

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

**UNIVERSITE 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 Polymères**

**Intitulé**

# **Elaboration de nouvelle classe de membranes composites hybrides à base de la cellulose modifié : Application à la rétention de vert malachite**

Présenté par :

**BENMALLEM Fella**

Encadré par :

Promotrice : **CHABANE Leila**

Co-promoteur : **BOURAS Omar**

Année universitaire : 2023-2024

## **DEDICACES**

*C'est avec une profonde gratitude et sincères mots,  
Que je dédie ce modeste travail de fin d'études à  
Mes chers parents Abderrazak et Latifa qui ont sacrifié  
leurs vies pour ma réussite*

*A mes chères sœurs Feriel et Warda*

*A mes chers frères Adlen, Imad et Oussama*

*A mes chères grands parents maternelle et paternelle*

*A tous mes professeurs qui m'ont enseigné surtout monsieur  
DJELAB, MOULOUD, FETTAKA, NACER et monsieur  
DJERGHDJEGH*

*A monsieur BOUTOUMI et BENNOUI SID AHMED et  
TOUATI Marouane*

*A mes collègues et amis de labo Maria et Fatma*

*BENMALLEM Fella*

## **REMERCIEMENT**

Tout d'abord, je remercie ALLAH, notre créateur de nous avoir donné la force, la volonté et le courage afin de terminer ce travail.

Je remercie monsieur BENNOUI SID AMED qui m'as orienté et aidé tout au long de cette période de stage.

Je remercie monsieur BOURAS OMAR mon promoteur pour ces conseils précieux  
Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail en plus particulier à : Mme. ABURIDAH HANANE ; Mr. TOUATI MEROUANE ; Mr. NACER ; Mr BOUTOUMI ; Mme. YZLI NORA ; Mme. TERADI NAFISSA ;  
Mr TAHAR.

Enfin, je tiens à exprimer mes profondes gratitude à ma famille qui m'a toujours soutenue et à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

## Résumé

L'objectif principal de cette étude consiste à préparer une nouvelle classe de matrices membrane à base d'un déchet cellulosique et PVA en vue de leurs utilisations comme biosorbants et filtre pour la purification des eaux chargées en colorant (vert malachite)

Cette étude consiste aussi à modifier la cellulose extraite de différentes sources (déchet industriel, sciure de bois) en nano cellulose, acétate de cellulose et nano acétate de cellulose.

Différentes méthodes de caractérisation sont effectuées soit pour la matière première brute ou après l'application

Tous ces objectifs sont cités dans ce mémoire

**Mots clés :** membrane composite, hybride, vert malachite, sorption, filtration

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحضير فئة جديدة من المصفوفات الغشائية المعتمدة على نفايات السليلوز والـ PVA لاستخداماتها كمادة ماصة حيوية ومرشحات لتنقية المياه المحملة بصبغة (الملكيت الأخضر)

كما تتضمن هذه الدراسة تعديل السليلوز المستخرج من مصادر مختلفة (النفايات الصناعية، نشارة الخشب) إلى سليلوز نانو، خلاصات السليلوز وخلاصات السليلوز النانوية.

يتم تنفيذ طرق توصيف مختلفة إما للمواد الخام أو بعد التطبيق

كل هذه الأهداف مذكورة في هذه الأطروحة

**الكلمات المفتاحية:** الغشاء المركب، الهجين، الملكيت الأخضر، الامتصاص، الترشيح

## ABSTRACT

The main objective of this study is to prepare a new class of membrane matrices based on cellulose waste and PVA for their use as biosorbents and filters for the purification of dye-laden water (malachite green)

This study also consists of modifying the cellulose extracted from different sources (industrial waste, sawdust) into nano cellulose, cellulose acetate and nano cellulose acetate.

Different characterization methods are carried out either for the raw material or after application

All these objectives are cited in this thesis

**Keywords:** composite membrane, hybrid, malachite green, sorption, filtration

## TABLES DE MATIERE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
1.1. Membranes .....	4
1.1.1. Définition .....	4
1.1.2. Classification des membranes .....	5
1.1.3. Méthode d'élaboration des membranes .....	12
1.1.4. Propriétés des membranes .....	13
1.1.5. Membranes à base de polymère .....	14
1.2. Polymères .....	17
1.2.1. Définition .....	17
1.2.2. Classification des polymères .....	17
1.3. Bio polymères .....	18
1.3.1. Définition .....	18
1.3.2. Classification des biopolymère.....	18
1.4. Fibres lignocellulosiques .....	18
1.4.1. Origine et structure des fibres lignocellulosiques.....	18
1.4.2. Composition des fibres Lignocellulosiques .....	19
1.5. Cellulose.....	19
1.5.1. Définition .....	19
1.5.2. Différentes sources .....	20
1.5.3. Structure .....	21
1.5.4. Propriétés de cellulose .....	22
1.5.5. Dérivés de cellulose .....	22

1.5.6. Extraction de cellulose.....	23
1.6. Nanoparticules de cellulose .....	24
1.6.1. Procédés d'obtention .....	24
1.7. Application des membranes polymérique à base de cellulose et nanocellulose en traitement des eaux usées .....	26

## **CHAPITRE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALES ET MATERIAUX**

<b>Introduction .....</b>	<b>29</b>
2.1. Matériel et appareillage .....	30
2.2. Réactifs et produits .....	30
2.2.1. Vert malachite .....	31
2.3. Méthodes expérimentales d'extraction de cellulose et d'élaboration des membranes composites hybrides .....	33
2.3.1. Extraction de cellulose à partir d'un déchet industriel .....	33
2.3.2. Préparation de la nano cellulose à partir de cellulose issue de déchet industrielle par hydrolyse acide (NC).....	34
2.3.3. Synthèse de Nano acétate de cellulose (NAC) à partir de déchet industriel .....	35
2.3.4. Extraction de cellulose à partir de sciure de bois (CB).....	36
2.3.5. Acétylation de cellulose issue de bois (ACB).....	38
2.3.6. Elaboration des membranes composites hybrides PVA /NC/Amidon par évaporation (E7).....	38
2.3.7. Elaboration des membranes composites PVA /NC par évaporation (E8).....	39
2.3.8. Elaboration des membranes composites PVA/NAC/PEG par inversion de phase (E9).....	40
2.4. Méthodes et techniques de caractérisation .....	41
2.4.1. Caractérisation FTIR de différents échantillons .....	41
2.4.2. Mesure de la masse volumique.....	41

2.4.3. Taux d'humidité .....	42
2.4.4. Taux de gonflement .....	42
2.4.5. Détermination de point de charge zéro .....	43
2.5. Application des membranes composites.....	43
2.5.1. En filtration .....	44
2.5.2. Tests de sorption du vert malachite par des films adsorbants.....	45
 <b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
<b>Introduction.....</b>	<b>48</b>
3.1. Résultats et caractérisations d'extraction de cellulose des différentes sources et après la modification .....	48
3.1.1. Produits obtenus après l'extraction et modification de cellulose .....	48
3.1.2. Caractérisation par spectrométrie IRTF des échantillons.....	48
3.1.3. Résultats de sorption de vert malachite de concentration 50mg/L des différents échantillons_E1 ; E2 ; E3 ; E4 ; E5 ; E6 (t=24h).....	51
3.2. Résultats et caractérisation des membranes élaborées .....	52
3.2.1. Membranes élaborées .....	52
3.2.2. Caractérisation par spectrométrie FTIR des membranes .....	52
3.3. Masse volumique .....	54
3.4. Taux d'humidité .....	55
3.5. Taux de gonflement .....	55
3.6. Propriétés acido-basiques de surface (point de charge zéro) $pH_{pzc}$ pour E7 PVA/NC/Amidon.....	56
3.7. Résultats de la filtration sous vide avec la membrane PVA/NC .....	56

3.8. Résultats d'élaboration de membrane PVA/ANC /PEG par inversion de phase	57
3.9. Résultats d'application des membranes PVA/NC/Amidon comme film adsorbant	57
CONCLUSION GENERALE	59

## **LISTE DES FIGURES**

**Figure 1.1.** Schéma montrant la barrière sélective

**Figure 1.2.** Classification des membranes

**Figure 1.3 :** Membranes minérales

**Figure 1.4.** Exemple de membranes organiques

**Figure 1.5.** Classification de membranes selon la structure chimique

**Figure 1.6.** Classification de membranes selon la porosité

**Figure 1.7.** Classification des membranes selon la forme

**Figure 1.8.** Principaux procédés de séparation membranaire

**Figure 1.9.** Schéma présente la méthode d'élaboration de membrane par séparation de phase

**Figure 1.10.** Variation de pores selon la nature de matériaux

**Figure 1.11.** Classification des polymères

**Figure 1.12.** Principales familles de biopolymères.

**Figure 1.13.** Représentation schématique de la paroi cellulaire

**Figure 1.14.** Principales sources naturelles de cellulose et sa teneur.

**Figure 1.15.** Cellulose bactérienne (biocellulose)

**Figure 1.16.** Déchet cellulosique

**Figure 1.17.** Structure chimique de la cellulose

**Figure 1.18.** Schéma du mécanisme de mercerisation

**Figure 2.1.** Propriétés acido-basiques de vert malachite

**Figure 2.2.** Schéma présente les principales étapes de traitement de déchet industriel

**Figure 2.3.** Principales étapes de traitement avec l'éthanol

**Figure 2.4.** Principales étapes de blanchiment

**Figure 2.5.** L'hydrolyse acide.

**Figure 2.6.** Montage à reflux

**Figure 2.7.** L'acétylation de nanocellulose.

**Figure 2.8.** Sciure de bois après le prétraitement.

**Figure 2.9.** Montage de soxhlet

**Figure 2.10.** Traitement basique avec NaOH

**Figure 2.11.** Schémas présentent les étapes d'élaboration des membranes composites E7.

**Figure 2.12.** Schéma présente les étapes d'élaboration des membranes composites E8.

**Figure 2.13.** Les étapes d'étalement avec le couteau de coulé et retraitement de film

**Figure 2.14.** les principales étapes d'élaboration de membranes composite E9.

**Figure 2.15.** les étapes de préparation de solution de vert malachite

**Figure 2.16.** Les étapes de filtration sous vide avec la membrane composite hybride (E8).

**Figure 2.17.** Membrane composite E7 après le découpage.

**Figure 3.1.** les différents échantillons de cellulose

**Figure 3.2.** Spectres IRTF de déchet cellulosique et la cellulose extraire de ce déchet

**Figure 3.3.** Spectres FTIR de sciure de bois et la cellulose extraire de sciure de bois

**Figure 3.4.** Spectre FTIR de cellulose extraire de déchet et cellulose après l'acétylation

**Figure 3.5.** Spectres FTIR de cellulose extraire de bois et cellulose après l'acétylation

**Figure 3.6.** Les échantillons après la centrifugation

**Figure 3.7.** Graphe de sorption de vert malachite par différents échantillons

**Figure 3.8.** Les membranes élaborées E7 ; E8

**Figure 3.9.** Spectres IRTF des différents constituants des membranes élaborées

**Figure 3.10.** Evolution du taux de gonflement de la membrane PVA/NC/Amidon (E7) en fonction du temps

**Figure 3.11.** Résultats de pH point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) en fonction du pH.

**Figure 3.12.** Cinétiques de sorption de vert malachite par membrane PVA/NC/Amidon

## **LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau 1.1 :** Avantages et inconvénients des différentes membranes

**Tableau 1.2.** Avantage et inconvénient de différentes membranes à base de polymères

**Tableau 1.3.** Les principales applications de membrane de cellulose et ses dérivés dans le traitement des eaux

**Tableau 2.1.** Matériel et appareillage utilisé pour la réalisation de ce projet

**Tableau 2.2.** Rassemble les produits et réactifs utilisés

**Tableau 2.3.** Caractéristiques de vert malachite

**Tableau 3.1.** Absorbances des différents constituants des membranes élaborées

**Tableau 3.2.** Masses volumiques des différents échantillons

**Tableau 3.3.** Taux d'humidité de différents échantillons

## **LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

VM : vert malachite

Da : Dalton

pH : potentiel d'hydrogène

pKa : constante de dissociation

PZC : le point de charge zéro.

PVA : Polyvinyle alcool

H% : Taux d'humidité

MF : Microfiltration

UF : Microfiltration

NF : Nanofiltration

OI : Osmose inverse

## INTRODUCTION GENERALE

La technologie des membranes joue un rôle stratégique dans le développement durable de nombreuses industries notamment les industries chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, textile, production d'eau potable, traitement des eaux usées, etc.

La membrane est une mince paroi d'une substance poreuse qu'on interpose entre deux milieux et qui permet d'éliminer ou de concentrer certains constituants par osmose, dialyse, filtration, etc.[1]

Il existe une grande variété de membranes qui se différencient les unes des autres par leurs natures (organique ; inorganique) , leurs structures (symétrique ;asymétrique) , leurs porosités (dense ; poreuse ) et leurs formes (plan ; tubulaire ; fibre creuse et spiralé)[2]

Les caractéristiques chimiques et structurales de ces membranes leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées (perméabilité au solvant, sélectivité, rétention, durée de vie), les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs [2] de l'industrie comme le secteur médical, agronomie , bioraffinerie, industrie agroalimentaire, traitement d'eau ...etc

C'est dans ce contexte précis que s'inscrit l'objectif de ce présent travail qui consiste en l'élaboration de membranes à base de polymères et biopolymères par différent procédés d'élaboration (E7 ; E8 ; E9)

- ❖ E7 : Membrane composite hybride PVA/NC/Amidon élaborée par évaporation
- ❖ E8 : Membrane composite hybride PVA/NC élaborée par évaporation
- ❖ E9 : Membrane composite hybride PVA/NAC/PEG par inversion de phase

il s'agit de nano particule de cellulose et cellulose modifiée(Acétate de cellulose) issue de différente source et l'amidon et PVA(polyvinyle alcool) et PEG pour éliminer un polluant hydrosoluble . Le polluant modèle qu'on a choisi est le vert malachite qui est un polluant largement retrouvé dans les rejets industriels.

Les caractéristiques de chacun de ces polymères sont différentes, ce qui affectera en conséquence les caractéristiques de membranes fabriquées, telles que l'hydrophilité, la flexibilité et la résistance à l'encrassement, qui affecteront également les performances de fonctionnement [2].

Les polymères commerciaux ont certainement un prix élevé qui augmente le coût de production des membranes.

Dans ce contexte, l'élaboration des membranes à base des polymères et /ou biopolymères moins coûteuses s'attire l'attention de plusieurs chercheurs. Dans les dernières années la valorisation des déchets industriels non toxiques est largement étudiée. Comme dans notre cas on choisit de valoriser 2 types de déchets industriels de la société FADERCO et la sciure de bois issue de menuiserie.

Ces dernières subissent des étapes simples d'extraction de cellulose de purification et de modification dans le but d'améliorer ces propriétés physico-chimiques, mécaniques et structurales...etc. afin de les utiliser dans l'élaboration des membranes pour éliminer le colorant vert malachite.

Ce mémoire est composé de trois chapitres. Le premier chapitre concerne respectivement des généralités sur les membranes, leur classification et leurs méthodes d'élaboration, les biopolymères en particulier la cellulose et nano cellulose ainsi que leurs applications en traitement des eaux usées.

Le deuxième chapitre décrit les matériels et les méthodes de préparation des membranes ainsi que les méthodes de caractérisation. Une description des tests de sorption et de la méthode de filtration sur des membranes a été présentée.

Tandis que, le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Finalement, on termine ce manuscrit par une conclusion générale.

# CHAPITRE 1

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

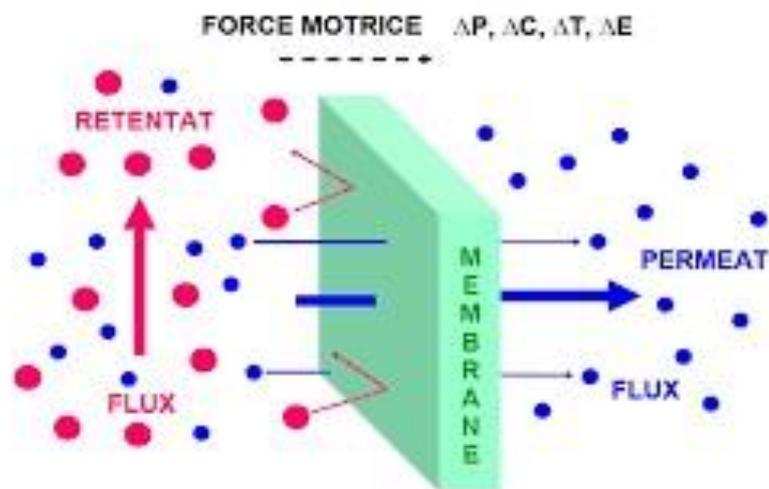
## 1.1. Membranes

### 1.1.1. Définition

Une membrane est un matériau semi-perméable qui joue le rôle d'une barrière sélective ou passive au transfert de matières entre deux milieux. Le transfert sélectif au sein de la phase membranaire peut être produit par différentes forces correspondant à une variation d'un ou de plusieurs paramètres intensifs d'énergies entre les deux milieux séparant la membrane. Les forces de transfert recouvrent le gradient de pression, de concentration, d'activité ou de potentiel électrique [3].

Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes [3] :

- Le retentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.
- Le perméat, c'est le liquide qui a été filtré, en passant à travers une membrane.



**Figure 1.1.** Schéma montrant la barrière sélective [4]

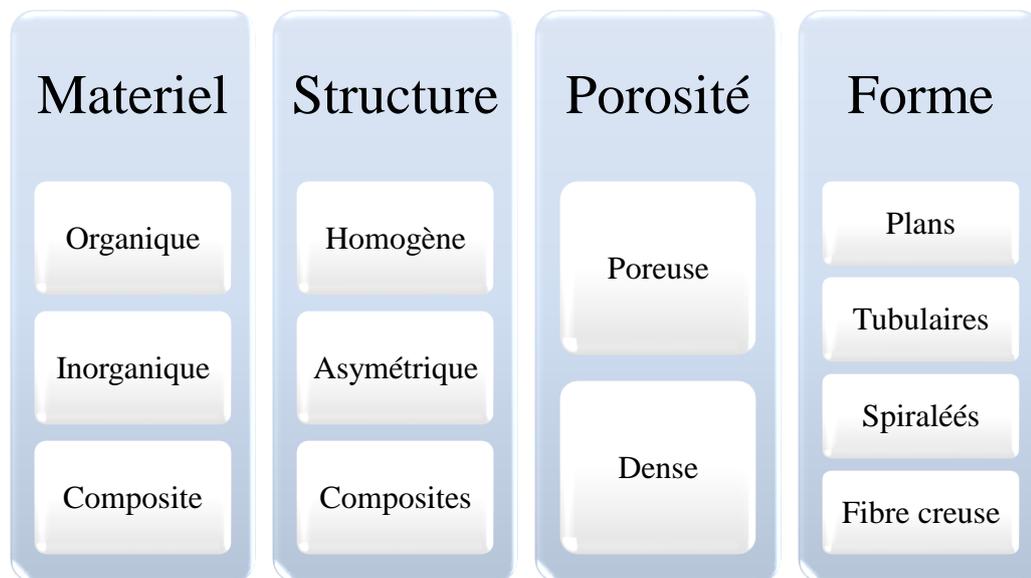
Une membrane dont les dimensions latérales sont supérieures à son épaisseur conduit un transfert par la force motrice.

- **Structure** : barrière semi-perméable et sélective ou interface entre deux phases.
- **Épaisseur** : très faible (différence avec les filtres et lits).
- **Transfert** : transport d'un composé à travers la membrane.
- **Force motrice** : force ou énergie permettant le transfert d'un composé d'un côté à l'autre de la membrane [5].

### 1.1.2. Classification des membranes

Comme le montre la Figure 1.2. Il existe une grande variété de membranes qui se différencient les unes des autres par leurs natures, leurs structures, porosités et leurs formes .

Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées (perméabilité au solvant, sélectivité, rétention, durée de vie), les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie [6]



**Figure 1.2.** Classification des membranes

#### 1.1.2.1. Classification des membranes selon la nature chimique

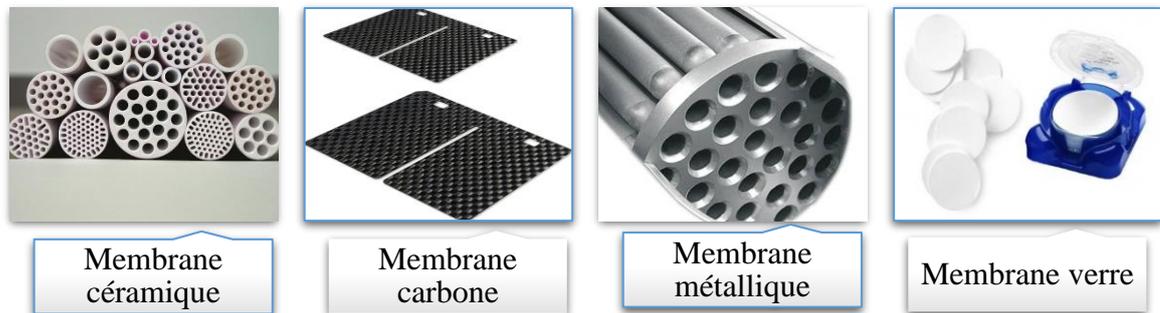
##### ➤ Membranes minérales

Les membranes minérales sont mises en forme par frittage. Les matériaux utilisés sont composés de corps entièrement minéraux (matières céramiques, métal fritté, verre, d'alumine, d'oxyde de titane et d'oxyde de zirconium (zircone) [7].

Elles sont utilisées dans les procédés de filtration (MF, UF) [5] et se caractérisent par une excellente résistance chimique (tolérance aux pH extrêmes et compatibilité avec les solvants organiques), stabilité thermique (> 300 °C) et une durée de vie élevée [8].

Contrairement aux membranes organiques, elles sont disponibles uniquement sous forme tubulaire du fait de la rigidité du matériau. De plus, ce sont des membranes fragiles qui se

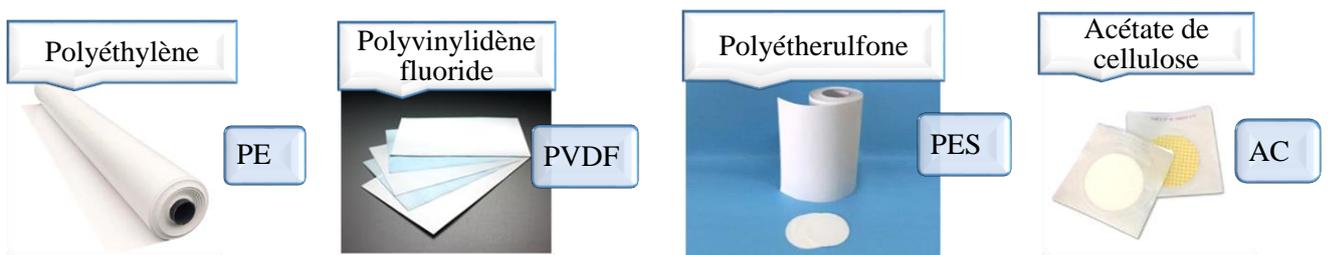
cassent facilement et elles ont un coût dix fois supérieur au coût des membranes organiques. (Figure 1.3).



**Figure 1.3 :** Membranes minérales [9]

### ➤ Membranes organiques

Généralement ce sont des membranes polymériques peu coûteuses (dérivés de la cellulose, polyamides, polyamides, polysulfones, polyethersulfones) qui représentent plus de 80% du marché [10]. Les avantages reconnus des membranes en polymère sont une mise en œuvre facile, un faible coût de production, une disponibilité dans toutes les tailles de pores avec grande surface spécifique comparée à celle des membranes minérales. Le principal défaut de ces membranes est leur faible résistance thermique ( $< 35-70^{\circ}\text{C}$ ) et stabilité chimique (faible gamme réduite de PH, faible résistance aux solvants), Elles ont également une durée de vie réduite par rapport aux membranes minérales. Elles sont utilisées dans les procédés de filtrations de MF, UF, NF, RO [11]



**Figure 1.4.** Exemple de membranes organiques [12]

### ➤ Membranes composites

Les membranes mixtes dites composite qui sont apparues il y a une dizaine d'années, sont composées d'un support déposé sur une membrane, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la couche active est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur

nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques, organo-minérales ou minérales [13]

### **1.1.2.2. Classification des membranes selon la structure chimique**

#### **a) Membranes symétriques (ou isotropes)**

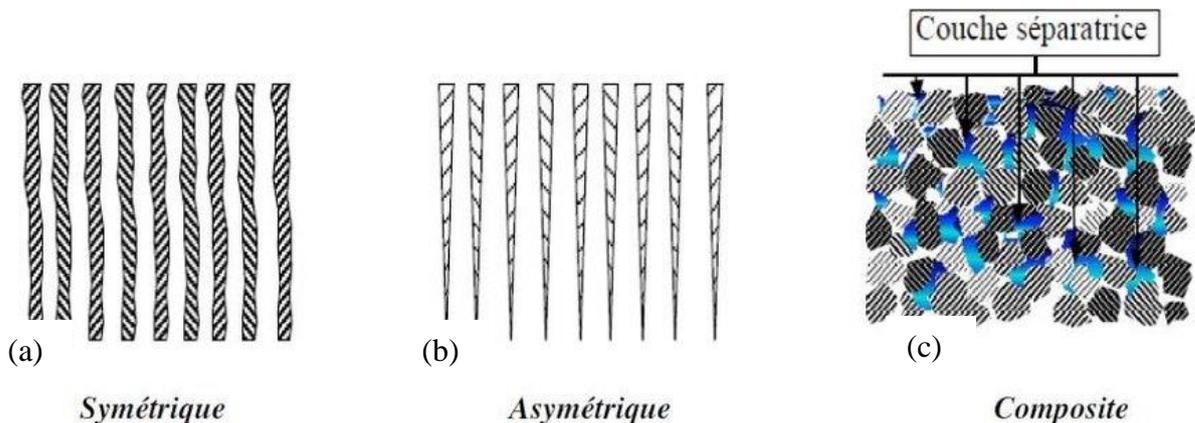
Dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur. Étant donné que la résistance intrinsèque d'une membrane est proportionnelle à son épaisseur, il est donc nécessaire qu'une membrane symétrique soit la plus mince possible.[14]

#### **b) Membranes asymétriques (ou anisotropes)**

Dont la structure varie d'une couche à l'autre. Celles-ci présentent une structure hétérogène. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant leur épaisseur ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites). Toutes les membranes de nanofiltration disponibles sur le marché possèdent une structure asymétrique car celle-ci permet d'allier une bonne résistance mécanique et un débit volumique de perméat élevé [14]

#### **c) Membranes composites**

De type organique et anisotrope, les deux couches sont constituées de matériaux différents



**Figure 1.5.** Classification de membranes selon la structure chimique [15]

### 1.1.2.3. Classification des membranes selon la porosité

#### a) Membranes poreuses

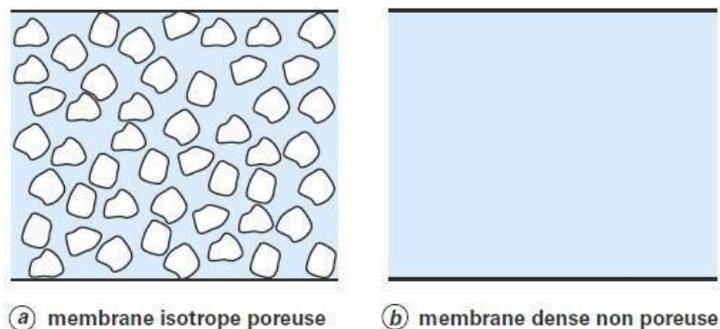
Ce type de membrane est similaire par structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0.01 à 1 micron. Les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenus, et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores.[16]

la distribution de la taille des pores joue un rôle principal dans la séparation de soluté par les membranes poreuse. Tandis que seules les molécules qui se diffèrent largement de taille peuvent être retenues. Pour une meilleure sélectivité, le diamètre des pores de ces membranes doit être autour de ses valeurs [6]:

- Microporeux : Diamètre des pores inférieur à 2 nm.
- Mésoporeux : Diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm.
- Macroporeux : Diamètre de pores supérieur à 50 nm.

#### b) Membranes denses

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. [16] Ainsi, une membrane dense peut séparer les composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère, ce type de membrane est souvent utilisé dans la pervaporation et la perméation du gaz.



**Figure 1.6.** Classification de membranes selon la porosité [17]

#### **1.1.2.4. Classification des membranes selon la géométrie**

##### **c) Membranes planes**

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support [18]

##### **d) Membranes tubulaires**

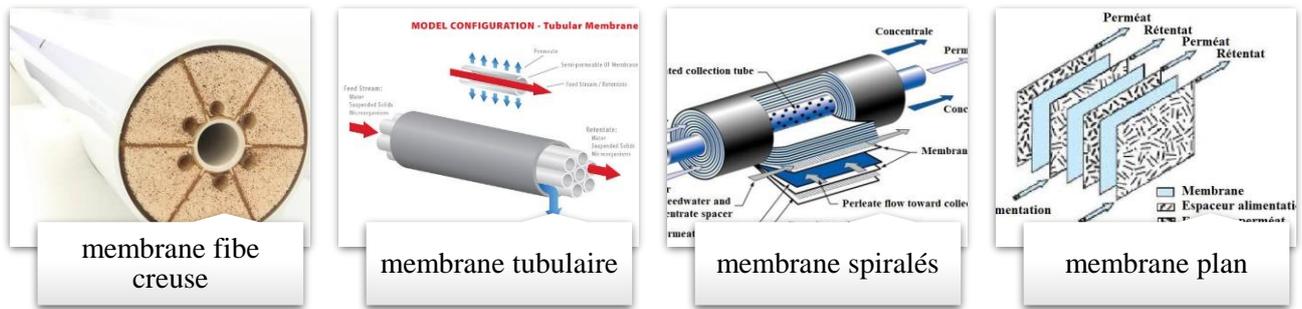
Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle [18]

##### **e) Membranes spiralées**

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du rétentat. Le module spiral est composé de membranes planes collées dos à dos renfermant un espaceur perméat assurant l'écoulement du perméat dans le tube collecteur qui constitue l'axe central de la membrane. Du côté rétentat, les membranes sont séparées par des espaceurs qui jouent le rôle de promoteur de turbulence et sont enroulées autour du tube collecteur. Un grillage extérieur maintient l'ensemble enroulé. Le nombre de membranes collées dos à dos varie suivant les tailles des modules et des fabricants. Un module spiral est beaucoup plus compact qu'un module plan.[18]

##### **f) Membranes fibres creuses**

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interneexterne) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse. Les membranes sont composées de différentes couches : un support et une sous-couche poreuse qui assurent la résistance mécanique de la membrane, et à la surface une peau active qui détermine les propriétés de la membrane (flux, sélectivité). La composition de la sous-couche et la composition de la peau active peuvent être différentes [18]



**Figure 1.7.** Classification des membranes selon la forme.[19]

- ✓ Les principaux avantages et inconvénients des différentes membranes classées selon leur géométrie sont regroupés dans le Tableau 1.1

**Tableau 1.1 :** Avantages et inconvénients des différentes membranes [20]

Géométrie	Avantages	Inconvénients
<b>Plans</b>	Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire	Nettoyage in situ assez difficile
<b>Spiralés</b>	Compacité Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire Nettoyage in situ très difficile
<b>Tubulaires</b>	Très peu d'exigences de pré-traitement Nettoyage in situ facilité	Consommation énergétique élevée Compacité limitée
<b>Fibres creuses</b>	Compacité élevée Faible consommation énergétique Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire

#### 1.1.2.5. Classification des membranes selon les procédés membranaires

Selon le gradient de pression et la taille des pores nous avons :

##### a) Microfiltration

- ✓ Elle consiste à éliminer les particules ayant une dimension comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$  lors du passage tangentiel (et non perpendiculaire) du fluide à traiter à travers la membrane grâce à une différence de pression de part et d'autre de la membrane.
- ✓ Les éléments retenus sont les bactéries, les fragments de cellules, les matières colloïdales.
- ✓ Les domaines d'application sont la purification de l'eau et le traitement des effluents. [21]

### **b) Ultrafiltration**

- ✓ Utilise des membranes dont le diamètre des pores est compris entre 1 et 100 nm.
- ✓ Seules l'eau et les petites molécules de faible poids moléculaire transitent par la membrane, les molécules à haut poids moléculaire sont retenues.
- ✓ Éléments retenus : les polymères, les protéines, les colloïdes.
- ✓ Domaines d'application : industrie agro-alimentaire, purification et concentration de macromolécules (103 - 106 Da) comme les protéines, bio-industries, mécanique (automobile, traitement de surface...), pétrochimie... [21]

### **c) Nanofiltration**

- ✓ Offre la capacité, très intéressante de séparer des composés de faible poids moléculaire à des pressions qui sont faibles, voire moyennes. Elle arrête les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, ...) et les composés organiques de masse molaire inférieurs à 300 daltons et produit ainsi une eau qui n'est pas totalement déminéralisée contrairement à l'osmose inverse.
- ✓ Domaines d'application : Déminéralisation sélective, régénération de bains usés de dépôts de cuivres, ... [21]

### **d) Osmose inverse**

- ✓ Est un procédé de purification de l'eau contenant des matières en solution par un système de filtrage très fin qui ne laisse passer que les molécules d'eau
- ✓ Domaines d'application : le dessalement de l'eau de mer, la récupération de matières précieuses... [21]

### **e) Pervaporation**

- ✓ Est un procédé de séparation des constituants d'un mélange liquide, par vaporisation partielle au travers d'une membrane dense présentant une affinité préférentielle pour l'un des constituants.
- ✓ Domaines d'application : Déshydratation de l'éthanol (et d'autres solvants et mélanges organiques), extraction de composés organiques, ... [21]

### **f) Techniques électromembranaires**

- ✓ Électrodialyse simple, électrodialyse à membranes bipolaires, électrolyse, électrodésionisation transfèrent de manière sélective des ions à travers une membrane échangeuse d'ions [21]

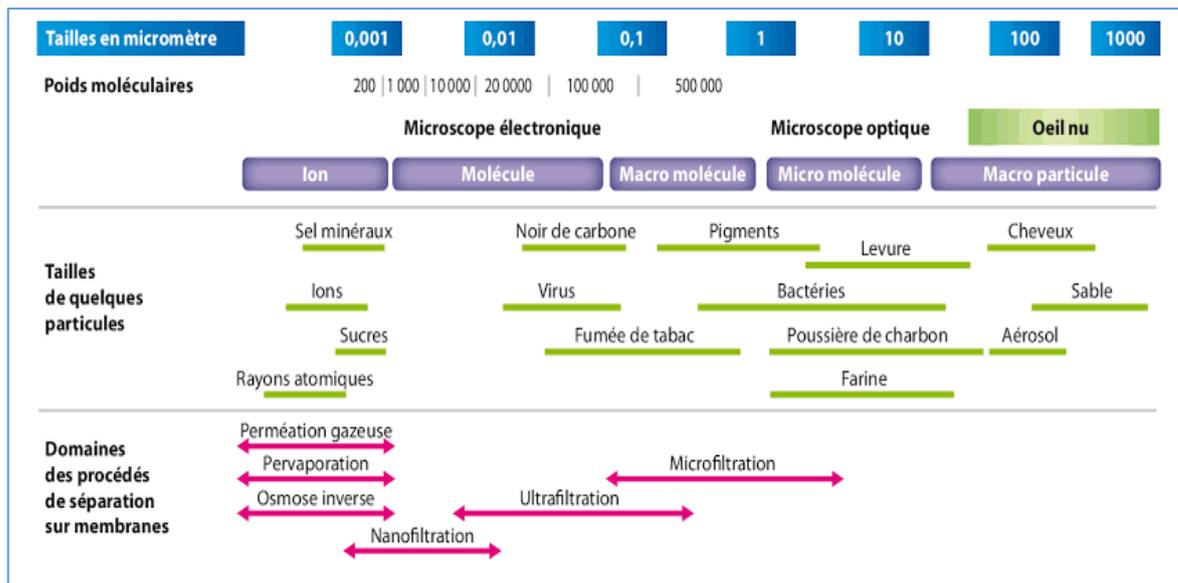


Figure 1.8. Principaux procédés de séparation membranaire [22]

### 1.1.3. Méthode d'élaboration des membranes

Il existe différentes techniques pour préparer des membranes synthétiques. Les plus importantes sont : Frittage ; Perforation radiochimique ; Etirage de polymères ; Polymérisation inter faciale et Inversion de phase. [6]

La plupart des membranes commerciales disponibles sur le marché sont préparées par inversion de phases. Dans cette technique, une solution polymérique homogène devient thermodynamiquement instable et se sépare en deux phases : une phase riche et une autre pauvre en polymère. La phase riche forme la matrice de la membrane alors que la phase pauvre en polymère constitue les pores. [6]

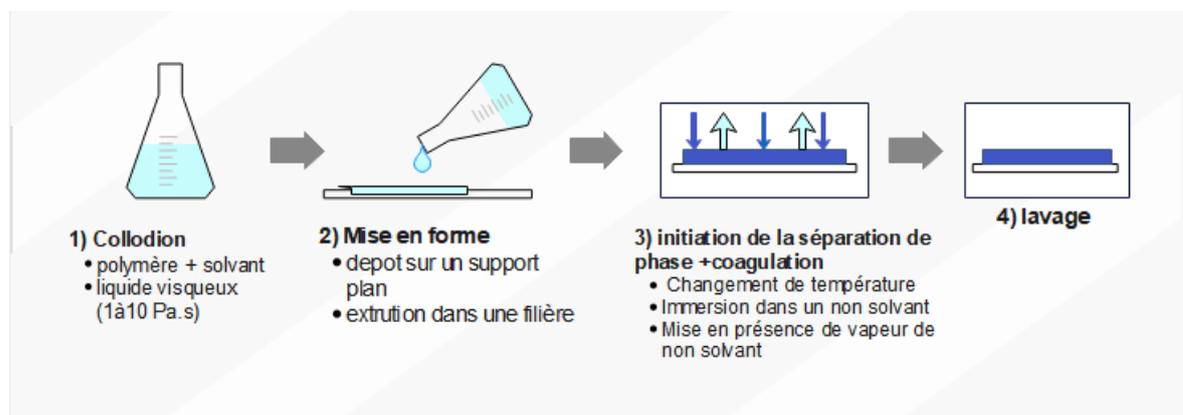


Figure 1.9. Schéma présente la méthode d'élaboration de membrane par séparation de phase

### **1.1.3.1. Technique d'inversion de phase**

L'inversion de phase est un phénomène chimique utilisé dans la fabrication des membranes synthétiques. Elle fonctionne par le retrait d'un solvant d'un mélange solvant-polymère engendrant la formation d'une membrane solide et poreuse.

Il est un processus par lequel un polymère est transformé de manière contrôlée d'un état de solution à un état solide. Le concept d'inversion de phase recouvre un éventail de techniques différentes telles que la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation thermique à partir de la phase vapeur et la précipitation par immersion. La majorité des membranes à l'inversion de phase sont préparées par précipitation par immersion. [6]

#### **A) Séparation de phases induite par la température**

Une solution de polymère dans un solvant est brusquement refroidie pour induire la séparation de phases. Après démixtion, le solvant est éliminé par extraction, évaporation ou lyophilisation. L'évaporation du solvant permet la formation d'une fine membrane. Cette méthode est fréquemment utilisée pour préparer des membranes de microfiltration. [6]

#### **B) Séparation de phases par évaporation**

Dans ce cas, le polymère est dissous dans un mélange de solvant volatil et d'un autre non-solvant moins volatil. Pendant l'évaporation du solvant, la solubilité du polymère décroît et la séparation de phases peut avoir lieu. [6]

#### **C) Séparation de phases induite par la vapeur de non-solvant**

Dans ce cas, un film formé d'un polymère et d'un solvant est placé dans une atmosphère, où la phase vapeur est celle du non-solvant saturée par le solvant. La membrane est formée par diffusion de la vapeur du non-solvant dans le film polymérique. Une membrane poreuse est ainsi obtenue mais sans couche sélective. [6]

#### **D) Séparation de phases par précipitation après immersion**

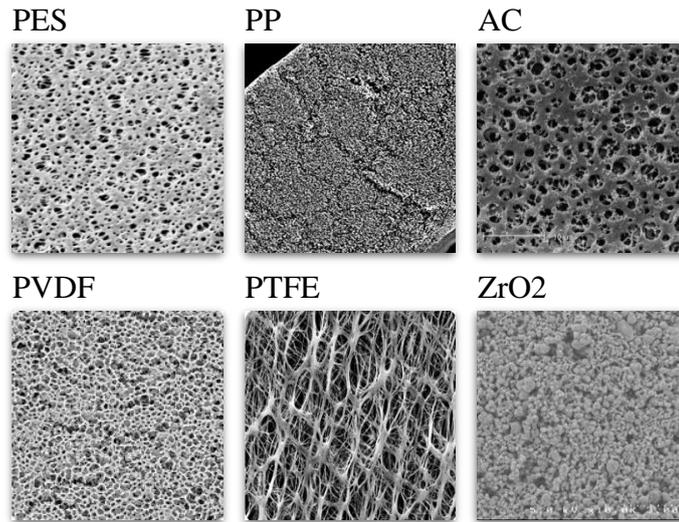
Une solution de polymère est étalée sous forme d'un film sur un support, puis celui-ci est immergé dans un bain de non-solvant. La précipitation a lieu car le solvant dans la solution s'échange contre le non-solvant du bain de coagulation. [6]

### 1.1.4. Propriétés des membranes

Les membranes sont généralement caractérisées par

#### a) Taille des pores

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. [23]



**Figure 1.10.** Variation de pores selon la nature de matériaux [24]

#### b) Seuil de coupure

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90% des solutions sont retenus par la membrane. Celui-ci se mesure en g/mol ou en Dalton. Le seuil de coupure est une façon pratique de caractériser les membranes, mais pas tout à fait rigoureuse d'un point de vue scientifique, car il dépend aussi des autres caractéristiques du soluté ainsi que des conditions d'opération. Aussi le seuil de coupure doit-il être défini par rapport à un soluté donné. [23]

#### c) La sélectivité

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle. C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la traversent. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique (elle dépend de l'affinité chimique du matériau avec les différents composés qui traversent la membrane). [23]

### 1.1.5. Membranes à base de polymère

Les principaux avantages et inconvénients de différentes membranes à base de polymères sont présentés dans le tableau 1.2 suivant

**Tableau 1.2.** Avantage et inconvénient de différentes membranes à base de polymères [25]

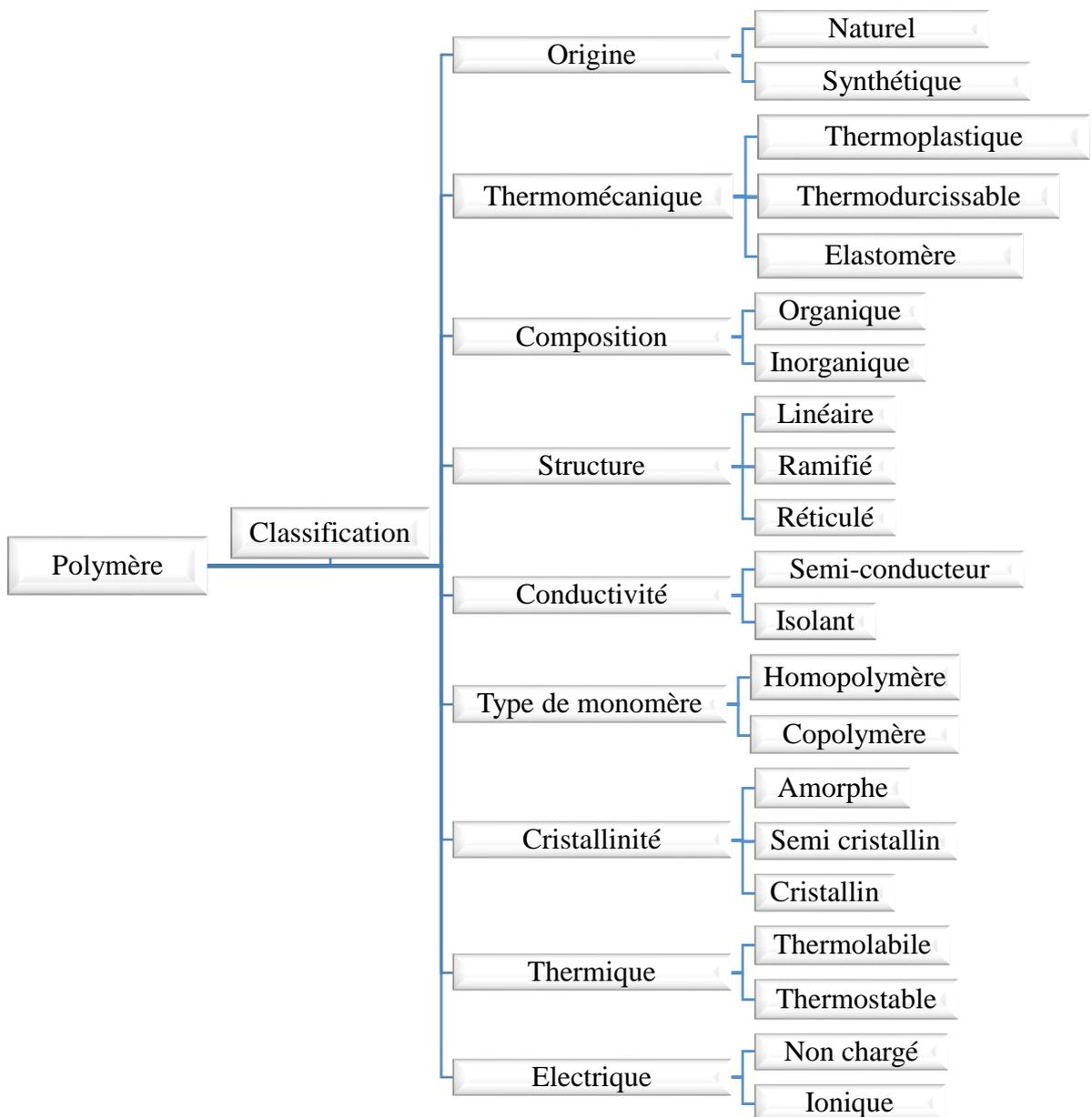
Matériau	Température de travail (°C)	Gamme de pH	Avantage(s)	Inconvénient(s)
Membranes de 1 <sup>ère</sup> génération à base d'acétate de cellulose	30-40	3-8	Les 1 <sup>ères</sup> sur le marché. Bonne perméabilité. Nettoyage facile.	Sensibilité (pH extrêmes, température, oxydants).
Membranes de 2 <sup>ème</sup> génération : <ul style="list-style-type: none"> <li>• polyamide aromatique</li> <li>• polysulfone</li> <li>• polyacrylonitrile</li> <li>• polyfluorure de vinylidène</li> </ul>	60-80 60-100 60 130-150	2-11 1-13 1-10 1-13	Bon marché. Bonne résistance.	Fragile au contact avec les agents chlorés (nettoyage). Problème aux fortes pressions.

## 1.2. Polymères

### 1.2.1. Définition

Constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un polymère est une substance composée de macromolécules et issue de molécules de faible masse moléculaire [26]

### 1.2.2. Classification des polymères



**Figure 1.11.** Classification des polymères

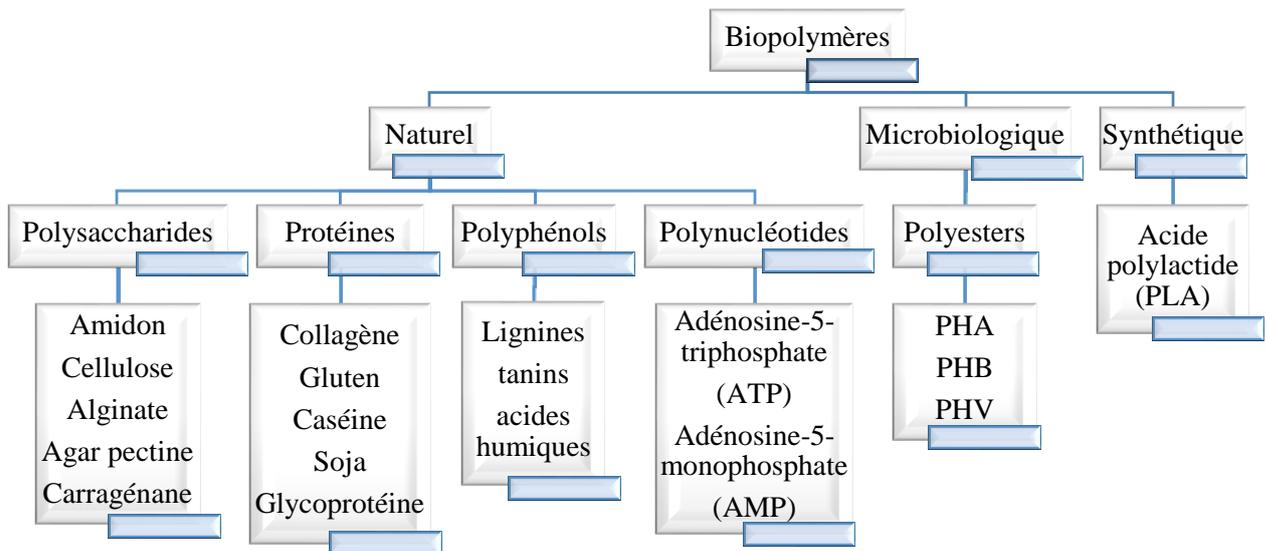
### 1.3. Bio polymères

#### 1.3.1. Définition

Les bio polymères sont des macromolécules issues de la biomasse [27], c'est-à-dire produits par des êtres vivants (végétaux, algues, animaux, fongiques, etc.).

Leur utilisation en substitution ou même en mélange a d'autres polymères synthétiques à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes.

#### 1.3.2. Classification des biopolymères



**Figure 1.12.** Principales familles de biopolymères.

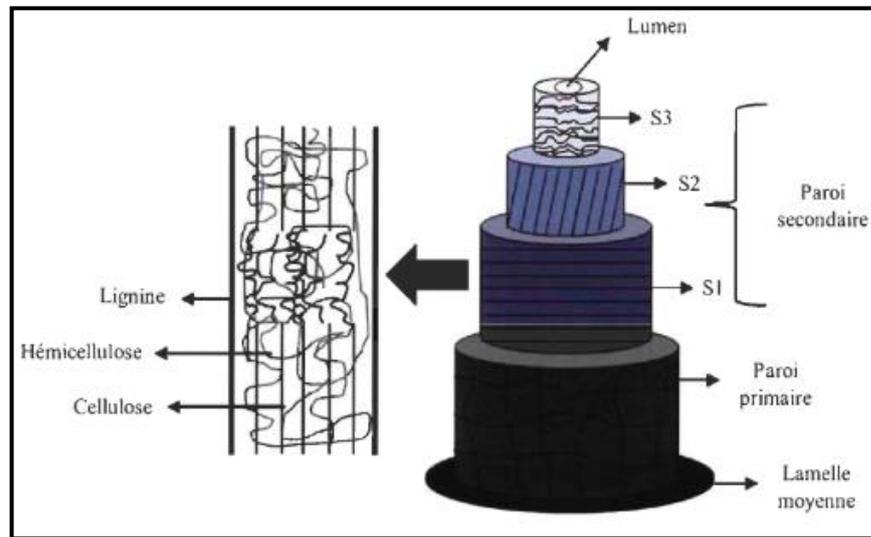
### 1.4. Fibres lignocellulosiques

#### 1.4.1. Origine et structure des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques exploitées dans l'industrie, proviennent principalement des arbres, qu'ils soient feuillus ou résineux. Elles peuvent également être obtenues à partir de différentes plantes comme le lin ou le chanvre. Les caractéristiques des fibres sont fonction de leur origine botanique. Ainsi, selon les propriétés désirées une essence pourra être privilégiée par rapport à une autre.

D'un point de vue cellulaire, les fibres lignocellulosiques sont entourées par la lamelle moyenne qui assure la cohésion entre les cellules et confère à la fibre ses propriétés de rigidité. On distingue ensuite la paroi primaire très fine et la paroi secondaire beaucoup plus dense et résistante. La paroi secondaire est subdivisée en trois couches notées S1, S2 et S3.

Elle est majoritairement constituée de micro-fibrilles de cellulose alignées parallèlement et dispersées en hélices. Les couches S1, S2 et S3 vont fournir à la fibre sa résistance à la traction et à l'écrasement. Enfin, le lumen est la cavité au centre de la fibre qui va permettre la circulation de la sève. [28]



**Figure 1.13.** Représentation schématique de la paroi cellulaire [28]

#### **1.4.2. Composition des fibres Lignocellulosiques**

Les fibres lignocellulosiques sont principalement constituées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Leurs proportions varient en fonction de l'origine botanique de la fibre étudiée [29].

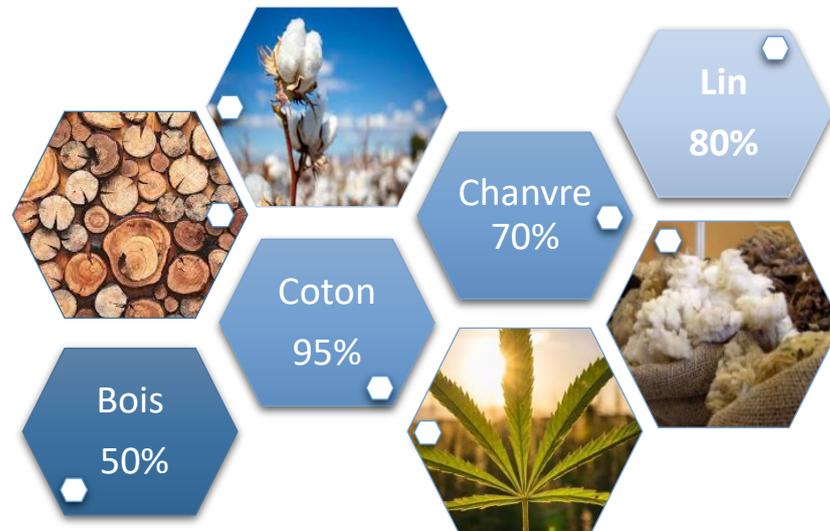
### **1.5. Cellulose**

#### **1.5.1. Définition**

La cellulose est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-glucose (entre 15 et 15 000) [30]. Ce biopolymère est le principal constituant de la paroi des cellules végétales. [31]

#### **1.5.2. Différentes sources**

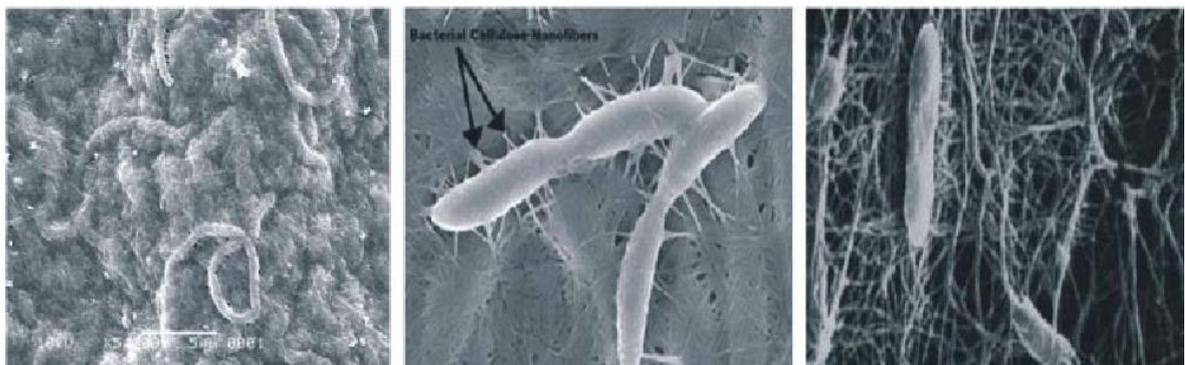
Les macromolécules de cellulose associées forment des microfibrilles, qui, elles-mêmes associées en couches, forment les parois des fibres végétales. Ce qui explique l'importance économique de ces fibres. [42]



**Figure 1.14.** Principales sources naturelles de cellulose et sa teneur.

Les champignons filamenteux, comme ceux du genre *Trichophyton* (dermatophyte), possèdent une membrane qui peut être constituée de cellulose.

Certaines bactéries comme *Acetobacter xylinum* produisent de la cellulose bactérienne. [33]



**Figure 1.15.** Cellulose bactérienne (biocellulose) [34]

Il existe d'autres sources de cellulose comme les déchets ménagers et industriels (l'ouate de cellulose ; papier ; carton ; textile ...) qui sont produits à la base de sources renouvelables.



**Figure 1.16.** Déchet cellulosique [35]

### **1.5.3. Structure**

Les monomères de glucose sont liés par des liaisons  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), conduisant à des polymères linéaires. À chaque unité, on a une rotation de 180° qui permet de faire un réseau de liaisons hydrogène entre l'oxygène du cycle et le OH en position 3, conférant ainsi une structure fibreuse à la cellulose. L'association de 36 chaînes de cellulose forme une microfibrille de cellulose [36] L'association de 6 microfibrilles de cellulose forme une macrofibrille et un agencement de plusieurs macrofibrilles forme ce qui est généralement appelé (une fibre de cellulose).

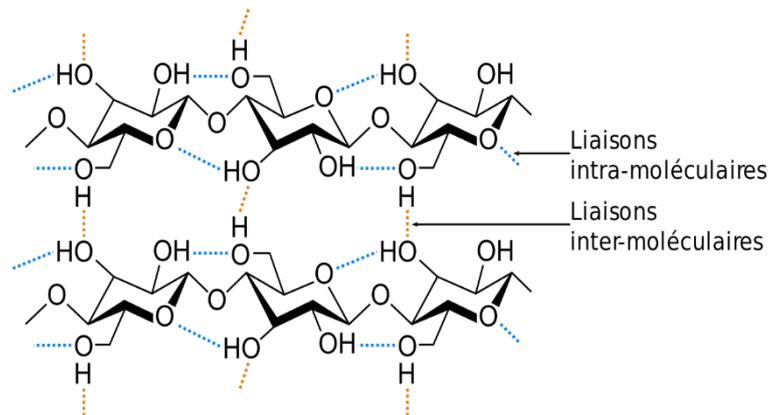
#### **1.5.3.1. Structure moléculaire**

La cellulose est un homopolymère linéaire composé de dimères de résidus  $\beta$ -D-anhydroglucopyranose AGU (deux unités AGU reliées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) forment le motif de répétition appelé cellobiose). Les AGU se trouvent en conformation chaise et possèdent trois fonctions hydroxyle : deux alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces fonctions hydroxyle, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position axiale par rapport au plan du cycle, ce qui entraîne que les hydrogènes du cycle se trouvent en position équatoriale.

#### **1.5.3.2. Structure macromoléculaire**

Les polymères non ramifiés forment des chaînes qui peuvent s'assembler entre elles (de 80 à 120 en moyenne) par des ponts hydrogène pour former des structures rigides, allongées, les microfibrilles en (environ 1 500 molécules par fibre). L'orientation en arrangement parallèle est définie par les extrémités réductrices et non réductrices des polymères. La molécule est étirée, car les liaisons sont équatoriales et permettent donc une extension maximale. [37]

Le degré de polymérisation diffère énormément selon l'origine de la cellulose ; en fonction de l'espèce végétale, sa valeur peut varier de 1 000 à 30 000, correspondant à une chaîne de longueur comprise entre 0,5 et 15  $\mu$ m. [38]



**Figure 1.17.** Structure chimique de la cellulose [39]

#### **1.5.4. Propriétés de cellulose :**

- ✓ La stabilité thermique élevé
- ✓ La bonne biocompatibilité
- ✓ Cout relativement bas
- ✓ Propriétés mécanique intéressante
- ✓ Fort caractère hydrophile
- ✓ Grande énergie de surface
- ✓ Faible solubilité dans les solvant courant
- ✓ Faible résistance au froissement
- ✓ Un manque de thermoplasticité
- ✓ Un manque de propriétés antimicrobienne

#### **1.5.5. Dérivés de cellulose**

Les dérives de cellulose sont produites par l'estérification de groupe hydroxyles dans le polymère cellulosique avec des réactifs chimiques. Selon les caractéristiques structurales des produits de réaction, les dérivés de cellulose peuvent être divisés en trois catégorie. [59]

##### **a) Ethers de cellulose**

- La méthylcellulose
- La Carboxyméthylcellulose
- L'éthylcellulose
- L'hydroxyéthylcellulose
- La cyanoéthylcellulose
- L'hydroxypropylcellulose

- L'hydroxypropylméthylcellulose
- b) Esters de cellulose**
- Le nitrate de cellulose
- L'acétate de cellulose
- L'acétate-butyrat de cellulose
- Xanthate de cellulose
- c) Esters d'éthers de cellulose**
- Il existe des dérivées mixtes d'esters et d'éthers

### **1.5.6. Extraction de cellulose**

L'extraction de la cellulose requiert l'élimination de la lignine ainsi que d'autres constituants des végétaux comme l'hémicellulose, les résines organiques, les graisses et les cires.

En plus de la lignine et de l'hémicellulose qui influencent grandement les propriétés finales de la cellulose, les extractibles peuvent aussi influencer sur leur réactivité.

L'obtention de cellulose pure à partir des fibres végétales, des déchets ou des biomasses lignocellulosiques peut être réalisée à l'aide de nombreux traitements, ces derniers dépendent des matériaux dont on veut extraire la cellulose.

#### **a) Prétraitement**

Pour les fibres végétales autres que le bois, le rouissage est un prétraitement généralement employé qui permet de séparer sommairement les microfibrilles de cellulose des pectines et de la matrice ligneuse tout en contrôlant la dégradation de la plante.

Elle consiste généralement en une exposition prolongée des tiges à l'environnement (micro-organismes, UV, eau, oxygène) permettant la dégradation progressive des composés les moins ordonnés telles que la lignine et l'hémicellulose.

Le rouissage peut être suivi par un décorticage mécanique (carding) améliorant la séparation des composés [40].

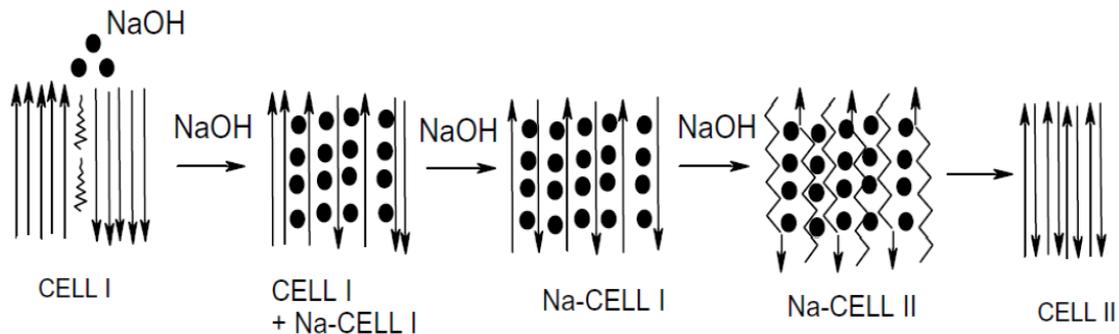
Ces prétraitements peuvent être de nature physique, thermo-physico-chimique ou thermo-chimique

## b) Procédé de mercerisation

Le réseau dense de liaisons hydrogène dans la cellulose native (chaînes parallèles) est brisé par l'intercalation de cations  $\text{Na}^+$  dans la structure amenant à la formation d'intermédiaires Na-cellulose.

Les chaînes de cellulose étant séparées plus grandement les unes des autres, des chaînes orientées de façon antiparallèle s'intercalent progressivement afin de former la structure cristalline de type-II.

Le traitement par mercerisation permet aussi de solubiliser l'hémicellulose présente dans les fibres, ce qui rend ce traitement d'autant plus intéressant pour obtenir la cellulose mercerisée [41].



**Figure 1.18.** Schéma du mécanisme de mercerisation [42].

## 1.6. Nanoparticules de cellulose

Actuellement, de plus en plus de travaux s'intéressent aux nanoparticules de cellulose. Ces composés présentent des propriétés très intéressantes (surface spécifique, résistance ...) qui, du fait de leurs dimensions très faibles, leur ouvrent les portes des nanotechnologies. A partir du bois, des traitements chimiques et des procédés de désintégration mécanique permettent d'obtenir de la nanocellulose. [43]

### 1.6.1. Procédés d'obtention

La préparation de nanoparticules de cellulose à partir du bois et des plantes se déroulent en deux grandes étapes.

### **1.6.1.1. Première étape**

Consiste à purifier et homogénéiser la matière première, afin qu'elle réagisse plus facilement et de manière homogène aux autres traitements [44]. Le type de prétraitement dépend de la source utilisée. Ces prétraitements visent à retirer totalement ou partiellement les autres composés présents au sein des fibres (lignine, hémicellulose, ...), ainsi qu'à isoler des fibres individuelles. Le procédé Kraft décrit précédemment est un exemple de prétraitement.

### **1.6.1.2. Seconde étape**

Consiste à séparer ces fibres « purifiées » en nanofibrilles et/ou nanocristaux.

La préparation de nanoparticules de cellulose se fait selon deux principaux procédés :

L'hydrolyse acide ou enzymatique et les traitements mécaniques. Ces méthodes peuvent être utilisées séparément ou successivement en fonction de la morphologie des particules désirée.

#### **A. Hydrolyse acide**

L'hydrolyse acide est utilisée pour extraire des particules cristallines de cellulose à partir de différentes sources (bois, plantes, algues, ...). Le mécanisme d'hydrolyse n'est actuellement pas totalement élucidé, la réaction retirerait préférentiellement les zones amorphes au sein des microfibrilles de cellulose. Classiquement, les fibres « purifiées » sont mélangées dans l'eau avec une certaine concentration d'acide. L'acide sulfurique est principalement utilisé pour ce genre d'application car il permet d'obtenir des suspensions plus stables [45]. Le challenge de ces différentes méthodes est de produire des nanoparticules de cellulose les plus longues possible avec un diamètre inférieur à 100 nm, ce qui permet d'avoir de meilleures propriétés mécaniques.

#### **B. Procédés mécaniques**

Tels que l'homogénéisateur à haute pression, les raffineurs, le « cryocrushing », les traitements par ultrasons hautes intensités et la microfluidisation sont utilisés pour extraire des fibrilles de cellulose à partir de différentes sources (fibres de bois, plantes, algues, ...). Généralement, ces traitements impliquent d'importantes forces de cisaillement entraînant un clivage transversal le long de l'axe longitudinal de la structure micro fibrillaire de la cellulose. Il en résulte de longues fibrilles de cellulose appelées microfibrilles de cellulose (MFC). Classiquement, les fibres de cellulose sont soumises à plusieurs cycles de traitement mécanique, rendant les particules de plus en plus petites et uniformes au fur et à mesure des

passages, augmentant néanmoins les dommages mécaniques de la cellulose cristalline. Afin de faciliter la séparation de ces fibrilles en nano-fibrilles de cellulose (NFC) plus fines, trois stratégies peuvent être utilisées avant traitement mécanique afin d'atténuer l'intensité des LH intermoléculaires : l'utilisation d'une matière première n'ayant jamais été séchée, l'élimination partielle des autres composants des fibres lignocellulosiques ou un traitement chimique. Lors du séchage des fibres de bois et de plantes, les espaces entre les paquets de microfibrilles s'atténuent et il en résulte des agglomérats difficiles à séparer. De la même manière, si l'étape de purification est incomplète, les éléments résiduels pourraient inhiber la coalescence des paquets de fibres pendant le séchage et ainsi faciliter la fibrillation lors des étapes suivantes. Également, le fait d'apporter une charge à la surface des fibrilles humides permet d'augmenter l'intensité des forces interfibrillaires répulsives. Ce qui peut être effectué par oxydation au TEMPO ou par l'adsorption de polyélectrolytes chargés. [46 ,47]

### **1.7. Application des membranes polymérique à base de cellulose et nanocellulose en traitement des eaux usées**

**Tableau 1.3.** Les principales applications de membrane de cellulose et ses dérivés dans le traitement des eaux

<b>Membrane polymérique</b>	<b>Méthode d'élaboration</b>	<b>Application en traitement des eaux</b>	<b>Réf</b>
Membranes nanoporeuses à base de nanocristaux de cellulose chitosane	Des membranes composites entièrement biosourcées ont été fabriquées avec des nanocristaux de cellulose (CNC) comme entités fonctionnelles dans une matrice de chitosane via un processus de lyophilisation suivi d'un compactage. Le chitosane (10 % en poids) est lié avec CNC pour obtenir une structure membranaire stable et nanoporeuse d'une épaisseur de 250 à 270 $\mu\text{m}$ , qui a été ensuite stabilisée par réticulation avec des vapeurs de glutéraldéhyde.	Malgré le faible flux d'eau ( $64 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), les membranes ont réussi à éliminer respectivement 98 %, 84 % et 70 % des colorants chargés positivement comme le Bleu Victoria 2B, le Violet de Méthyle 2B et la Rhodamine 6G, après un contact temps de 24h	[48]

<p>Membranaires durables produits à partir de nanocristaux de mélamine formaldéhyde-cellulose et de pâte de bois dur</p>	<p>Des nanocristaux de cellulose (CNC) fonctionnalisés par mélamine formaldéhyde (MF) préparés via une réaction de polycondensation in situ ont été incorporés dans des filtres à membrane en pâte de bois dur (HWP)</p>	<p>Éliminer les colorants anioniques présents dans l'eau.</p>	<p>[49]</p>
<p>Membranes à base de cellulose nanocrystals/carboxy methyl cellulose/zeolite</p>	<p>Ces membranes, composées de nanocristaux de cellulose (CNC), de carboxyméthylcellulose (CMC), de zéolite et d'acide citrique, visent à offrir des solutions de traitement de l'eau respectueuses de l'environnement.</p>	<p>Élimination du colorant AZO (bleu de méthylène, MB) des eaux usées.</p>	<p>[50]</p>
<p>Membranes autonettoyantes à base de PVC/nanocellulose associées à de l'aluminate de titane</p>	<p>Construire des membranes nanocomposites de polychlorure de vinyle nanocellulose aluminate de titane (PVC/NC/TALCM)</p>	<p>Adsorber et filtrer les colorants cationiques des eaux usées.</p>	<p>[51]</p>

# CHAPITRE 2

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées pour l'élaboration et la caractérisation de différentes classes de membranes composites hybrides en citant les produits, le matériel et les protocoles expérimentaux utilisés.

Cette partie pratique consiste à effectuer les opérations suivantes :

- ✓ Extraction de la cellulose d'un déchet industriel
- ✓ Modification de la cellulose au nanocellulose (NC) par procédés chimiques (hydrolyse acide)
- ✓ Synthèse d'acétate nanocellulose (ANC)
- ✓ Extraction de cellulose à partir de sciure de bois
- ✓ Synthèse d'acétate de cellulose à partir de la cellulose extraite à partir de sciure de bois
- ✓ Elaboration de membranes composites hybrides.
- ✓ Application des membranes élaborées dans l'élimination d'un polluant hydrosoluble qui est le colorant vert malachite (VM) (en filtration, et en sorption).

La notation de différents échantillons utilisés dans notre travail est donnée par :

- ❖ E1 : Nano cellulose produit à partir d'un déchet industriel (NC)
- ❖ E2 : Acétate de nanocellulose produit à partir de déchet cellulosique industriel (NAC)
- ❖ E3 : Cellulose extraite à partir de sciure de bois (CB)
- ❖ E4 : Acétate de cellulose extraite à partir de sciure de bois (ACB)
- ❖ E5 : Amidon
- ❖ E6 : PVA
- ❖ E7 : Membrane composite hybride PVA/NC/Amidon élaborée par évaporation
- ❖ E8 : Membrane composite hybride PVA/NC élaborée par évaporation
- ❖ E9 : Membrane composite hybride PVA/ANC/PEG par inversion de phase

## 2.1. Matériel et appareillage

Le matériel ainsi que l'appareillage utilisé sont présentés de la manière suivante :

**Tableau 2.1.** Matériel et appareillage utilisé pour la réalisation de ce projet

<b>Matériel</b>	<b>Appareillage</b>
Bécher 1000,500,250,100mL	Agitateur mécanique
Verre de montre	
Fiole 500 ,100 ,50mL	Agitateur magnétique
Eprouvette 10, 100mL	
Buchner moyen	Agitateur secoueur
Entonnoir	
Erlenmeyer 3000, 500mL	Balance de précision
Erlenmeyer sous vide	
Ballon 500mL	Chauffe ballon 500mL
Montage soxhlet	
Boîtes pétries	Centrifugeuse
Plaque en verre	
Montage a reflux	Couteau de coulé
Thermomètre	
Pipette gradué 5mL	Etuve
Compte-goutte	
Mortier, tamis, papier filtre	Hachoir
Barreaux magnétiques	
Tire barreau, support	pH mètre
Gants, bavette	

## 2.3. Réactifs et produits

**Le Tableau 2.2.** Rassemble les produits et réactifs utilisés

<b>Produit</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>Pureté (%)</b>
<b>Amidon</b>	$C_6H_{10}O_5$	106	/

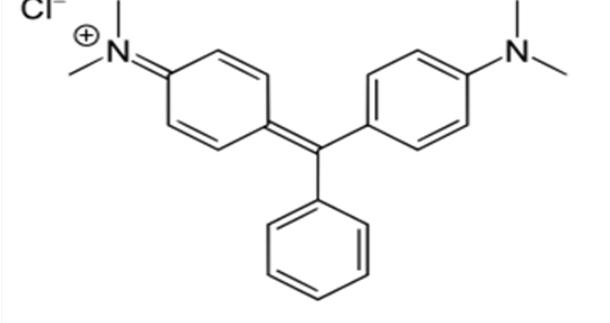
<b>Acide acétique glacial</b>	CH <sub>3</sub> COOH	60,052	99
<b>Acide sulfurique</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	97
<b>Ethanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.068	96
<b>Hydroxyde de sodium</b>	Na OH	39,997	98
<b>Hypochlorite de sodium</b>	Na Cl O	74,44	/
<b>Peroxyde d'hydrogène</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,0147	/
<b>PVA</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub>	86,089	/
<b>Glycérine</b>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92,09382	/

### 2.2.1. Vert malachite

#### a) Définition

Le vert de malachite (ouvert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. [52]

**Tableau 2.3.** Caractéristiques de vert malachite [52]

	
<b>Nom UICPA</b>	4-[(4-diméthylaminophényl)-phényl-méthyl]- <i>N,N</i> -diméthyl-aniline
<b>Apparence</b>	Cristaux vert foncé
<b>Famille</b>	Colorant azoïque
<b>Formule</b>	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>
<b>λ<sub>max</sub> (nm)</b>	617
<b>Masse molaire [85]</b>	364.911 ± 0,023g/mol C 75.7 ; H 6.91 ; Cl 9.72 ; N7.68

<b><u>pKa</u></b>	<b>pKa1</b> : 1.3  <b>pKa2</b> : environ 12.5
-------------------	---

b) **Propriétés acido-basiques**

Le vert de Malachite est utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution.



**Figure 2.1.** Propriétés acido-basiques de vert malachite

## 2.3. Méthodes expérimentales d'extraction de cellulose et d'élaboration des membranes composites hybrides

### 2.3.1. Extraction de cellulose à partir d'un déchet industriel



**Figure 2.2.** Schéma présente les principales étapes de traitement de déchet industriel

#### a) Prétraitement

Il consiste à broyer la quantité de déchet dans un hachoir

#### b) Extraction

Elle s'effectue grâce aux purifications avec l'éthanol et mercerisation avec NaOH

#### ✓ Purification

Dans un bécher de 1000mL, On verse un volume de déchet avec double volume d'éthanol (T=30C ; t= 2h ; Agitation mécanique), puis on effectue un rinçage avec l'eau distillé et filtration sous vide jusqu'à l'obtention de pH neutre, On mit le déchet traité dans l'étuve T=40C°, t=24 h



**Figure 2.3.** Principales étapes de traitement avec l'éthanol

### ✓ **Mercerisation**

Le traitement basique avec NaOH s'effectue selon les étapes suivantes

Préparation d'une solution de NaOH 1% et mettre le déchet sous les conditions suivantes ( $T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 1\text{ h}$  ; Agitation mécanique) puis on effectue un rinçage avec l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. On répète les étapes pour un solution de NaOH de 18%. On mit le déchet traité dans l'étuve à ( $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ )

### c) **Blanchiment**

Le blanchiment s'effectue comme suit :

Préparation d'une solution d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ) à 5% et mettre le déchet sous les conditions suivantes ( $T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 1\text{ h}$  ; Agitation mécanique), on effectue un rinçage avec l'eau distillé et filtration sous vide jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. On effectue les mêmes étapes avec une solution de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) de 5%. On mit la cellulose obtenue dans l'étuve ( $T=40\text{C}^{\circ}$ ,  $t=24\text{h}$ )



**Figure 2.4.** Principales étapes de blanchiment

### **2.3.2. Préparation de la nanocellulose à partir de cellulose issue de déchet industrielle par hydrolyse acide (NC)**

Ce procédé permet d'isoler et d'obtenir de la cellulose nanométrique

Préparation d'une solution d'acide sulfurique et mettre la cellulose sous les conditions suivante ( $T=50^{\circ}\text{C}$  ;  $t=1\text{h}$  ; Agitation thermique) puis on ajoute de l'eau glacée pour arrêter la réaction. ....On effectue des opérations de lavage avec l'eau distillé ; filtration ; séchage et broyage



**Figure 2.5.** L'hydrolyse acide.

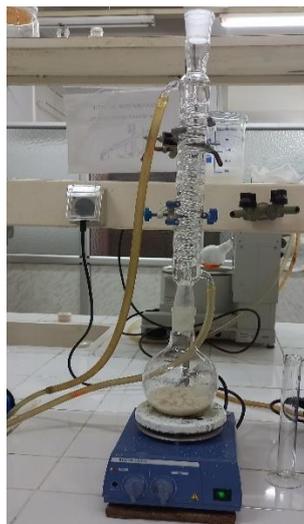
### **2.3.3. Synthèse de Nano acétate de cellulose (NAC) à partir de déchet industriel**

La synthèse des acétates de nanocellulose s'effectue dans un montage à reflux

Mélanger dans un ballon de 500ml (10g de cellulose avec 60 ml d'acide acétique et quelque goutte d'acide sulfurique ( $T=80^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 30\text{min}$ ) puis refroidir la réaction, puis on ajoute 60mL d'anhydride acétique et on chauffe jusqu'à la disparition de cellulose. On ajoute à la fin de la réaction 30ml d'acide acétique 20% ( $T=70\text{C}^{\circ}$  ;  $t=10\text{min}$ )

Dans un bécher de 500ml on verse la préparation et ajoutez l'eau distillé en agitant lentement

Puis on récupère nano acétate de cellulose (NAC) avec la filtration sous vide ou centrifugation et on rince en parallèle jusqu'à l'obtention de pH neutre. On effectue un séchage dans l'étuve



**Figure 2.6.** Montage à reflux



**Figure 2.7.** L'acétylation de nanocellulose.

#### **2.3.4. Extraction de cellulose à partir de sciure de bois (CB)**

L'extraction de la cellulose à partir de la sciure de bois s'effectue de la manière suivante :

##### **a) Prétraitement**

Plusieurs lavages successifs pour éliminer la poussière puis séchage dans l'étuve ( $T=40^{\circ}\text{C}$  ;  $t=24\text{ h}$ )



**Figure 2.8.** Sciure de bois après le prétraitement.

##### **b) Purification par extracteur de Soxhlet**

Dans un ballon on verse 600ml d'éthanol (on ajoute un autre volume si on remarque que le volume d'éthanol initial est évaporé)

On mesure 17.5g de sciure de bois, on la met dans une cartouche et la met sur le montage de Soxhlet ( $t=6\text{ h}$  ;  $T=70^{\circ}\text{C}$ ). on effectue un rinçage jusqu'à l'obtention de pH neutre



**Figure 2.9.** Montage de soxlhet

### c) Mercerisation

Le traitement avec la solution NaOH s'effectue selon les conditions suivantes :

Préparation d'une solution de NaOH 1% on mit la sciure de bois dans un bécher sous les conditions suivantes ( $T=30^{\circ}\text{C}$  ;  $t=24\text{h}$  ; Agitation mécanique). On effectue des opérations de rinçage jusqu'à l'obtention d'un pH neutre

On répète les mêmes étapes pour une solution de NaOH 6% ( $T=30^{\circ}\text{C}$  ;  $t=6\text{h}$  ; Agitation mécanique)



**Figure 2.10.** Traitement basique avec NaOH

### d) Blanchiment

Le blanchiment s'effectue selon les étapes suivantes :

Préparation d'une solution d'eau de javel de 5% et mettre la cellulose issue de bois dans un bécher sous les conditions suivante (Agitation mécanique ;  $T=30^{\circ}\text{C}$ ). On effectue des opérations de rinçage jusqu'à l'obtention de pH neutre.

On répète les mêmes étapes pour la solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 5% puis Séchage à ( $T = 40^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 24\text{h}$ )

### **2.3.5. Acétylation de cellulose issue de bois (ACB)**

L'acétylation s'effectue avec les mêmes conditions de l'acétylation de nanocellulose issue de déchet industriel.

### **2.3.6. Elaboration des membranes composites hybrides PVA /NC/Amidon par évaporation (E7)**

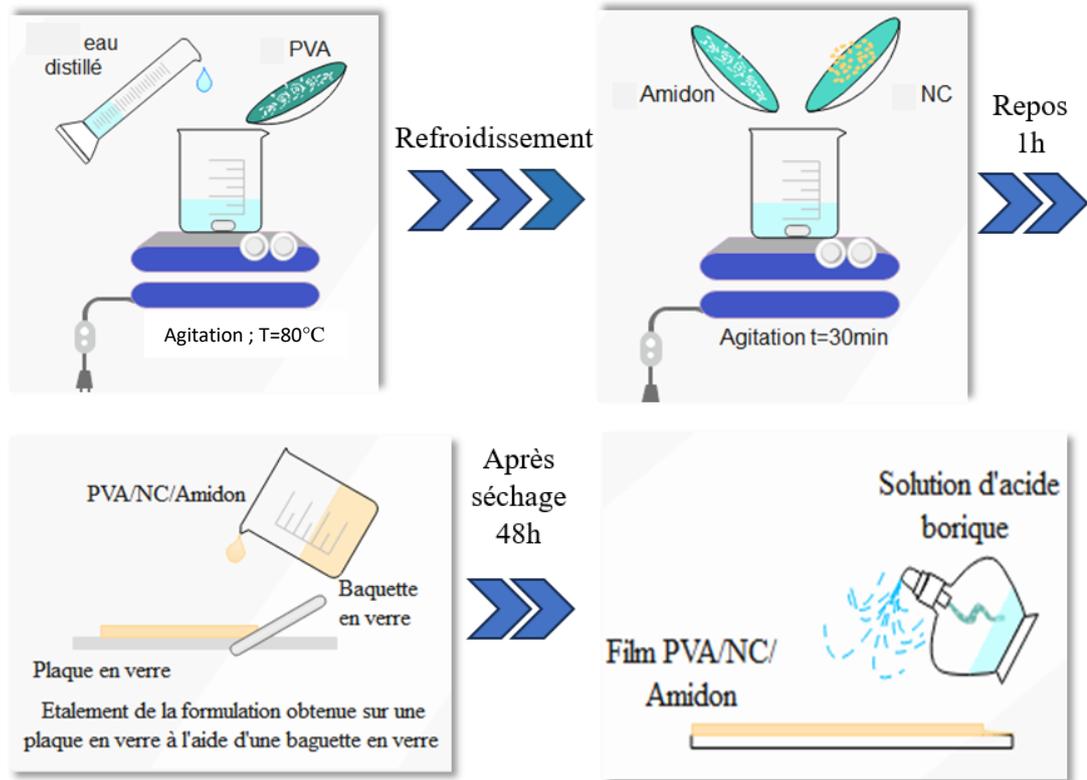
La première étape d'élaboration de membranes est la solubilisation de PVA qui s'effectue comme suit

On prend 1g du PVA avec une quantité d'eau distillé puis on soumit le mélange à une agitation à  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  jusqu'à la solubilisation de PVA.

Après refroidissement, des masses de NC et d'amidon sont ajoutées au mélange initial sous agitation pendant 30 min.

Après repos durant 1heure, le mélange final obtenu est étalé sur une boite pétrie ou sur une plaque en verre

Séchage a l'air libre pendant 48h. Les membranes obtenues sont récupérées par une solution d'acide borique



**Figure 2.11.** Schémas présentent les étapes d'élaboration des membranes composites E7.

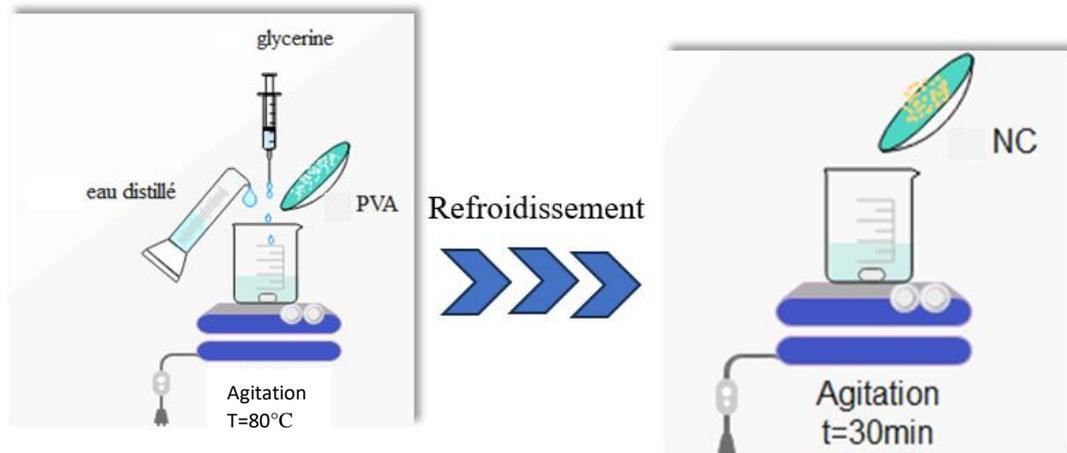
### **2.3.7. Elaboration des membranes composites PVA /NC par évaporation (E8)**

#### **✓ Solubilisation du PVA**

La solubilisation du PVA s'effectue comme suit :

Un mélange (PVA + eau distillée à  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  + glycérine) est soumis à une agitation jusqu'à la solubilisation de PVA. Après le refroidissement, une masse de NC est ajoutée au mélange initial sous agitation pendant 30min.

Après le repos d'une durée de 1 heure, le mélange est étalé sur une plaque en verre à l'aide de couteau de coulé (200 $\mu\text{m}$ ) puis séchage à l'air libre pendant 48h.



**Figure 2.12.** Schéma présente les étapes d'élaboration des membranes composites E8.



**Figure 2.13.** Les étapes d'étalement avec le couteau de coulé et retraitement de film

### **2.3.8. Elaboration des membranes composites PVA/NAC/PEG par inversion de phase (E9)**

On mélange dans un bécher de 250mL (PVA + PEG + NAC+ d'acide acétique) sous agitation magnétique pendant 24h à  $T=70^{\circ}\text{C}$ , puis on effectue une sonication de mélange pendant 2h

On étale le mélange sur une plaque en verre à l'aide d'une baguette en verre, on laisse le mélange s'évaporer pendant quelques secondes

Un bain de coagulation contient de l'eau distillée pendant 30min à température ambiante



**Figure 2.14.** les principales étapes d'élaboration de membranes composite E9.

## **2.4. Méthodes et techniques de caractérisation**

### **2.4.1. Caractérisation FTIR de différents échantillons**

Les résultats de l'analyse IRTF des différents échantillons à base de cellulose sont donnés en termes de spectre exprimant la transmittance en fonction du nombre d'onde pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.4.2. Mesure de la masse volumique**

En se basant sur la méthode gravimétrique, la détermination de la masse volumique ( $\rho$ ) des différents échantillons (poudres et membranes composites) a été réalisée comme suit :

- Peser 0.5g d'échantillon (E1, E2, E3, E4, E7, E8).
- Peser une fiole de 25ml vide, puis noter sa masse :  $m_1$ .
- Remplir la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Peser la fiole, puis noter sa masse :  $m_2$ .
- Mettre les 1g d'échantillon dans la fiole après séchage de la fiole
- Peser la fiole, puis noter sa masse :  $m_3$ .
- Ajuster la fiole jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée.
- Peser la fiole, puis noter sa masse :  $m_4$ .

La masse volumique de chaque échantillon est calculée par la formule suivante :

$$\rho_{\text{éch}} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} \times \rho_{\text{liquide}}$$

$$\rho \text{ liquide} = \frac{M_2 - M_1}{V}$$

### 2.4.3. Taux d'humidité

Le taux d'humidité qui est un rapport exprimé en pourcentage est déterminé par le séchage des échantillons dans une étuve [88].

Une masse de chaque échantillon (E1, E2, E3, E4, E5, E7) de  $m_0 = 0.3\text{g}$  est séché dans l'étuve à une température de  $80^\circ\text{C}$  pendant 24 h jusqu'à l'obtention d'une masse constante  $m_1$ .

À sa sortie de l'étuve, il est refroidi à température ambiante puis repesé.

La relation suivante permet d'obtenir le taux d'humidité :

$$H \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

Où

$m_0$  : représente la masse du l'échantillon avant séchage (g)

$m_1$  : la masse du l'échantillon après séchage (g)

### 2.4.4. Taux de gonflement

L'état de gonflement est caractérisé généralement par le taux de gonflement, ce paramètre est défini comme étant le rapport entre la masse finale et la masse initiale ou encore le volume final et initial.

Dans un bécher contenant 20 mL d'eau distillée nous ajoutons une masse de 0.3g de membrane composite (E7). Pour suivre la cinétique de gonflement, nous pesons l'échantillon chaque 1 heures.

Les différents résultats obtenus sont représentés par la courbe du taux de gonflement (%) en fonction de temps.

$$\text{Taux de gonflement} = \frac{M_f}{M_i} * 100$$

La masse finale est donnée par :

$$M_f = M_g - M_i$$

#### **2.4.5. Détermination de point de charge zéro :**

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle.

Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [53]

Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau.

Le caractère acide ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide et vice versa.

- Si le  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est positive.
- Si le  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est négative [54].

Le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) de chaque matériau (différents échantillons de cellulose) a été déterminé par la méthode électrochimique citée par S. Altener et al. [55].

Pour cela, nous avons placé 25mL de solution de  $\text{KNO}_3$  (0.1M) dans des béchers fermés et nous avons ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou  $\text{HNO}_3$  0.1M. Des quantités de 0.05 g de l'échantillon (E7) sont ajoutés dans chaque bécher.

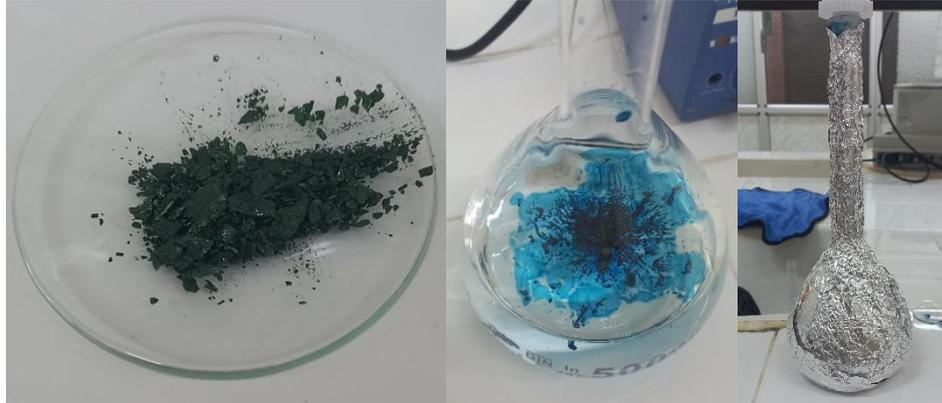
Les mélanges ajustés ont été placés sur le secoueur de type UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU fonctionnant à une vitesse d'agitation de 225 cpm à température ambiante pendant 24 h.

On porte sur un graphe  $\Delta\text{pH} = f(\text{pHi})$  où  $\Delta\text{pH} = (\text{pHf} - \text{pHi})$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).

#### **2.5. Application des membranes composites**

- Préparation de solution mère de concentration initiale  $C_0 = 1\text{g/L}$
- La solution mère du VM de concentration initiale  $C_0 = 1\text{g/L}$  est préparée en dissolvant une masse de 0.5g de VM dans un volume de 500mL d'eau distillée sous agitation.
- La solution finale obtenue est filtrée pour éliminer les particules non dissoutes.
- Préparation des solutions filles par dilutions

- Des solutions filles de concentrations différentes (50mg/L et 25mg/L) sont préparées par dilutions utilisée pour l'étude de cinétique de sorption.



**Figure 2.15.** les étapes de préparation de solution de vert malachite

✓  **$\lambda(\text{max})$  du vert malachite**

Pour la détermination du  $\lambda$  (max) de vert malachite, une solution diluée est passée dans un domaine spectral de 500 nm à 700 nm

La longueur d'onde maximale obtenue dans cette étude est 617nm.

✓ **Courbe d'étalonnage**

Nous avons commencé par l'établissement de la droite d'étalonnage de chaque colorant étudié, afin de déterminer la gamme des concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est valide.

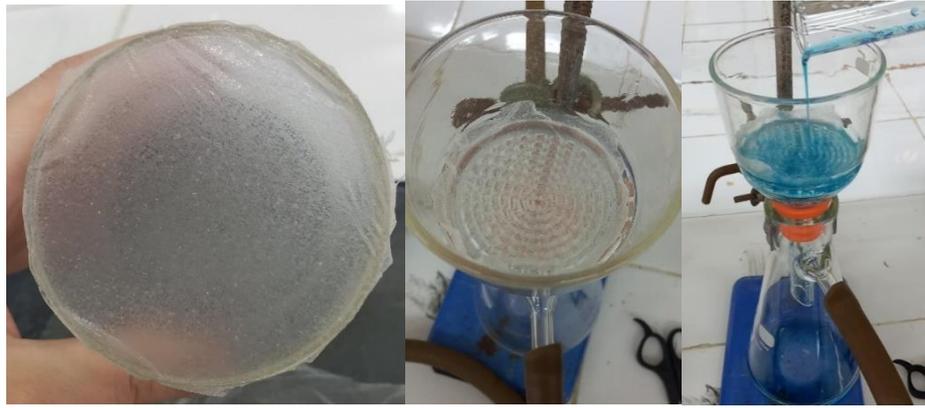
La méthode consiste à préparer une solution fille S1 d'une concentration 250 mg L<sup>-1</sup> et à préparer une série de solutions filles des différentes concentrations [1 à 40 mg/L].

Ces solutions ont été analysées par spectroscopie UV-Vis à  $\lambda$  max de 617nm .

**2.5.1. En filtration**

Des tests de filtration sous vide sont effectués selon les conditions suivantes :

- ✓ Découpage de la membrane composite hybride (E8) selon le diamètre du Büchner
- ✓ Réalisation des essais de filtration répétés chaque 5 min de plusieurs volumes de 20mL de VM de concentration 50mg/L.
- ✓ Lectures de l'absorbance.



**Figure 2.16.** Les étapes de filtration sous vide avec la membrane composite hybride (E8).

## **2.5.2. Tests de sorption du vert malachite par des films adsorbants**

### **2.5.2.1. Cinétiques de la sorption de vert malachite par la membrane E7**

La sorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant retenue à différents intervalles de temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [56].

Des tests de cinétiques de sorption du VM sur des morceaux de membrane composite hybride (E7, Figure 2.17) découpé préalablement sont effectués selon les conditions suivantes :

- Une série de mélanges (0.2g de membrane E7 avec 50mL de VM de concentration initiale  $C_0 = 25 \text{ mg/L}$ ) sont soumis à la même agitation de 200cpm pendant une durée allant de 5 min jusqu'à 24h heures.
- Des prélèvements à différents temps de contact sont effectués et analysés par spectrophotométrie UV-Visible après filtration.
- Analyse des liquides par spectrophotométrie UV /visible à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}} = 617 \text{ nm}$ .
- La quantité de colorant retenue est calculée comme suit :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times v/m$$

$Q_e$  : quantité retenue de soluté à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale de la phase liquide ( $\text{m.L}^{-1}$ )

$C_e$  : concentration de la phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg. L}^{-1}$ )

$m$  : la masse de biosorbant (g)

$v$  : volume de la solution (mL).



**Figure 2.17.** Membrane composite E7 après le découpage.

#### **2.5.2.2. Tests de sorption du vert malachite par les différents échantillons (E1, E2, E3, E4, E5, E6)**

Les tests de sorption consistent à effectuer les étapes suivantes :

- Une série de masses  $m = 0.25\text{g}$  de chaque échantillon (à l'état poudre) sont mélangées avec des volumes  $V = 50\text{mL}$  de la solution de vert malachite de concentration initiale  $C_0 = 50\text{ mg/L}$  dans des flacons sombres.
- Agitation de l'ensemble dans un secoueur fonctionnant à 200 cpm pendant  $t = 24\text{h}$ .
- Séparation solide/liquide par centrifugation à 4000tpm /5min.
- Analyse des liquides par spectrophotométrie UV /visible à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}} = 617\text{ nm}$ .

# CHAPITRE 3

## RESULTATS ET DISSCUTIONS

## Introduction

Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs aux points suivants :

- Caractérisation physicochimique de différents échantillons (poudres et/ou membranes composites hybrides préparées).
- Application des membranes composites dans l'élimination de vert malachite.

### 3.1. Résultats et caractérisations d'extraction de cellulose des différentes sources et après la modification

#### 3.1.1. Produits obtenus après l'extraction et modification de cellulose



Figure 3.1. les différents échantillons de cellulose

#### 3.1.2. Caractérisation par spectrométrie IRTF des échantillons

Les spectres IRTF des différentes poudres de cellulose extraite et modifiée sont présentés dans les Figures 3.2, 3.3, 3.4.

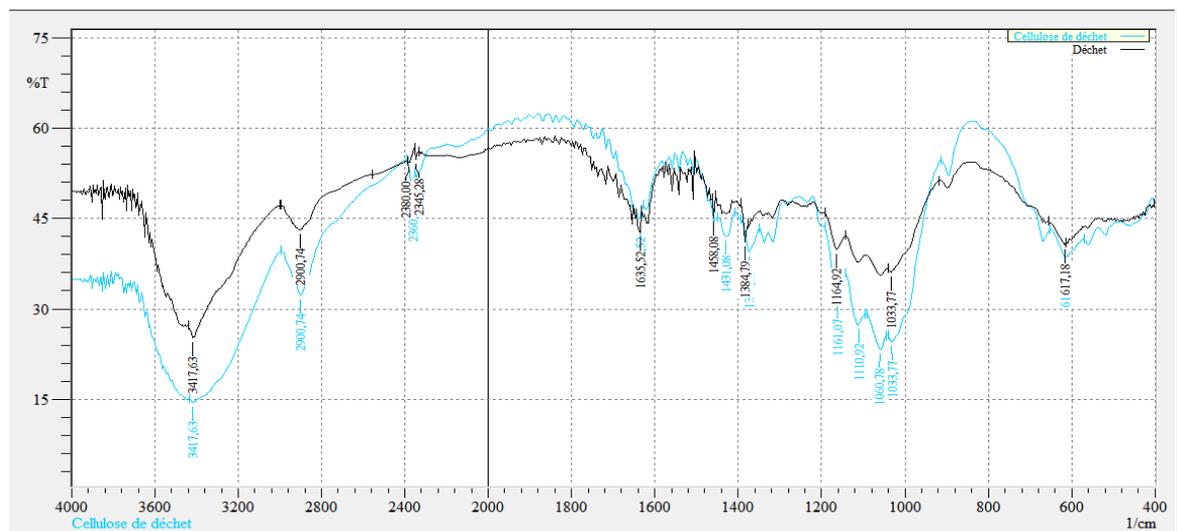
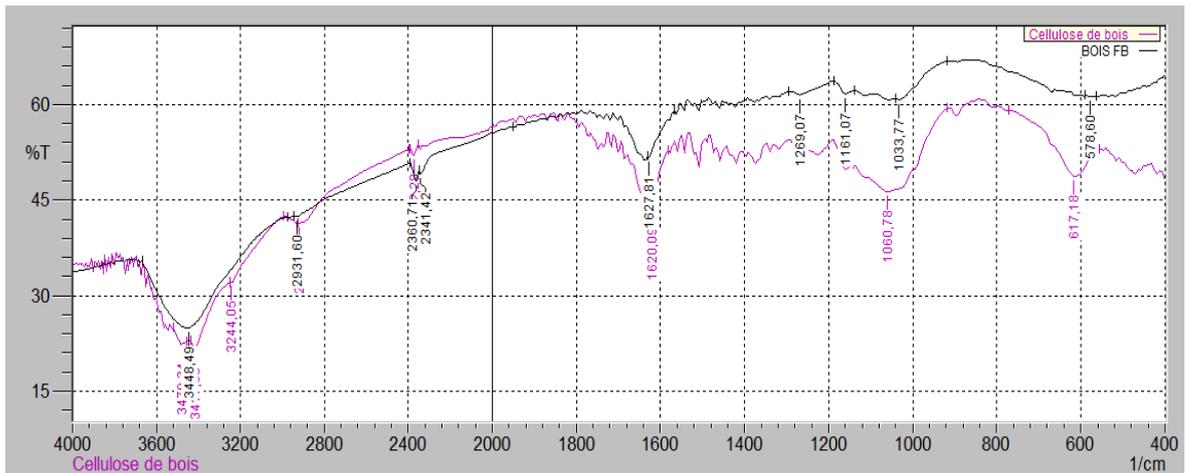
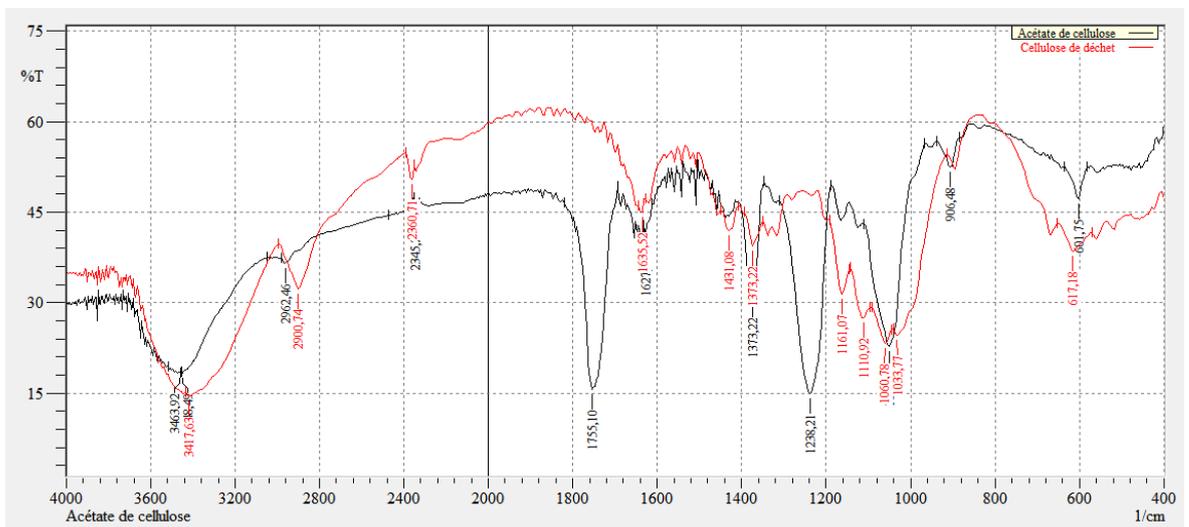


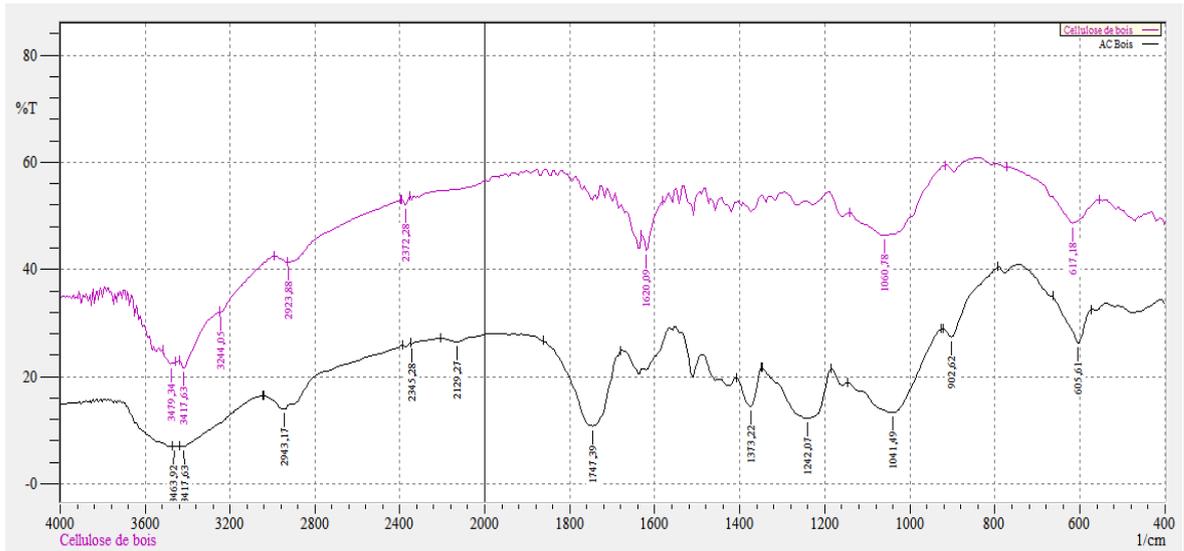
Figure 3.2. Spectres IRTF de déchet cellulosique et la cellulose extraire de ce déchet



**Figure 3.3.** Spectres FTIR de sciure de bois et la cellulose extraire de sciure de bois



**Figure 3.4.** Spectre FTIR de cellulose extraire de déchet et cellulose après l'acétylation



**Figure 3.5.** Spectres FTIR de cellulose extraire de bois et cellulose après l'acétylation

Les principales bandes caractéristiques des différents échantillons de cellulose

- ✓ Nano Cellulose (E1) et Nano Acétate de Cellulose (E2) :

Les spectres FTIR des échantillons de nano cellulose et d'acétate de cellulose montrent des bandes caractéristiques des groupements hydroxyle (O-H) et des liaisons C-O-C, confirmant la présence de cellulose et de ses dérivés.

La présence de bandes autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons O-H, tandis que les bandes près de  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.

- ✓ Cellulose Extrait de Bois Rouge (E3) et Acétate de Cellulose de Bois (E4) :

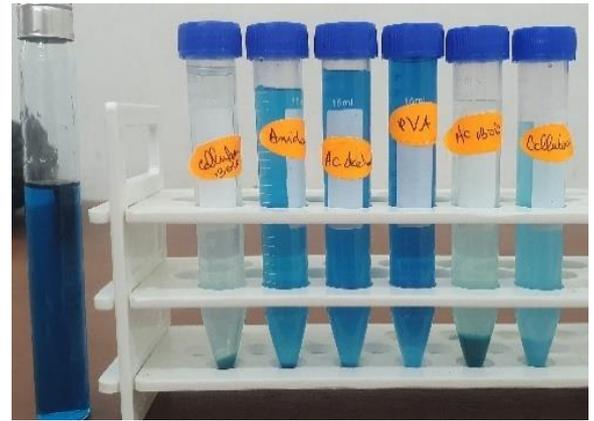
Les spectres de ces échantillons montrent également des bandes caractéristiques des groupements hydroxyle et carbonyle (C=O), indiquant la présence de cellulose modifiée.

Les modifications chimiques, telles que l'acétylation, sont confirmées par l'apparition de nouvelles bandes dans les régions spécifiques du spectre, notamment autour de  $1740\text{ cm}^{-1}$  pour les liaisons C=O des esters.

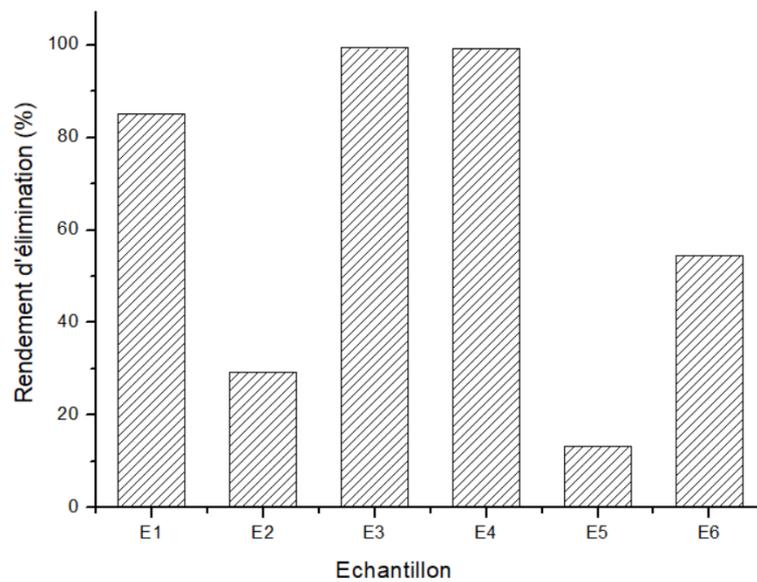
**3.1.3. Résultats de sorption de vert malachite de concentration 50mg/L des différents échantillons** E1 ; E2 ; E3 ; E4 ; E5 ; E6 (t=24h)

**Tableau 3.1. Absorbances des différents constituants des membranes élaborées**

Echantillon	Absorbance
Solution 50mg/L	3.198
Nano cellulose	0.478
Nano acétate de cellulose	2.262
Cellulose extraire du bois	0.020
Acétate de cellulose de bois	0.027
PVA	2.774
Amidon	1.453



**Figure 3.6.** Les échantillons après la centrifugation



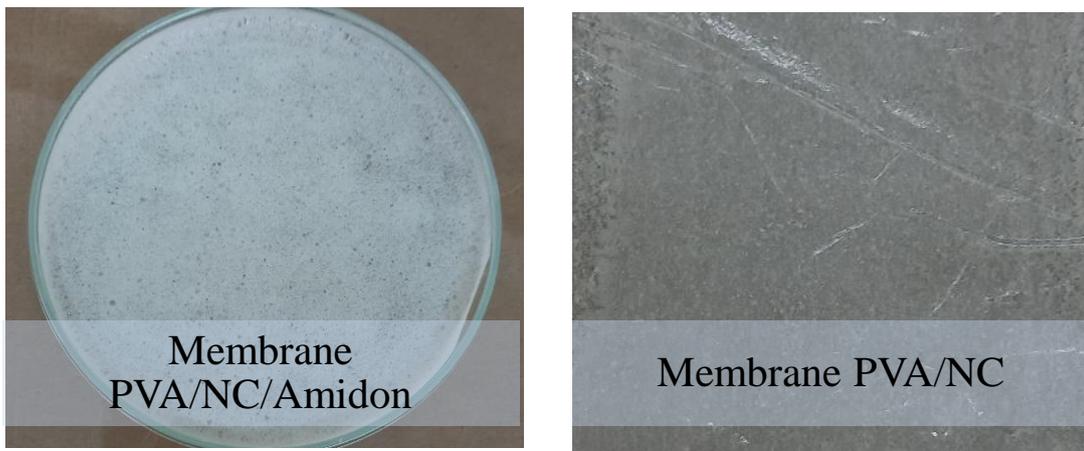
**Figure 3.7.** Graphe de sorption de vert malachite par différents échantillons

- ✓ L'examen de ce graphe montre que la cellulose extraite du bois se présente comme le meilleur adsorbant envers le vert malachite

### **3.2. Résultats et caractérisation des membranes élaborées**

#### **3.2.1. Membranes élaborées**

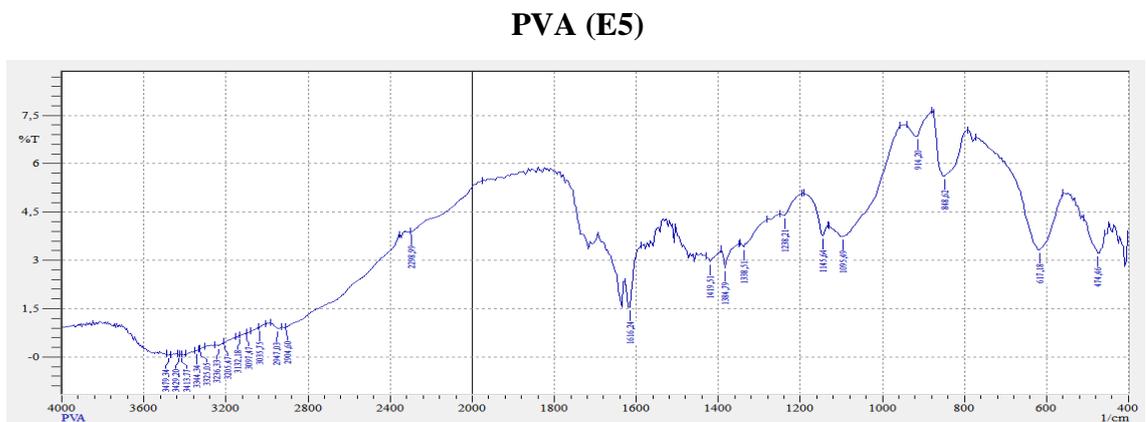
Les deux membranes élaborées sont présentées sous forme de photographies dans la Figure 3.8 suivante.



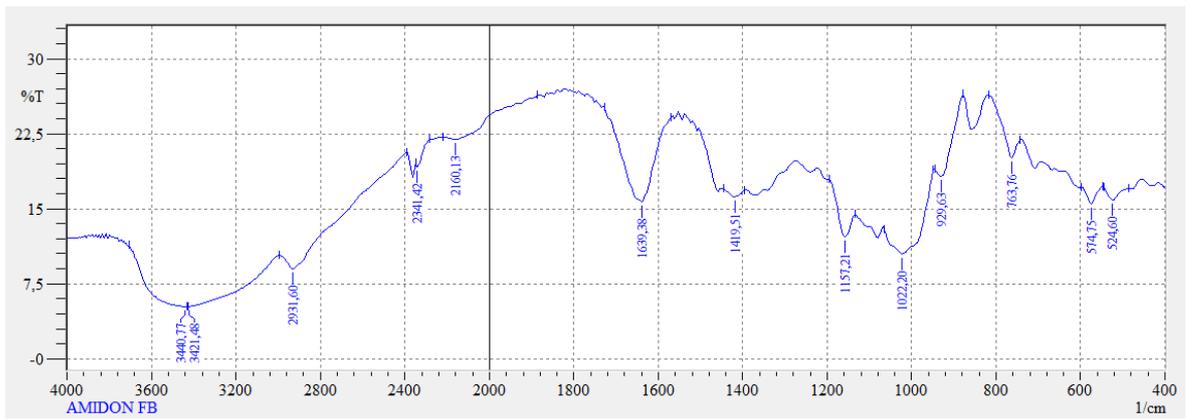
**Figure 3.8.** Les membranes élaborées E7 ; E8

#### **3.2.2. Caractérisation par spectrométrie FTIR des membranes**

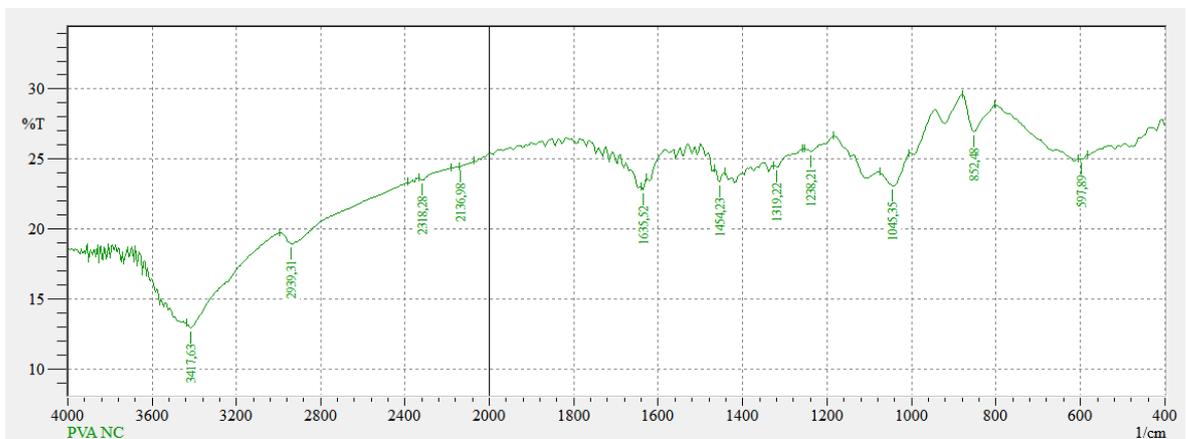
Les spectres IRTF des différents constituants des membranes sont regroupés dans la Figure 3.10.



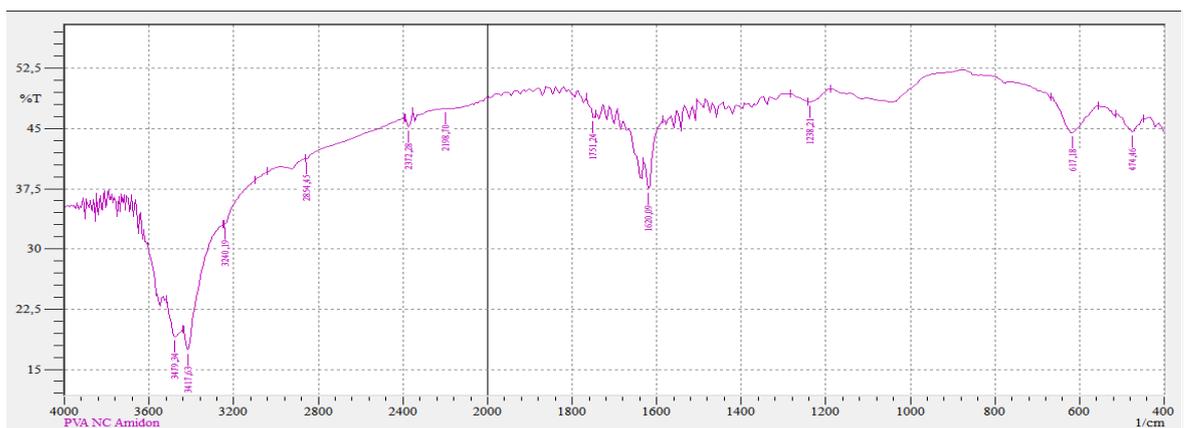
### Amidon (E6)



### PVA/NC (E8)



### PVA/NC/Amidon (E7)



**Figure 3.9.** Spectres IRTF des différents constituants des membranes élaborées

Les principales bandes caractéristiques des différents échantillons de PVA, amidon et des membranes composites hybrides (E7, E8)

✓ **Amidon (E6)**

- Le spectre FTIR de l'amidon présente des bandes caractéristiques des liaisons O-H et C-H similaires à celles observées pour la cellulose, mais avec des intensités différentes, indiquant une structure polysaccharidique distincte.

✓ **PVA (E5)**

- Le spectre FTIR du PVA montre des bandes autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , attribuées aux liaisons O-H, et des bandes près de  $2900\text{ cm}^{-1}$  et  $1430\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations des liaisons C-H et CH<sub>2</sub>, respectivement.

✓ **Membranes Composites PVA/NC/Amidon (E7) et PVA/NC (E8)**

- Les spectres FTIR des membranes composites montrent des caractéristiques combinées des composants individuels (PVA, nano cellulose, et amidon).
- Pour la membrane PVA/NC/Amidon, les bandes associées aux liaisons O-H et C-H sont présentes, ainsi que des bandes spécifiques aux interactions entre les composants, suggérant une bonne incorporation de la nano cellulose et de l'amidon dans la matrice polymérique.
- Les changements dans l'intensité et la position des bandes spectrales par rapport aux composants purs indiquent des interactions physiques et chimiques entre les composants de la membrane composite, ce qui peut améliorer ses propriétés mécaniques et fonctionnelles.

Ces résultats FTIR confirment la réussite de la fabrication des membranes composites et fournissent des informations cruciales sur les interactions entre les différents matériaux utilisés.

### **3.3. Masse volumique**

Les masses volumiques de différents échantillons sont présentées dans le Tableau 3.2.

**Tableau 3.2.** Masses volumiques des différents échantillons

<b>Echantillon</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E7</b>	<b>E8</b>
<b>Masse volumique <math>\rho</math> (g/mL)</b>	0.089	0.1345	0.3	0.093	0.27	0.089

Les résultats du Tableau 3.3 montrent que la membrane E7 possède la grande masse volumique

### **3.4. Taux d'humidité**

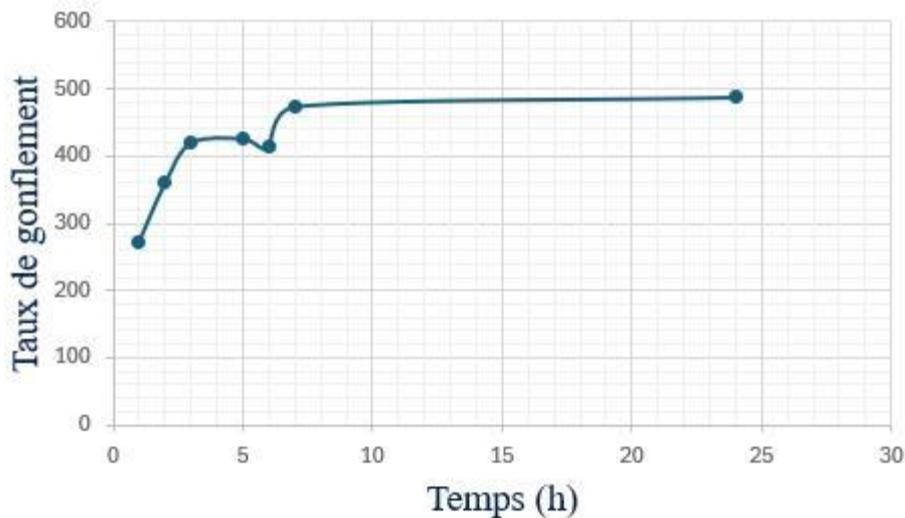
Les résultats de taux d'humidité des poudre et membrane (E1) ; (E2) ; (E3) ;(E4) ;(E5) ;(E7) ;(E8)

**Tableau 3.3.** Taux d'humidité de différents échantillons

<b>Echantillon</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E7</b>	<b>E8</b>
<b>Taux d'humidité</b>	2.73	3.73	8.6	23.16	10.8	22.5	45

### **3.5. Taux de gonflement**

La variation de taux de gonflement (%) en fonction du temps pour l'échantillon de membrane composite hybride (E7) préparée à base de nanocellulose/ PVA et Amidon est exploitée sous forme de courbe dans la Figure



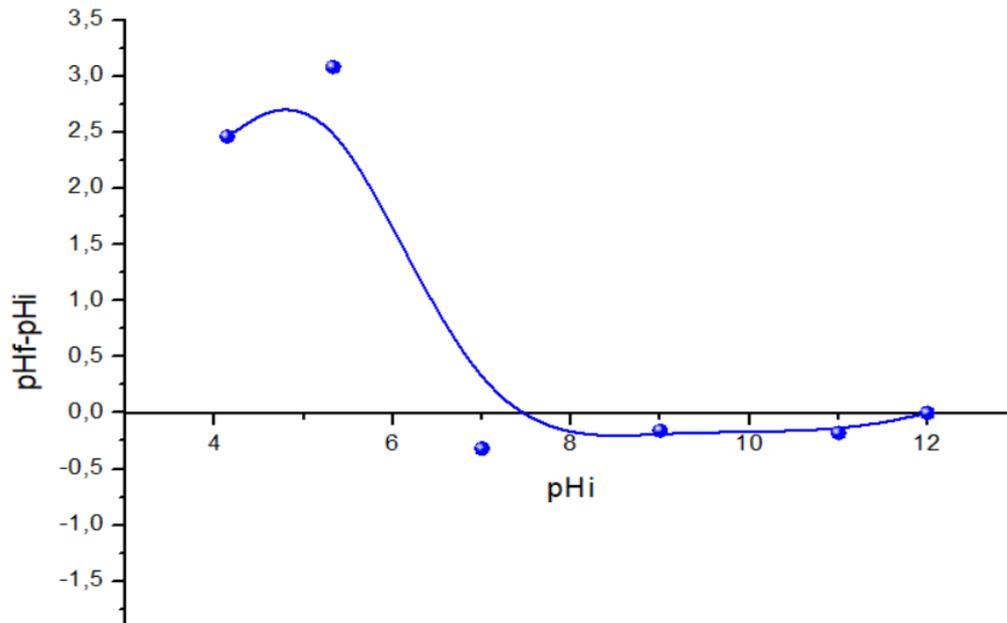
**Figure 3.10.** Evolution du taux de gonflement de la membrane PVA/NC/Amidon (E7) en fonction du temps

La membrane composite absorbe les molécules d'eau jusqu'à l'atteinte d'une stabilité des valeurs de taux de gonflement après 7h du temps.

### **3.6. Propriétés acido-basiques de surface (point de charge zéro) $pH_{pzc}$ pour E7 PVA/NC/Amidon**

Pour déterminer le point de charge nulle  $pH_{pzc}$ , nous avons tracé la courbe  $pH_f - pH_i$  en fonction de  $pH_i$ . C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne du  $pH_i$ .

Les résultats correspondants sont présentés dans la Figure 3.12. suivante.



**Figure 3.11.** Résultats de  $pH$  point de charge zéro ( $pH_{pzc}$ ) en fonction du  $pH$ .

- ✓ D'une manière générale, la connaissance de la valeur du  $pH_{pzc}$  nous permet d'éclaircir séparément les phénomènes de sorption des anions et des cations, qui à leur tour nous permettent de déterminer le signe et la valeur de la charge superficielle de membrane composite hybride (E7).
- ✓ Les résultats obtenus montrent que la valeur de  $pH_{pzc}$  est de 7,4.

### **3.7. Résultats de la filtration sous vide avec la membrane PVA/NC**

Ces tests ont montré l'instabilité de la membrane puisqu'elle a été abîmée dès le deuxième essai à cause des phénomènes suivants :

- Grande pression appliquée pendant la filtration sous vide
- Finesse de la membrane  $200\mu m$
- Faible résistance mécanique de la membrane

- Absence de l'acide borique en tant qu'agent réticulant puisqu'il fait réticuler le PVA et donc renforcer la membrane

### **3.8. Résultats d'élaboration de membrane PVA/ANC /PEG par inversion de phase**

Les conditions utilisées se sont avérées défavorables dans la synthèse des membranes dû à la précipitation du PVA et PEG pendant le chauffage et même pendant la sonication.

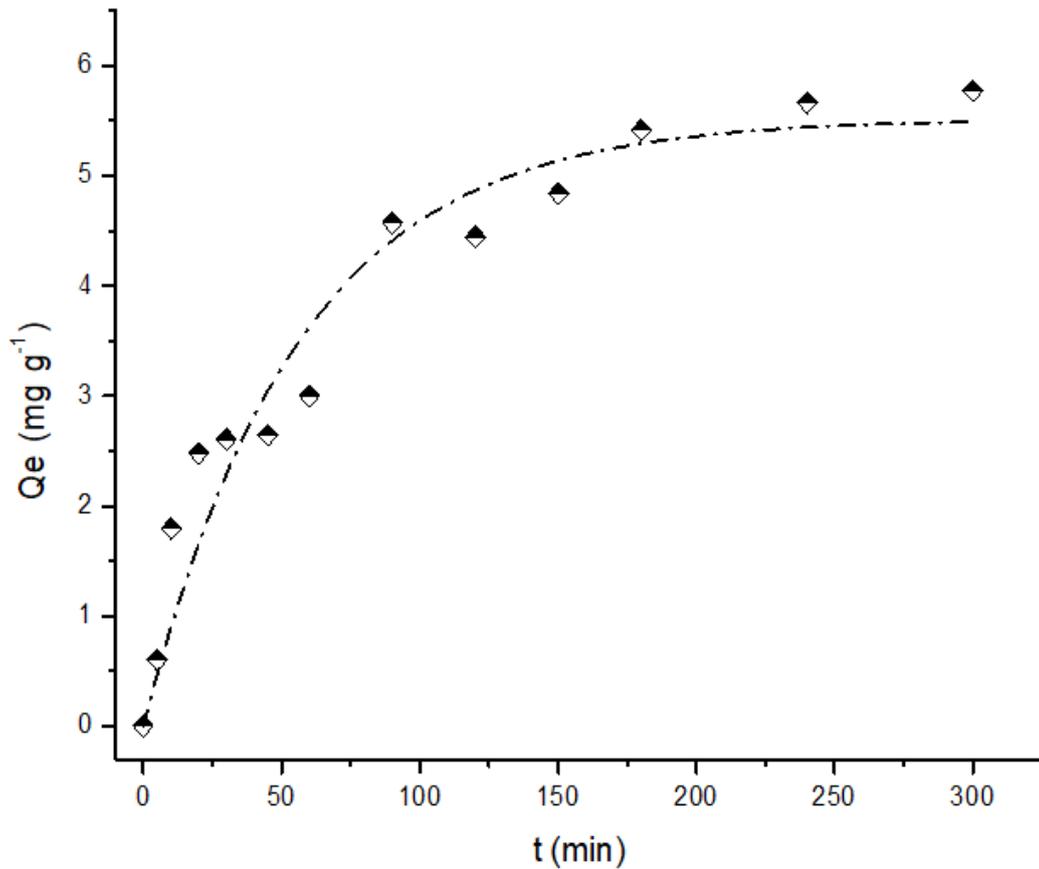
#### **Les principales causes de la détérioration de ces membranes sont :**

- Le PVA est un polymère hydrosoluble (soluble dans l'eau)
- Précipitation du PVA à cause de la concentration très forte de l'acide acétique 99% ne contenant pas de l'eau
- Le PEG est un polymère hydrosoluble et son rôle est de faire flexibiliser la membrane et agir comme un agent poreux
- La solution ne contient pas d'eau ce qui exprime la précipitation de PEG et du coup l'absence de flexibilité et donc la détérioration de la membrane

### **3.9. Résultats d'application des membranes PVA/NC/Amidon comme film adsorbant**

- ✓ **Concentration de 25 mg/L pour m = 0.2g v = 0.05L**

Les résultats des cinétiques de sorption du vert malachite par les membranes PVA/NC/Amidon sont rassemblés dans le Tableau 3.4 et exploités sous forme de courbe  $Q(\text{mg/g}) = f(t)$



**Figure 3.12.** Cinétiques de sorption de vert malachite par membrane PVA/NC/Amidon

Cette courbe montre que la quantité d'adsorption de vert malachite augmentent puis se stabilisent à  $5,3 \text{ mg g}^{-1}$ . De plus le rendement d'élimination de vert malachite est de 88%. Ceci nous permet de dire que les membranes élaborées sont efficaces à éliminer le colorant par sorption.

Ces résultats confirment donc la grande affinité de ces nouvelles matrices dans l'élimination de molécules organiques hydrosolubles. Elles pourront être généralisées aux autres polluants organiques et/ou inorganiques susceptibles de polluer les eaux.

## CONCLUSION GENERALE

L'étude a démontré que les membranes composites PVA/NC/Amidon présentent des performances prometteuses pour la filtration des eaux usées, notamment grâce à leur capacité d'adsorption des colorants tels que le vert malachite. Les résultats obtenus indiquent que ces membranes peuvent être optimisées pour une meilleure efficacité en ajustant les paramètres de fabrication et les proportions des composants.

Pour les perspectives futures, plusieurs axes de recherche peuvent être envisagés. Premièrement, l'exploration de nouvelles combinaisons de biopolymères et de nanoparticules pourrait permettre d'améliorer davantage les propriétés des membranes. Deuxièmement, l'intégration de techniques avancées de caractérisation permettra de mieux comprendre les mécanismes de séparation et de colmatage, conduisant ainsi à des membranes plus performantes. Enfin, la mise en œuvre de ces membranes dans des systèmes de traitement à grande échelle et leur évaluation sur des effluents industriels réels représenteront une étape cruciale vers leur application pratique et commerciale. Ces avancées contribueront non seulement à la protection de l'environnement, mais aussi à l'optimisation des processus industriels de traitement des eaux .

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Larousse français
- [2] HOCINE Tayeb. Juillet 2013. «Acétate de cellulose, synthèse, propriétés et application». Thèse de doctorat. Université de Tlemcen Mr TENNOUGA Lahcène.
- [3] Zakmout. Maafa. 2021. «Étude, mise au point et modélisation d'un procédé utilisant des techniques membranaires - Application aux traitements d'effluents liquides acides contenant des métaux». Thèse De Doctorat. Université des Sciences et de Technologie Houari Boumediene. N°65.P .5.15
- [4] <https://www.univ-usto.dz/faculte/fac-chimie/wp-content/uploads/2022/04/Inroduction-aux-Procedes-de-Separation-Membranaire-2020-M1GPE.pdf>
- [5] Jean Marc. Catherine Jurey. Décembre (2002). « Procédés membranaires et Bioréacteurs à Membrane ». Ministère De L'agriculture, De L'alimentation, De la Pêche et Des Affaires Rurales. N°14.P.7.72
- [6] HOCINE Tayeb. Juillet 2013. «Acétate de cellulose, synthèse, propriétés et application». Thèse de doctorat. Université de Tlemcen Mr TENNOUGA Lahcène.
- [7] Zaouk Liza. 2018. « Récupération d'exopolymères issus de surnageants de culture de *Porphyridium cruentum* par techniques membranaires : étude de la filtrabilité des solutions sur une membrane organique et caractérisation du colmatage ». Thèse De Doctorat. Université de Nantes. N°602.p.30
- [8] Lizee Agathe. 2021. «Ultrafiltration tangentielle de lait écrémé appliquée à la concentration des protéines du lait : Étude des performances de l'opération et comparaison de nouvelles membranes organiques spirales ». Université de Technologie de Compiègne. p.74.
- [9] <https://www.servilab.fr/catalogue/produits/filtre-membrane-fluoropore-en-ptfe-hydrophobe-mill>
- [10] KHELILI Sabrina. LAICHE Ismahane. 2019. « Élaboration des membranes de dialyse a base de polysulfone par la technique d'inversion de phase ». Université de Saad Dahlab Blida. P.14.

- [11] DJOUDER Hamida. 2011. «efficacité d'un procédé membranaire pour le traitement des eaux usées ». Université de Québec. p.39.
- [12] <https://www.humeau.com/papier-buvard-d-14-5x21-5cm-pack-de-50-24300001600.html>
- [13] Berland. J.M. (2002). Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document technique.
- [14] R.W Baker., Membrane Technology and applications. John Wiley and Sons Chichester, 2004.
- [15] [https://www.researchgate.net/figure/Structures-des-membranes-inorganiques-poreuses\\_fig5\\_378104347](https://www.researchgate.net/figure/Structures-des-membranes-inorganiques-poreuses_fig5_378104347)
- [16] H.Boulehdid .Thèse de doctorat ; Elaboration et caractérisation d'une membrane Cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE , Université De bruxselle. Belgique. 2008.
- [17] [https://www.researchgate.net/figure/Representation-schematique-de-membranes-symetriques\\_fig1\\_378104347](https://www.researchgate.net/figure/Representation-schematique-de-membranes-symetriques_fig1_378104347)
- [18] I.1 Introduction. I.2 Généralités sur les membranes Université Mohamed Khider Biskra <http://thesis.univ-biskra.dz> > Chapitre1  
PDF de A Abidi · 2014
- [19] <https://synderfiltration.com/2014/wp-content/uploads/2014/07/LC24-Tubular-Module.jpg>
- [20] A.Isogai et N.Shiraishi, Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded chap 14, pp599-625. 2000.
- [21] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Filtration\\_sur\\_membrane](https://fr.wikipedia.org/wiki/Filtration_sur_membrane)
- [22] <https://www.semanticscholar.org/paper/Filtration-membranaire-des-lisiers-de-porc-Partie-Levasseur-Monchal/f9c7da0df96966408baec413d277e32a8ff54f69>
- [23] Jean-Noël Fuchs. Mark Oliver Goerbig. Bernard Plaçais.2011. « Le graphène: Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon».N°25

[24] <https://www.humeau.com/membranes-sartorius-d47mm-p-0-45u-non-steriles-pack-de-100-20311106047.html>

[25] P Fievet, G Crini. Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthode et intérêts – Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté. Chapitre 11, 2009.

[26] Voir les définitions du glossaire IUPAC : (en) « *polymer [archive]* », IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology* [« Gold Book »], Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1997, version corrigée en ligne : (2019-), 2<sup>e</sup> éd. (ISBN 0-9678550-9-8) et (en) « *macromolecule (polymer molecule) [archive]* », IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology* [« Gold Book »], Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1997, version corrigée en ligne : (2019-), 2<sup>e</sup> éd. (ISBN 0-9678550-9-8), et leurs adaptations en langue française dans le JORF du 1<sup>er</sup> mars 2002 : *Termes généraux de la chimie [archive]* [PDF].

[27] Dossier sur les biopolymères [archive]

[28] Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène  
Amaury Lepetit Le 30/08/17

[29] un-Cang Sun, *Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: Chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose*, Elsevier, Amsterdam, 2010 (ISBN 978-0-444-53234-3).

[30] Geoffrey M. Cooper, *La cellule. Une approche moléculaire*, De Boeck Supérieur, 1999, p. 503

[31] Tatjana Stevanovic et Dominique Perrin, *Chimie du bois*, Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, coll. « Chimie », 2009, p. 41.

[32] Dibyajit Lahiri, Moupriya Nag, Bandita Dutta, Ankita Dey, Tanmay Sarkar, Siddharta Pati, Hisham A. Edinur, Zulhisyam A. Kari, Noor H. M. Noor et Rina R. Ray, « *Bacterial Cellulose: Production, Characterization, and Application as Antimicrobial Agent* », *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 22, n° 23, 30 novembre 2021, p. 12984 (ISSN 1422-

0067, PMID 34884787, PMCID 8657668, DOI 10.3390/ijms222312984, lire en ligne [archive], consulté le 10 mars 2024)

[33] ibyajit Lahiri, Moupriya Nag, Bandita Dutta, Ankita Dey, Tanmay Sarkar, Siddharta Pati, Hisham A. Edinur, Zulhisyam A. Kari, Noor H. M. Noor et Rina R. Ray, « Bacterial Cellulose: Production, Characterization, and Application as Antimicrobial Agent », *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 22, n° 23, 30 novembre 2021, p. 12984 (ISSN 1422-

0067, PMID 34884787, PMCID 8657668, DOI 10.3390/ijms222312984, lire en ligne [archive], consulté le 10 mars 2024).

[34] <https://www.semanticscholar.org/paper/An-Overview-of-Biocellulose-Production-Using-Mohammad-Rahman/9260bf16cb7daceb702f751f6b7748564ee8dcad>

[35] <https://ouateco.com/ouate-de-cellulose/>

[36] Reginaldo A. Festucci-Buselli, Wagner C. Otoni et Chandrashekhar P. Joshi, « Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants », *Brazilian Journal of Plant Physiology*, vol. 19, mars 2007, p. 1–13 (ISSN 1677-9452, DOI 10.1590/S1677-04202007000100001, lire en ligne [archive], consulté le 10 mars 2024).

[37] Norbert Latruffe, Françoise Bleicher-Bardeletti, Bertrand Duclos et Joseph Vamecq, *Biochimie*, Dunod, 2017, p. 87.

[38] Michael Ioelovich, « Cellulose as a nanostructured polymer: A short review », *BioResources*, vol. 3, n° 4, 30 octobre 2008, p. 1403–1418 (DOI 10.15376/biores.3.4.Ioelovich, lire en ligne [archive] [PDF], consulté le 10 mars 2024).

[39] [https://www.researchgate.net/figure/Representation-des-liaisons-hydrogenes-intra-et-intermoleculaires-dans-la-cellulose\\_fig2\\_342876508](https://www.researchgate.net/figure/Representation-des-liaisons-hydrogenes-intra-et-intermoleculaires-dans-la-cellulose_fig2_342876508)

[40] Céline SATGÉ. Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides. 8 Novembre 2002

[41] Youssef HABIBI. Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie Les polysaccharides pariétaux : caractérisation et modification chimique. e 10 Mai 2004

[42] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose>

[43] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications, *Polymers (Basel)*. 2 (2010) 728-765.

[44] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev*, 40 (20 II) 3941-3994.

[45] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.I. Rojas, Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3479-3500.

[46] T. Saito, Y. Nishiyama, J.L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*. 7 (2006) 1687- 1691.

[47] T. Saito, M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux, et al., Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions, *Biomacromolecules*. 10 (2009) 1992- 1996.

[48] <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25129796/>

[49] Membrane durables produits à partir de nanocristaux de mélamine formaldéhyde-cellulose et de pâte de bois dur

[50] <https://www.frontiersin.org/journals/chemistry/articles/10.3389/fchem.2024.1330810/full>

[51] <https://www.biorender.com/template/preparation-of-membranesbased-pvcnanocellulose-combined-with-zinc-aluminate-for-water-treatment>

[52] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Vert\\_malachite](https://fr.wikipedia.org/wiki/Vert_malachite)

[53] Abdelbaki, Reffas. 2010. —Étude De L'Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc

[54] Sequetto, Priscila L, Tânia T De Oliveira, Vanessa J De Mello, Marcelo R Costa, A Marcelo, and Liovando M Costa. 2016. —Biointerface Research in Applied Chemistry| 6 (1) : 1019–25.

[55] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 (2011) 226-233.

[56] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 (2011) 226-233.