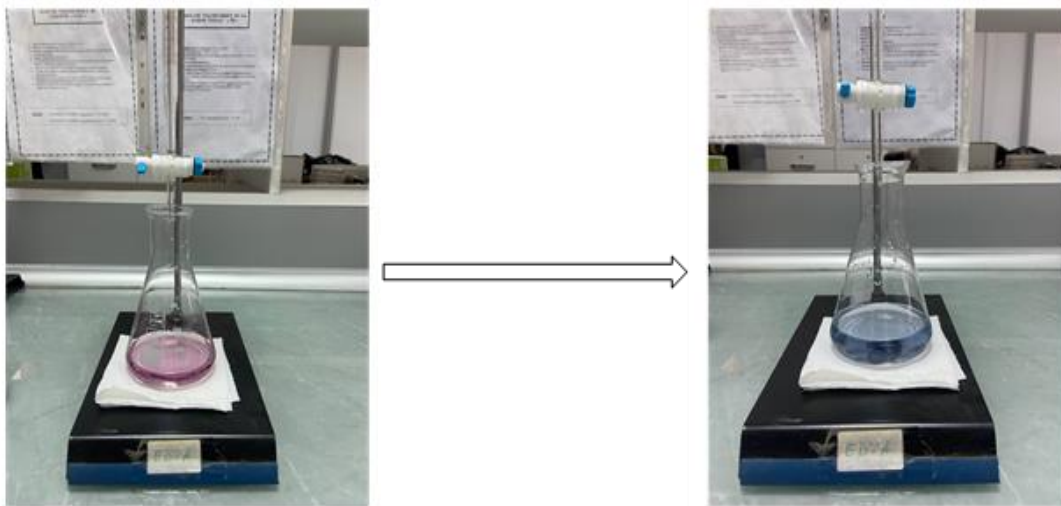
La dureté totale ou titre hydrotimétrique (TH) d'une eau est une mesure qui évalue la concentration globale des sels dissous de calcium et de magnésium dans l'eau.

Mode opératoire :

- Agiter délicatement le flacon de l'EDTA (l'éthylène diamine tétra acétique) 0,01 N.
- Remplir la burette avec l'EDTA 0,01 N.
- Eliminer les bulles d'air contenues dans la partie inférieure de la burette en ouvrant le robinet.
- Agiter l'échantillon doucement.
- A l'aide d'une fiole jaugée propre de 50 ml, introduire 50 ml d'échantillon dans un erlenmeyer propre de 250 ml.

- Ajouter 4 ml de solution tampon ammoniacal PH10 à l'aide de la pipette en plastique propre.
- A l'aide de la spatule, ajouter un peu d'indicateur coloré le NET jusqu'à obtenir une coloration rose-violette.
- Mélanger le tout et commencer à verser l'EDTA goutte à goutte tout en mélangeant énergiquement jusqu'à la coloration bleue franche.
- Noter le volume « V » de burette et calculer la concentration à l'aide de la formule suivante :

$$\text{TH mg/L de CaCO}_3 = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = V \times 20 \quad (\text{eq 2.2})$$



**Figure 2.18 :** Analyse volumétrique de la dureté totale (TH).

- Analyse volumétrique du calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ )

Le titre hydrotimétrique calcique ou le TH [ $\text{Ca}^{2+}$ ] représente spécifiquement la concentration des sels dissous calcium dans l'eau.

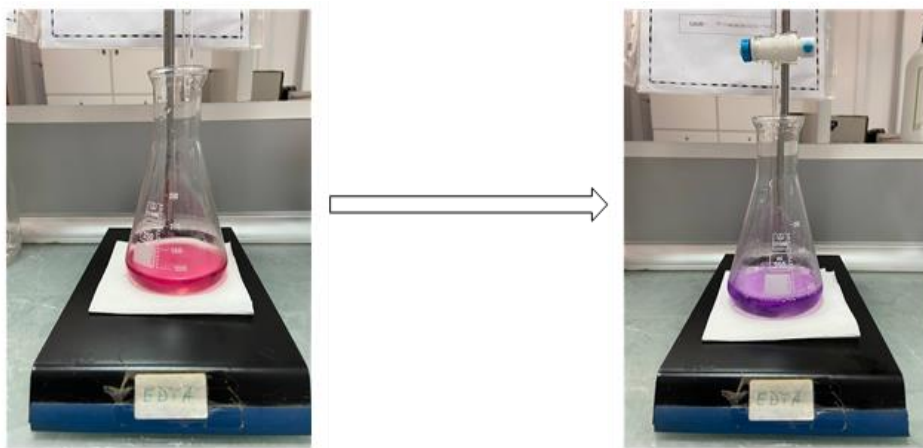
Mode opératoire :

- Agiter délicatement le flacon de l'EDTA 0,01 N.
- Remplir la burette avec l'EDTA 0,01 N.
- Eliminer les bulles d'air contenues dans la partie inférieure de la burette en ouvrant le robinet.
- Agiter l'échantillon doucement.
- A l'aide d'une fiole jaugée propre de 50 ml, introduire 50 ml d'échantillon dans un erlenmeyer propre de 250 ml.
- Ajouter 2 ml de solution dessoude NaOH 2 N à l'aide de la pipette en plastique propre.

- A l'aide de la spatule, ajouter un peu d'indicateur coloré murexide jusqu'à obtenir une coloration bien rose.
- Mélanger le tout et commencer à verser l'EDTA goutte à goutte tout en mélangeant énergiquement jusqu'à la coloration violette.
- Noter le volume « V » de burette et calculer la concentration en calcium à l'aide de la formule suivante :

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ mg/L} = V \times 8,016 \quad (\text{eq 2.3})$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ mg/L de CaCO}_3 = V \times 20,04 \quad (\text{eq 2.4})$$



**Figure 2.19.** Analyse volumétrique du calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

### **B. Par spectrophotométrie**

Pour mesurer le taux de magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  et du calcium  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'eau de mer, qui présentent des valeurs respectives de 1200 mg/l et 400 mg/l, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type HACH DR 1900, car les concentrations de ces sels et la dureté de cette eau est très élevée et le titrage est difficile à effectuer.



**Figure 2.20 :** Photo spectrophotomètre de type HACH DR 1900

## **2.5. Contrôle et suivi analyses physico-chimiques des eaux utilisées**

### **2.5.1. Potentiel d'hydrogène (pH)**

Le pH signifie potentiel hydrogène, il indique le caractère acide, basique ou neutre d'une solution aqueuse. C'est une grandeur sans unité comprise entre 0 et 14.

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

### **2.5.2. La conductivité**

La conductivité est un moyen de mesurer la teneur en différents ions dissout dans l'eau (comme les chlorures, les nitrates, les sulfates, le sodium, le magnésium, le calcium, le fer), qui permettent le passage de l'électricité. Mesuré en micro siemens par cm, la conductivité électrique est déterminée à l'aide d'un conductimètre. Pour mesurer la conductivité on a utilisé un conductimètre électrique de marque de HANNA (HI2550).

### **2.5.3. Total des Solides Dissous (TDS)**

TDS signifie Total Dissolved Solids ou Total des Solides Dissous est une valeur utilisée pour évaluer la qualité de l'eau. L'unité de mesure pour le TDS est exprimée en microgramme par litre. Elle détermine la quantité totale des substances organiques et inorganiques dissoutes dans un liquide. Dans notre cas, le liquide en question est l'eau utilisée. Il peut s'agir par exemple d'eau potable, d'eau synthétiques ou encore d'eau de mer. Dans ces eaux se trouvent souvent du calcium, du magnésium, du nitrate, du phosphate ou du sodium. Tous ces composés ont tendance à précipiter et former des dépôts.

## **2.6. Conclusion**

Les divers produits employés ainsi que les différentes étapes et démarches suivies dans l'élaboration des membranes composites ont été détaillé dans un premier lieu. Ensuite le dispositif expérimental utilisé pour tester les performances de ces membranes a été décrit ainsi que le protocole opératoire nécessaire pour chaque étude. Les méthodes de caractérisations physico-chimiques et analytiques ont été explicitées à la fin de ce chapitre. Ces analyses sont primordiales pour évaluer l'efficacité des membranes fabriquées, leurs performances et les propriétés requises.



**CHAPITRE 3**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

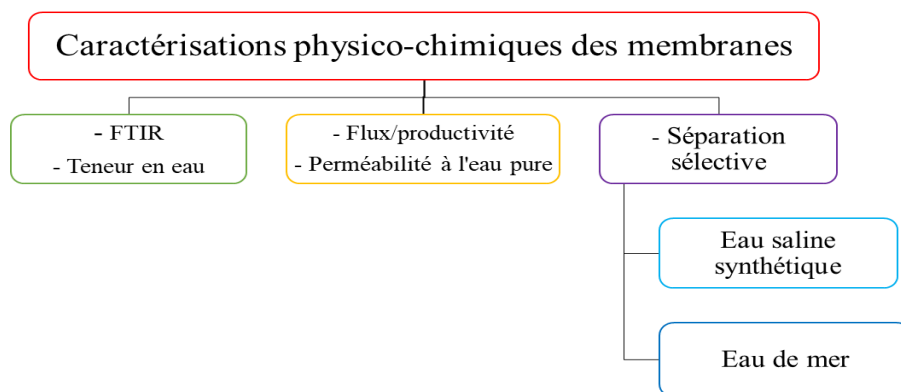
## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1. Introduction

Ce chapitre final valorise les résultats expérimentaux obtenus. La première partie concerne l'étude des propriétés des membranes élaborées par la caractérisation chimique des films membranaires à travers des analyses approfondies en infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et en teneur en eau. Les performances des membranes seront examinées en étudiant le transfert de matière et les facteurs qui jouent un rôle important pour la détermination et l'amélioration des propriétés physiques des membranes et optimiser ce transfert. Ces facteurs englobent des paramètres tels que la composition des matériaux (nature et concentration des polymères et additifs utilisés), les techniques de préparation du collodion, les méthodes de traitement, ainsi que la nature et la composition du coagulant.

Dans la deuxième partie, nous examinerons les mécanismes de sélectivités des membranes préparées vis-à-vis des solutions salines synthétiques et réelles. La concentration saline de la solution synthétique a été sélectionnée d'une manière à aboutir à des eaux saumâtres adéquates à celles des nappes phréatiques du sud algérien et dans le but de trouver des solutions durables et efficace. Pour enrichir ce travail, la dernière partie sera consacrée à l'étude de performance des membranes dans des conditions réelles, en utilisant deux sources naturelles en eau de mer. L'organigramme suivant récapitule les grands titres abordés dans cette partie pour faciliter la lecture de ce chapitre.



**Figure 3.1 :** Un organigramme qui récapitule les titres dans ce chapitre.

## **3.2. Caractérisation physico-chimiques des membranes**

### **3.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est l'une des techniques la mieux adaptées dans l'identification et l'analyse des constituants du mélange pour un film membranaire ou autre matériaux, puisqu'elle permet de mettre en évidence toutes les bandes caractéristiques des différents groupements fonctionnels existant sur le film membranaire ; ainsi que les interactions spécifiques 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 pures et modifiées. Elle va nous permettre de détecter ces différents groupements fonctionnels existants au sein de nos membranes.

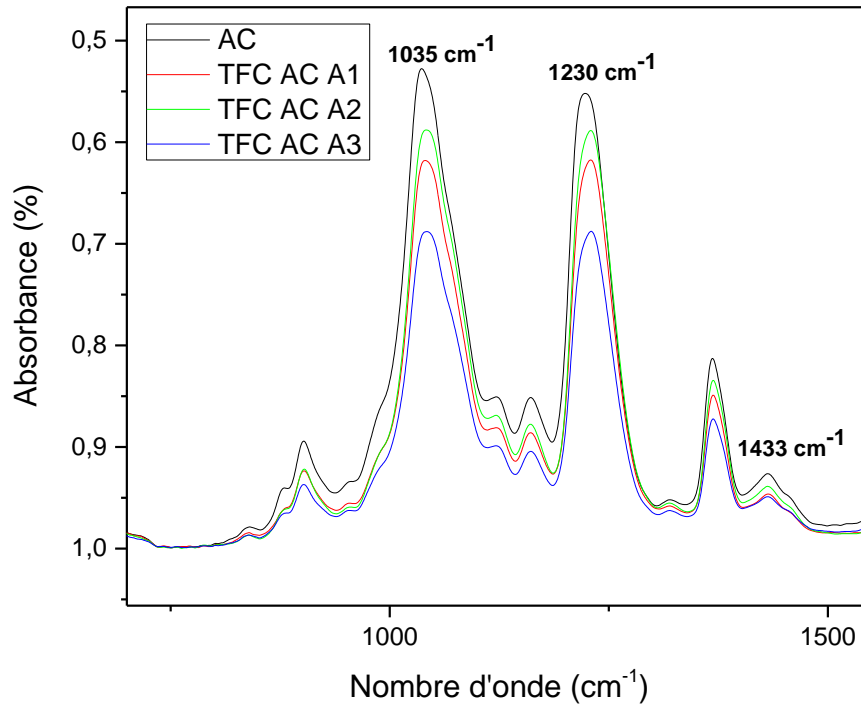
L'utilisation des polymères tels que ; l'acétate de cellulose AC, polyacrylonitrile PAN et polyethersulfone PES comme support membranaire, l'incorporation du groupement Carboxy Iméthyl cellulose CMC-Na, ainsi que l'addition du PEG comme agent porogène; signifie la présence de plusieurs et différents groupements fonctionnels. Dans ce contexte, nous avons identifié trois domaines à détailler dans l'intervalle de 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  pour mener une étude qualitative à savoir :

- Le premier domaine : 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations d'élongations des hydroxyles et des amines.
- Le deuxième domaine : 1790-1600  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations d'élongations des carbonyles et carboxylique.
- Le troisième domaine : 1600-400  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations d'élongations de différents groupements aliphatique et des groupements aromatiques.

#### **A. Etude de FTIR pour les Membrane TFC acétate de cellulose TFC AC A**

- Dans la région de 1600-400  $\text{cm}^{-1}$

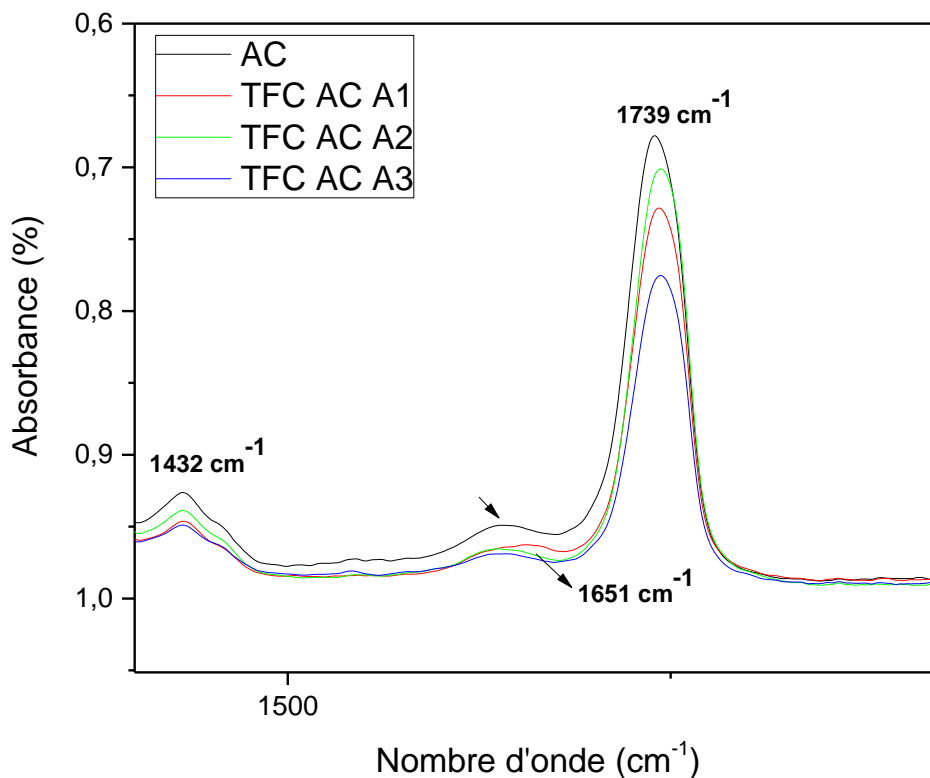
L'examen du spectre FTIR de la membrane à base de cellulose acétate pure AC illustré dans la figure 3.1 révèle la présence de plusieurs pics, nous citons les plus importants ; la présence des pics d'absorptions à 1035  $\text{cm}^{-1}$ , 1230  $\text{cm}^{-1}$  et 1433  $\text{cm}^{-1}$  attribués respectivement aux groupement C-O de l'alcool, de l'ester ainsi que celui des liaisons  $\text{CH}_2$  [27]. Nous remarquons que ces bandes sont identifiées dans toutes les membranes composites TFC AC A et s'élargissent et se déplacent vers les nombres d'onde le plus élevées par l'incorporation du CMC-Na impliquant la présence des vibrations d'étirement du C=O des alcools aliphatiques primaires et secondaires dans la cellulose du CMC-Na.



**Figure 3.1 :** Spectres FTIR des membranes TFC AC A dans le domaine (400-1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

- Dans la région de 1600-2000  $\text{cm}^{-1}$

Le pic d'absorption les plus importants dans les membranes acétate de cellulose pure se situent dans cet intervalle, la figure suivante montre la présence d'une bande fixée à 1739  $\text{cm}^{-1}$ . Elle est attribuée à la vibration de la liaison C=O de l'ester acétate  $-\text{COCH}_3$  dans la chaîne latérale de l'acétate de cellulose. Nous tenons à noter qu'un élargissement ou présence tel pic et de valeur similaire peut être justifié et identifier par la présence de la fonction carbonylée C=O du groupe  $\text{COO}^-$  de la molécule CMC-Na incorporée dans la couche finale de la membrane composite.

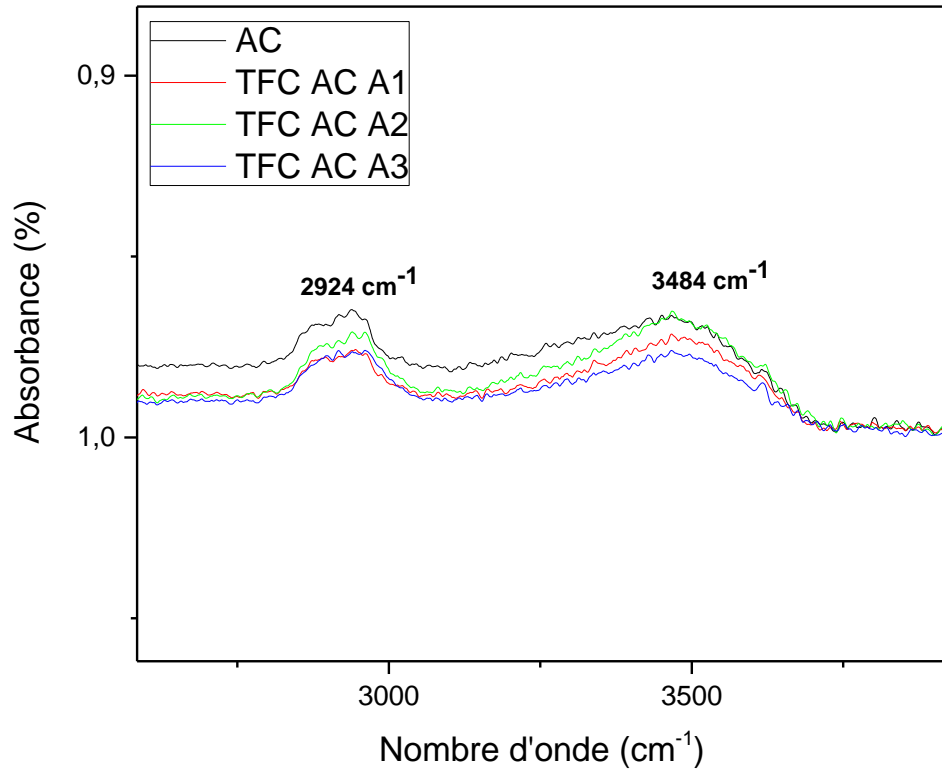


**Figure 3.2 :** Spectres FTIR des membranes TFC AC A dans le domaine ( $1600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ).

La polymérisation interfaciale induite par la réaction entre PIP et TMC implique la formation de liaison amide sur la couche sélective de la membrane TFC, les pics spécifiques caractérisant cette liaison sont deux, le premier se situe aux alentours de  $1651\text{ cm}^{-1}$  et est attribué aux vibrations d'étirement  $\text{C}=\text{O}$  des groupements  $-\text{CO}-\text{NH}$ , le second, se situe aux environs de  $1432\text{ cm}^{-1}$ , il est lié à la vibration d'étirement  $\text{O}-\text{H}$  des groupes carboxyliques, qui pourrait être générée par l'hydrolyse du chlorure d'acyle de TMC. A cause de la similitude de ces pics à ceux des groupements fonctionnels existant sur les films membranaires, ils se recouvrent entre eux (avec ceux de l'acétate de cellulose et de CMC) ce qui met en difficulté leurs détections.

- Dans la région de  $3600\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$

La figure 3.3 montre la présence d'une bande située aux alentours de  $3484\text{ cm}^{-1}$ , caractérisant le recouvrement de deux bandes vibrations dans l'acétate de cellulose pure. La première attribuée au groupement  $\text{OH}$  liée avec des groupements  $\text{C}=\text{O}$  par liaison hydrogène et la seconde correspond au groupement  $\text{O}-\text{H}$  libre. Un pic d'intensité modérée est enregistré à  $2924\text{ cm}^{-1}$  provenait du bande d'étirement des groupements méthylène ( $-\text{CH}_2-$ ) existant. L'incorporation du CMC Na dans les membranes TFC AC C2 et C3 implique l'élargissement de ces pics vu l'augmentation de la densité des groupements  $\text{OH}$  au sein de la structure membranaire.

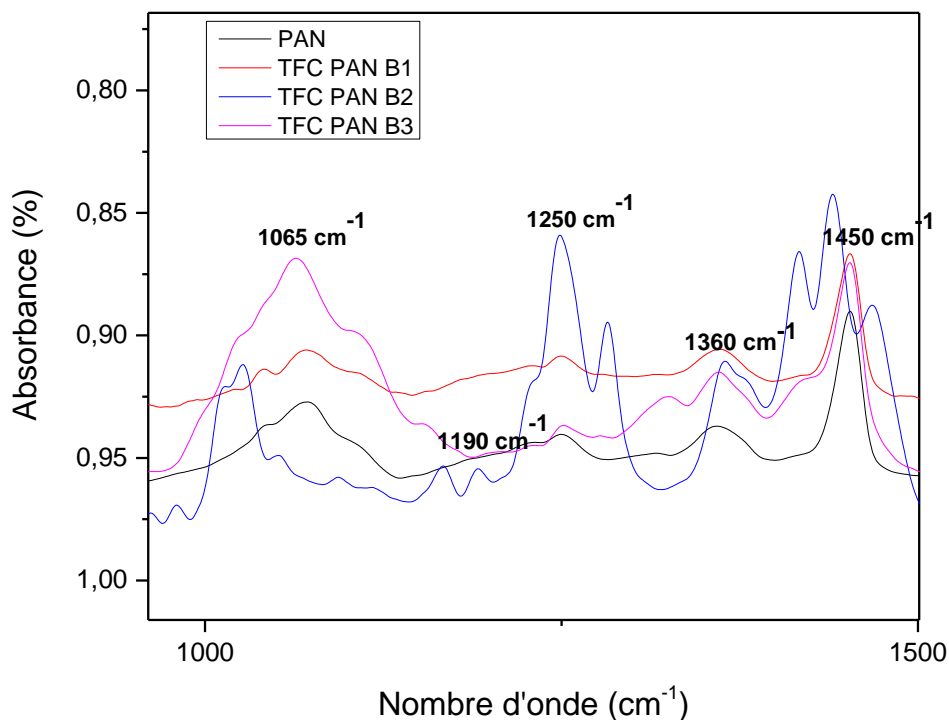


**Figure 3.3** : Spectres FTIR des membranes TFC AC A dans le domaine (3050-3600  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **B. Etude de FTIR pour les membrane TFC polyacrylonitrile TFC PAN B**

- Dans la région de 1600-400  $\text{cm}^{-1}$

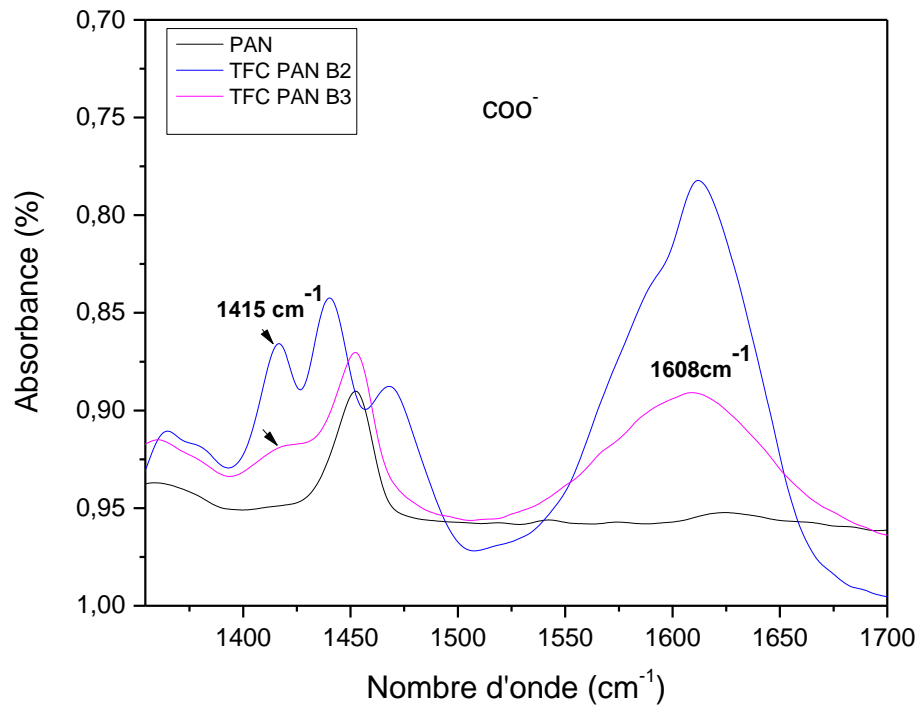
Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) présentaient des pics évidents à 1065  $\text{cm}^{-1}$ , 1190 et, 1250 $\text{cm}^{-1}$ , et 1360  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'étirement C-H, C=N et à certaines vibrations d'étirement de fonctionnalité raisonnable des groupes tels que  $-\text{COO}$ , C-OH et C-O-C [41]. La présence de la vibration d'étirement C-N à 1450  $\text{cm}^{-1}$  démontre l'élément N sur la surface du film [42].



**Figure 3.4 :** Spectres FTIR des membranes TFC PAN B dans le domaine (400-1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

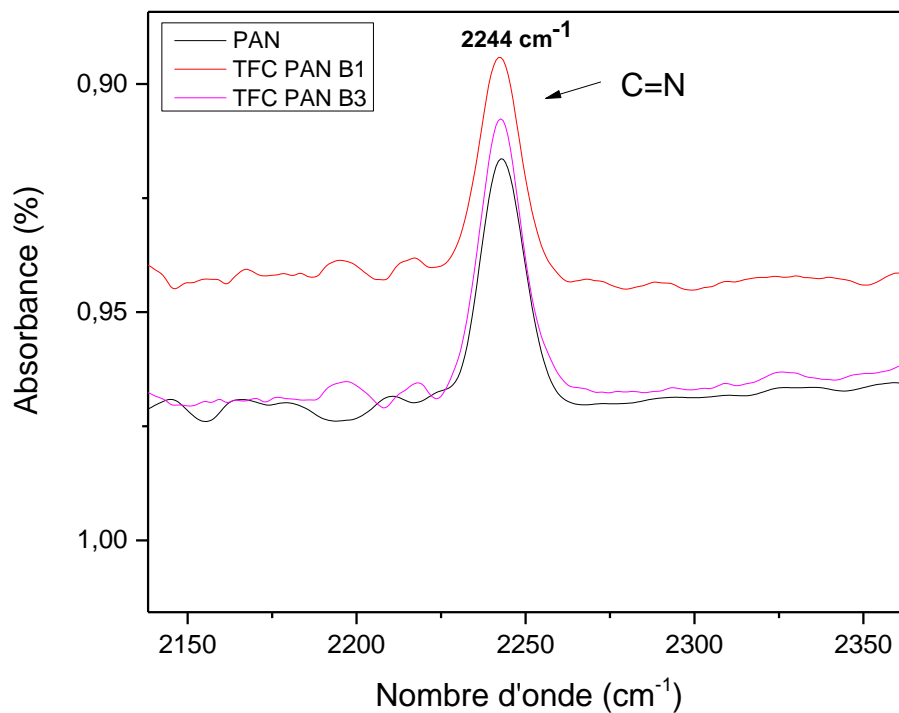
Nous observons dans le spectre suivant, l'absence des bandes situées aux environs de 1608  $\text{cm}^{-1}$  et 1415  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des membranes PAN et TFC PAN, ceci confirme qu'elles correspondent au groupement liées à la molécule CMC-Na. Elles sont attribuées aux vibrations liées aux carboxylates ( $\text{COO}^-$ ). Ces résultats ont confirmé le succès du revêtement de la couche CMC sur le support. Nous remarquons que la vibration du groupe carbonyle dans la CMC apparaît aux nombres d'onde inférieurs car le groupe  $\text{COO-H}$  dans la CMC est plus facilement dissocié. La dissociation des protons dans les groupes acides carboxylique provoquera une éventuelle résonance électronique dans les anions carboxyliques, de sorte que la densité électronique dans le groupe carbonyle sera plus faible. Cette valeur du nombre d'onde du groupe carbonyle issue des résultats de cette étude est plus proche de la valeur du nombre d'onde du groupe carbonyle (soit 1589  $\text{cm}^{-1}$ ) issue de la recherche menée par Eliza et al [43] qui utilise le même réactif. En parallèle ces bandes sont très larges, elles peuvent dissimuler la présence des groupements amides liées à la liaison amide de la polymérisation interfaciale entre le PIP et TMC.

En générale, la formation de groupements amide par polymérisation interfaciale se détecte dans cette région et par la présence des bandes du groupement amide, aux alentours de 1660 et 1480  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, la confirmation de la présence de telles bandes à travers ces graphes ne peut pas être tranchée car ces bandes [44,45] se superposent aux bandes des groupements fonctionnels des constituants de cette membrane.



**Figure 3.5 :** Le FTIR correspondant au groupement COO de la molécule CMC.

La figure suivante illustre la présence de la bande d'étirement du groupement  $C\equiv N$ . elle est focalisée aux alentours de  $2244\text{ cm}^{-1}$  et détectée dans toutes les membranes à base de polyacrylonitrile.

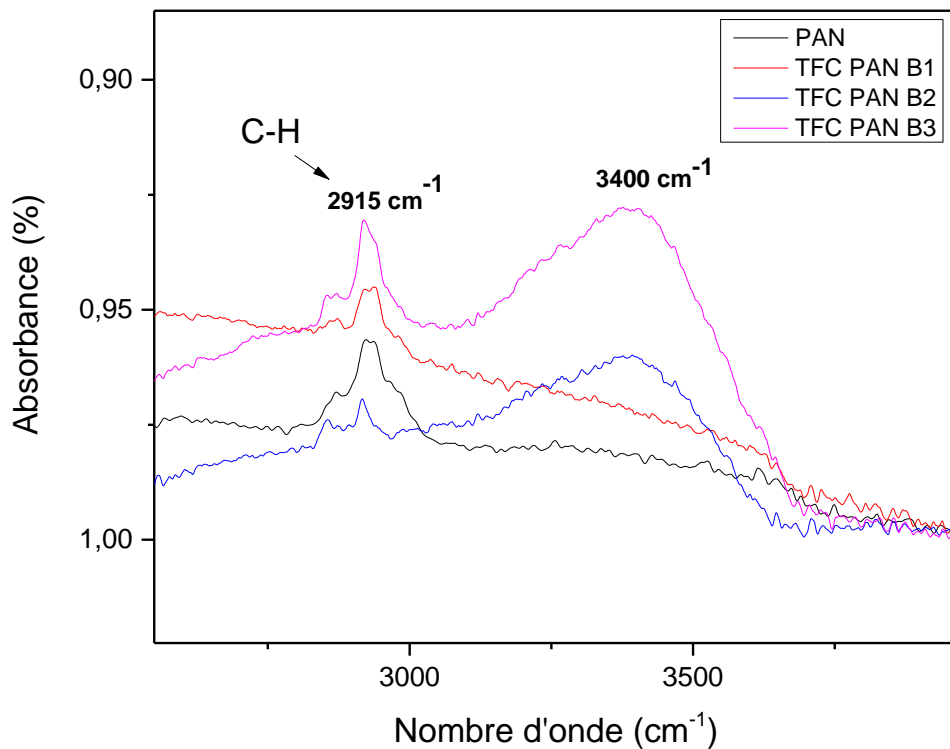




**Figure 3.6 :** Spectres FTIR des membranes TFC PAN B dans le domaine (2100-2400  $\text{cm}^{-1}$ ).

- Dans la région de 3600-3050  $\text{cm}^{-1}$

Le spectre ATR-FTIR (Fig 3.7) a révélé la présence des bandes de vibrations d'étirements fusionnées de groupes fonctionnalisés O–H et N–H ont été observées à proximité de 3400  $\text{cm}^{-1}$  [41]. Cette bande s'élargie pour les membranes TFC PAN B2 et TFC PAN B3, ceci est due à la présence du groupement O–H du groupement carboxylique présent dans la molécule CMC-Na. D'autre bande ont été observée aux alentours de 2830 et 2950  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la bande d'étirement de la liaison C–H.



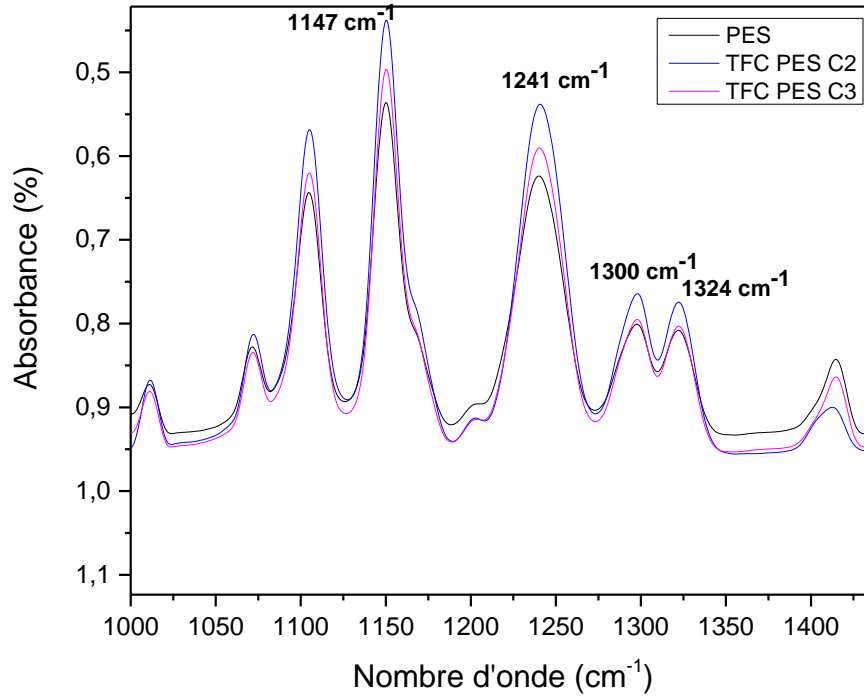
**Figure 3.7 :** Spectres FTIR des membranes TFC PAN B dans le domaine (3050-3600  $\text{cm}^{-1}$ ).

### C. Etude de FTIR pour les membranes TFC polyéthersulfone TFC PES C

- Dans la région de 1600-400  $\text{cm}^{-1}$

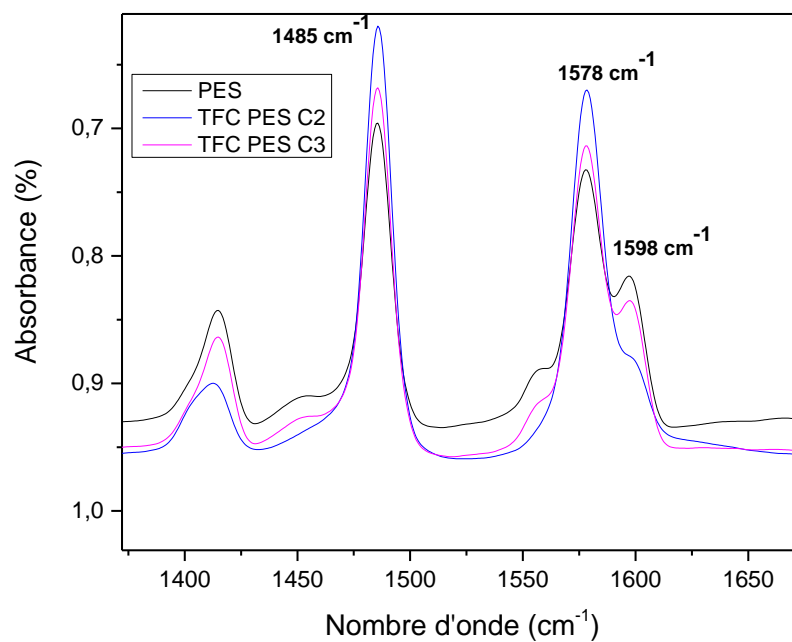
Le spectre FTIR du polymère PES, représenté dans la figure VI.6, affiche principalement plusieurs bandes d'absorption caractéristiques aux vibrations d'élongation et des déformations angulaires des groupements fonctionnels de ce polymère [46, 47] :

- Une bande relative à la déformation angulaire des groupements SO<sub>2</sub> localisée à 1300  $\text{cm}^{-1}$ .
- Une bande autour de 1241  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction éther (C-O-C).
- Une bande située aux alentours de 1147  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la vibration d'élongation de la liaison S=O.



**Figure 3.8 :** Spectres FTIR des membranes TFC PES C dans le domaine (400-1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

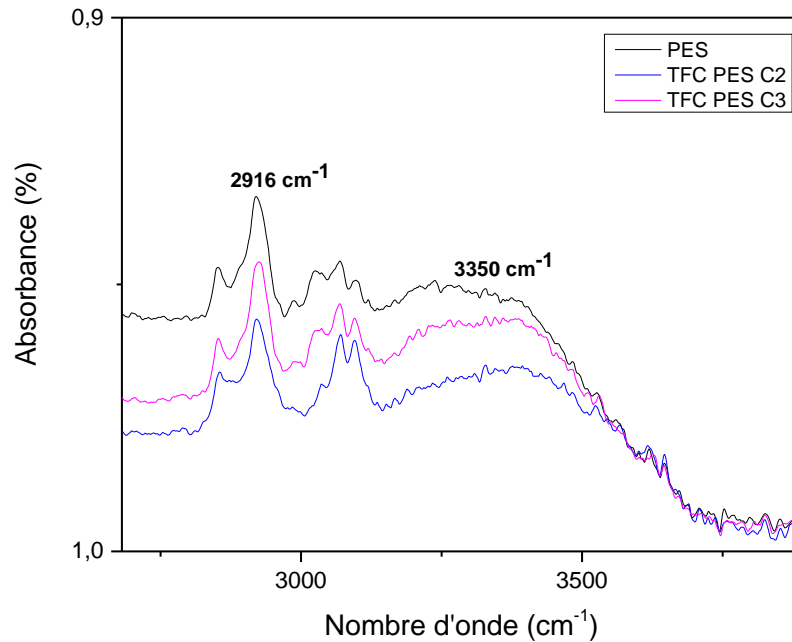
Deux bandes situées aux alentours de 1485 et 1578  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle benzénique. Dans les membranes composites, nous remarquons que ces bandes à 1578  $\text{cm}^{-1}$  s'élargissent et confirment la présence des principales bandes vibrationnelles liées aux carboxylates ( $\text{COO}^-$ ) asymétriques et symétriques existant dans la molécule CMC-Na dans la molécule CMC-Na.



**Figure 3.9 :** Spectres FTIR des membranes TFC PES C dans le domaine

- Dans la région de 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$

Les membranes PES pure enregistré l'apparition d'une nouvelle bande à 3592  $\text{cm}^{-1}$  qui n'existe pas dans polyéthersulfone pure, cette bande est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O–H du PEG présent lors de la synthèse du support PES. Cette bande se déplace vers les nombre d'onde le plus élevée en présence du CMC, qui à son tour marque la présence de la bande de vibration d'étirement des groupes hydroxyle (O–H).



**Figure 3.10 :** Spectres FTIR des membranes TFC PES C dans le domaine (3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

A travers ces résultats de FTIR nous pouvons conclure que cette étude nous a permis d'identifier tous les groupements fonctionnels existant sur la couche sélective de la membrane pure et composite ;

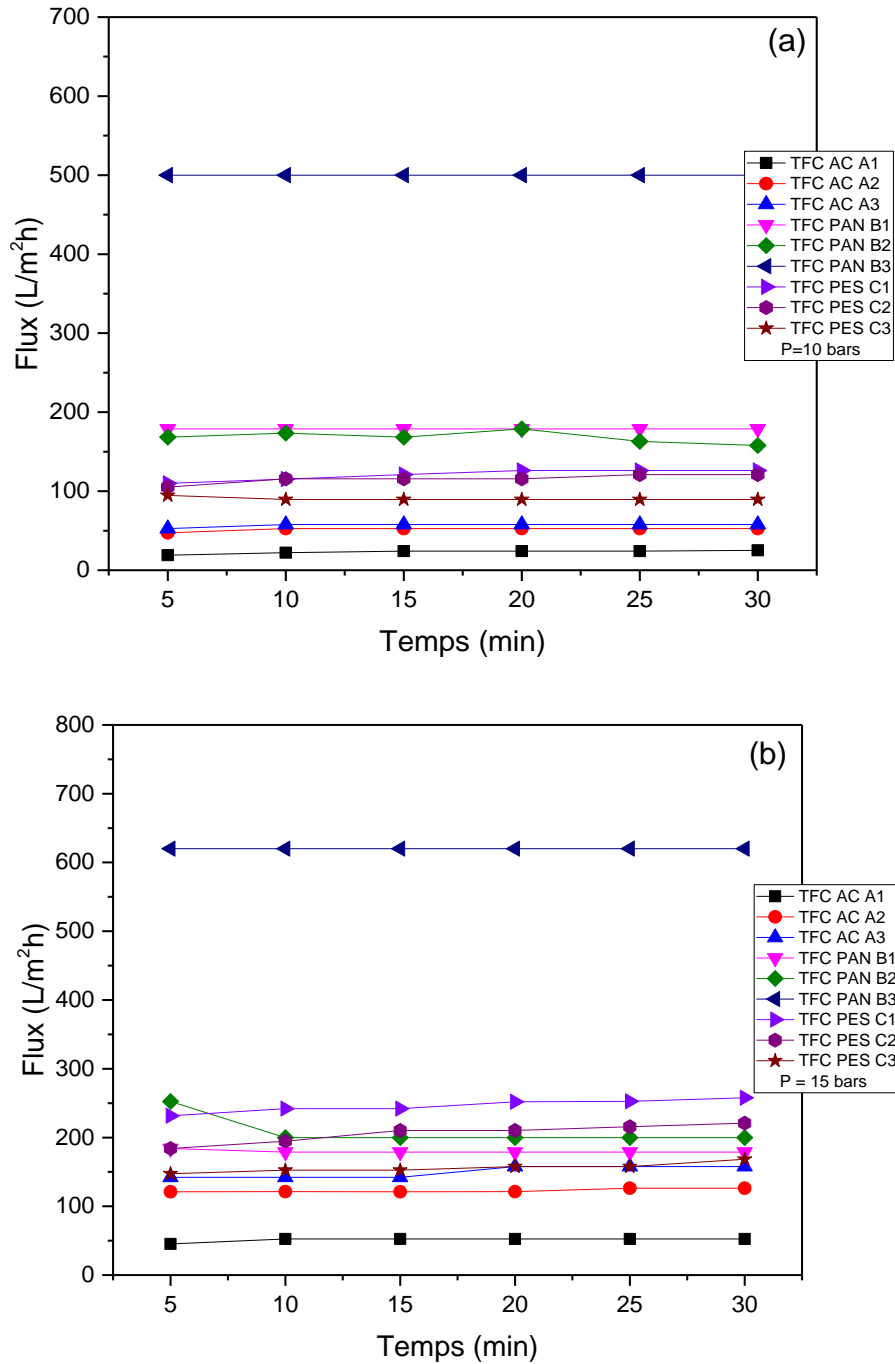
A propos de la liaison amide, les bandes qui lui sont attribuées s'identifier dans la zone de 1400-1650  $\text{cm}^{-1}$ , la présence de plusieurs pics similaires dans cette région implique la complexité à affirmer concrètement la détection de cette liaison qui confirme la réalisation de la polymérisation interfaciale PI avec succès ;

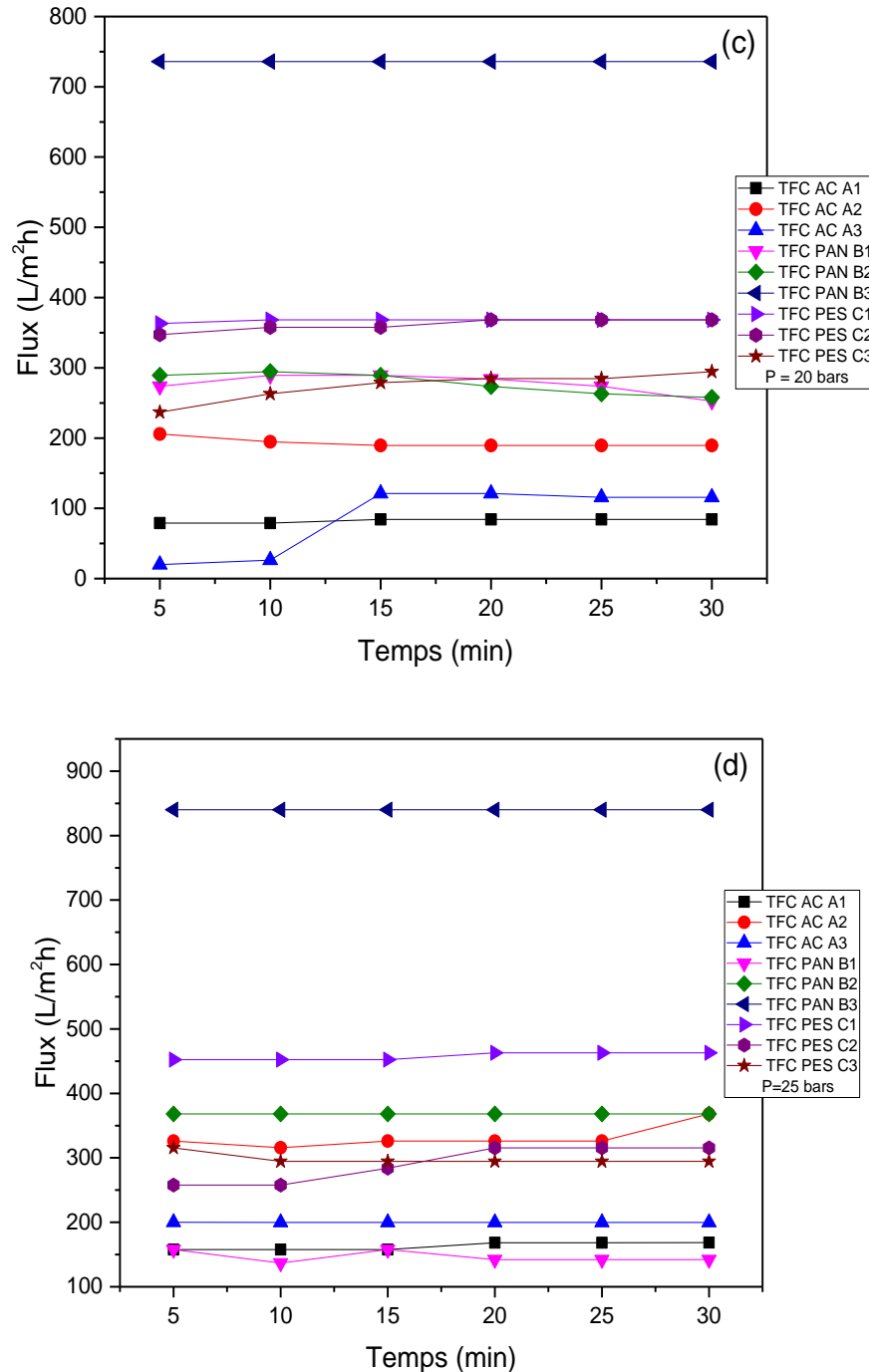
Selon cette étude, nous confirmons que la bande déterminante du groupement carbonyle du COO- de la molécule CMC-Na se situe vers des ondes plus basse conduisant à l'apparition de son pic à des valeurs plus basses.

### 3.3. Etude des performances des membranes

#### 3.3.1. Etude de la perméabilité à l'eau pure PEP

L'étude de la perméabilité à l'eau pure (PEP) est une analyse qui porte sur la capacité d'une membrane à permettre le passage de l'eau pure à travers sa couche et à identifier ainsi ses caractéristiques. La figure 3.11 présente les données de perméation à l'eau pure en fonction du temps pour différentes membranes à des pressions variant de 10 à 25 bars





**Figure 3.11 :** Variation de flux d'eau pure en fonction du temps pour toutes les membranes.

D'après le premier graphe (a), où la pression est égale à 10 bars, nous observons que pour la plupart des membranes TFC-X le flux est presque constant. Nous remarquons aussi que les membranes TFC ou le support est à base de l'acétate de cellulose TFC AC, a donné le plus faible flux. Il est d'environ 24,2 L/m<sup>2</sup>.h pour la membrane TFC AC A1. Par contre le flux enregistre une augmentation importante en introduisant la molécule (CMC-Na) après et avant la polymérisation interfaciale avec des valeurs respectives de 52,61 et 57,87 L/m<sup>2</sup>.h pour les membranes TFC AC A2 et TFC AC A3. Ces valeurs sont doubles et prouve que l'incorporation du groupement

carboxyméthyl acétate de cellulose améliore le transfert de la solution ; ceci est dû à son caractère hydrophile.

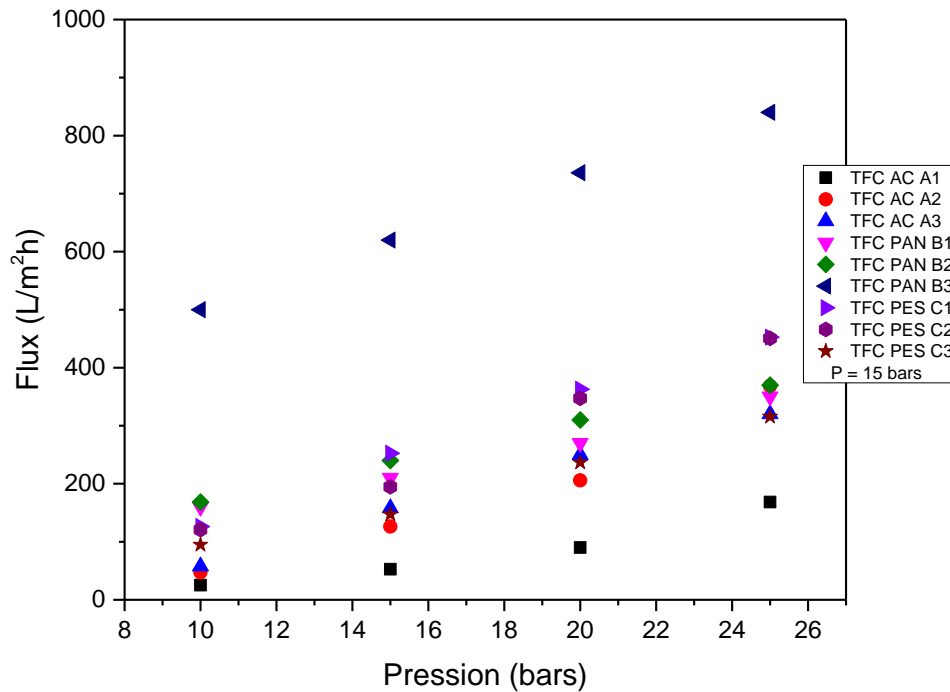
Concernant les membranes à base du polyacrylonitrile TFC-PAN, les membranes TFC PAN B1 pure et TFC PAN B2 (PIP/TMC/CMC-Na) présentent des valeurs presque constantes autour de  $178 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ . Le meilleur flux a été observé aux environs de  $500 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$  pour la membrane TFC PAN B3 (CMC-Na/PIP/TMC). Dans ce contexte, nous pouvons conclure que l'incorporation du carboxyméthyl acétate de cellulose CMC-Na avant la polymérisation interfaciale permet une meilleure perméabilité à l'eau pure. Donc, la présence supplémentaire de la couche CMC sur la surface du support PAN hautement poreux à minimiser la résistance des molécules d'eau à traverser la membrane, et à provoquer ainsi une augmentation notable du flux membranaire dans la membrane TFC PAN B3.

Effectivement, bien que le débit des membranes en PES se situe entre celui des membranes en PAN et en AC en termes de flux, il est intéressant de noter que la membrane TFC PES C1 pure a donné un flux de  $126,26 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ . Il est supérieur à celui des membranes TFC PES C2 et TFC PES C3 revêtue par la molécule hydrophile CMC (carboxyméthyl acétate de cellulose) avec des valeurs respectives de  $100 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$  et  $80 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ . Nous considérons dans ce cas qu'un tel revêtement a épaissi la couche supérieure et a créé une résistance supplémentaire au passage des molécules d'eau et, par conséquent, a diminué le flux.

Nous constatons que l'allure des graphes adopte généralement le même comportement pour toutes les membranes en exerçant des pressions allant de 15 et 25 bars.

### **3.3.2. Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire**

La figure 3.12 illustre le flux de l'eau pure en fonction de la pression transmembranaire. On observe que ce dernier a évolué de façon croissante avec la pression. Le tracé correspond à une droite linéaire, conforme à la loi de darcy.



**Figure 3.12 :** Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire.

En effet, l'augmentation de la pression transmembranaire renforce la force motrice de la pénétration d'eau pure à travers les membranes [48]. Nous observons que le flux à travers la membrane TFC AC A1 est le plus faible quel que soit la pression exercée, il atteint sa valeur minimale à 25,25 L/m<sup>2</sup>.h sous une pression de 10 bars et augmente jusqu'à 168,5 L/m<sup>2</sup>.h sous une pression de 25 bars. Il est sept 7 fois plus importants. Ces résultats confirment les données de la littérature selon lesquelles la membrane pure en acétate de cellulose présente un faible flux vu le caractère nanométrique des pores ces membranes et consomme une haute pression vu la morphologique compacte de sa surface.

En parallèle, nous constatons que pour les membranes TFC PAN et TFC PES, pure ou modifiés, la densité de flux reste identique entre 10 et 20 bars. Elle est doublement plus important pour toutes les membranes TFC PAN et triplements pour les membranes TFC PES. A titre d'exemple la membrane TFC PAN B3 affiche un flux maximal de 500 L/m<sup>2</sup>.h sous une pression transmembranaire de 10 bars alors qu'à 25 bars, il est aux alentours de 840 L/m<sup>2</sup>.h. Concernant les membranes à base du polyéthersulfone TFC PES, le flux de la membrane TFC PES C1 passe de 126,25 L/m<sup>2</sup>.h à 10 bars à 452,25 L/m<sup>2</sup>.h à 25 bars. En effet, le revêtement des membranes par la solution en CMC-Na, donne une couche supplémentaire, ceci conduit à la formation de membranes à film couche TFC plus épaisse, plus dense. Dans ce contexte une élévation de la pression exercée entraîne un passage plus rapide et facile de la solution à travers les couches de la membrane entraînant une augmentation du flux de perméat.

### 3.3.3. La perméabilité hydraulique

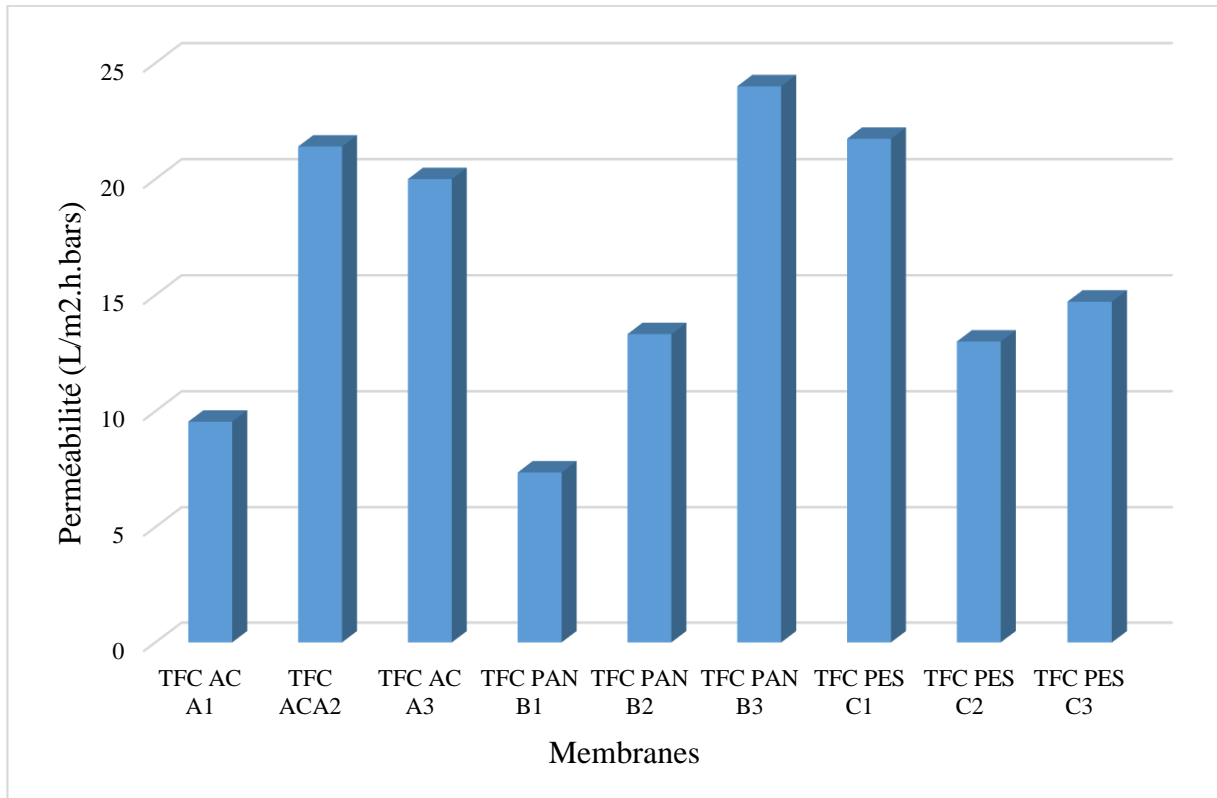
La perméabilité d'une membrane est l'une des caractéristiques la plus fondamentale qui décrit sa performance. La détermination de cette caractéristique repose sur le calcul de la pente de la courbe représentant la relation entre le débit de filtration ( $J_v$ ) et la différence de pression transmembranaire ( $\Delta P$ ), soit  $J_v = f(\Delta P)$ . Le tableau 3.1 représente les valeurs de perméabilité des différentes membranes.

**Tableau 3.1** : Mesure de la perméabilité pour toutes les membranes élaborées.

Membrane	TFC AC A1	TFC AC A2	TFC AC A3	TFC PAN B1	TFC PAN B2	TFC PAN B3	TFC PES C1	TFC PES C2	TFC PES C3
Perméabilité (L/m <sup>2</sup> .h.bar)	9.55	21.4	20	7.36	13.32	24	21.74	13	14.72

Il a été établi que la perméabilité des membranes est étroitement associée au flux. Cette relation suggère que plus une membrane est perméable, plus le passage du flux de substances à travers celle-ci est élevé. Dans cette étude, La membrane TFC PAN B3 a enregistré la meilleure perméabilité à l'eau, affichant un coefficient de perméabilité de  $L_p = 24 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ . Par contre les membranes TFC PAN B1 et TFC AC A1 pures en PAN et en AC se distinguent par leur faible perméabilité, enregistrant respectivement des valeurs de 7,36 et 9,55 L/m<sup>2</sup>.h.bar. En revanche, la membrane TFC PES C1 pure en PES affiche une valeur notablement plus élevée, mesurée à  $L_p = 21,74 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$  par rapport aux membranes modifiées TFC PES C2 et TFC PES C3 qui contiennent une solution de 2% en poids de CMC-Na avant et après la réaction de polymérisation interfaciale. Nous pouvons induire d'une part que ce revêtement par CMC-Na a fait rallonger le trajet de diffusion, Shi et al., 2018 ont remarqué le même comportement par le revêtement de leurs membranes, ils ont conclu que la longueur du trajet de diffusion affecte également le transport : lorsqu'il est plus court, un trajet plus rapide et moins tortueux peut être obtenu (Shi et al., 2018). Comme il peut être expliqué aussi par le fait que la membrane ayant un support à base de polyethersulfone présente une structure hydrophobe qui adhère moins le contact entre sa surface et le revêtement en carboxyméthyl de cellulose contrairement au membranes à base de polyacrylonitrile et acétate de cellulose qui ont un caractère hydrophile et qui présente des groupements fonctionnels tel que l'amine et l'hydroxycarboxylique qui favorise le contact avec les molécules d'eau. Cette différence souligne l'impact significatif des matériaux constitutifs sur les propriétés de perméabilités des membranes.





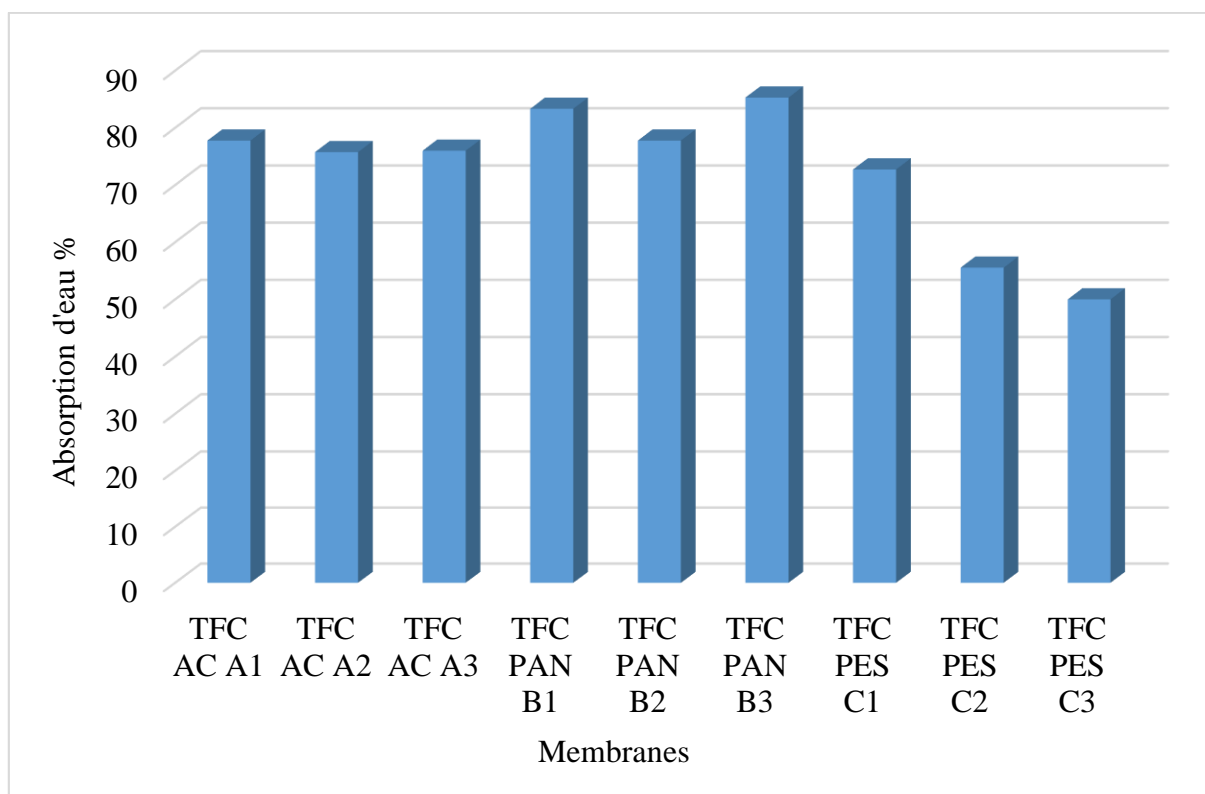
**Figure 3.13 :** Perméabilité hydraulique de toutes les membranes.

Enfin, une comparaison entre les différentes combinaisons de matériaux de membrane (AC/CMC-Na, PAN/CMC-Na et PES/CMC-Na) révèle que le rapport PAN/CMC-Na offre des performances supérieures en termes de perméabilité par rapport aux autres combinaisons.

En résumé, l'optimisation de la composition des membranes à travers l'incorporation de CMC-Na peut conduire à une amélioration significative de leurs performances de filtration. Ceci affirme les recherches antérieures qui ont déduit que l'addition d'un agent hydrophile ou porogène améliore le PEP, et implique une meilleure perméabilité hydraulique et donc une faible résistance hydraulique de la membrane [49].

### **3.3.4. L'absorption d'eau / teneur en eau**

L'analyse de la mouillabilité de nos membranes par absorption d'eau ou teneur en eau s'est révélée essentielle pour évaluer leur caractère hydrophile ou hydrophobe. L'absorption d'eau est une propriété cruciale des membranes, déterminant leur comportement dans des environnements aqueux. Cette capacité d'absorption d'eau est souvent mesurée comme le rapport du poids d'eau absorbée par la membrane à sa saturation par rapport à son poids initial à l'état sec. La figure 3.14 illustre le taux d'absorption d'eau des différentes membranes.



**Figure 3.14 :** Absorption d'eau/teneur en eau en fonction des membranes.

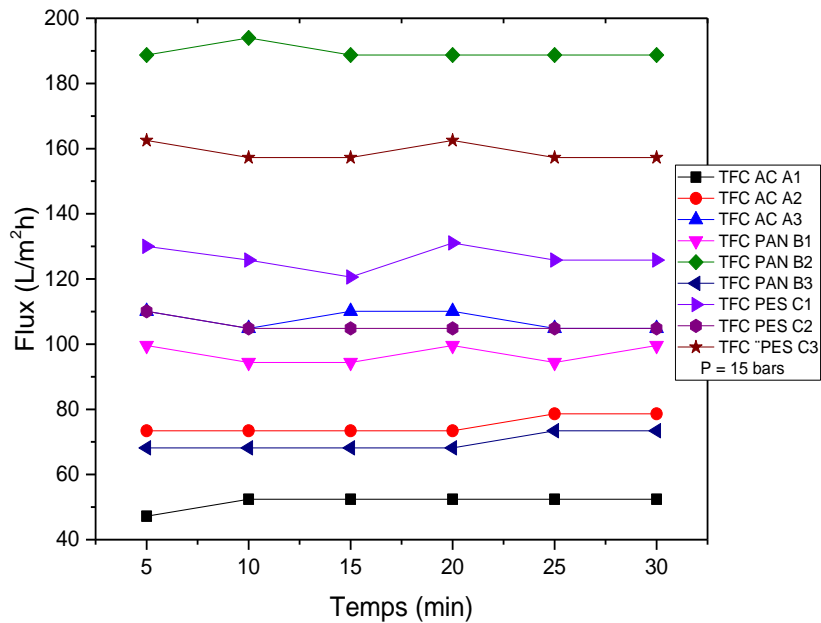
Il est clairement démontré par les données figurant dans le graphe ci-dessous indique que la membrane TFC PAN B3 affiche le taux d'absorption le plus élevé, attribuable à son flux et sa perméabilité supérieurs par rapport aux autres membranes. En effet, elle enregistre un taux d'absorption de 85,29 %. Ensuite, la membrane TFC PAN B1 suit avec un taux d'absorption de 83,33%, indiquant également de bonnes performances. Nous pouvons conclure que les membranes en PAN présente la meilleure absorption d'eau confirmant ainsi les résultats précédents de la perméation. En revanche, il est notable que les membranes TFC PES C2 et TFC PES C3 affichent les taux les plus bas d'absorption d'eau parmi toutes les membranes testées. La membrane TFC PES C2 présente un taux d'absorption de 55,55%, tandis que la membrane TFC PES C3 affiche un taux légèrement supérieur de 50%.

### **3.4. Etude de la rétention des sels**

#### **3.4.1. Etude de perméabilité pour une eau saline synthétisée**

La figure 3.15 représente l'évolution du flux des eaux synthétiques traitées en fonction du temps à une pression constante de 15 bars. Les résultats indiquent que l'allure du flux obtenu à partir des tests de filtration de la solution synthétique montre un comportement similaire à celui observé de l'eau pure, il présente des valeurs constantes ou qui varient peu en fonction du temps. Les meilleures performances en termes de flux sont observées pour les membranes TFC PAN B2 et TFC PES C3, avec des valeurs respectives de 193,96 et 162,51 L/m<sup>2</sup>.h. En revanche, les

membranes TFC AC A1 et TFC PAN B3 présentent les plus faibles flux, il est égal à 47,18 L/m<sup>2</sup>.h pour TFC AC A1 et 73,39 L/m<sup>2</sup>.h pour TFC PAN B3, il est notable que ces valeurs sont inférieures à celles obtenues avec de l'eau pure, indiquent une perte importante de la densité de flux. Ceci est dû probablement à la polarisation de la concentration qui conduit à l'accumulation de certaines substances au voisinage de la membrane provoquant la limitation du flux de filtration [27].



**Figure 3.15 :** Variation de flux d'eau saline synthétisée en fonction du temps pour toutes les membranes.

Plusieurs travaux ont montré que la couche de polarisation de concentration est une couche sensible aux changements des conditions opératoires tels qu'une diminution de la pression transmembranaire, ou rugosité de surface. Il est important de noter que les membranes à base de poly acrylonitrile présente une rugosité de surface plus prononcée et une perte de flux la plus importantes. Selon plusieurs études la rugosité de la surface, est parmi les paramètres qui affectent principalement les propriétés antifouling d'une membrane.

### **3.4.2. Etude de la rétention des sels MgSO<sub>4</sub> et CaCO<sub>3</sub> et NaCl des eaux synthétiques**

Le tableau 3.2 regroupe les différentes concentrations en sels et leurs taux de rétentions, une forte élimination du calcium (Ca<sup>2+</sup>) et du magnésium (Mg<sup>2+</sup>) a été observée pour toutes les membranes. Les taux de rétention pour le calcium passent de 79% à 92%, tandis que ceux pour le magnésium passent de 84% à 97%.

**Tableau 3.2 :** Concentrations des sels  $[Ca^{2+}]$ ,  $[Mg^{2+}]$  et NaCl et leurs taux de rétention.

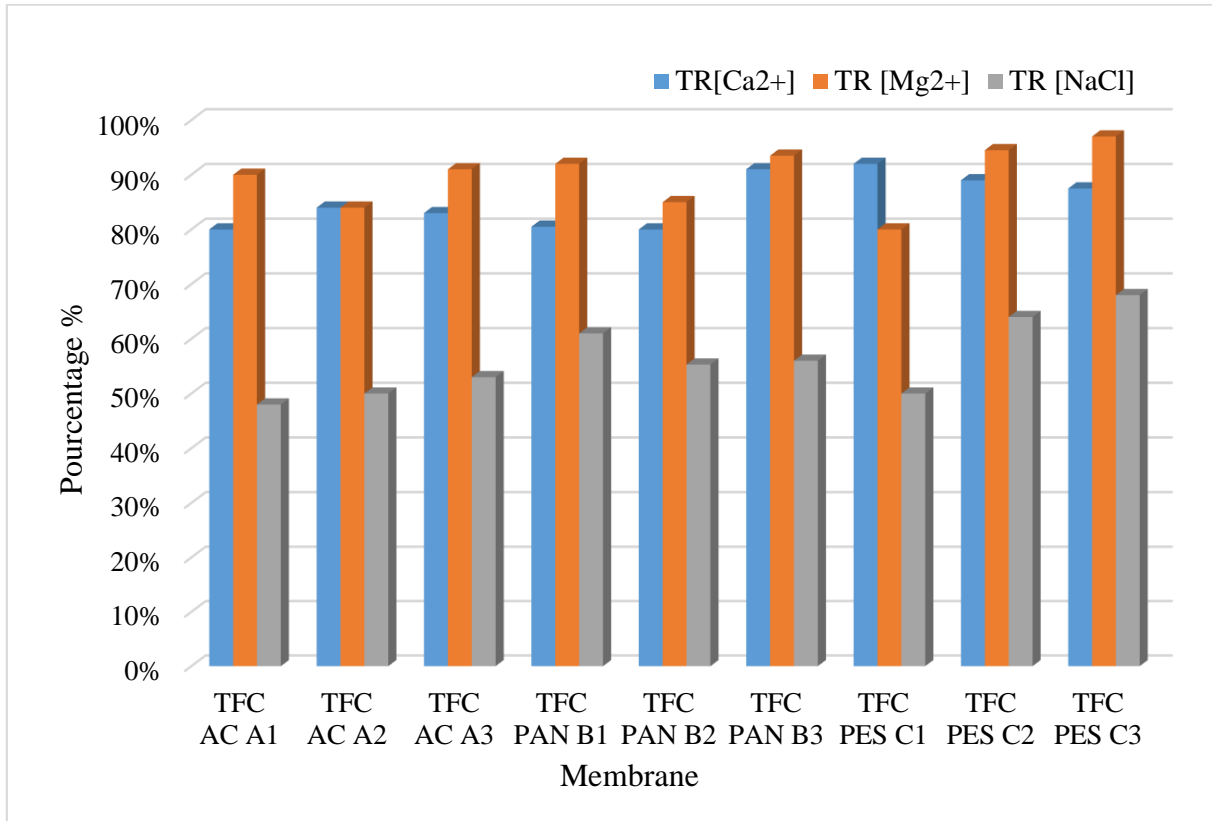
Concentration (mg/L)	$[Ca^{2+}]$	$[Mg^{2+}]$	[TH]	TR $[Ca^{2+}]$	TR $[Mg^{2+}]$	TR[NaCl]
Alimentation	0,6	0,1	0,7	/	/	/
TFC AC A1	0,12	0,01	0,13	80%	90%	48%
TFC AC A2	0,097	0,016	0,113	84%	84%	50%
TFC AC A3	0,104	0,009	0,113	83%	91%	53%
TFC PAN B1	0,117	0,008	0,125	80,5%	92%	61%
TFC PAN B2	0,125	0,015	0,140	79%	85%	55,3%
TFC PAN B3	0,052	0,0065	0,0585	91%	93,5%	56%
TFC PES C1	0,048	0,02	0,17	92 %	80%	50%
TFC PES C2	0,136	0,0055	0,0715	77%	94,5%	64%
TFC PES C3	0,125	0,003	0,128	79%	97%	68%

L'ordre décroissant d'élimination du magnésium est le suivant TFC PES C3 > TFC PES C2 > TFC PAN B3 > TFC PAN B1 > TFC AC A3 > TFC AC A1 > TFC PAN B2 > TFC AC A2 > TFC PES C1. Le tableau 3.2 présente les concentrations des sels ainsi que leurs taux de rétentions pour les différentes membranes.

Parmi les différentes membranes étudiées, la membrane TFC PES C3 se distingue par son taux de rétention du magnésium ( $Mg^{2+}$ ) le plus élevé, qui atteint 97% et la membrane TFC PES C1 a enregistré le meilleur taux de rétention du calcium ( $Ca^{2+}$ ) de 92%. Nous pouvons conclure à partir de ces résultats que les membranes ayant un support en polyethersulfone représente le meilleur taux de séparation des ions di et monovalents. Nous pouvons constater aussi que le revêtement des membranes par la couche en carboxyméthyl cellulose CMC avant la polymérisation interfaciale montre une rétention de sel plus importante.

La rétention du sel NaCl varie entre la membrane TFC AC A1 et la membrane TFC PES C3, indiquant un taux minimal de 48% et un maximal de 68% respectivement. Il est évident que l'élimination du sel monovalent NaCl indique une valeur plus faible par rapport à celui des sels divalents  $MgSO_4$  et  $CaCO_3$ .

Le taux de rétention du sel monovalent NaCl est le suivant : TFC PES C3 > TFC PES C2 > TFC PAN B1 > TFC PAN B3 > TFC PAN B2 > TFC AC A3 > TFC PES C1 > TFC AC A2 > TFC AC A1.



**Figure 3.16 :** Taux de rétention de sels pour l'eau saline synthétique.

Il est clair qu'à partir de cet histogramme que le rejet des ions divalents est conforme aux normes de l'eau douce établies par l'OMS (l'organisation mondiale de la santé).

Le rejet des sels inorganiques pour les membranes TFC a été observé dans l'ordre suivant :  $MgSO_4 > CaCO_3 > NaCl$ . Un ordre similaire a été rapporté par Zhang et al. [50] et Sun et al. [51] pour l'évaluation des performances de dessalement des membranes en polyamide NF modifié. Dans les deux travaux de recherche, la séquence de rejet des sels inorganiques a été observée comme suit  $Na_2SO_4 > MgSO_4 > NaCl$ . Ils ont confirmé la présence de charges négatives dans la couche de polyamide. De manière générale, deux mécanismes principaux peuvent être envisagés pour les performances de séparation des membranes de nanofiltration : le tamisage granulométrique et l'exclusion de Donnan [52-54]. L'ordre observé de rejet du sel ne peut pas être expliqué que par un mécanisme de tamisage, quand la taille des ions hydratés est bien inférieure à la taille des pores des membranes TFC-NF fabriquées (voir tableau 3.3). mais il peut être expliqué dans notre cas par l'exclusion de Donnan. Ce mécanisme est une conséquence des interactions électrostatiques entre les charges de surface de la couche active de la membrane et les ions

en solution. Selon cette théorie, les membranes NF chargées négativement ont tendance à repousser les anions multivalents (tels que  $\text{SO}_4^{2-}$ ) plus que les anions monovalents (tels que  $\text{Cl}^-$ ) tout en attirant davantage les cations multivalents (tels que  $\text{Mg}^{2+}$ ) que les cations monovalents (tels que  $\text{Na}^+$ ) [51,55]. Cette charge négative a été induite dans la couche sélective en additionnant la couche en CMC sur la surface sélective du support [56-57] par conséquent, l'ordre de rejet du sel peut s'expliquer par le mécanisme d'exclusion de Donnan.

**Tableau 3.3 :** Rayon ionique, rayon ionique hydraté et énergie d'hydratation des ions.

Ion	Rayon ionique	Rayon ionique hydraté (nm)	Energie d'hydratation (kJ/mol)
$\text{Mg}^{2+}$	0,074	0,429	1921
$\text{Ca}^{2+}$	0,099	0,349	1584
$\text{Cl}^-$	0,181	0,347	515
$\text{SO}_4^{2-}$	0,230	0,380	1138

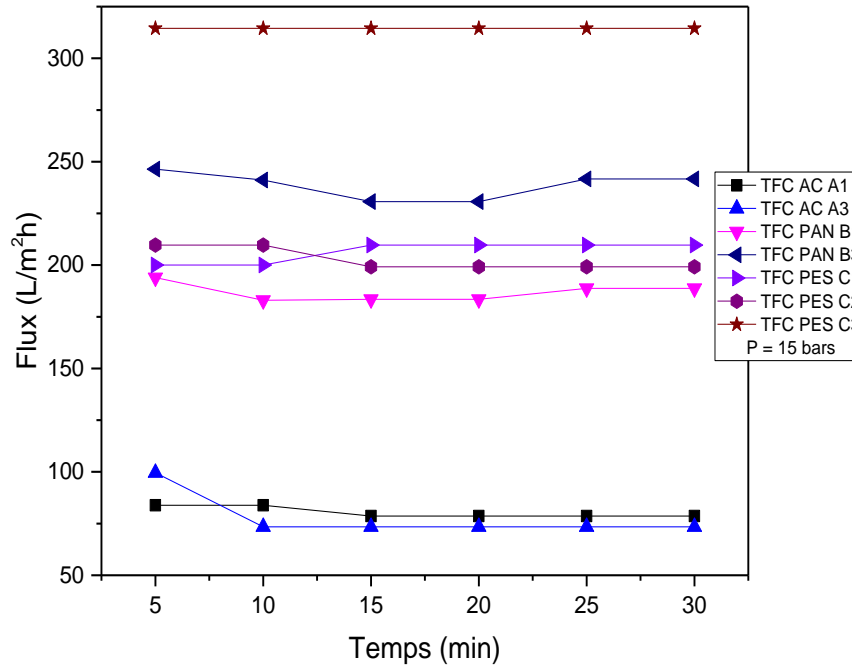
**Tableau 3.4 :** Normes de l'OMS des sels pour une eau douce.

Sels	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	NaCl (g/L)
Normes OMS	< 270	< 50	< 1

En conclusion, La membrane TFC PES C3 contenant un revêtement en CMC, avant la polymérisation interfaciale a montré des performances optimales en terme de sélectivité avec un flux d'eau pure de  $162,51 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ . La membrane optimale pourrait rejeter respectivement 97%, 79 % et 68 % des solutions de  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  et NaCl, ce qui indique une performance de dessalement appropriée à la membrane TFC-NF fabriquée sous basse pression.

### **3.4.3. Etude de la perméation des eaux de mer**

La figure 3.17 présente la variation de flux d'eau de mer en fonction du temps pour toutes les membranes testées. Une diminution de flux a été observée pour la majorité des membranes TFC.



**Figure 3.17 :** Variation de flux d'eau de mer en fonction du temps pour toutes les membranes.

Le meilleur flux est obtenu pour la membrane TFC PES C3, il est de l'ordre de 314,53 L/m<sup>2</sup>.h pour un temps de 30 min. la membrane à base de polyacrylonitrile TFC PAN B3 a manifesté le même comportement du flux que celui des eaux saline synthétique, elle a enregistré le plus faible flux, avec une valeur de 246,38 L/m<sup>2</sup>.h confirmant ainsi les remarques précédentes sur sa rugosité de surface.

De même la membrane TFC AC A1 maintient toujours le plus faible flux, car en générale, la réduction du flux et l'augmentation de la teneur en sel de l'alimentation peuvent être liée à l'augmentation de la polarisation de la concentration à la surface de la membrane et à l'augmentation de la salinité de l'alimentation.

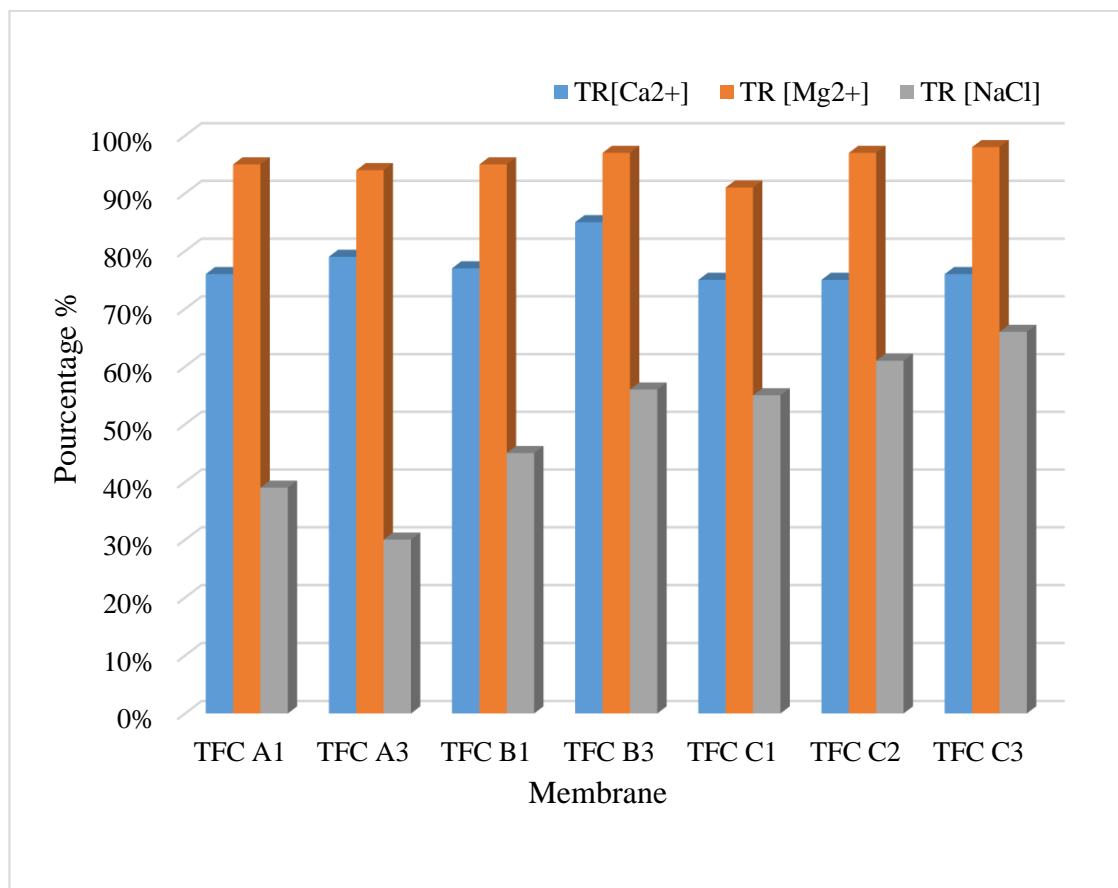
Nous avons constaté que les membranes testées ont conservées le maximum de leurs flux initiaux. La perte de flux la plus basse est obtenue pour les membranes TFC PES C, elle est de 9 et 10% pour la membrane TFC PES C1 (sans CMC) et TFC PES C2 respectivement. Ceci est expliqué par le caractère hydrophobe du polyethersulfone PES qui défavorise la concentration des sels à sa surface.

#### **3.4.4. Etude de la rétention des sels MgSO<sub>4</sub> et CaCO<sub>3</sub> et NaCl des eaux de mer**

L'étude de séparation sélective a été menée pour évaluer le traitement des eaux de sources réelles, notamment l'eau de mer, qui se caractérise par un pH de 8 et de conductivité 50 mS/cm et une salinité de 32 g/l. Dans le cadre de cette étude, quelques membranes ont été sélectionnées pour être testées à une pression de 15 bars. L'objectif principal était d'analyser l'efficacité de ces membranes dans la séparation des sels di-monovalent de l'eau de mer. Le tableau 3.5 illustre les

concentrations des sels ainsi que leurs taux de rétentions respectives pour les différentes membranes.

L'histogramme montre une élimination satisfaisante du magnésium ( $Mg^{2+}$ ) pour toutes les membranes testées, avec une variation de 95% à 98% et pour le calcium ( $Ca^{2+}$ ), avec des valeurs varie entre 75% et 85%. Parmi les différentes membranes étudiées, les membranes TFC PES présente la meilleure rétention en sels et que l'incorporation de la molécule CMC avant la polymérisation interfaciale augmente le taux de rétention des sels confirmant ainsi les résultats des eaux saumâtres.



**Figure 3.18 :** Taux de rétention de sels pour l'eau de mer.

La membrane TFC PES C3 se démarque par son taux de rétention élevé non seulement pour le magnésium ( $Mg^{2+}$ ) et le calcium ( $Ca^{2+}$ ), mais aussi pour le sel ( $NaCl$ ), elles valent respectivement 98%, 76% et 66%. Cette performance confirme les résultats précédente et affirme que la rétention optimale est obtenue pour la membrane TFC à base du PES polyethersulfone avec le revêtement en CMC avant la polymérisation interfaciale, affirmant les recherches antérieurs, qui ont prouvé que les membranes de support PES UF peut être modifiée en y appliquant une fine couche de polymère hydrophile et peuvent être utiliser dans le dessalement [58], [59], [60], [61].



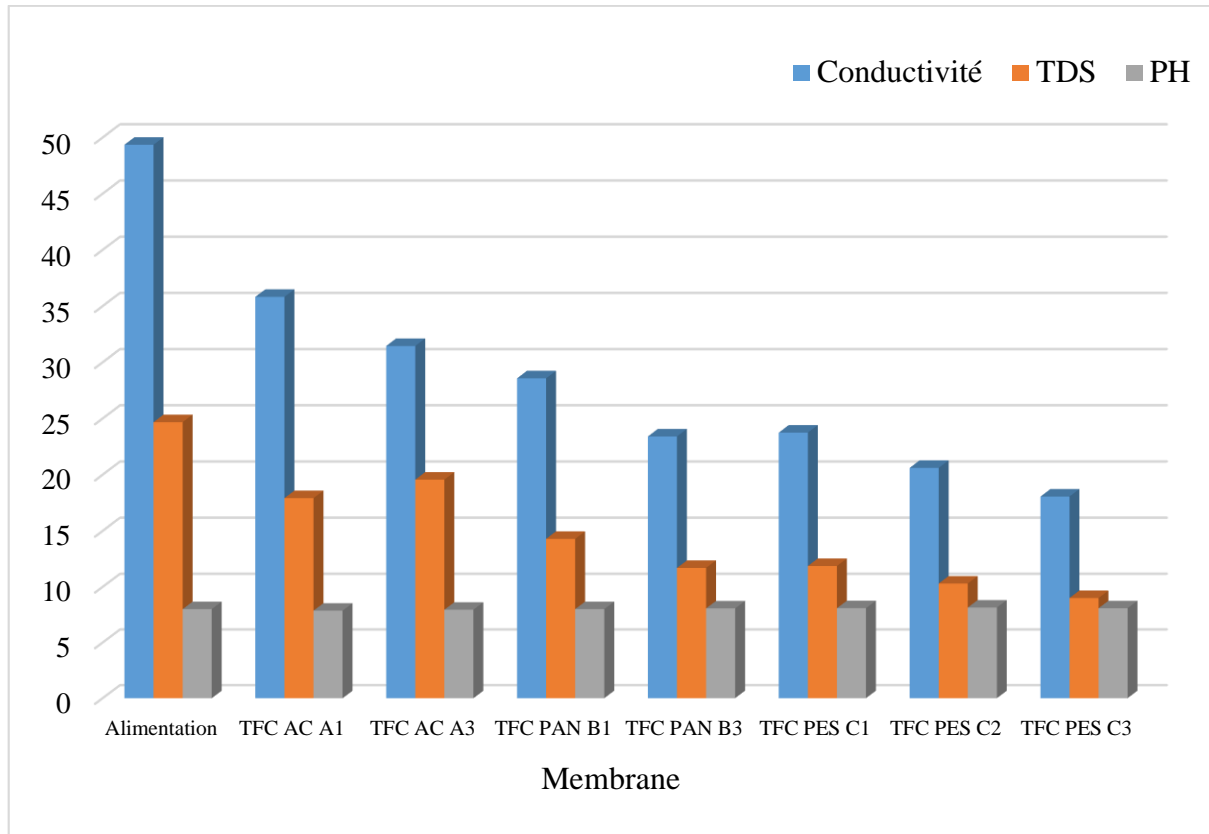
La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour des ions reconstitués au laboratoire (eaux synthétique) reflète des valeurs différentes. Cette différence est toute à fait logique si en tient compte de l'influence des ions entre eux sur le taux de rétentions.

En résumé et selon le graphe 3.19, les études d'éliminations des sels de différentes membranes nous ont permis de conclure qu'en termes de sélectivité, la rétention des sels di-monovalents était la plus élevée pour la membrane TFC PES C3 avec un flux de 314,53 L/m<sup>2</sup>.h. La membrane TFC PAN B3 peut être considéré comme efficace en termes de rétention de sels divalents avec un flux de 230,66 L/m<sup>2</sup>.h. La rétention des sels monovalents obtenue n'est toujours pas suffisante pour répondre à la norme de salinité requise par l'OMS. Le taux de rejet de sel des membranes étudiées conduit à l'ordre décroissant suivant : TFC PES C3 > TFC PES B3 > TFC PAN C2 > TFC PAN B1 > TFC PES C1 > TFC AC A1 > TFC AC A3.

En conclusion, le taux de rejet des sels pour les membranes étudiées suit la séquence suivante : MgSO<sub>4</sub> > CaCO<sub>3</sub> > NaCl. Les membranes TFC PES C3 et TFC PAN B3, peuvent être considérée comme les plus fiables et les plus efficaces pour l'élimination des sels divalents de point de vue flux. Toutefois, la membrane TFC PES C3 l'emporte avec des paramètres optimaux ; pour un flux de 314 L/m<sup>2</sup>.h à 20 bars, des taux de rétentions des sels Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> et NaCl de 98 %, 76 % et 66 % respectivement et qui concorde avec les normes OMS pour les ions divalents. En effet, de telles membranes seront utiles pour l'élimination de la dureté de l'eau ainsi que pour le dessalement partiel de l'eau saumâtre. Ces résultats affirment que la rétention des sels monovalents est limitée par le procédé de nanofiltration.

### **3.5. Etude des paramètres physico-chimiques des membranes**

Cette étude consiste à analyser et comprendre les différents paramètres physico-chimiques de toutes les membranes, tels que la conductivité le pH et le TDS, afin de mieux comprendre leurs comportements et de contrôler la qualité d'eau avant et après le traitement. La figure 3.19 représente les caractéristiques physico-chimiques d'alimentation ainsi que ceux des différentes membranes.



**Figure 3.19 :** Comparaison des caractéristiques (conductivité, TDS, pH) entre l'alimentation (eau de mer) et le perméat des différentes membranes.

Les mesures de pH obtenues après traitement de chaque membrane indiquent des valeurs, comprises entre 7,86 à 8,14. Elles se situent donc dans la plage recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ou les limites inférieures et supérieures valent 6,5 et 8,2 respectivement.

**Tableau 3.5 :** Normes de Ph, conductivité et TDS selon FAO et OMS [27].

Paramètres	Selon les normes OMS	Selon les normes FAO
pH	6,5-8,5	/
TDS (g/L)	< 300 Excellent 300-600 Bien 600-900 Passable 900-1200 Faible > 1200 Inacceptable	/
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		< 750 aucun problème 750-2000 faible à modéré > 3000 problème sévère

Concernant la conductivité, une nette réduction est observée par rapport à la valeur initiale de l'alimentation, qui s'élève à 49,35 mS/cm. Cette diminution significative témoigne de l'efficacité du processus de traitement. En effet, la membrane TFC PES C3 affiche la conductivité la plus faible, avec seulement 18  $\mu$ S/cm. Les autres membranes présentent des conductivités comprises entre 20,6 et 35,82  $\mu$ S/cm.

Les résultats concernant le TDS varient de la même façon que la conductivité, ils sont proportionnels. Ils révèlent une forte diminution par rapport à la valeur initiale de l'alimentation, qui était de 24,67 mg/L. Plus précisément, la membrane TFC PES C3 se distingue en produisant une eau avec une concentration de TDS aussi basse que 8mg/L. Les autres membranes affichent des valeurs inférieures à celle de l'alimentation. Cela confirme que ce dernier retient la plus faible quantité de solides non dissous.

Il est pertinent de conclure, que selon les études de la sélectivité des membranes du point de vue, paramètres physico-chimiques et concentrations en sels, la membrane TFC PES C3 maintient son classement comme étant la plus sélective avec un flux satisfaisant.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Plusieurs objectifs ont été visés à travers ce travail de mémoire. Le premier consiste à développer des nouvelles membranes TFC en introduisant une couche supplémentaire d'un composé hydrophile afin de la rendre plus performante en termes de flux et perméabilité. Le deuxième consiste à utiliser différents types de matériaux polymériques pour la fabrication de la couche inférieure de la membrane TFC afin de les comparer et d'étudier l'influence de chacun sur la morphologie de la membrane et de leurs efficacités. Le dernier objectif étant de valider la performance des membranes en termes de flux et taux de rejet, tout en maintenant un flux optimal et en améliorant la sélectivité des membranes.

Les membranes composites à couche mince (TFC) ont été préparées avec succès par polymérisation interfaciale sur des supports en acétate de cellulose (AC), polyacrylonitrile (PAN) et polyéthersulfone (PES) d'une épaisseur de 250  $\mu\text{m}$ . Une couche active ultra-mince en polyamide (PA) a été obtenue par la condensation entre la pipérazine (PIP) et le chlorure de trimésolye (TMC). Une solution de carboxyméthyl cellulose (CMC-Na) a été introduite avant et après la réaction de polymérisation interfaciale afin d'améliorer le caractère hydrophile de la membrane ainsi que ses performances et ses propriétés.

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) confirment la présence des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels des différents composants du mélange dans toutes les membranes élaborées.

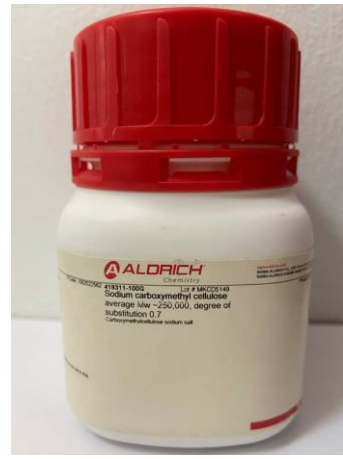
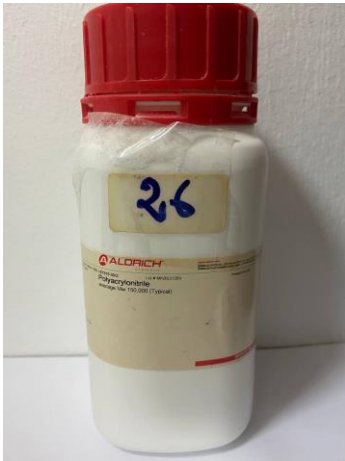
En terme de transfert de matière, le revêtement des membranes par une couche en CMC-Na a amélioré le flux, la perméabilité et l'adsorption de l'eau pour les membranes TFC AC et PAN modifiées que ce soit avant ou après la polymérisation interfaciale. La membrane TFC PAN B3 représentait un meilleur flux et perméabilité de 500  $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  et de 24  $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hbar}$  respectivement. De même le flux a doublé pour les membranes TFC AC modifiées. Par contre, la modification des membranes TFC PES a démontré un caractère inverse, la couche en CMC-Na a fait augmenter le trajet de diffusion de l'eau conduisant à la diminution de ces paramètres de perméation.

La performance des membranes élaborées a été estimée en termes de taux de rejet. Toutes les membranes modifiées ont présenté des taux de rétention en sels divalents très satisfaisants. La membrane TFC PES C3 peut être considérée comme la plus fiable et la plus efficace en termes de sélectivité. Elle présente un taux de rétention des sels de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{NaCl}$  98 %, 76 % et 66%

respectivement. Donc l'incorporation de CMC dans la structure TFC a encombré la structure de la membrane TFC PES C3 et la rendu plus efficace en termes de rejet.

Les membranes élaborées sont considérées comme des membranes de nanofiltration, elles éliminent avec succès les sels divalents mais la rétention de sel monovalent reste partielle.

## ANNEXES



### Produits chimiques utilisés.



Membrane avant et après l'essai de filtration.



**Une eau traitée avant et après filtration.**



## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Akretche.A « Elaboration des membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents ». Algérie, 2004.
- [2] Kaushik Nath. « Membrane separation processes ». PHI learning private limited. Delhi 2017.
- [3] King Wo LI « Membranes polymères pour le traitement d'eau de production sur plateforme offshore » Thèse de doctorat. Université de Montpellier.
- [4] BENHAMOU.A « Procédés d'Adsorption et séparations membranaires ». Université des sciences et de la technologie d'oran.
- [5] Norfazliana.A, Mukhlis.A.R, Dzarfan.O.M.H, Jaafar.J et Ahmad F. Ismail « Chapter 2 - Membranes and Membrane Processes : Fundamentals ». Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes Book 2018.
- [6] Serhiienko.A, Dontsova.T, Nahirniak.S « Ceramic Membranes: New Trends And Prospects (Short Review) » September 2020. Water and water purification technologies scientific and technical news.
- [7] Norfazliana.A, Mukhlis A-R, Mohd Hafiz Dzarfan.O Juhana.J, Ahmad.F-I « Membranes and Membrane Processes: Fundamentals ». Université de technologie Malaisie, 2018.
- [8] Crini.G et Bador.P.M « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ». Presses Université de Franche-Comté.
- [9] Yahia Cherif.A « Modification de membranes organiques par des polymères chargés. Application en nanofiltration ». Thèse de Doctorat en Sciences. École Nationale Polytechnique. ENP2019.
- [10] Strathmann.H « Membrane separation process ». Journal of Membrane Science. November 1980.
- [11] <https://synderfiltration.com/learning-center/articles/>
- [12] Crini.G et Badot.P-M « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ». Presses Université de Franche-Comté.
- [13] <https://www.sunwaterlife.fr/technologies/>
- [14] Qing Zhang, Rui Zhou, Xue Peng, Nan Li et Zhao Dai « Development of Support Layers and Their Impact on the Performance of Thin Film Composite Membranes (TFC) for Water Treatment ». Polymers 2023.
- [15] Kecheng Guan, Yuji Sasaki, Yuandong Jia, Ralph Rolly Gonzales, Pengfei Zhang, Yuqing Lin, Zhan Li et Hideto Matsuyama « Interfacial polymerization of thin film selective membrane layers: Effect of polyketone substrates ». Journal of Membrane Science. December 2021.

- [16] Abdullah N, Yusof N, Lau WJ, Jaafar J, Ismail AF. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.029>
- [17] Tongwen, X., Weihua, Y. "A novel positively charged composite membranes for nanofiltration prepared from poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by in situ amines crosslinking", *J. Membr. Sci.* (2003). 215, 25-32.
- [18] Yi Wang, Yuqi Nie, Chunhong Chen, Hongjie Zhao, Ye Zhao, Yujin Jia, Jun Li et Zhanguo Li « Preparation and Characterization of a Thin-Film Composite Membrane Modified by MXene Nano-Sheets ». March 2022.
- [19] Kadhom.M « A review on the polyamide thin film composite (TFC) membrane used for desalination: Improvement methods, current alternatives, and challenges ». *Chemical Engineering Research and Design*. Février 2023.
- [20] Abu-Zurayk.R, Alnairat.N, Khalaf.A, Ibrahim.A et Halaweh.GH « Cellulose Acetate Membranes: Fouling Types and Antifouling Strategies ». Février 2023.
- [21] Klaysom.C, Hermans.S, Gahlaut.A, Craenenbroeck.S et Vankelecom.I « Membranes d'osmose composites à couches minces en polyamide/polyacrylonitrile (PA/PAN) : optimisation, caractérisation et évaluation des performances du film ». *Journal de la science des membranes*. Octobre 2013.
- [22] Shafie. N-A, Abu Seman. M-N, Syed Mohd Saufi a, Abdul Wahab et Mohammad.Cd « Influence des propriétés du substrat en polyéthersulfone sur les performances de la membrane d'osmose directe composite à couche mince : effet de la concentration en additif, de la concentration en polymère et de l'épaisseur de coulée ». *Recherche et conception en génie chimique*. Décembre 2023.
- [23] Shaoa.L, Quan-Fu An, Yan-Li Ji un, Qiang Zhao, Xue-San Wang, Bao-Ku Zhu et -Jie Gao « Préparation et caractérisation de membranes de nanofiltration de carboxyméthylcellulose sulfatée à perméabilité à l'eau améliorée ». *Dessalement*. Avril 2024.
- [24] Espinasse.B « Approche Theorique Et Experimentale De La Filtration Tangentielle De Colloïdes : Flux Critique Et Colmatage ». Janvier 2008.
- [25] Dr Semmame.O « Technique de séparation ».
- [26] Maurel.A « Techniques séparatives à membranes - Considérations théoriques ». Mars 2024.

- [27] Aburideh.H « Préparations et caractérisations des membranes polymériques, pour les applications dans le traitement des eaux ». Thèse de doctorat. Université Saad Dahleb Blida. Mars 2020.
- [28] Bouchoux.A « Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques ». Thèse de l'Université Paul Sabatier. Toulouse 2004.
- [29] Aysegul Gul, Hruza.J, et Yalcinkaya.F « Fouling and Chemical Cleaning of Microfiltration Membranes: A Mini-Review ». Polymers (Basel). 2021 Mar; 13(6): 846.
- [30] H. Aburideh, Z. Tigrine , D.Zioui , D.Tassalit, S.Hout and M. Abbas, 2023. performance of carboxymethyl cellulose/polysulphone membranes prepared via different immersion methods for salt rich waters, Cellulose Chem. Technol. 57, 7, 911-921.
- [31] [https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Acetate-de-cellulose.html#ref\\_1](https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Acetate-de-cellulose.html#ref_1)
- [32] Kazuki Sada ,Kenta Kokado etYuki Furukawa « Encyclopédie des nanomatériaux polymère ». Janvier 2015 pp 1745-1750.
- [33] <https://material-properties.org/fr/polyethersulfone/>
- [34] Md. Saifur Rahman, Md. Saif Hasan, Ashis Sutradhar Nitai, Sunghyun Nam, Aneek Krishna Karmakar, Md. Shameem Ahsan, Muhammad J. A. Shiddiky et Mohammad Boshir Ahmed « Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose ». Avril 2021.
- [35] <https://speichim.com/wp-content/uploads/2019/06/NMP-1.pdf>
- [36] [https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX\\_69\\_1/FicheTox\\_69.pdf](https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_69_1/FicheTox_69.pdf)
- [37] <https://material-properties.org/fr/piperazine/>
- [38] <https://fr.kimacellulose.com/basic-properties-and-uses-of-carboxymethyl-cellulose.html>
- [39] Sherif A. Gaballa, Youssef W. Naguib, Fatma M. Mady et Khaled A. Khaled « Polyethylene glycol: Properties, applications, and challenges ». Journal of Advanced Biomedical and Pharmaceutical Sciences. Novembre 2023. P 26-36.
- [40] Suripto D. Yuwono<sup>1</sup>, Endah Wahyuningsih, Noviany<sup>1</sup>, Agung A. Kiswando<sup>1</sup>, Wasinton Simanjuntak<sup>1</sup>, Sutopo Hadi<sup>1</sup> « Characterization of Carboxymethyl Cellulose (CMC) Synthesized from Microcellulose of Cassava Peel ». MATERIALE PLASTICE. <https://doi.org/10.37358/Mat.Plast.1964>

- [41] Iwona Karbownik, Marta Fiedot, Olga Rac, Patrycja Suchorska-Wozniakb, Tomasz Rybicki et Helena Teterycz « Effect of doping polyacrylonitrile fibers on their structural and mechanical properties ». *Polymer* 75 (2015) 97e108.
- [42] A.V. Korobeinyk, R.L.D. Whitby, S.V. Mikhalovsky, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 97e104.
- [43] ELIZA, M.Y., SHAHRUDDIN, M., NOORMAZIAH, J., WAN ROSLI, D.W.D. « Carboxymethyl Cellulose (CMC) from Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) in the new solvent Dimethyl Sulfoxide (DMSO)/Tetrabutylammonium ». *Fluoride (TBAF), J. Phys.: Conf. Series*, 622, 2015, 012026.
- [44] Petersen.R.J « Composite reverse osmosis membrane and nanofiltration membranes ». *J. Membr. Sci.* 83, (1993), 81.
- [45] Leitner.I.L (2013) « Etude d'un procede de filtration membranaire à sélectivité variable et controlee utilisant des membranes de polydimethylsiloxane en milieu organique : application à la separation ». Thèse de Doctorat en Génie Chimique.
- [46] S. Chou, R. Wang, L. Shi, Q. She, C. Tang, A.G. Fane, *J. Membr. Sci.* 389 (2012) 25.
- [47] V.F. Anghelina, I.V. Popescu, A. Gaba, I.N. Popescu, *J. Sci. Arts* 8 (2010) 89e94.
- [48] Pereira.V, Isloor.A.M, Bhat.U.K, Ismail.A.F, Obaid.A et Fun.H.K « Preparation and performance studies of polysulfone-sulfated nanop-Titania (S-TiO<sub>2</sub>) nanofiltration membranes for dye removal ». *RSC Adv*, 5, 5, 2015, 53874. DOI:10.1039/C5RA07994B.
- [49] Gracia-Ivas.J, Alcaina-Miranda.M.I, Iborra-Clar.M.I, Mendoza-Roca.J.A et Pastor-Alcaniz.L « *Separ. Purif. Technol.* 128 ». 2014, 45. <https://dx.doi.org/10.1016/j.sppur.2014.03.012>.
- [50] Z. Zhang, G. Kang, H. Yu, Y. Jin, Y. Cao, « Fabrication of a highly permeable composite nanofiltration membrane via interfacial polymerization by adding a novel acyl chloride monomer with an anhydride group, ». *J. Memb. Sci.* 570–571 (2019) 403–409, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.061>.
- [51] Z. Sun, Q. Wu, C. Ye, W. Wang, L. Zheng, F. Dong, Z. Yi, L. Xue, C. Gao, « Nanovoid membranes embedded with hollow zwitterionic nanocapsules for a superior desalination performance », *Nano Lett.* 19 (5) (2019) 2953–2959, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00060>.

- [52] L.F. Fang, M.Y. Zhou, L. Cheng, B.K. Zhu, H. Matsuyama, S. Zhao, « Positively charged nanofiltration membrane based on cross-linked polyvinyl chloride copolymer, ». *J. Memb. Sci.* 572 (2019) 28–37, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.054>.
- [53] X. Zhu, H. Liang, X. Tang, L. Bai, X. Zhang, Z. Gan, X. Cheng, X. Luo, D. Xu, G. Li, « Supramolecular-based regenerable coating layer of a thin-film composite nanofiltration membrane for simultaneously enhanced desalination and antifouling properties, ». *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (23) (2019) 21137–21149, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03761>.
- [54] R. Bernstein, E. Ant´on, M. Ulbricht, « UV-photo graft functionalization of polyethersulfone membrane with strong polyelectrolyte hydrogel and its application for nanofiltration, ». *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (7) (2012) 3438–3446, <https://doi.org/10.1021/am300426c>.
- [55] Y. Li, W. Zhao, M. Weyland, S. Yuan, Y. Xia, H. Liu, M. Jian, J. Yang, C.D. Easton, C. Selomulya, X. Zhang, « Thermally reduced nanoporous graphene oxide membrane for desalination, ». *Environ. Sci. Technol.* 53 (14) (2019) 8314–8323, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01914>.
- [56] S. Yu, Z. Chen, Q. Cheng, Z. Lü, M. Liu, C. Gao, « Application of thin-film composite hollow fiber membrane to submerged nanofiltration of anionic dye aqueous solutions », *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 121–129, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.12.024>.
- [57] V. Hoseinpour, A. Ghaee, V. Vatanpour, N. Ghaemi, « Surface modification of PES membrane via aminolysis and immobilization of carboxymethylcellulose and sulphated carboxymethylcellulose for hemodialysis, *Carbohydr. Polym.* 188 (2018) 37–47, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.106>.
- [58] M. Rahbari-sisakht, A.F. Ismail, T. Matsuura « Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO<sub>2</sub> absorption », *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 99.
- [59] A.K. Ghosh, E.M.V. Hoek, *J. Membr. Sci.* « Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide–polysulfone interfacial composite membranes ». *Sci.* 336 (2009) 140.
- [60] K.Y. Wang, T.-S. Chung, J.-J. Qin, *J. Membr. Sci.* « Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis process ». *Sci.* 300 (2007) 6.
- [61] L. Li, J. Dong, T.M. Nenoff, « Transport of water and alkali metal ions through MFI zeolite membranes during reverse osmosis ». *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 42.