



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

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

**Contribution à l'élaboration des
membranes polymériques pour le
traitement des eaux .**

Présenté par :

M^{elle} Bouziani Fatma.Zohra

M^{elle} Aggab Kawther

Encadré par :

M^{me} Aburideh .H

Dr. Naceur .W

Remerciements

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

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

Nous tenons à remercier également Mr NACEUR.W pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, pour leur remarques avisées, pour leur aides précieuses et pour tout le temps qu'il nous a consacrées.

Nous souhaitons adresser un remerciement particulier à Mr Belgroune .Z, Mr Tassalit Djilali, mme Nedjari.H , mme Hout.S et mme Tigrine pour leurs aides, leurs gentillesse et leurs soutiens tout au long de ce travail.

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

Nos vifs remerciements vont également à Mr le président et aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions. Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail avec grand amour et fierté :

À ceux qui ont su et avoir pu faire de nous ce que nous sommes, nos parents, nos premiers encadrants pour leurs indéfectibles assistance et leurs soutien tout au long de notre formation. Qu'ils trouvent ici l'hommage de notre gratitude qui, grande qu'elles puissent être ne seraient à la hauteur de leurs sacrifices et leurs prières pour nous.

À nos frères et sœurs que nous aimons fort et à qui nous souhaitons la réussite et le bonheur.

À tous les instituteurs, professeurs et enseignants qui ont contribué un jour à notre éducation et à notre formation et qui m'ont permis, par leurs efforts, d'atteindre ce niveau.

À nos amies et camarades.

Enfin à vous qui prenez la peine de lire ce mémoire

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة عمل الأغشية الموجهة لمعالجة المخلفات السائلة المختلفة. (مياه الصرف المعالجة، المياه المحملة بالمعادن والأملاح). تم تطوير الأغشية البوليمرية من المحاليل التي تحتوي على السليلوز (AC) والبوليسلفون (PSU)، وذلك باستخدام المذيبات N، N- ديميثيلفو رماميد (DMF) والبوليايثيلين جليكول (PEG) كمادة مضافة يتم اختيار طريقة انعكاس الحالة كتقنية لإنتاج الأغشية. دمج 8 و 10 ٪ من وزن PEG سمح لنا بدراسة تأثير الإضافات على التركيب المورفولوجي، والتنبؤ على مدى فعالية الأغشية المشكلة. تم دراسة التوصيف الكيميائي للغشاء بواسطة الفحص المجهر الإلكتروني SEM والمسح الضوئي الطيفي لتحويل الأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR). سمحت لنا دراسة نفاذية وانتقائية الأغشية بمعرفة كفاءة وفعالية كل غشاء. وخلص البحث إلى أنه بالنسبة لتركيزات PEG ≤ 12 ٪، كلما زاد محتوى PEG، زاد حجم مسام الغشاء، وكانت نتائج معالجة مياه الصرف الصحي من محطة شنوة / تيبازة مرضية للغاية ومتوافقة مع المعايير المطلوبة من قبل منظمة الصحة العالمية. الحد الأدنى للاحتفاظ بالمعادن الثقيلة Ni و Pb و Cu و Zn و Cd هو حوالي 80٪. وهذه النسبة تتوافق مع معايير الجودة لمياه الري، تم الحصول على أفضل النسب من حيث النفاذية والانتقائية لغشاء MC المتكون من (PSF / PEG / AC) (65/10/25).

الكلمات المفتاحية: خلاص السليلوز (AC)، بوليسلفون (PSU)، بوليايثيلين جليكول (PEG)، طريقة انقلاب الحالة، معالجة النفايات السائلة.

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la performance des membranes élaborées pour le traitement de différents effluents (eau usées épurées, eau chargée en métaux et en sels). Des membranes polymériques ont été élaborées à partir des solutions contenant l'acétate de cellulose (AC) et du polysulfone (PSU), en utilisant comme solvant le N,N-diméthylformamide (DMF) et le Polyéthylène glycol (PEG) en tant qu'additif. La méthode d'inversion de phase est choisie comme technique d'élaboration des films membranes. L'incorporation de 8, 10 et 12% en poids de PEG nous a permis d'étudier l'effet d'additif sur la structure morphologique, et de prédire la performance des membranes formées. La caractérisation chimique de la membrane a été examinée par les analyses de MEB et FTIR. L'examen du flux, de perméabilité et de la sélectivité des membranes nous a permis d'étudier l'efficacité et la performance de chaque membrane. La recherche a conclu que pour des concentrations en PEG $\leq 10\%$, plus le taux de PEG augmente plus la taille des pores de la membrane est large. Les résultats de traitement des eaux usées de la station de Chenoua/Tipasa étaient très satisfaisants et concordaient avec les normes exigées par l'OMS. La rétention minimale des métaux lourds Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, dépasse les 80% et concorde avec les normes de qualité des eaux d'irrigation. Les performances optimales en terme de perméabilité et sélectivité ont été obtenues pour la membrane MC ayant la composition (PSF/PEG/AC)(65/10/25).

Mots clés : l'acétate de cellulose (AC), polysulfone (PSU), Polyéthylène glycol (PEG), La méthode d'inversion de phase, traitement des effluents.

Abstract

The main objective of this work is to study the performance of membranes developed for the treatment of different effluents (treated wastewater, water loaded with metals and salts). Polymeric membranes have been developed from solutions containing acetate of cellulose (AC) and polysulfone (PSU), using N, N-dimethylformamide (DMF) as solvent and polyethylene glycol (PEG) as an additive. The phase inversion method is chosen as a technique for producing membrane films. The incorporation of 8, 10 and 12% by weight of PEG allowed the analysis of the effect of additive on the morphological structure, and the prediction of the performance of the formed membranes. The chemical characterization of the membrane was examined by SEM and FTIR analyzes. Examination of the flux, permeability and selectivity of the membranes allowed us to study the efficiency and performance of each membrane. The research concluded that for PEG concentrations $\leq 10\%$, the higher the PEG level, the larger the pore size of the membrane. The wastewater treatment results obtained from the Chenoua/ Tipasa station were very satisfactory and in accordance with the standards required by OMS . The minimum retention of heavy metals Cd , Zn, Cu, Pb , Ni, exceeds 80% and is consistent with irrigation water quality standards. Optimum performance in terms of permeability and selectivity has been obtained for the MC membrane having composition (PSF / PEG / AC) (65/10/25).

Keywords: cellulose acetate (AC), polysulfone (PSU), polyethylene glycol (PEG), phase inversion method, effluent treatment.

TABLE DES MATIERES

Remerciement	
Dédicaces	
Résumé	
Tables des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Nomenclature	
Introduction Générale.....	1
Chapitre I: Recherches bibliographiques.....	3
I.1. Techniques de séparations membranaires	3
I.2. Classification des procédés membranaires	3
I.2.1. Les procédés membranaires à gradient de pression :.....	3
Osmose Inverse (OI)	3
Nanofiltration (NF)	4
L'ultrafiltration (UF).....	4
La microfiltration (MF)	5
I.3. Mise en œuvre des membranes	6
I.3.1. Filtration frontale	6
I.3.2. Filtration tangentielle	6
I.4. Procédés de séparation des phases	7
I.4.1. Procédé de séparation de phases induit par un solvant (NIPS)	7
I.5. Les propriétés de transfert de matière	8
I.5.1 Grandeurs caractéristiques de filtration	8
a) Flux volumique	8
b) la Pression transmembranaire PTM	9
c) Perméabilité hydraulique de la membrane	9
d) Le seuil de coupure	10
e) Taux de rejet	11
I.6. Les modules membranaires.....	11
I.6.1. Les modules plans.....	12
I.6.2. Les modules spirales	13
I.6.3. Les modules tubulaires	14
I.6.4. Les modules fibres creuses	14
I.7. Classification des membranes	16
I.7.1. Leur porosité	16

I.7.1.1. Membranes poreuses	16
I.7.1.2. Membranes denses	16
I.7.2. leur morphologie	17
I.7.2.1. Membranes isotropes ou symétriques	17
I.7.2.2. Membranes asymétriques ou anisotropes :	17
I.7.2.3. Membranes composites	18
I.8. Structure des membranes	19
I.8.1. Les membranes organiques	20
I.8.2. Les membranes minérales	20
I.8.3. Les membranes échangeuses d'ions	21
I.9. Les paramètres de formulation du collodion:	21
I.9.1. Le solvant:	21
I.9.2. Les additifs :	22
I.9.2.1 Le poly(éthylène glycol) (PEG) :	22
Revue bibliographique sur les membranes acétates de cellulose & polysulfone	22
I. Acetate de cellulose	22
II . Polysulfone	24
CHAPITRE II : Matériels et méthodes	29
II.1. Les produits chimiques	29
II.1.1. Produits chimiques utilisés pour l'élaboration des membranes	29
II.1.2. Produits chimiques pour les essais de filtration et techniques d'analyse	29
II.2. Fabrication des membranes	30
II.3. Caractérisation des membranes	32
II.3.1. Caractérisation Chimique:	32
II.3.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	32
II.3.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-FTIR)	32
II.3. 2. Caractérisation physique	33
II.3.2.1. Dispositif expérimental de filtration frontale	33
II.3. 2. 2. Performance de la membrane	34
a) Flux d'eau pure	34
b) le taux de rejet	35
II .4. Contrôle et suivi par analyses physico-chimiques des eaux utilisées	35
II .4.1. Le potentiel d'hydrogène (pH)	35

II.4.2. La conductivité	35
II.4.3. La turbidité	35
II.4.4. Les matières en suspension (MES).....	35
II.4.5. La demande biochimique en oxygène (DBO ₅):.....	36
II.4.6. La demande chimique en oxygène (DCO):	36
II.4.7..Spectromètre d’Absorption Atomique (SAA) pour la détection des métaux lourds	36
II.4.8..spectrophotomètre lange dr 1900	36
II.4.9.Méthodes volumétriques (TH-Ca ²⁺) :.....	37
II.4.9.1:Analyse volumétrique de la dureté totale (TH)	37
II.4.9.2.Analyse volumétrique du calcium (Ca ²⁺):	37
Chapitre III: Résultats et discussion	38
III.1.Caractérisation chimiques des membranes	38
III.1.1.Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR	38
III.1.2.Études par microscopie électronique à balayage (MEB) :	38
III.2.Etude de la performance des membranes	44
III.2.1.Etude de la perméabilité a l’eau pure PWF	44
a)Etude de Flux d’eau pure	44
b)Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire	46
c)La perméabilité hydraulique	47
III.2.2.La filtration des eaux usées	48
a)Etude de flux des eaux usées	49
b)Le taux de rejet des eaux usées épurées	51
III.2.3.Rejet des eaux chargée des métaux lourds :	54
III.2.4.Etude de La rétention des sels Mg ²⁺ et Ca ²⁺ et NaCl :	58
Conclusion générale.....	63

Référence

Annexe

Liste des figures

Figure I.1: Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective.....	1
Figure I.2 : Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenues.....	3
Figure I.3: présentation du fonctionnement de la frontale.....	4
Figure I.4 : Présentation du fonctionnement de la filtration tangentielle.....	5
Figure I.5: Représentation schématique des échanges entre le solvant (S) et le non solvant (NS) lors de la fabrication d'une membrane plane.....	6
Figure I.6 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.....	8
Figure I.7: Illustration du principe de détermination du seuil de coupure d'une membrane.....	9
Figure I.8: Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-presse.....	10
Figure I.9: Structure interne d'une membrane à spirale.....	11
Figure I.10: Module tubulaire.....	12
Figure I.11: Module à fibres creuses.....	13
Figure I.12: Représentation schématique des membranes poreuses.....	14
Figure I.13 : Représentation schématique des membranes denses.....	15
Figure I.14: Représentation schématique des membranes asymétriques.....	15
Figure I.15: Images MEB en coupe transversale de PES et de membranes PES (TiO ₂)...	16
Figure I.16: Représentation schématique des membranes composites.....	17
Figure. I.17: Images de MEB de la membrane PSU: CS.....	17
Figure II.1. Structures chimiques des différents produits utilisés pour l'élaboration des membranes.....	28
Figure. II.2 : Les différentes étapes d'élaboration des membranes.....	30
Figure. II.3 : Microscope Electronique à Balayage MEB-EDX (SEM-EDX).....	31
Figure. II.4 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ALPHA.....	31
Figure. II.5 : schémas de l'unité de test de filtration.....	32
Figure. II.6 : le banc d'essai de filtration.....	32
Figure. II.7 : Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA).....	35
Figure.III.1 : Spectre FTIR de différentes membranes dans la région 1610-1955 cm ⁻¹)....	37
Figure.III.2 : Spectre FTIR de différentes membranes dans la région 400-1650 cm ⁻¹)....	38

Figure.III.3 : Spectre FTIR de différentes membranes dans la région (2500-4000 cm ⁻¹)...	38
Figure.III.4 : Spectre FTIR de différentes membranes dans la région 1100-1300 cm ⁻¹).	39
Figure.III.5 : Images au MEB en surface des membranes.....	39
Figure.III.6 : la variation de flux d'eau pure en fonction de temps pour les membranes MA MB- MC- MD -M1 et M2.....	42
Figure.III.7 : histogramme de la variation de flux en fonction de la pression transmembranaire.....	44
Figure.III.8 : la perméabilité des membranes MA MB MC MD M1 M2.....	45
Figure. III.9 : flux des eaux usées épurées en fonction de temps pour toutes les membranes.....	47
Figure. III.10 : L'évolution de pH en fonction du temps de filtration.....	48
Figure. III.11 : L'évolution de la conductivité en fonction du temps de filtration.....	48
Figure. III.12 :La variation de la turbidité en fonction de temps.....	49
La figure.III.13 : Le taux de rejet en fonction des différents paramètres physicochimiques des eaux usées pour les membranes MA, MB, MC, MD, M1, M2.....	49
Figure.III.14 : flux en fonction de temps lors de rejet de Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, pour une pression de 15 bar.....	52
Figure.III.15 : la variation de la turbidité en fonction de temps lors de rejet de Cd, Zn, Pb, Ni pour une pression de 15 bar.....	55
Figure.III.16 :La variation de la conductivité en fonction de temps pour une pression de 15bar.....	56
Figure.III.17 : la variation de taux de rejet en fonction des membranes utilisés.....	56
Figure.III.18 . la variation de flux en fonction de temps pour les sels Mg ²⁺ et Ca ²⁺	58
Figure.III.19 : la variation de flux en fonction de temps pour les sels de NaCl.....	58
Figure.III.24 : la variation de taux de rétention pour les différentes membranes.....	60

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires.....	15
Tableau I.2 : Classification IUPAC des pores suivants leur taille	16
Tableau I.3 : Comparaison des membranes organiques et minérales.....	20
Tableau II.1 : Composition de solution polymère pour les membranes CA /PSU.....	30
Tableau II.2 : Les paramètres physicochimiques des eaux usées de la station.....	34
Tableau III.1 : Variation de la perméabilité pour les six membranes élaborées.....	48
Tableau III.2 : Paramètres physico-chimiques des eaux usées.....	52
Tableau III.3 : Normes selon FAO, OMS et les normes algériennes.....	54
Tableau III.4 : Différentes concentrations des eaux chargées en métaux lourds et les normes.....	55
OMS	
Tableau III.5 : Données recueillies dans l'analyse (SAA).....	58
Tableau III.6 : Concentrations des sels Mg²⁺ et Ca²⁺ et NaCl et leurs taux de rétention.....	60
Tableau III.7 : Normes de l'OMS pour une eau brute.....	61

NOMENCLATURE

L'OMS : l'Organisation mondiale de la Santé.

PES : polyéther sulfone.

TiO₂ : dioxyde de titane.

H₂O₂ : dioxyde d'hydrogène.

TAC : chlorure d'acyle d'anhydride trimellitique.

TFC : composite à couche mince.

TMC : Trichlorure de 1,3,5-benzène tricarboxyle.

PA : polyamide.

PIP : pipérazine.

NIPS : séparation de phase induite par un solvant.

VIPS : procédé de séparation de phase induit par la vapeur.

(PV) : la pression correspondant à l'efficacité de filtration critique.

(PR) : la pression correspondant à la plus grande capacité de rétention.

(PC) : la pression correspondante aux flux critiques.

(MWCO) : le poids moléculaire des solutés organiques.

(CS) : chitosan est un bio polymère.

(PEG) : polyéthylène glycol.

(PVC) : Polychlorure de vinyle.

(CA) : acétate de cellulose .

(NMP) : N-méthyl-2-pyrrolidone.

(PES) : Polyethersulfone.

(TiO₂) : oxyde de titane (IV) ou dioxyde de titane.

(PAN) : poly(acrylonitrile).

(PE) : poly(éthylène) .

(PP) : poly(propylène) .

(PTFE) : poly(tétrafluoroéthylène) .

(PvDF) : poly(fluorure de vinylidène).

(sPSU): polysulfonesulfonée.

(DP): potentiel de diffusion .

(IEC): ion-exchange capacity .

(DMF):N, N-diméthylformamide.

(DMAc) : le diméthylacétamide.

(DMSO):le diméthylsulfoxyde.

(PRO) : l'osmose retardée .

(BSA):protéines d'albumine.

(PVP) :polyvinylpyrrolidone.

(S-TiO₂): Le TiO₂ sulfaté.

(PSU): polysulfone.

(APSF) :polysulfone aminée .

(Rm): la résistance hydraulique .

(PWF): le flux d'eau pure .

(MEB): Microscopie Electronique à Balayage .

(ATR-FTIR): Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

(STEP): la station de traitement et d'épuration.

(pH): Le potentiel d'hydrogène .

(MES) : Les matières en suspension

(DBO₅): La demande biochimique en oxygène.

(DCO): La demande chimique en oxygène .

(SAA): Spectromètre d'Absorption Atomique .

(TH): Le titre Hydrotimétrique total (dureté totale) .

(PBS): poly butylene succinate.

(FAO):Food and Agriculture Organisation.

Introduction

L'utilisation de la technologie membranaire connaît un essor important ces dernières années dans différents secteurs industriels et socio-économique, à savoir : agro-alimentaire, pharmaceutique, traitement des eaux, industrie laitière et milieu médical. L'évolution de la réglementation ainsi que la prise en compte de nouvelles substances dans l'eau contribuent en partie au développement et à l'utilisation des membranes. Ce développement a permis de diversifier les différentes filières membranaires proposées et en parallèle d'améliorer leurs conditions d'utilisation et leurs exploitations.

Le procédé membranaire est un procédé mécanique qui permet de séparer les différents constituants d'un mélange à travers une interface poreuse (filtre papier, céramique, membrane...). Pour faire face au problème de pénurie d'eau, ce procédé est avérés pratique, utilisable à grande échelle, moins onéreux, il est considéré comme une solution alternative et durable pour produire de l'eau de bonne qualité. Il présente un triple avantage vis-à-vis des technologies conventionnelles concurrentes (distillation, séparation, extraction...). En effet, il est particulièrement économe en énergie, il ne nécessite aucun ajout de composé chimique pouvant conduire à un traitement aval et il est plus rapides, plus efficace et facilement adaptable [1].

Historiquement, les premières membranes de filtration développées furent réalisées dans les années 1930. William Elford fut un pionnier de leur utilisation dans le domaine médical (membrane en acétate de cellulose et en nitrate de cellulose pour filtrer des solutions virales)[2]. L'une des premières utilisations « industrielles » pour la potabilisation d'eau fut réalisée par l'Allemagne pendant la seconde guerre mondiale. Le système permettait de produire de l'eau potable directement sur le lieu des combats pour les soldats [3].Parallèlement au développement de ces applications industrielles, des membranes ont été développé pour des applications médicales, en particulier le rein artificiel. W.J.Kolf et al ont démontré le premier rein artificiel réussi en 1945 au Pays-Bas [4].La période de 1960 à 1980, a marqué une évolution significative de cette technologie.

Cette technologie repose sur la filtration par membrane poussée. Elle permet de séparer l'eau des substances solubles, telles que les huiles, les substances organiques (savons), les matières en suspension et les métaux (particulaires ou ioniques). Elle est basée sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une

membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés. Ces opérations, classées selon une taille des pores décroissantes, sont : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Le matériau approprié pour préparer ces membranes ainsi que la méthode de synthèse adéquate jouent un rôle crucial sur son efficacité et ses performances. La matière première de la membrane peut être de nature organique (polymères) ou inorganiques et la majorité des membranes polymères commercialisées sont élaborées via un procédé de séparation de phases [5].

Notre projet consiste à évaluer l'efficacité des membranes de filtration afin de traiter des différents effluents. La première partie est consacrée à la synthèse des membranes polymère à base d'acétate de cellulose (AC) et du polysulfone (PSU), en utilisant comme solvant le N,N-diméthylformamide (DMF) et le Polyéthylène glycol (PEG) en tant qu'additif . La méthode d'inversion de phase est choisie comme technique d'élaboration des films membranes. Les membranes préparées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (ATR -FTIR) ;des tests de filtrations ont été effectués pour des échantillons des eaux usées épurées de la station de traitement et d'épuration (STEP) du Chenoua (Tipasa/Algerie), des solutions synthétiques en sel et des eaux chargées en métaux lourds afin de prédire et d'étudier la performance de chaque membrane.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique. Il comporte des généralités relatives aux procédés membranaires et aux différentes caractéristiques des membranes de filtration.
- Le deuxième chapitre concerne la présentation des différents protocoles expérimentaux et techniques de caractérisations utilisés tout au long de ce manuscrit.
- Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats de la synthèse, la caractérisation des divers membranes ainsi les résultats de filtrations des différents effluents.

I.1. Techniques de séparations membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation utilisés pour séparer des phases liquides ou gazeuses sous l'action d'une force motrice qui va assurer le transfert de matière à travers la membrane. On distingue ainsi les procédés basés sur un gradient, de potentiel électrique (électrodialyse), de concentration (pervaporation, dialyse) ou encore de pression (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration) [6][7].

Une membrane est une barrière, de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur à travers laquelle on fait passer, de manière sélective sous l'effet d'une force motrice, des fluides ou des solutions afin d'arrêter certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare [7].

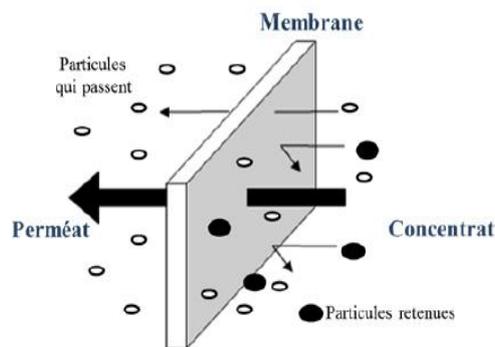


Figure I.1: Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective [8].

I.2. Les procédés membranaires à gradient de pression

- **Osiose Inverse (OI)**

L'osiose est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration. Ce procédé utilise des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels. Cette méthode est la moins onéreuse pour éliminer de 90 à 99% des contaminants d'un fluide. Elle permet de retenir des substances de très faibles diamètres (0,1 nm). L'OI est essentiellement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer, les eaux de forage et dans l'industrie alimentaire [9][10].

Pour répondre à l'ampleur de la pénurie d'eau, l'osiose inverse est l'une des techniques prometteuses qui a été largement utilisée pour la production d'eau potable, divers travaux ont démontré la fiabilité de ce procédé. A titre d'exemple, en Tunisie, une équipe de chercheurs **K. Walha et al.** ont utilisé les procédés d'osiose inverse OI à faible pression osmotique pour potabiliser les eaux saumâtres (salinité varie entre 3 et 6 g/l). Ils ont permis de réduire le taux de retentions des sels jusqu'à 95 % pour les ions divalents et 85 % pour les monovalents.

I. Recherches bibliographiques

Ils ont constaté que la sélectivité d'une membrane d'osmose inverse pour un composé donné, est d'autant plus importante que ce dernier est solvaté c'est-à-dire que son énergie d'hydratation est élevée [10].

- **Nanofiltration (NF)**

Cette technique se situe entre l'osmose inverse (0,1 à 1 nm) et l'ultrafiltration (10 à 100 nm). Ce qui correspond à un seuil de coupure de 200 à 500 Dalton. Les pressions utilisées varient entre 5 et 25 bar. Les membranes de nanofiltration sont généralement chargées, leur sélectivité se base sur le flux de l'encombrement stérique et sur l'effet de charge. Cette technique concerne notamment la rétention des composés organiques de très faibles tailles (colorant, peptide ...) et les ions divalents et trivalent et dans quelques cas les ions monovalents tels que les fluorures et les chlorures [7].

La nanofiltration a été exploitée pour la première fois à la fin des années 1980 . Elle a été largement utilisée pour éliminer les ions de métaux lourds de l'eau potable, pour adoucir l'eau , le traitement de teinture des eaux usées ainsi que la séparation et la purification de produits de grande valeur dans le domaine médical . Par exemple, l'eau de calcaire (contenant principalement des ions magnésium (Mg^{2+}) et du calcium les ions (Ca^{2+})) peuvent facilement endommager les équipements à cause de l'entartrage , et sont également nocifs pour la santé humaine. **Li-Feng Fang et al.** Ils ont développé des membranes de nanofiltration chargées positivement par réticulation à partir d'un copolymère de synthèse PVC-g-PDMA. Les membranes présentaient d'excellentes performances de séparation en termes de perméabilité à l'eau ($9,3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) et de rejet du sel (93,1% avec une solution de $MgCl_2$). La perméabilité à l'eau élevée est principalement due à une amélioration de l'hydrophilie de la surface suite à l'augmentation de pore sur la surface des membranes [11].

- **L'ultrafiltration (UF)**

L'ultrafiltration permet de retenir les macromolécules et les espèces colloïdales dont la taille est comprise entre $0,01 \mu\text{m}$ et $0,1 \mu\text{m}$, sous une pression de travail de 3 à 10 bars. Les membranes les plus utilisées sont des membranes asymétriques poreuses caractérisées par un coefficient de perméabilité à l'eau à différentes pressions et par un seuil de coupure déterminé par la plus petite masse moléculaire de soluté retenue à 95%. On peut citer également l'utilisation de L'ultrafiltration dans le domaine de la biotechnologie, du traitement des eaux et des effluents [7].

B.Chakrabarty et al. ont étudié des membranes d'UF pour l'élimination l'huile des eaux usées. Ces membranes ont été fabriquées à base de polysulfone (PSf) modifiées pour augmenter la porosité et le caractère hydrophile introduisant des additifs tels que la poly vinyl pyrrolidone (PVP) et le polyéthylène glycol (PEG). Les résultats expérimentaux ont montré que la rétention d'huile dépasse 90% et que la concentration d'huile dans le perméat est inférieure à 10 mg/L. Ils ont conclu que ces membranes d'ultrafiltration (UF) étaient résistantes à l'encrassement et que, par conséquent, elles pourraient être considérées comme réalisables pour le traitement des eaux usées huileuses[12].

- **La microfiltration (MF)**

La microfiltration est une technique qui consiste à éliminer les espèces et les bactéries dont les dimensions sont comprises entre 0,05 et 10 μm , sous une pression de 0,2 à 2 bars. Des membranes poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique) sont les plus utilisées dans ce procédé. Les domaines d'application de la microfiltration sont nombreux tel que la purification des effluents industriels, la stérilisation et le traitement des eaux potables [7].

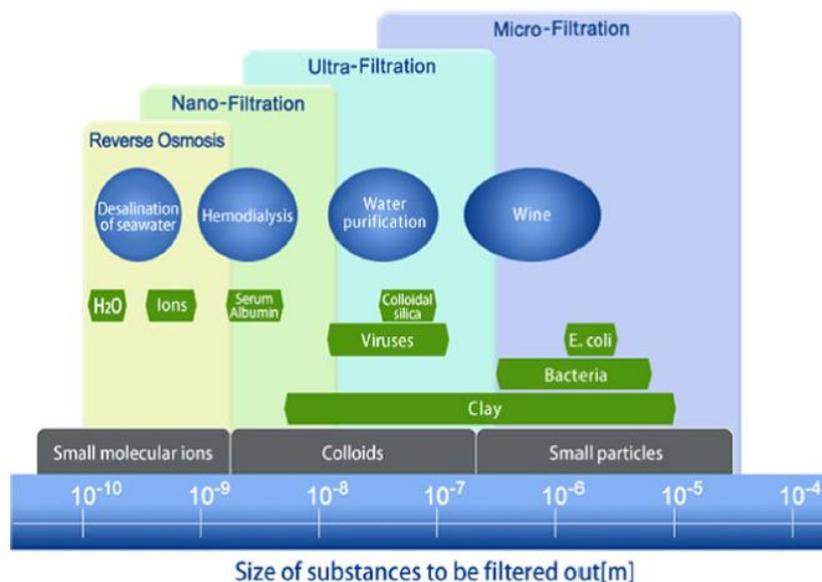


Figure I.2 : Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenues [13].

I.3. Mise en œuvre des membranes

Dans les procédés de séparation membranaire, on distingue deux modes de filtration : la filtration frontale et la filtration tangentielle [7].

I.3.1. Filtration frontale

La filtration frontale est caractérisée par un écoulement selon une seule direction perpendiculaire à la surface de la membrane sous l'effet de la pression (Figure I-3). Lors de la filtration toutes les substances seront entraînées vers la surface de la membrane et les espèces retenues s'y accumulent donc très rapidement. Leur dépôt entraîne une superposition de couches pour former un gâteau favorisant ainsi le colmatage et par conséquent une diminution de l'efficacité de la membrane en terme de flux qui devient de plus en plus faible au cours du temps ce qui nécessite des opérations de nettoyages fréquentes [7].

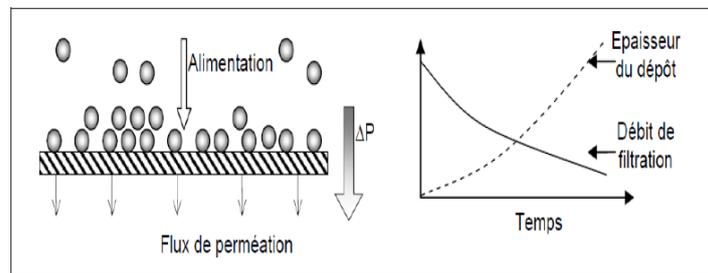


Figure I.3: présentation du fonctionnement de la frontale [7].

I.3.2. Filtration tangentielle

La filtration tangentielle est caractérisée par un simple passage d'une suspension ou d'une solution à travers un filtre sous l'effet de la pression (filtration classique). Le fluide s'écoule perpendiculairement à la surface filtrante. Les particules retenues s'accumulent au fur et à mesure au-dessus du filtre. Ceci entraîne une augmentation de la résistance du passage au filtrat et une diminution de l'efficacité de la membrane [5].

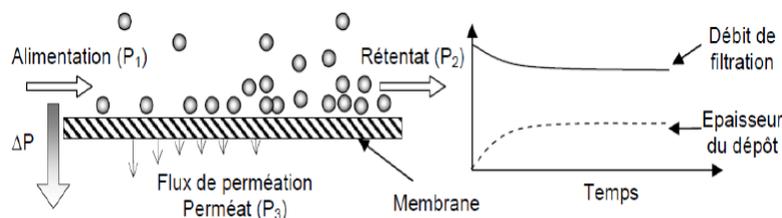


Figure I.4 : Présentation du fonctionnement de la filtration tangentielle [7].

I.4. Procédés de séparation des phases

Les procédés de séparation des phases, dans lesquels une phase solide se sépare d'une solution de polymère, constituent la base de la préparation de tous types de membranes [14].

On distingue trois procédés de séparation des phases :

I. Recherches bibliographiques

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

I.4.1.Procédé de séparation de phases induit par un solvant (NIPS)

La séparation de phase induite par un solvant (NIPS) est la plus couramment utilisée en raison de sa polyvalence et de la possibilité de préparer une grande variété de membranes.

Selon ce procédé, la solution de polymère est immergée dans un bain non solvant (bain de coagulation). Le principe de ce procédé est le solvant migre de la solution de polymère vers le bain de coagulation, tandis que le non-solvant suit le chemin inverse, conduisant à la formation de la membrane, et parmi les paramètres les plus importants affectant la structure de la membrane résultante sont la composition du bain de coagulation, la composition de la solution de coulée, le temps d'exposition, l'humidité et la température de l'air. Également l'épaisseur de la solution de coulée, généralement ajustée dans la plage allant de quelques dizaines à quelques centaines de microns, joue un rôle important dans la détermination des caractéristiques de la membrane [14].

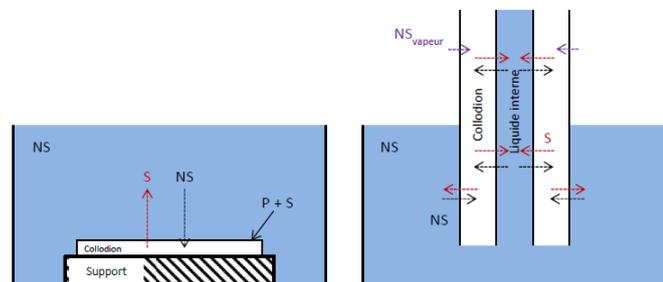


Figure I.5: Représentation schématique des échanges entre le solvant (S) et le non solvant (NS) lors de la fabrication d'une membrane plane (à gauche) et d'une fibre creuse (à droite) par le procédé NIPS. P : Polymère [2].

I.5.Les propriétés de transfert de matière

I.5.1 Grandeurs caractéristiques de filtration

a) Flux volumique

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface

I. Recherches bibliographiques

effective de la membrane (S) [9].

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

J_p : Densité de flux volumique

Q_p : débit de perméation

S : la surface membranaire

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation ci-dessus, [14].

on obtient :

$$J_V = \frac{V}{\Delta t \cdot S} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

J : le flux de permeation ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$).

V : la quantité de perméat collectée (l).

S : la surface de la membrane en (m^2).

Δt : le temps d'échantillonnage (h).

b) la Pression transmembranaire PTM :

La PTM est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane. Elle peut être définie par la différence de pression selon l'Equation I-5[15].

$$PTM = (P_{\text{rétentat}} - P_{\text{perméat}}) \quad (\text{I.3})$$

Ou la Force agissante de l'opération caractérisée par la moyenne des pressions d'alimentation, P_A , et Rétentat, P_R , à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat P_p [8].

$$PTM = \Delta P = \frac{P_A + P_R}{2} - P_p \quad (\text{I.4})$$

La pression transmembranaire joue un rôle important dans les processus de filtration sur membrane. **K. J. Roy1 et al** ont étudiés l'effet de la pression transmembranaire sur les particules en suspension pour les membranes poly chlorure de vinyle PVC/n-methyl pyrrolidone NMP en présence de(PEG-400, PEG-4000, PEG-20000) comme agent de formation de pores et additif hydrophile. Toutes les membranes présentaient une relation linéaire entre le flux d'eau pure et la pression transmembranaire. Cependant la valeur de flux

I. Recherches bibliographiques

d'eau pure du système PVC/PEG/NMP a progressé proportionnellement en augmentant la pression, sa valeur passe de $61,1 \pm 1,2$ à $184,1 \pm 3,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ [16].

c) Perméabilité hydraulique de la membrane

La perméabilité est un critère important qui influence sur la performance d'une membrane car elle désigne sa productivité. Elle est définie comme le débit volumique de liquide passant à travers une unité de surface de membrane pour une pression transmembranaire unitaire. La pente de la droite $J_v = f(\Delta P)$, correspond à la perméabilité de la membrane à l'eau distillée.

Le lien entre le flux de perméat J_p et la pression transmembranaire ΔP est donné par la loi de Darcy [2] :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad (\text{I.5})$$

Avec :

J_p : le flux de perméat..

ΔP_m : la pression transmembranaire.

A : La perméabilité de la membrane.

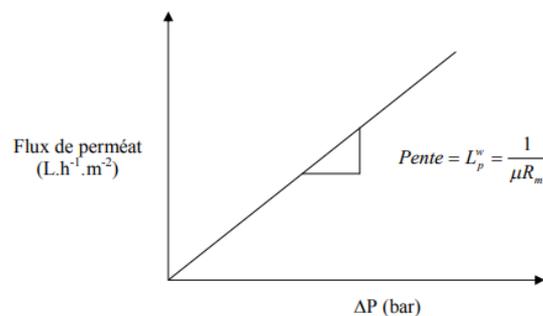


Figure I.6 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire [17].

d) Le seuil de coupure

Les membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration sont caractérisées par le seuil de coupure. Il s'agit de la masse molaire de la plus petite molécule arrêtée à 90%(ou à 95% selon le fournisseur) par la membrane dans des conditions opératoires données. Il s'exprime généralement en Dalton (unité équivalente à des grammes par mole). Le seuil de coupure renseigne l'utilisateur sur la plage d'utilisation de la membrane mais sa valeur exacte ne doit être considérée qu'à titre indicatif.

I. Recherches bibliographiques

On peut ainsi caractériser une membrane d'ultrafiltration ou de nanofiltration, pour une séparation donnée, dans des conditions fixées, par une courbe de variation du taux de rejet d'un soluté en fonction de sa masse moléculaire (figure I.7) [18].

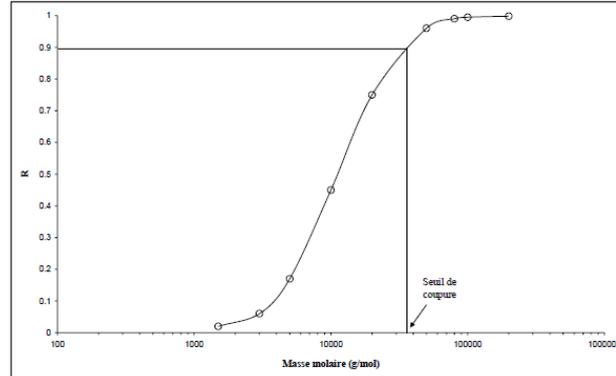


Figure I.7: Illustration du principe de détermination du seuil de coupure d'une membrane (défini pour un taux de rejet de 0.90) [19].

e. Taux de rejet

Le taux de rejet d'une espèce (noté R) est une grandeur sans dimension définie comme le pourcentage d'espèces retenues par la membrane. Dans le cas de mélanges complexes, un taux de rejet individuel est défini pour chaque type de soluté [19].

$$TR = 1 - \frac{C_P}{C_A} \quad (I.6)$$

Avec :

C_A : concentration massique de l'espèce à retenir dans la solution,

C_P : concentration massique de la même espèce dans le perméat.

I.6. Les modules membranaires

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système : elles sont agencées en unités, appelées modules, dont la mise en œuvre doit répondre à un certain nombre de critères d'ordre mécanique (étanchéité et résistance à la pression), hydrodynamique (minimiser les pertes de charge et les volumes morts) ou encore économique (compacité élevée, investissement minimal et facilité d'entretien) [20].

Actuellement quatre types de modules sont commercialisés :

I.6.1. Les modules plans

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles et de plaque supports. Le fluide à traiter circule entre les membranes de deux plaques adjacentes. Ces plaques assurent le soutien mécanique de la membrane ainsi que le drainage du perméat [21].

Ce type de module est très utilisé dans la réalisation des essais de filtration [6].

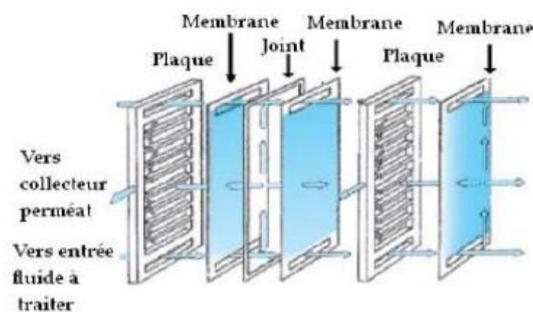


Figure I.8: Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-presse [22].

Plusieurs travaux ont été réalisés de ce sens, **B. Achiou et al** ont rapporté que l'élaboration de membranes plates de microfiltration en céramique à base de pouzzolane naturelle. Les résultats de la filtration montrent que ces membranes peuvent être utilisées pour le traitement des effluents textiles après avoir éliminé environ 99% de la turbidité. Ces membranes pourraient également être utilisées comme membrane de microfiltration ou comme support pour développer une membrane d'ultrafiltration pouvant être appliquée pour éliminer totalement les colorants solubles des solutions aqueuses [23].

De même, **Souad Saja et al.** Ils ont élaboré une membrane plate en céramique à base de perlite naturelle pour la microfiltration. Ils ont montré que la porosité de la membrane de microfiltration est de 52,11% avec une taille de pore moyenne de 1,70 μm et ils ont obtenu une perméabilité à l'eau qui atteint une valeur de 1433,46 L/h m^2 bar. De plus, la membrane a une résistance mécanique de 21,68 mPa et une bonne résistance chimique en milieu acide et basique. Les résultats expérimentaux montrent que la rétention de la turbidité était supérieure à 97 et 96% respectivement pour les effluents agro-alimentaires et de tannerie. Ces résultats

I. Recherches bibliographiques

de la filtration sont très prometteurs et pourraient permettre d'utiliser la membrane préparée comme procédé alternatif dans le traitement des eaux usées industrielles [24].

I.6.2. Les modules spirales

Dans ce type de module, les feuilles de membranes planes sont enroulées autour d'un tube poreux destiné à collecter le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multicouche où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux [25].

Ce type de configuration est surtout utilisé pour des membranes à faible débit (NF et OI) dont il est nécessaire d'augmenter la surface filtrante sans trop augmenter le volume de l'installation [5].

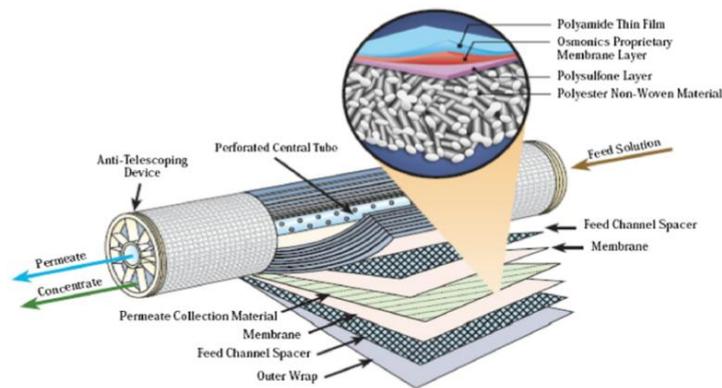


Figure I.9: Structure interne d'une membrane à spirale [13].

Ce type de module a été utilisé afin d'étudier la rétention des halogénures de sodium (F^- , Cl^- , Br^- et I^-) et pour le traitement de l'eau saharienne saumâtre de la région d'El Oued (Kouinine). Amina RAMDANI et al ont utilisés une membrane de nanofiltration organique spiralée composite de surface filtrante $2,6 \text{ m}^2$ et un seuil de coupure $MWCO = 300 \text{ Da}$. Cette membrane a permis d'aboutir à des performances de dessalement et de défluoruration intéressantes. Donc ils ont confirmé que cette technique est tout à fait recommandable pour aider à réduire la salinité des eaux saumâtres sahariennes hyper fluorées [26].

I.6.3. Les modules tubulaires

Ce type de module est constitué d'une ou plusieurs membranes inorganiques de forme tubulaire ayant des diamètres internes entre 7 et 25 mm. L'eau à traiter circule, sous pression, à l'intérieur du tube et le perméat est collecté à l'extérieur du tube [9].

I. Recherches bibliographiques

Les tubes sont rassemblés en petit nombre (quelques dizaines) dans un module et ils y sont disposés parallèlement les uns aux autres avec un espacement régulier [21].



Figure I.10:Module tubulaire [25].

Ces modules sont utilisés pour les membranes minérales et surtout pour les membranes céramiques. **R. Vinoth Kumar et al.** Ils ont fabriqué une membrane céramique tubulaire à faible coût en utilisant des mélanges d'argile. Ils ont montré que la membrane préparée offre une meilleure porosité (53%), une forte résistance mécanique et une excellente résistance à la corrosion. De plus, la membrane élaborée est très performante dans le traitement des eaux usées huileuses, et peut être utilisée comme support pour la fabrication des membranes d'ultrafiltration (UF) et de nanofiltration (NF) [27].

I.6.4. Les modules fibres creuses

Ils rassemblent plusieurs milliers de membranes sous forme de fibres de très petit diamètre (< 2 mm) en un faisceau. Ce type de module est caractérisé surtout par son grand rapport surface de filtration/volume d'installation, son faible volume mort et sa tenue mécanique [6]. L'eau à traiter circule généralement à l'extérieur de la fibre et le perméat est collecté à l'intérieur des tubes [9].

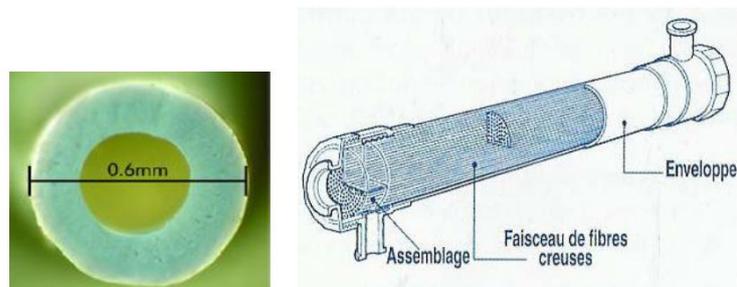


Figure I.11:Module à fibres creuses [25].

I. Recherches bibliographiques

Ce type de membrane a été largement utilisé pour le traitement de différent type d'eau et en utilisant divers types de polymères .Récemment , **Huiqiang Liu et al** ont fabriqué une membrane de fibre creuse en poly (fluorure de vinylidène) pour séparer les colorants et les sels existants dans les eaux usées textiles. La membrane présentait un rejet élevé de 99,99% pour l'élimination des colorants (rouge Congo) et un rejet faible de moins de 12,0% pour les sels. Elle a également montré une excellente stabilité au cours d'un fonctionnement prolongé avec un mélange de colorants et de sels. Ces résultats ont montré des performances de séparation efficaces et stables pour la séparation des sels et des colorants, ce qui serait très important pour la réutilisation des eaux usées textiles [28].

Les principaux avantages et inconvénients des modules sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau (I.1): Avantages et inconvénients des différents modules membranaires : [9] [25].

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

I.7. Classification des membranes

Les membranes peuvent être classées selon :

I.7.1. Leur porosité

I.7.1.1. Membranes poreuses

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres, Selon le type de membranes [29].

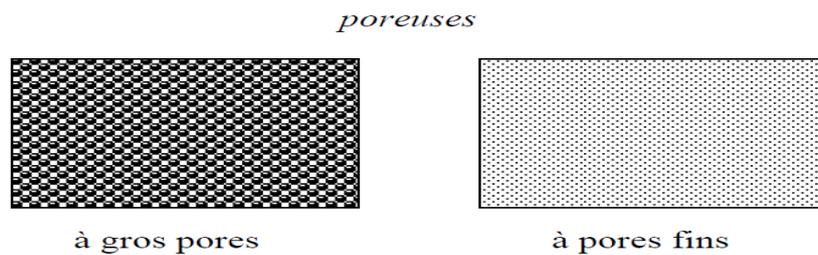


Figure I.12: Représentation schématique des membranes poreuses [30].

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille (tableau I.2) [29].

Tableau (I.2) : Classification IUPAC des pores suivants leur taille :

Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille de pore	<2 nm	2-50 nm	>50 nm

I.7.1.2. Membranes denses

Ces membranes ne présentent aucune porosité, elles consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, de concentration ou d'une force de pression [29].

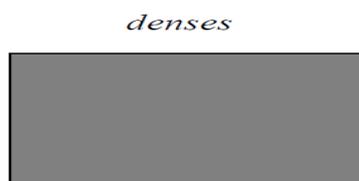


Figure I.13 : Représentation schématique des membranes denses[30].

I. Recherches bibliographiques

Le passage d'une membrane poreuse à une membrane dense pour le même mélange peut être réalisé en modifiant les pourcentages des paramètres de formulation de collodion, à cet effet la structure de la membrane change. Dans ce contexte, **Ayman El-Gendi et al.** ont préparé des membranes à base de Polychlorure de vinyle / acétate de cellulose (PVC/CA) comme des polymères, le NMP comme solvant et le PEG comme additif à différents pourcentages en utilisant la technique d'inversion de phase. Ils ont montré que les membranes PVC/CA/NMP/PEG (14:1.5:84:0.5), (0:17:81:2) sont des membranes très poreuses qui pourraient être classées comme des membranes d'ultrafiltration ou de nanofiltration. Tandis que les autres membranes avec les pourcentages (10:20: 80: 0), (20:0:80:0), (16:3:80:1), (18:1:80:1) et (14:1.5:84:0.5) ont une couche inférieure poreuse mais la couche supérieure est dense, ces membranes pourraient donc être considérées comme candidats pour les membranes de dessalement d'Osmose inverse [5].

I.7.2. leur morphologie

I.7.2.1. Membranes isotropes ou symétriques

Des membranes isotropes, dites symétriques, dont les propriétés structurelles sont constantes (homogène) sur toute l'épaisseur, qu'elles soient denses ou poreuses. Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective [22]. 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 [25].

I.7.2.2. Membranes asymétriques ou anisotropes

Les membranes asymétriques ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. Ces membranes sont en général, constituées d'une très mince couche superficielle dénommée « peau » avec les pores les plus petits régissant sur la sélectivité et une sous-couche poreuse qui assure la résistance mécanique [22]. Elles combinent les qualités de séparation et de perméabilité des membranes denses et poreuses. Elles ont l'avantage par rapport aux membranes symétriques, de retenir les particules à la surface de la membrane, évitant le colmatage de la structure interne [7].

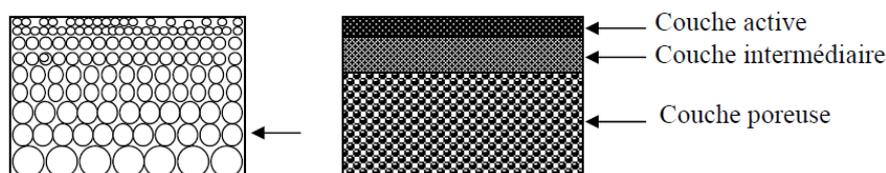


Figure I.15: Représentation schématique des membranes asymétriques [30].

Misgina Tilahun Tsehaye et al. ont fabriqué des membranes à base de Polyethersulfone et d'autres membranes en Polyethersulfone/oxide de titanium (IV) PES (TiO₂). Ils ont constaté que toutes les membranes présentent des morphologies de type asymétriques, avec une couche supérieure dense et mince et une structure de pores en forme de doigt. De plus, ils ont montré que l'effet de l'addition de nanoparticules de TiO₂ sur la structure de membrane PES peut être apprécié en considérant la différence entre les 2 figures a et b. La structure globale et le degré de porosité ont été clairement modifiés après l'ajout des nanoparticules[31].

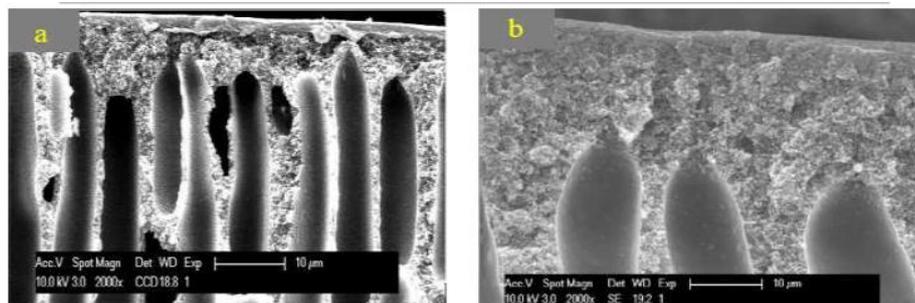


Figure I.16: Images MEB en coupe transversale de PES (a) et de membranes PES (TiO₂) (b) [31].

I.7.2.3. Membranes composites

Les membranes composites sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques (figure 17). Elles ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées. Les autres couches ont une porosité croissante et permettent de garantir la tenue mécanique de la couche active. Les membranes composites sont essentiellement des membranes planes ou tubulaires de nanofiltration ou d'osmose inverse [22] [32].

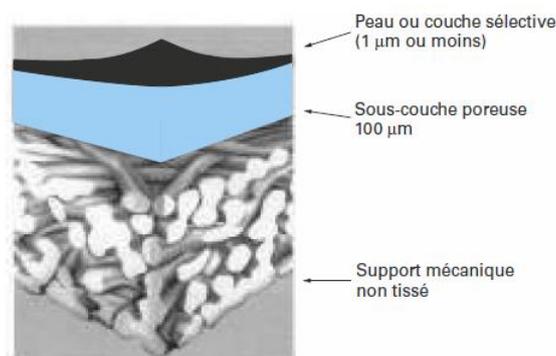


Figure I.17: Représentation schématique des membranes composites [22].

La figure ci-dessous représente une coupe transversale d'une membrane composite à base de polysulfone/N-phtaloylchitosane (PSf/CS) par la méthode d'inversion de phase préparée et étudiée par **Mahesh Padaki et al.** Ils ont montré que le changement de rapport entre le PSf et CS affecte considérablement la taille des pores de la membrane et son caractère hydrophile. L'élimination des sels était optimal pour la membrane PSf:CS égale à 95:05, les retentions obtenues sont 93%, 76,11% et 70,12% de $MgSO_4$, Na_2SO_4 et NaCl, respectivement [33].

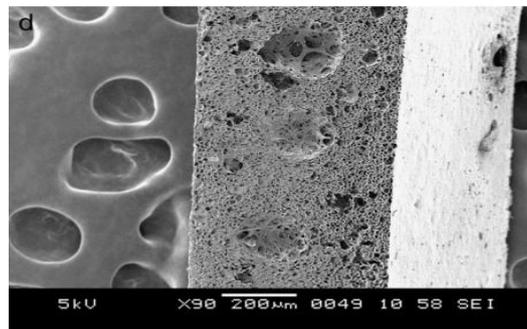


Figure I.18: Images de MEB de la membrane PSU: CS 95:05 [33].

I.8. Structure des membranes

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

- membranes organiques ;
- membranes minérales ou inorganiques ;
- membranes échangeuses d'ions

I.8.1. Les membranes organiques

Les membranes organiques sont généralement constituées à partir de polymères, tel que, l'acétate de cellulose (CA), la poly(sulfone) (PSU), la poly(éther sulfone) (PES), le poly(acrylonitrile) (PAN), le poly(éthylène) (PE), le poly(propylène) (PP), le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), le poly(fluorure de vinylidène) (PvDF) et le poly(chlorure de vinyle) (PVC). Cette grande variété de polymères, qui définit la nature chimique de la membrane, associée à de multiples géométries membranaires, permet de fabriquer des membranes aux propriétés différentes et capables de couvrir des besoins variés dans beaucoup de domaines d'utilisations [2].

I.8.2. Les membranes minérales

I. Recherches bibliographiques

Ce sont des membranes constituées de matériaux minéraux. Les plus répandues sont les membranes céramiques (alumine, dioxyde de titane, dioxyde de zirconium) [32]. On trouve également du carbone poreux, des métaux et du verre.

Les membranes minérales présentent en général de nombreux avantages, elles sont résistantes mécaniquement, chimiquement et thermiquement que leurs concurrentes organiques.

Par ailleurs leur forte rigidité limite la variabilité des formes des membranes. Ainsi, elles sont disponibles uniquement sous formes planes, tubulaires ou hexagonales de diamètres plus ou moins importants. [1]

Abdallah Oun et al. sont parmi les scientifiques qui ont concentrés leurs travaux sur la préparation et la caractérisation d'une membrane céramique tubulaire d'ultrafiltration à base de nanoparticules dioxyde de titane TiO_2 immobilisées sur un support argile-alumine macroporeux. Cette membrane a montré une efficacité d'élimination du colorant rouge (alizarine) de l'ordre de 99%. Par conséquent, cette nouvelle membrane pourrait ouvrir de nouvelles voies pour le traitement des eaux usées de textiles [34].

Le tableau ci-dessous représente une comparaison entre les différentes propriétés entre les membranes minérales et organiques.

Tableau (I.3) : Comparaison des membranes organiques et minérales [33].

propriétés	Membranes minérales	Membranes organiques
Applications	MF, UF	MF ,UF, NF, OI
Résistance thermique	>100°C	<100°C
Résistance chimique	PH de 0 à 14	PH de 2 à 12
Résistance mécanique	Bonne	Moins bonne
Tolérance aux oxydants	Oui	En fonction de polymère
Compactage	Insensibles	Sensible

I.8.3. Les membranes échangeuses d'ions

Membranes échangeuses d'ions Introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse et l'électro-désionisation font appel à cette technologie. Leur principal domaine d'application actuel est le dessalement de l'eau et le traitement des effluents des installations de protection et de décoration des métaux [35].

Un grand nombre de membranes échangeuses d'ions ont été largement étudiées en raison de leurs applications polyvalentes. **Mahesh Padaki et al.** sont parmi les chercheurs qui ont étudié des membranes échangeuses de cations pour le dessalement. Ils ont préparé des membranes composites en utilisant différents rapports du polysulfonesulfonée (sPSU) et de chitosane modifié (CS). Ils ont montré que la membrane sPSf/CS 60:40 a un MWCO égale à 1000 Da, un potentiel de diffusion (DP) de 14,6 mV et 0,083 mM / g de IEC (ion-exchange capacity). De plus, la membrane sPSf: CS 60:,40 rejette 93%, 89% et 69% de $MgSO_4$, Na_2SO_4 et NaCl respectivement [36].

I.9. Les paramètres de formulation du collodion

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

Le choix de solvants et d'additifs spécifiques va déterminer en grande partie les propriétés de structure et de performances de la membrane[2].

I.9.1. Le solvant

Le solvant est une substance le plus souvent liquide qui a la propriété de dissoudre une autre substance. En pratique, le solvant est un produit généralement volatil permettant de disperser une matière pour obtenir une solution vraie ou colloïdale, de maintenir à une certaine consistance [37]. Le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide (DMAc) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont usuellement utilisés comme solvants du l'acétate de cellulose et le polysulfone [2].

I.9.2. Les additifs

Les additifs sont des composés ajoutés dans le collodion lors de sa préparation. Ils confèrent des propriétés particulières aux membranes et en particulier des propriétés structurales, de surface et de transfert de matière. On peut les classer dans différentes sous catégories. Les

I. Recherches bibliographiques

liquides miscibles (non solvants), les composés solubles, on retrouve les composés solubles inorganiques (sels inorganiques) et les solubles organiques (oligomères, polymères, tensioactifs, copolymères) ainsi dans les (nano) particules métalliques ou céramiques sans oublier les nanotubes de carbones qui font partie des non solubles [2].

Parmi les additifs les plus utilisés :

I.9.2.1 Le poly(éthylène glycol) (PEG)

Le PEG est utilisé dans beaucoup de domaines comme un polymère hydrophile. Ces interactions avec les protéines étant faibles lui confère une large utilisation dans la fabrication des membranes. Aussi les mêmes effets sont recherchés en surface des membranes en les modifiant avec des groupements PEG pour limiter le colmatage irréversible par adsorption [2]. **Zhen-Liang Xu et F. Alsahy Qusayo.** ont étudiés l'effet de poids moléculaire de PEG dans le mélange des membranes de Polyethersulfone (PES). Ils ont constaté qu'avec une augmentation de Poids moléculaires de PEG de 200 à 10 000 dans la solution, les structures membranaires ont été changées d'une structure semblable à celle d'un doigt à double couche des microvides sous la forme de sphères ou d'ellipsoïdes, ainsi que le flux de perméation de l'eau pure augmentés de 22,0 à 64,0 L/ m² h¹ bar[38].

Revue bibliographique sur les membranes acétate de cellulose & polysulfone

I. Acétate de cellulose

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

Une fois que le procédé d'élaboration fut amélioré. Ce composé est utilisé dans de nombreux domaines, notamment pour la fabrication de fibres, de matières plastiques mais également des membranes. Sa production annuelle est d'environ 10⁶t [25].

Les propriétés physico-chimiques du polymère Acétate de cellulose dépendent du degré de substitution en acétyle noté DS qui représente aussi la teneur massique en groupements acétyle. Celui-ci est compris entre 0 et 3[25].

I. Recherches bibliographiques

La membrane d'acétate de cellulose possède un caractère hydrophile qui offre une bonne résistance au colmatage, une bonne perméabilité à l'eau, elles sont peu onéreuses, et faciles à manufacturer. Cependant, elle est susceptible d'être compressé sous des pressions opératoires élevées, plus spécifiquement à températures élevées, entraînant une réduction du flux de sortie. Les membranes à base d'acétate de cellulose peuvent s'hydrolyser et sont uniquement utilisables à des pH compris entre 4 et 6. Elles sont sensibles aux attaques microbiennes et subissent une dégradation pour des températures supérieures à 35°C. L'acétate de cellulose possède moins de tendance à la liaison hydrogène et, par conséquent, moins de cristallinité, ce qui leur permet d'être solubles dans les solvants organiques courants tels que l'acétone, le diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO) etc [39][40].

La membrane d'acétate de cellulose a connu un grand essor dans le domaine de traitement de différents types d'eaux, plusieurs travaux ont été réalisés dans ce sens. A titre d'exemple, **Kusworo et al.** ont fabriqué des membranes en acétate de cellulose en ajoutant le polyéthylène glycol (PEG) comme additif, pour traiter les eaux saumâtres. La membrane composée de 18% en poids d'acétate de cellulose, 5% en poids de PEG, 1% en poids d'eau distillée possède les plus performants paramètres à savoir ; un flux optimal de 6,52 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, un rejet total de solides dissous (TDS) de 71% ; 63,75% du rejet de la turbidité, une dureté d'eau satisfaisante (52,9% du rejet de Ca²⁺ et 41,9% du rejet de Mg²⁺)[41].

Dans une autre étude menée pour le traitement des eaux saumâtres par **Mukesh Sharma et al.** L'osmose inverse et l'osmose retardée (PRO) ont été appliquées pour étudier l'effet de la concentration de l'additif sur les caractéristiques de la membrane asymétriques plates en acétate de cellulose (CA). Deux différents poids moléculaires de polyéthylène glycol (PEG) (Mw = 4000 et 6000 g/mole) ont été incorporés dans le mélange. Ils ont observé un accroissement significatif de la porosité, de la charge de surface et du caractère hydrophile des membranes pour un poids moléculaire en PEG égale à 6000 g/mole. La conductivité initiale de l'eau d'alimentation caractérisée par une concentration de 0,6 M de NaCl était de 35,2 (ms/cm). Ils ont constaté que la conductivité a atteint 25,15 ms/cm pour la membrane en AC/PEG 6000 :1 /5% alors que pour le même rapport et en utilisant le PEG 4000 elle vaut 27,17 (ms/cm). Ces valeurs sont inférieures à celle d'acétate pure CA, (30,1 ms/cm)[42].

Les rejets de colorant, sel et colorant intermédiaire par une membrane asymétrique de nanofiltration à base d'acétate de cellulose (CA) ont été étudiés par **Yi He et al.** Ils ont

I. Recherches bibliographiques

remarqué que le rejet de chlorure de sodium et de sulfate de sodium était faible à modéré quel que soit leurs concentrations. Par contre, le rejet de cinq colorants (reactive Orange 12, reactive Red 24, reactive Blue 74, reactive Black 5, reactive Blue 13) a été supérieur à 99,0%. En même temps, les cinq acides intermédiaires utilisés dans la coloration tels que l'acide sulfanilique, acide 3-aminobenzène-b-hydroxyéthylsulfonyle, acide 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique, sel monosodique de l'acide aniline-2,5-disulfonique et sel de sodium de l'acide bromamini ont présenté une faible rétention à modéré, au fur et à mesure que le poids moléculaire de la membrane de nanofiltration CA augmente [43].

Pour l'élimination des protéines d'albumine (BSA) **G. Arthanareeswaran et al.** ont préparé des membranes microporeuses asymétriques à partir d'un mélange d'acétate de cellulose (CA) et de polyéthersulfone (PES) par la méthode d'inversion de phase avec du N, N-diméthylformamide (DMF) comme solvant. Deux additifs ont été sélectionnés dans cette étude, le polyéthylène glycol 600 (PEG 600) et le polyvinylpyrrolidone (PVP). Le flux de perméat accroît de 44,2 à 61,7 L.m⁻².h⁻¹ et le rejet de BSA diminue de 75 jusqu'à 72% pour une augmentation de 0 à 2,5% en poids de PEG 600 au sein de mélange de CA/PES : 80/20%. En outre, le flux de perméat augmente jusqu'à 86,2 L.m⁻² h⁻¹ et le rejet diminue à 70%, pour la membrane 2,5% en poids de PVP [43]. Ils ont constaté que l'incorporation des additifs en solution améliore le flux, et réduit la sélectivité, et ont montré que ces deux paramètres varient inversement l'un de l'autre [44].

II. Polysulfone

Au cours des 15 dernières années, le polysulfone a acquis une position remarquable parmi les autres polymères thermoplastiques en raison de ses excellentes propriétés, telles que les propriétés mécaniques, thermiques, stabilité chimique élevée, résistance à l'oxydation, au feu [45], une large plage de pH et solubilité élevée dans une large gamme de solvants polaires (DMF) Diméthylformamide, (DMAc) Diméthylacétamide, (DMSO) Diméthylsulfoxyde. Il est largement utilisé pour la fabrication de divers types de membranes telles que l'ultrafiltration, hémodyalyse et bioréacteurs. Ses inconvénients majeurs résident dans sa nature hydrophobe et surtout dans le problème d'encrassement qui conduit à la réduction de la durée de vie de la membrane [46]. Ce polymère est considéré comme moins hydrophile que l'acétate de cellulose (angle de contact (eau/membrane) en PSU = 83° [16], ce qui rend les membranes en PSU sensibles au colmatage [16][13].

I. Recherches bibliographiques

Divers recherches ont été effectuées afin d'améliorer les propriétés de la membrane en PSU de point de vue ; son caractère hydrophobe, sa porosité, absorption d'eau et densité de flux.

Le TiO₂ sulfaté (S-TiO₂) peut être utilisé comme additif efficace aux membranes de polysulfone (PSU) pour réduire le phénomène d'encrassement. **ValeenRashmi Pereira et al.** ont montré que les membranes de PSU avec S-TiO₂ présentaient un bon caractère antifouling. L'amélioration des propriétés des PSU membranes dépend de la concentration de S-TiO₂ dans les membranes. Plus la teneur en S-TiO₂ est élevée, meilleures sont les performances des membranes. Ils ont démontré que ces membranes synthétisées peuvent être utilisées efficacement pour éliminer les molécules de BSA, avec un rejet de 99% [47].

D'autres recherches rapportées par **Prihartini et al.** ont permis d'évaluer la performance d'une membrane d'ultrafiltration en polysulfone en feuille en termes de flux d'eau pure et rétention en acide humique. Les mélanges ont été préparés en utilisant 20% en poids de polysulfone dans un solvant DMAc, et deux additifs différents, le PEG et l'acétone. Les résultats ont montré que le rejet d'acide humique augmente en augmentant la concentration en acétone. Il atteint le maximum pour 8% en poids d'acétone. En présence de 25% en poids de PEG, le flux d'eau augmente jusqu'à environ 127 L.m⁻².h⁻¹ et en contrepartie le rejet d'acide humique diminue, ceci est probablement dû à l'élargissement des pores des membranes. Toutefois le caractère hydrophile de la membrane peut être amélioré en augmentant la concentration en PEG dans la matrice membranaire, impliquant une diminution de la sélectivité [48].

Des membranes de polysulfone (PSU) modifiées par les d'additifs tels que la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le polyéthylène glycol (PEG) ont été utilisées pour éliminer l'huile des eaux usées huileuses provenant de l'unité de post-traitement des industries pétrolières. **B.Chakrabarty et al.** ont montré que les modifications des propriétés morphologiques des membranes dues à l'incorporation des additifs influence significative sur le débit du perméat et, par conséquent, sur l'élimination de l'huile. Les résultats expérimentaux ont montré que les rétentions d'huile dépassaient 90% pour presque toutes les membranes et que la concentration d'huile dans le perméat était inférieure à 10 mg/l. cette dernière est satisfaisante aux réglementations environnementales qui exigent que le total maximum d'huile et de concentrations de graisse dans les eaux de rejet doivent être de 10 à 15 mg/l [49]. Il a été conclu que les membranes d'ultrafiltration (UF) développées dans cette étude présentaient une résistance raisonnable à l'encrassement et que, par conséquent, les

I. Recherches bibliographiques

membranes développées de PSU pouvaient être considérées comme réalisables pour le traitement des eaux usées huileuses [49].

Une série de polysulfones (PSU) portant des groupes sulfonamides a été synthétisée par chlorométhylation suivie d'une substitution par du méthane sulfonamide ou du benzène sulfonamide. La préparation des membranes d'ultrafiltration antifouling (UF) a été réalisée par la méthode d'inversion de phase. **Zhaozan Xu et al.** ont observés que les groupements sulfonamide insérés sur la membrane PSU-UF contribuent considérablement à améliorer les différents paramètres influençant sur la performance de la membrane à savoir ; une densité en flux à l'eau pure plus intense, un caractère hydrophile amélioré, une porosité de surface supérieure et de meilleurs pores en forme de doigts et un rejet de protéines atteignant 97% [50].

Le mélange de deux polymères de propriétés différentes peut conduire à un composé ayant d'excellentes propriétés, réunissant leurs avantages et compensant en même temps leurs inconvénients. La balance hydrophile / hydrophobe, ainsi que d'autres propriétés du système membranaire, peut être modifié si la membrane est préparée à travers un mélange de polymères à acétate de cellulose / polysulfone. **D. Lawrence Arockiasamy et al.** ont préparé des membranes hautement perméables à base d'acétate de cellulose (CA) et de polysulfone aminée (APSU) avec du PEG 600 en tant qu'additif et du DMF en tant que solvant. D'abord ils ont étudié les effets de la composition du mélange de polymères sur le flux d'eau pure. Ils ont observé que pour les membranes d'acétate de cellulose pure le flux d'eau pure est de $15,48 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et lorsque la composition de l'APSU augmentait de 5 à 30% en poids dans le mélange, le flux des membranes augmente de 23,3 à $52,9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Il a été observé qu'avec l'addition de 2,5% en poids de PEG 600 à des membranes de mélange CA = APSU, le flux d'eau pure augmentait de 31,12 à $69,0 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Il était également observé que le flux d'eau pure augmentait linéairement pour 5% en poids et 7,5 % en poids de PEG 600 pour toutes les membranes de mélange. Ils ont conclu que les membranes préparées à partir d'acétate de cellulose pur présentaient les valeurs de la résistance hydraulique R_m les plus élevées et que l'incorporation de polysulfone aminée ou de PEG dans le mélange a entraîné une diminution de la valeur de R_m [51].

La composition du polymère et la concentration en additif ont une influence majeure sur les caractéristiques des membranes telles que le flux d'eau pure, la résistance hydraulique et la teneur en eau [23]. La compatibilité des paires des polymères polysulfone sulfonée/Acétate de

I. Recherches bibliographiques

cellulose (CA/SPSU) en présence du PEG600 à différentes compositions a été étudiée par **R. Malaisamy et al.** La compatibilité a été obtenue à différentes composition du mélange. Ils ont observé qu'une augmentation de la composition du SPSU non seulement augmente la nature amorphe des membranes, mais augmente également la taille des pores. Pour la membrane SPSU pure, la valeur de R_m s'est avérée de $0,38 \text{ kPa} / \text{L m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, ce qui peut être dû à l'hydrophilie supérieure et aux pores plus grands. En général, la résistance membranaire des mélanges CA/SPSU est inférieure à celle des membranes en SPSU pur en raison de la hydrophilicité des membranes de mélange CA / SPSU [52].

Les membranes nano composites à matrice mixte (NMMM) ont suscité une attention considérable dans de nombreuses applications et recherches. Dans cette étude, PSU-CNC NMMM correspond à un mélange de polysulfone (PSU) et de nanomatériaux cellulose (CNM), c'est-à-dire des nano cristaux de cellulose (CNC) ou nanofibres de cellulose (CNF). Les membranes de PSU ont été préparées en utilisant des techniques de précipitation par immersion (IP) ou de séparation de phase induite par la vapeur (VIPS). L'influence des paramètres tels que la concentration de PSU (20 ou 30% en poids), la teneur en CNM (0, 0,2, 0,5,1,0 % et l'épaisseur de moulage du film (50, 100 ou 200 μm) sur les caractéristiques morphologiques, la porosité, le flux d'eau pure (PWF) et l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène (MB) a été étudié. Il a été démontré que les propriétés des nouvelles membranes en PSU ont été améliorées en présence de la CNM. Il a été constaté que les solutions de 20 et 30% en poids de PSU et une teneur en CNC de 0,5% en poids ont entraîné des augmentations de PWF de 2,5 à 10,6 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (sur 324,0%) et de 0 à 2,6 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivement. Egalement, L'amélioration la plus élevée de la PWF a été observée pour des films membranaires à des épaisseurs de 100 et 200 μm et une teneur de 1,0% en poids en CNC; elle augmente de 0 à 6,1 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et de 0 à 4,6 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivement. L'étude de l'efficacité des NMMM PSU-CNC à éliminer BM a prouvé que le rejet est directement liée à la teneur de CNC quelque soit la technique de préparation de la membrane. Enfin, ils ont conclu que la membrane PSU-CNC :30-0,5% pour une épaisseur de 50 μm présentait le facteur de fluidité le plus élevé de 22,9 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, une efficacité de rejet de MB de 98,1%. Globalement, les performances de la membrane PSU modifiée par CNC ont été largement améliorées[53].

I. Recherches bibliographiques

II. Matériels & méthode

Dans ce chapitre, les différents produits et matériaux utilisés seront présentés et nous aborderons également les principes fondamentaux des différentes méthodes de synthèse et de caractérisation utilisées dans notre travail.

II.1. Les produits chimiques:

Dans la réalisation de ce travail, nous avons utilisé plusieurs types de produits chimiques pour la préparation des membranes et pour les essais de filtration.

II.1.1. Produits chimiques utilisés pour l'élaboration des membranes:

- **Acétate de cellulose (CA)** (Aldrich CAS:9004-357)

L'acétate de cellulose utilisé est caractérisé par un poids moléculaire de $30\ 000\ \text{g mol}^{-1}$, Il est sous forme de poudre blanche.

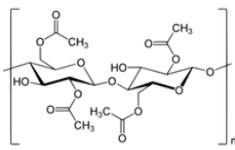
- **Polysulfone (PSU)** (CAS :25135-51-7)

fourni par Aldrich, son poids moléculaire est de $22\ 000\ \text{g mol}^{-1}$, il est granulé (pellet) d'une couleur jaune transparente .

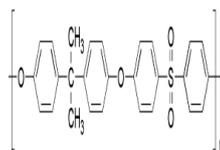
- **N,N-diméthylformamide (DMF)** (Sigma-Aldrich Cas:68-12-2) :

Le N,N-diméthylformamide est un solvant liquide incolore ou jaune très clair. Il est miscible à l'eau et à de nombreux solvants organiques[53] .

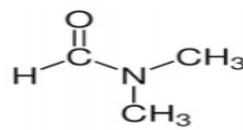
- **Polyéthylène glycol (PEG)**(Aldrich):On appelle polyéthylène glycol ou PEG des polymères polyéthers linéaires de faible masse molaire fabriqués à partir de monomères d'éthylène glycol. Le polyéthylène glycol utilisé est caractérisé par un poids moléculaire de $400\ \text{g mol}^{-1}$. Leurs propriétés hydrosolubles en font des produits utilisés dans un grand nombre d'industrie [54].



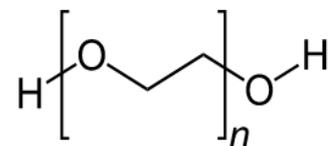
Acétate de cellulose



]Polysulfone



N,N-diméthylformamide



Polyéthylène glycol

Figure II.1. Structures chimiques des différents produits utilisés pour l'élaboration des membranes.

II.1.2. Produits chimiques pour les essais de filtration et techniques d'analyse:

II. Matériels & méthode

Pour étudier la sélectivité des membranes et évaluer leurs performances plusieurs composés ont été utilisés. Il s'agit des sels tels que : NaCl (le chlorure de sodium), MgSO₄ (Magnésium sulfate hydrate) et CaCO₃ (carbonate de calcium) et les métaux lourds suivant: le plomb, le cuivre, le zinc, le cadmium et le nickel.

II.2.Fabrication des membranes: (Préparation de mélange des polymères)

Les membranes ont été préparées par la méthode d'inversion de phase NIPS (séparation par phase induite par un solvant) . Les solutions de mélange de polymères (17% en poids) ont été préparées à partir du polysulfone(PSU)et d'acétate de cellulose (CA)à différentes compositions dans du solvant N,N-diméthylformamide (DMF) et en présence de polyéthylène glycol(PEG) en tant qu'additif avec une agitation constante de 300 tr/ min pendant 4 h à une température de 90 °C [41]. Une solution homogène a été obtenue puis laissée sans agitation pendant 30 minutes pour éliminer les bulles d'air. Le collodion est étalé sur une plaque de verre à l'aide d'un couteau de coulée (kasting knife) d'une épaisseur de 250 µm. dès qu'il est en contact avec l'eau, le film polymère se transforme par coagulation progressive, d'une phase liquide (couleur transparente) à une phase solide (couleur blanchâtre) en se détachant de la plaque de verre. Après 15 min, le film membranaire est déplacé dans un bain d'eau déminéralisée pendant 2 h pour accélérer l'échange entre solvant et non-solvant, puis recuits dans un four à 80 °C pendant 10 secondes. Toutes les membranes ont été stockées dans de l'eau distillée. La composition des collodions pour chaque membrane est présentée dans le tableau 1.

Tableau II.1: Composition de collodion pour les membranes CA / PSU

Symbole des membranes	Composition (pourcentage en poids)		
	PSU %	CA %	PEG %
MA	0	100	0
MB	05	85	10
MC	25	65	10
MD	10	80	10
M1	15	77	8
M2	25	63	12
MF	100	0	0

II. Matériels & méthode

Les différentes étapes d'élaboration des membranes sont illustrées ci-dessous : le passage du collodion à la formation du film membranaire.

Étape de coulée de la membrane	La description
	<p>les polymères sont dissous dans un solvant à température fixe et agités pendant un temps fixe.</p>
	<p>La solution est étalée sur une plaque en verre et l'épaisseur est ajustée à l'aide d'un casting knife (couteau à mouler).</p>
	<p>la plaque en verre est immergée dans le bain d'eau distillée, la solution étalée précipite sous forme d'un film membranaire</p>

II.3.Caractérisation des membranes:

II.3.1.Caractérisation Chimique:

II. Matériels & méthode

II.3.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB): Pour observer la morphologie des membranes, nous avons utilisé un microscope MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène. Nous avons observé la peau des membranes à des grossissements de 50 et 100 micromètre [55].

Le principe de cette technique est basé sur la visualisation de l'intensité des signaux résultants des interactions des électrons du faisceau incident finement localisés affectant un balayage avec l'échantillon. Cette visualisation s'effectue par un système à balayage sur un écran à tube cathodique. Les électrons incidents, après interaction avec l'échantillon, produisent des électrons secondaires rétro diffusés ou absorbés, Ces électrons sont collectés par des détecteurs appropriés. Les images obtenues permettent de remonter aux caractéristiques des échantillons [6].



Figure II.2. Microscope Electronique à Balayage MEB-EDX (SEM-EDX)

II.3.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est l'analyse de la structure chimique d'un polymère. Les énergies de vibrations des liaisons chimiques mesurées identifient la nature des groupes fonctionnels présents dans l'échantillon. L'instrument utilisé est le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR de BRUKER (ALPHA). La gamme de fréquences variait de 375 à 7500 cm^{-1} [55].



Figure II.3. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ALPHA

II.3. 2. Caractérisation physique:

II.3.2.1. Dispositif expérimental de filtration frontale

II. Matériels & méthode

Le système de filtration est présenté dans la Figure II.4. Il est composé d'une cellule de filtration appelé cellule teste, accueillant des membranes planes de 0.06m de diamètre correspondant à une surface utile de 0.0028 m². La cellule est constituée par trois ouvertures ; l'alimentation, le concentrât et le perméat relié à une pompe à haute pression. Toutes les mesures ont été effectuées à des pressions transmembranaires comprises entre 10-25 bars. Le perméat est récupéré dans un b cher.

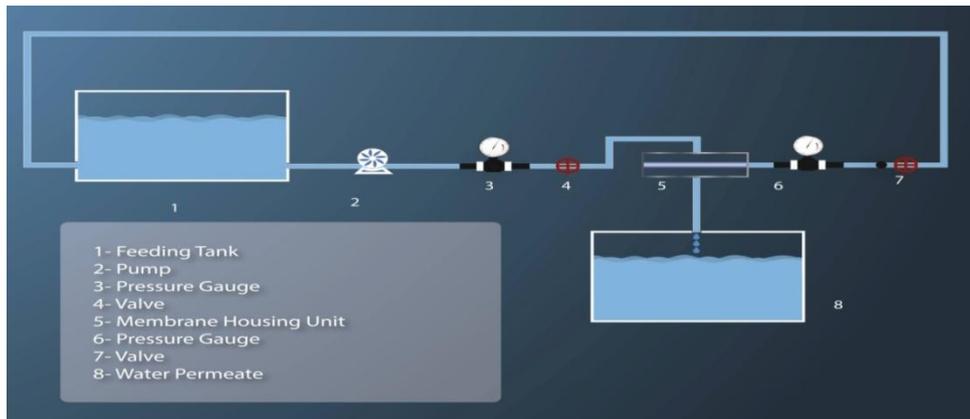
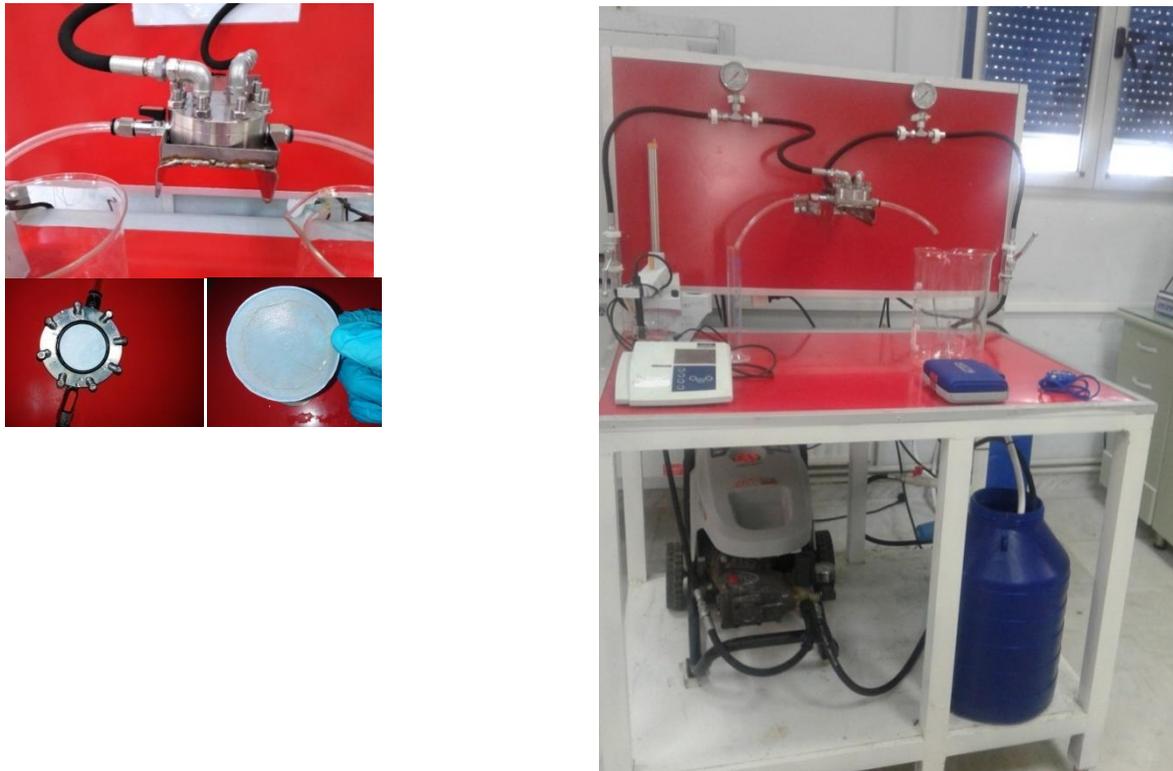


Figure II.4: Schémas de l'unité de test de filtration



II.3. 2. 2. Performance de la membrane

II.3.2.2.1. Flux d'eau pure:

II. Matériels & méthode

La perméabilité des membranes a été déterminée à partir de mesures de flux d'eau pure, en utilisant l'eau distillée pour une gamme de pression de 10-25 bar à température ambiante.

II.3.2.2.2. le taux de rejet:

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

- Les solutions synthétiques en sel ont été préparées en utilisant une concentration de 10g/l en NaCl.
- La deuxième solution synthétique est préparée en utilisant un mélange de 5 types de métaux lourds (le plomb, le zinc, le cuivre, le cadmium et le nickel) à des concentrations de 30 mg/l pour chaque métal dissout dans l'eau distillée.
- Une solution de sels constituée de 20 mg/l de CaCO_3 et 20 mg/l de MgSO_4 est préparée dans l'eau distillée.
- **Les eaux usées épurées:** Sont des eaux usées épurées de la station de traitement et d'épuration (STEP) des eaux usées du Chenoua (Tipasa). Elle a été mise en service en 2008, qui prend en charge les eaux usées de Tipasa, Nador et Sidi Moussa, dispose d'une capacité de traitement de 11.200 m³/jour pour 70.000 habitants.

Les propriétés physico-chimiques des eaux usées de la station sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau II.2: Les paramètres physicochimiques des eaux usées de la station.

Les paramètres	Les valeurs
Ammonium mg/l	1.65
Nitrite (NO_2^-) mg/l	0.45
Nitrate (NO_3^-) mg/l	5.92
Fer mg/l	0.15
MES mg/l	23
L'Oxygène dissous mg/l	1.34
DBO mg/l	30
DCO mg/l	90

II.4. Contrôle et suivi par analyses physico-chimiques des eaux utilisées:

II.4.1. Le potentiel d'hydrogène (pH)

II. Matériels & méthode

Le potentiel d'hydrogène est une mesure de l'acidité, de l'alcalinité ou de la neutralité d'une solution aqueuse [56]. L'instrument utilisé pour mesurer le pH est un pH-mètre HANNA (HI2550).

II.4.2. La conductivité

La conductivité électrique de l'eau représente la propriété d'une solution de conduire le courant électrique, en fonction de la quantité d'ions présents dans l'eau (exprimée en micro siemens par centimètre). Elle augmente avec la température et la concentration des sels dissous [56]. Pour mesurer la conductivité on a utilisé un conductimètre électrique de marque de HANNA HI2550. (Annexe 1.1)

II.4.3. La turbidité

La turbidité est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau, elle est de loin le paramètre de pollution indiquant la présence de la matière organique ou minérale sous forme colloïdale en suspension dans les eaux usées. Elle varie suivant les matières en suspension (MES) présentes dans l'eau [57].

Pour la mesure de turbidité on a utilisé un turbidimètre HANNA (HI88703). (Annexe 1.2)

II.4.4. Les matières en suspension (MES) :

Elles représentent, la fraction constituée par l'ensemble des particules, organiques ou minérales, non dissoutes de la pollution. Elles constituent un paramètre important qui marque bien le degré de pollution d'un effluent urbain ou même industriel [57].

La détermination de la matière en suspension MES est obtenue par différence de poids entre le poids du filtre avant et après la filtration. Pour la dernière mesure, le filtre doit être sec. Les filtres ont été séchés dans un dessiccateur à température ambiante à l'abri de la poussière extérieure (Annexe 1.3). En tenant compte du volume filtré pour chaque filtre, le résultat peut être finalement exprimé en mg l^{-1} de MES. La concentration est exprimée en mg/l , elle est calculée selon la formule suivante :

$$\text{MES} = \frac{M_1 - M_0}{V} \cdot 1000$$

MES : Concentration en matières en suspension (en mg/l) ;

M0 : Masse du papier filtre avant l'utilisation (en mg) ;

M1 : Masse du papier filtre après l'utilisation (en mg) ;

V : Volume d'eau utilisée (en ml).

II.4.5. La demande biochimique en oxygène (DBO₅):

Ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie.

II. Matériels & méthode

La DBO₅ est mesurée par un DBO mètre, après incubation pendant 05 jours dans l'obscurité à une température de 20 °C [57].

II.4.6. La demande chimique en oxygène (DCO):

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation chimique de toute la matière organique biodégradable ou non contenue dans les eaux [57].

II.4.7..Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA) pour la détection des métaux lourds

L'appareil utilisé pour notre travail est un spectrophotomètre d'absorption atomique à Flamme (air/acétylène)SAA 240 FS/240 ZAA, doté d'un micro-ordinateur [55].

Le principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique en flamme consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme (généralement une flamme air/acétylène). La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée (lampe à cathode creuse) émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses, dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé, sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme.

L'absorption est mesurée à l'aide d'une cellule photo électrique et qui est directement proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.



Figure II.6.: Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA)

II.4.8..spectrophotomètre lange dr 1900

L'appareil DR 1900 est un spectrophotomètre VIS portable qui permet de mesurer divers paramètres dans les applications d'eau potables, d'eaux usées et industrielles . On a utilisé cet appareil pour la détection des nitrates, nitrites,Ammonium, le fer et le DCO.

II.4.9.Méthodes volumétriques (TH-Ca²⁺) :

II. Matériels & méthode

II.4.9.1:Analyse volumétrique de la durezza totale (TH)

Définition

Le titre Hydrotimétrique total (durezza totale) ou le TH total est une mesure globale de la concentration en sels dissous de calcium et de magnésium dans l'eau[56].

Mode opératoire:(Annexe 1.4)

On introduit dans un erlenmeyer 50 ml d'eau à analyser, puis on ajoute 4ml d'une solution tampon ammoniacal (pH = 10) et quelques gouttes d'indicateur coloré (le NET). Cette solution est ensuite dosée par une solution d'EDTA (l'éthylène diammin et étraacétique) (10^{-2} M) jusqu'au virage du rose -violette au bleu franche. On note alors VE le volume de solution d'EDTA versée.

Avec les réactifs choisis, il suffit de multiplier le volume versé exprimé en ml par 20 pour obtenir la concentration en mg/L :

TH en mg par litre $\text{CaCO}_3 = 20 \cdot \text{VE}$

II.4.9.2.Analyse volumétrique du calcium (Ca^{2+}):

Le titre hydrotimétrique calcique: ou le TH Ca ++ est une mesure globale de la concentration en sels dissous calcium dans l'eau. [56]

Mode opératoire:(Annexe 1.5)

On introduit dans un erlenmeyer 50 ml d'eau à analyser, on ajoute 2 ml d'une solution de soude NaOH (2N) et une faible quantité d'indicateur coloré (Murexide). Cette solution est ensuite dosée par une solution d'EDTA (10^{-2} M) jusqu'au virage du rose au violet.

Concentration en calcium en mg par litre = $8,016 \cdot \text{VE}$

Concentration en calcium en mg par litre $\text{CaCO}_3 = 20,04 \cdot \text{VE}$

III.1.Caractérisation chimiques des membranes :

III.1.1.Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

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

Les bandes caractéristiques de l'acétate de cellulose sont visibles sur les spectres de la figure, la plus importantes concernent le pic qui décrit le groupement de l'ester libre C = O. Elle est centrée à 1741.16 cm^{-1} , cette dernière est plus intense pour les membranes riches en acétate de cellulose AC et s'atténue au fur et à mesure que la fraction de PSU augmente dans le mélange reflétant la diminution des groupements C = O au profit de nouvelles interactions.

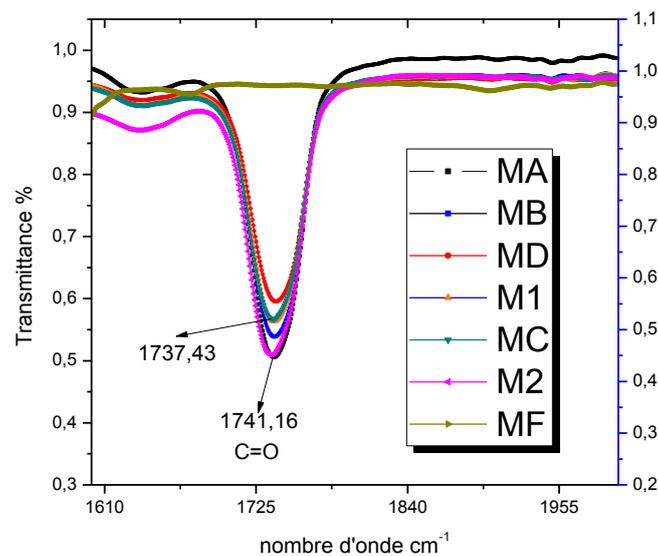


Figure.III.1.Spectre FTIR de différentes membranes dans la région $1610\text{-}1955\text{ cm}^{-1}$).

L'analyse de FTIR a permis de focaliser d'autres pics caractérisant l'acétate de cellulose. Il s'agit d'absorption à 1052 et 1190 cm^{-1} qui sont attribués à la flexion C – O et à l'étirement asymétrique C – O. Les bandes d'absorption à 1235 , 1350 correspondent respectivement à l'étirement C – O – C de l'acétate, à la flexion C – H. En plus les vibrations d'absorption

III .Résultats & discussion

situées à 2933 et 3512 cm^{-1} appartiennent aux groupes CH_2 , étirement asymétrique CH_3 et étirement OH des groupes hydroxyle du groupe CA.

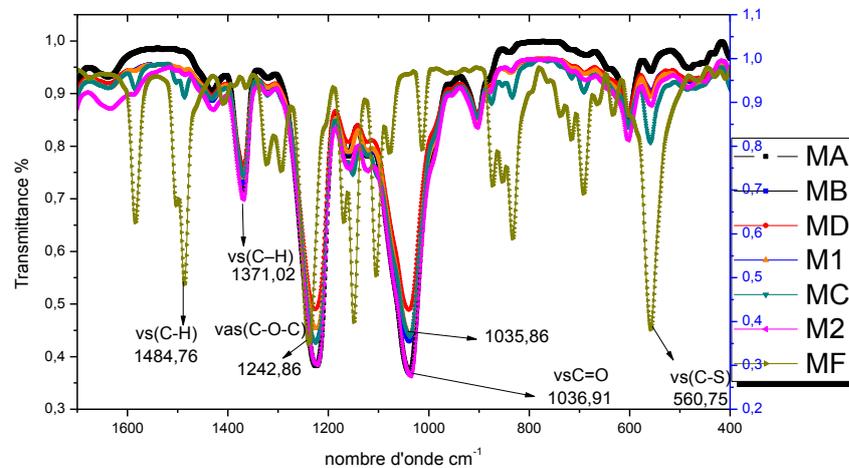


Figure.III.2.Spectre FTIR de différentes membranes dans la région 400-1650 cm^{-1} .

Dans la région de (3600-3050 cm^{-1}) : un pic situé aux alentours de 3470 cm^{-1} , caractérisant le recouvrement de deux vibrations, la première attribuée au groupement OH liée avec groupe $\text{C}=\text{O}$ par liaison hydrogène et la seconde correspond au groupement O-H libre. Cette bande se déplace vers les nombres d'ondes les plus bas à 3449.5 cm^{-1} pour la fraction riche en PSU, confirmant la présence de nouvelles interactions entre au sein du mélange.

Le spectre montre aussi deux bandes à 1242.86 cm^{-1} , 560.75 cm^{-1} , correspondent aux modes de vibrations des élongations du groupe C-O-C et C-S respectivement du polymère PSU. La première se recouvre avec celle de l'étirement C-O-C de l'acétate de cellulose.

Le tableau 1 ci-dessous récapitule toutes les vibrations, leur nature ainsi que leurs nombre d'onde des groupements fonctionnels du PSU et CA.

III .Résultats & discussion

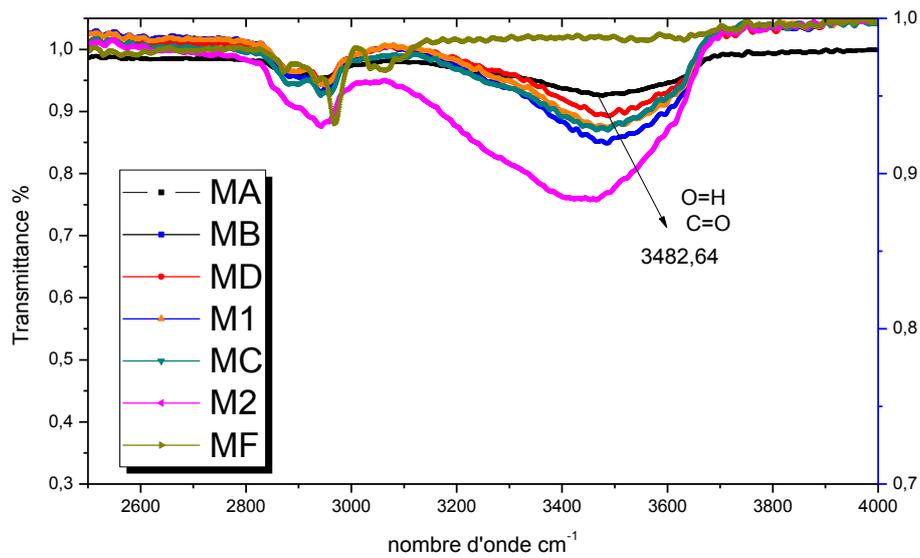


Figure.III.3.Spectre FTIR de différentes membranes dans la région 2500-4000 cm⁻¹

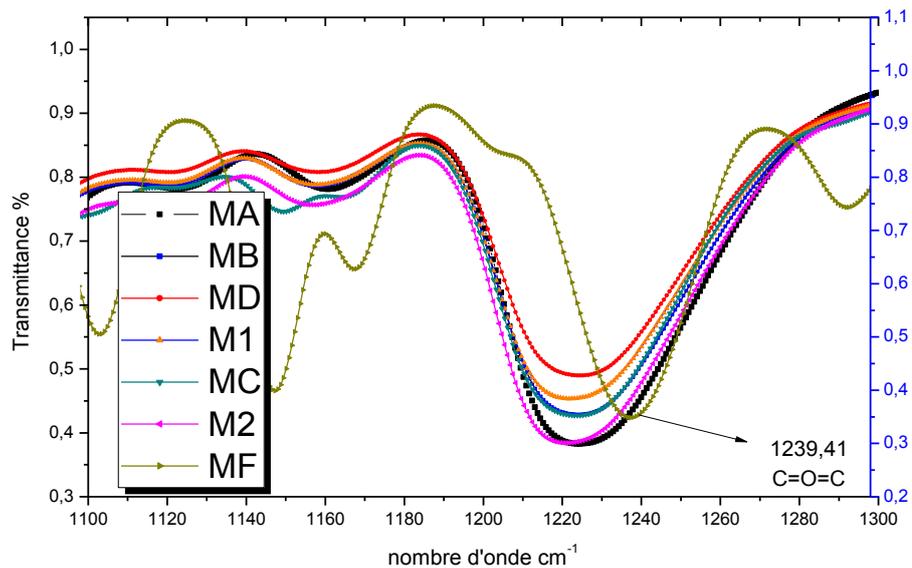


Figure.III.4.Spectre FTIR de différentes membranes dans la région 1100-1300 cm⁻¹

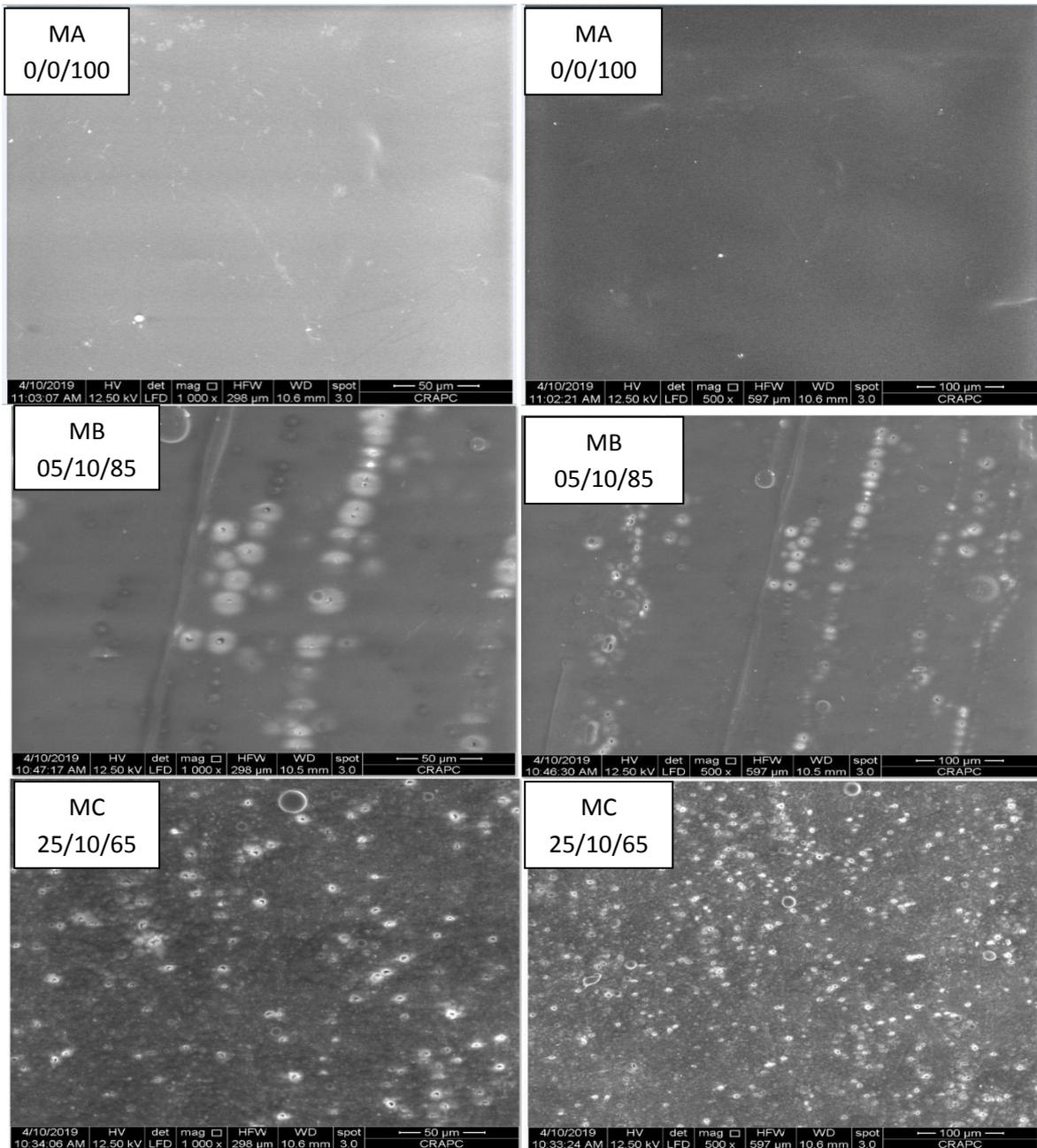
En conclusion, les résultats FT-IR ont démontré que les membranes sont un mélange / hybride des deux polymères et indiquent la présence de nouvelles interactions entre les constituants du mélange, ce qui suggère que les matériaux sont compatibles pour les différentes compositions des mélanges utilisés dans cette étude.

III.1.2.Études par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des surfaces supérieures des différentes membranes ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) à différents grossissements. Les résultats sont illustrés dans la figure 1. L'image de la membrane d'acétate de cellulose MA, en l'absence d'additif et du PSU montre un film compact, nous observons l'absence des pores et l'aspect de surface lisse. Contrairement au PSU(MF) qui présente une structure symétrique plutôt homogène, poreuse et relativement lisse, cela est généralement observée pour une membrane de PSU préparée par inversion de phase (Yang 2014). Lorsque le PEG augmente de 0 à 10% en poids, des changements de surface importants ont été observés, la taille des pores augmente et apparaissent de plus en plus sur la surface. Pour des membranes présentant un PEG égale à 10%, la taille des pores dépend du rapport de PSU/PEG dans le mélange. Nous constatons que pour un PSU/PEG le plus élevé, la morphologie de la membrane devienne de plus en plus poreuse. C'est le cas de la membrane C (PSU/PEG/ AC) (25/10/65). Des travaux de recherche ont expliqué que la nature hydrophile de l'additif PEG favorisant la formation de pores pour un poids inférieure à 12%, les propriétés thermodynamiques favorisent donc la démixtion instantanée et la membrane est formée avec une couche superficielle poreuse. Par contre la membrane M2 contenant un pourcentage de 12% en PEG présente un petit nombre de pores comparant aux membranes précédentes. Donc il peut produire des effets opposés lorsque le poids moléculaire du PEG $\leq 12\%$. Ceci s'explique par la démixtion de la solution est ralentie, donc la coagulation est retardée, Ainsi, le taux de précipitation a été réduit, la formation des pores aussi, ce qui a favorisé la formation d'une structure plus dense [59,60].

Plusieurs facteurs peuvent affecter la morphologie de la membrane, à titre d'exemple **Ghaffarian et al.** ont montré que l'augmentation du rapport de mélange de la membrane acétate de cellulose CA/ poly butylène succinate (PBS) de 100/0 ou 0/100 à 50/50 a permis d'obtenir une membrane avec une surface contenant des pores plus grands. Il a évalué l'effet de la température du bain de coagulation (CBT) sur la structure de la membrane. Pour un taux de mélange constant, il a constaté que la réduction de la CBT abaisse le débit de diffusion du solvant (NMP) et du non-solvant (eau) pendant la solidification de la solution de coulée dans le bain de coagulation. Ainsi, le taux de précipitation a été réduit, ce qui a entraîné la formation d'une structure plus dense dans la sous-couche de la membrane [61].

III .Résultats & discussion



III .Résultats & discussion

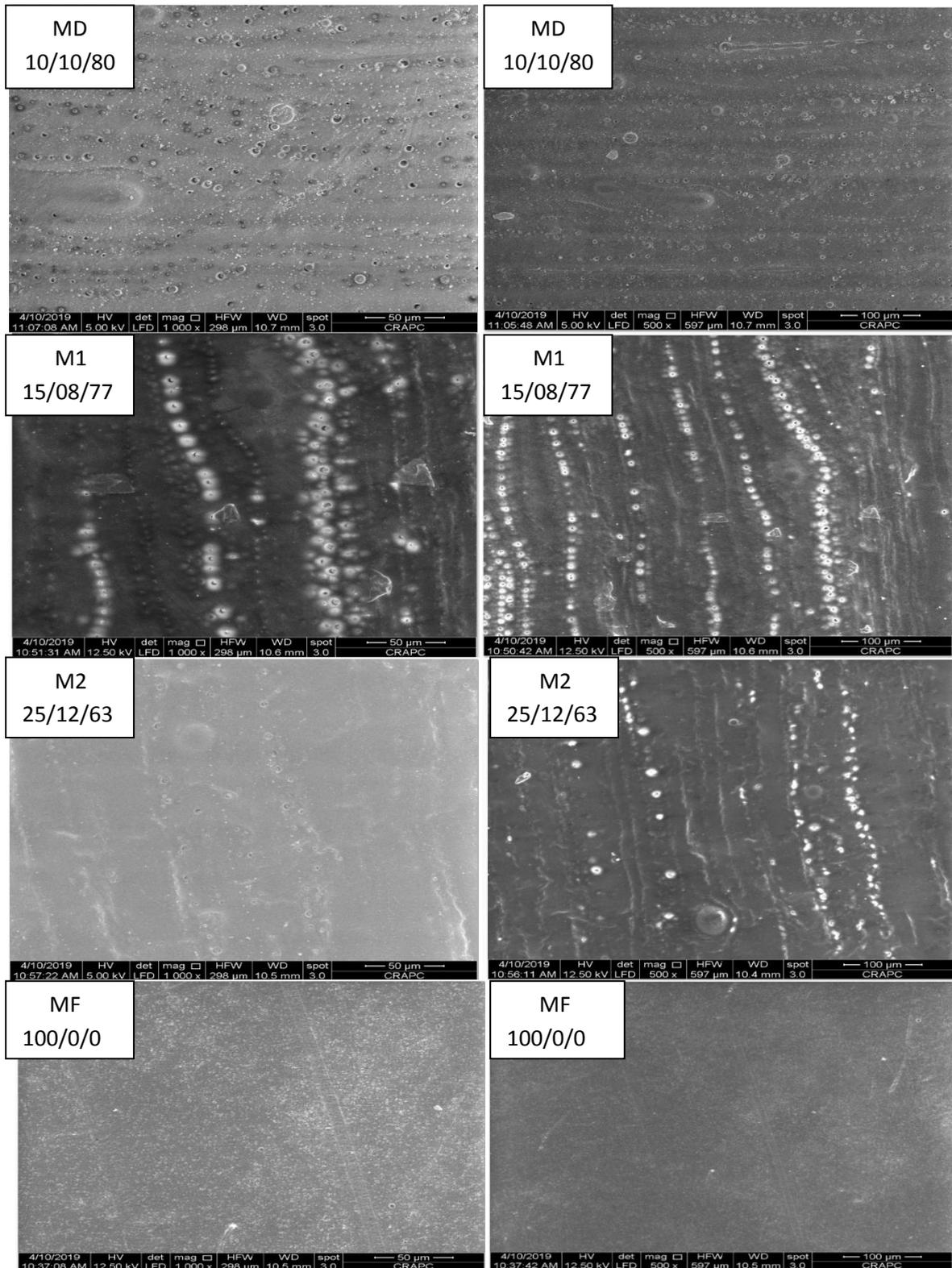


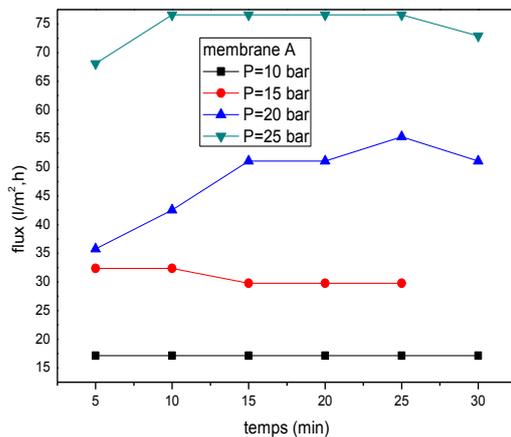
Figure.III.5: Images au MEB en surface des membranes.

III.2.Etude de la performance des membranes

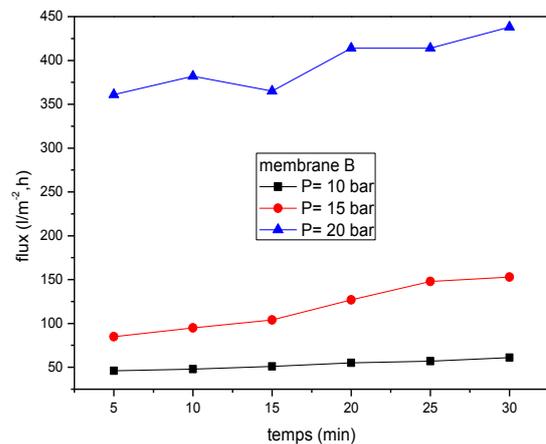
III.2.1.Etude de la perméabilité a l'eau pure PWF

a) Etude de Flux d'eau pure

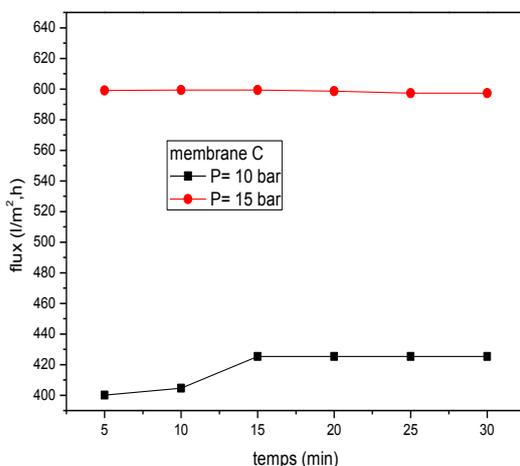
L'étude de la performance des membranes est très importante pour déterminer son efficacité. Elle est évaluée par plusieurs paramètres à savoir la perméabilité à l'eau pure, le flux et la sélectivité. La détermination de la perméabilité à l'eau pure est l'analyse la plus simple qui nous donne une idée générale sur les propriétés d'usage des membranes à étudier. En plus, elle constitue l'état de référence de la membrane. Sa mesure périodique (avant, après utilisation et nettoyage de la membrane) permet d'apprécier l'importance du colmatage et l'efficacité du décolmatant.



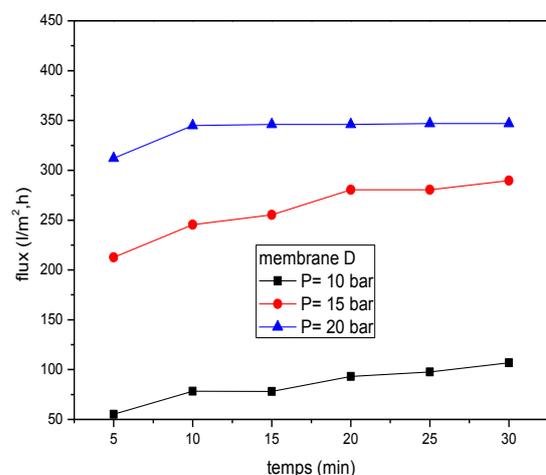
MA (PSU/PEG/AC),(0/0/100)



MB (PSU/PEG/AC) ,(5/10/85)

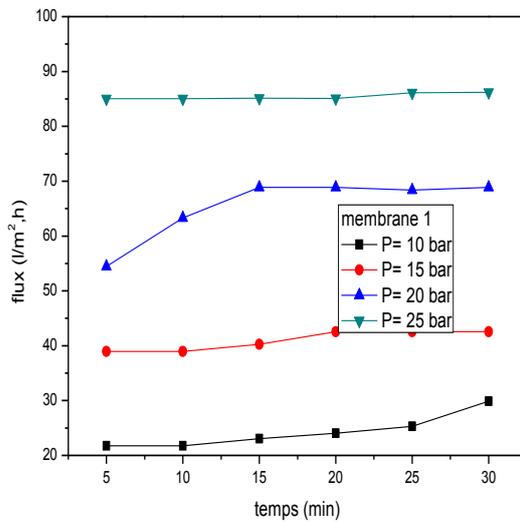


MC : (PSU/PEG/AC), (25/10/65)

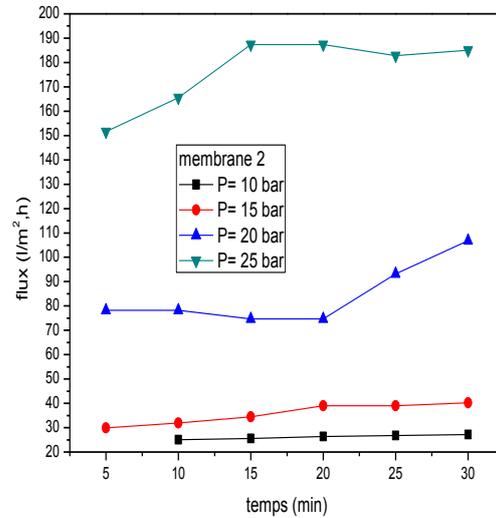


MD (PSU/PEG/AC),(10/10/80)

III .Résultats & discussion



M1(PSU/PEG/AC), (15/8/77)



M2 (PSU/PEG/AC), (25/12/63)

Figure.III.6 . Variation de flux d'eau pure en fonction du temps pour toutes les membranes.

La diminution de la perméabilité des membranes au cours du temps peut être due à l'action de la pression sur le polymère membranaire, ce phénomène est appelé compactage. Ce dernier vise à uniformiser et à rigidifier les pores des membranes et à obtenir un flux permanent. De plus, lors du compactage, toute trace d'additif ou de tensioactif présente dans les pores serait également éliminée [52].

La Figure.III.6, représente la perméation de flux d'eau pure PWF en fonction du temps pour toutes les membranes, Nous constatons que les tracés montrent des valeurs de flux presque constantes ou qui ont peu augmenté en augmentant le temps lors de filtration. Ceci nous a permis de dire que le phénomène de compactage est achevé ou négligeable[52]. En parallèle le flux d'eau pure des membranes hybride PSU/AC/PEG est supérieur à celui de la membrane de l'AC pure, Il est égale à 17.14 L/m²h, l'incorporation de 8% en poids de PEG au sein de mélange à fait augmenté le flux à 21.76 L/m²h pour la membrane M1, et à 46 L/m²h pour la membrane MB constituée de 10% en poids de PEG.

La PWF des membranes augmente en incorporant le PEG au sein de mélange, elle est due à la diminution de la résistance hydraulique du mélange, provoquant l'amincissement de la couche supérieure de la peau et une porosité plus élevée. Il est à noter aussi que l'amélioration de l'hydrophile de la membrane facilitera également la diffusion de l'eau à travers la membrane.

b) Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire

La Fig.III.7, montre l'effet de la pression transmembranaire sur le flux d'eau pure. On observe que ce dernier augmente proportionnellement avec la pression exercée, le tracé correspond à une droite linéaire qui obéit la loi de darcy. En effet, l'augmentation de la pression transmembranaire renforce la force motrice de la pénétration d'eau pure à travers les membranes [47]. Nous notons que la densité du flux dans la membrane MA est faible et varie peu, elle est à 17.14 L/m²h, pour une pression de 10 bar et de 35.74L/m²h à 20 bar. Donc Ceci confirme les données de la littérature, la membrane riche en acétate pure présente un faible débit[3].

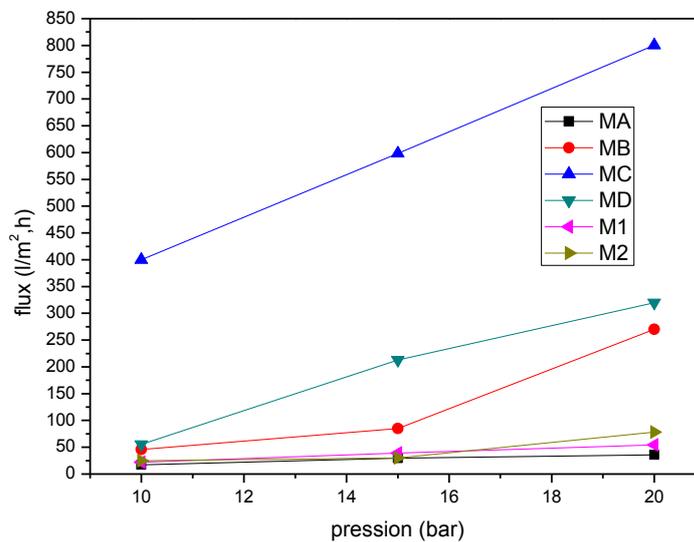


Figure.III.7.Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire

Nous remarquons aussi que le flux dépend non seulement du taux de PEG dans le mélange, mais du rapport PSU/PEG, En particulier pour 10% en poids de PEG et le rapport de PSU/PEG le plus élevé, le flux d'eau pure PWF de la membrane MC : (PSU/PEG/AC), (25/10/65)est au maximum, il est d'environ 600 L/m² h, soit près de 30 fois supérieure à la membrane pure en acétate MA à la même pression transmembranaire. L'augmentation est due d'une part, à l'incorporation du PEG qui joue le rôle d'additif en améliorant la porosité de la surface de la membrane, et de l'autre côté, du PSU qui a permet de contrôler la taille des pores, et confère à la membrane une résistance mécanique raisonnable. En effet on constate que les membranes (MA, MB, MC, MD, M1, M2), ont une bonne résistance mécanique et sont capable de travailler sous des pressions sans se fissurer jusqu'à 25 bars [41]. Par ailleurs,

Le flux d'eau dépend également de la morphologie des membranes ; Selon les images de MEB de différentes membranes citées plus haut, la surface de la peau des membranes est passée d'une structure fermée à des pores bien interconnectés, ce qui a permis d'améliorer le flux d'eau pure.

c) La perméabilité hydraulique

La perméabilité est l'un critère important qui influence sur la performance de la membrane car elle définit sa productivité. Elle est définie comme le débit volumique de liquide passant à travers une unité de surface de membrane pour une pression transmembranaire unitaire. La perméabilité à l'eau a été déterminée en suivant l'évolution du flux de filtration en fonction de la pression transmembranaire dans l'intervalle [10-20] bars. Elle est calculée à partir de la pente de la droite $J_v = f(\Delta P)$.

Nous remarquons à partir de la Figure.III.8 que la membrane d'acétate pure MA a une faible perméabilité de $L_p=1.86 \text{ L/m}^2\text{h bar}$, Par contre la membrane MC a la perméabilité la plus élevée de $39.41 \text{ L/ m}^2\text{.h bar}$. Plusieurs travaux ont permis de déduire que la perméabilité d'une membrane est proportionnelle au nombre des pores et à l'inverse de l'épaisseur de sa peau [2] en plus, seules les peaux d'une membrane ont un impact sur la perméabilité de la membrane. Ces résultats sont en accord avec les images de MEB qui ont montré une porosité élevée pour la membrane MC.

J. Garcia-Ivars et al. Ont étudié la performance des membranes en Poly éther sulfone (PES) préparées avec deux additifs hydrophiles de taille nanométrique (PEG et Al_2O_3).La perméabilité hydraulique a augmenté en ajoutant de PEG/ Al_2O_3 , ceci est dû principalement en raison du caractère porogène du PEG 400. Par exemple, pour les membranes préparées avec 20% en poids de PES, la perméabilité hydraulique a augmenté de $2,352 \text{ L/m}^2\text{h kPa}$ à $5,146 \text{ L/m}^2\text{h kPa}$. A cet effet, ils ont déduit que l'addition combinée du PEG / Al_2O_3 a amélioré le PWF, et a donné une meilleure perméabilité hydraulique et donc une faible résistance hydraulique de la membrane[62].

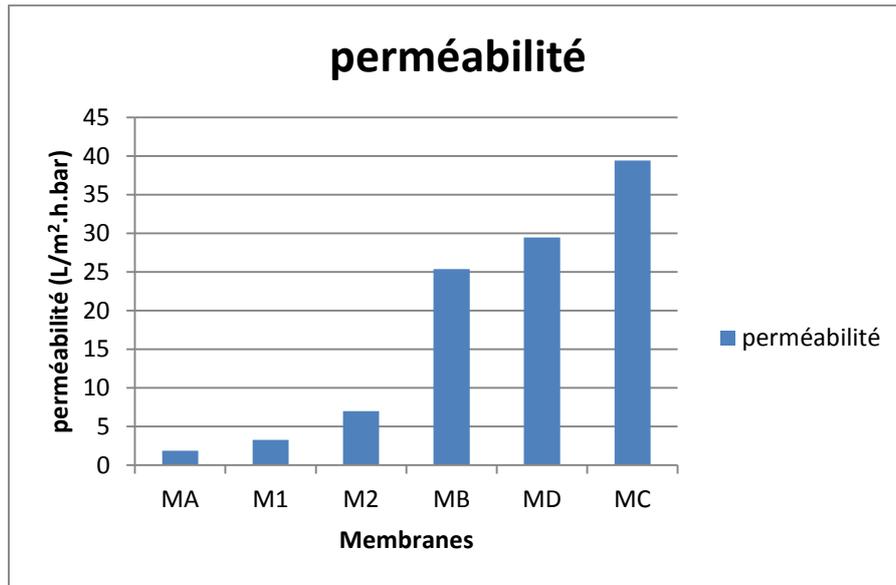


Figure.III.8.Perméabilité des membranes MA MB MC MD M1 M2.

En conclusion, L'incorporation d'additifs dans la solution de moulage augmente le taux de pénétration de l'eau dans la membrane. Le flux d'eau des membranes modifiées est supérieur à celui des membranes non modifiées quel que soit le taux de PEG dans le mélange en raison de l'amélioration de l'hydrophilie des membranes.

Tableau.III.2. variation de la perméabilité pour les six membranes élaborées :

Membranes	MA	M1	M2	MB	MD	MC
Perméabilité L/m ² h bar	1.86	3.27	7.00	25.40	29.49	39.41

Nous pouvons conclure aussi que, le rapport PEG/PSU influe sur la performance de différentes membranes testées, leurs efficacités ont été mises en évidence en examinant les résultats obtenus en termes PWF, perméabilité et flux, et par conséquent la membrane MC est considérée comme étant la membrane la plus performante. Elle présente un taux de 10 % en PEG et le plus grand rapport PEG/PSU.

III.2.2.La filtration des eaux usées

Collectées par le réseau d'assainissement, les eaux usées contiennent de nombreux éléments polluants. Les eaux usées se caractérisent par des paramètres physico-chimiques et bactériologiques, qui permettent de déterminer leurs éventuelles origines et de connaître l'importance de leur charge polluante.

III .Résultats & discussion

Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution.

Au cours des dernières décennies, les technologies membranaires ont évolué rapidement et sont considérées comme des procédés économiques et techniques avancés fiables pour le traitement des eaux usées dans de nombreux domaines industriels tels que le textile, l'agroalimentaire et la pétrochimie. Dans ce travail, nous intéressons aux eaux usées épurées de la station de Cheneoua/Tipaza qui sont caractérisées par une conductivité=1819 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un aspect turbide (turbidité=18 NTU) et un pH basique (égale à 8.5 pour une température 15.7°C).

a) Etude de flux des eaux usées

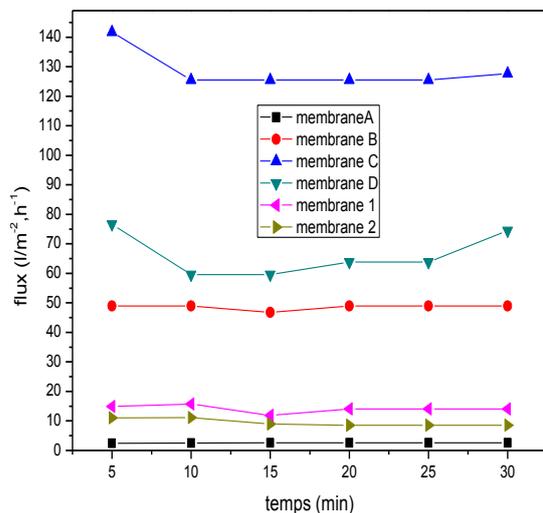


Figure III.9 : Flux des eaux usées épurées en fonction du temps pour toutes les membranes.

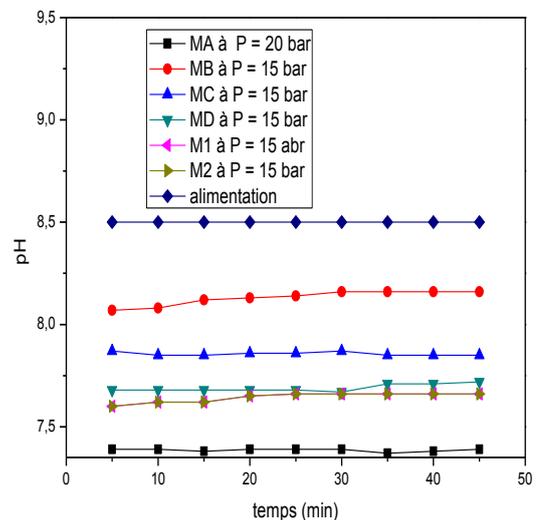


Figure III.10 : Evolution de pH en fonction du temps de filtration.

III .Résultats & discussion

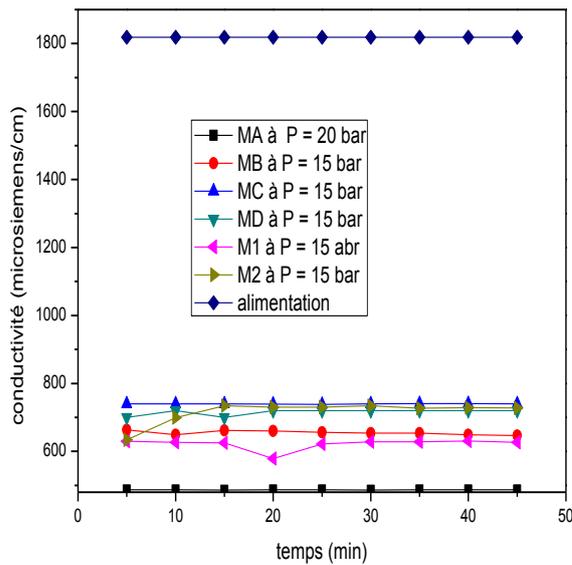


Figure III.11 : Evolution de la conductivité en fonction du temps de filtration.

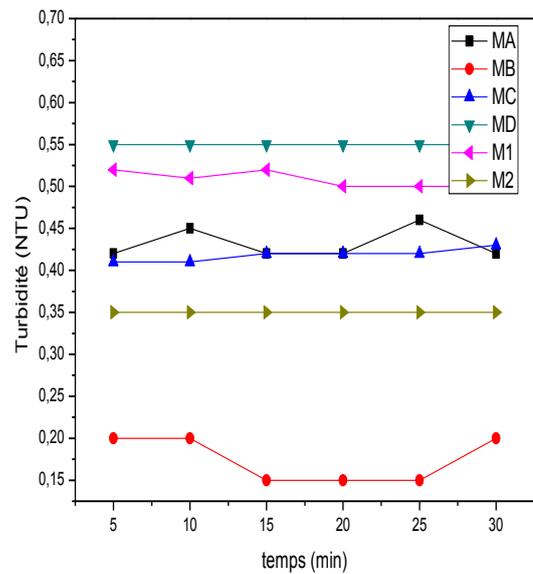


Figure III.12: Variation de la turbidité en fonction du temps.

La Figure III.9. montre l'évolution du flux des eaux usées traitées en fonction du temps. Les résultats montrent que les flux de perméat restent presque constants avec le temps de filtration pour toutes les membranes. Le meilleur débit est observé pour la membrane MC qui atteint 141.70 L/m²h, suivie de la membrane MB avec 48.94 L/m².h. Par contre la plus faible valeur de la densité de flux est observé pour la membrane A, elle est d'environ de 25 L/m²h.

Effectivement nous affirmons que le flux augmente en augmentant le taux en PEG et le rapport PSU /PEG dans le mélange pour le traitement des eaux usées épurées. Les résultats des flux de perméat à l'eau usées épurées varie dans l'ordre suivant :MC> MD> MB >M1> M2> MA. Une perte de poids de flux est observée pour toutes les membranes (diminution des valeurs de flux par rapport au flux de perméat d'eau pure PWF). Nous avons noté que la plus importante perte correspond à la membrane C, Elle est estimée de 76.34%. En effet la perte de poids est d'autant plus importante que le taux en PSU est élevé dans la membrane. Ceci s'explique du faite que les pores de celle-ci sont plus larges, conduisant ainsi à un colmatage et une diminution du flux. Tandis que la membrane A est caractérisé par la perte de poids la plus faible, elle est de l'ordre de 30.94 %. En effet les membranes en acétate de cellulose ont tendance à avoir un flux très faible et une bonne résistance à l'encrassement.

III .Résultats & discussion

La variation du pH en fonction du temps est présentée sur la Figure III. 10. Les valeurs obtenues sont constantes pour toutes les membranes. Le pH est compris entre 7.39 et 8.07. Ces valeurs respectent les normes exigées par l'OMS (L'Organisation mondiale de la santé) et FAO (Food and Agriculture Organisation) (voir tableau.III.4. des normes) ou les limites inférieure et supérieure valent 6.5 et 8.5 respectivement. Concernant la conductivité, sa variation en fonction du temps montre des valeurs presque constantes pour toutes les membranes. Elle diminue considérablement par rapport à la valeur initiale (eaux usées épurées) de 1819 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La conductivité de la membrane A est égale à 487 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les diminutions les moins importantes sont observées pour les membranes C et D. Ceci confirme que ces dernières retiennent le moins de matière solide non dissoute. Elles ont une élimination de 34.18 % et 30.42% respectivement, moins que la membrane A.

L'évolution du rejet de la turbidité des eaux usées épurées en fonction du temps de filtration est présentée dans la Figure III. 12. Les résultats expérimentaux notent une rétention de la turbidité très importante par rapport à celle de la solution initiale qui est égale à 18 NTU, elle chute pour atteindre des valeurs très faibles, donnant lieu à des taux de rétentions qui varient de 96.94 à 98.88 % pour toutes les membranes. De ce fait, on peut dire que les membranes peuvent éliminer presque toutes les particules en suspensions.

Une étude similaire effectuée par **Souad Saja et al.** décrit l'élaboration d'une membrane en céramique plate à base de perlite naturelle pour traiter des eaux usées industrielles. Les résultats expérimentaux montrent que la rétention de la turbidité était supérieure à 97 et 96% respectivement pour les effluents agro-alimentaires et de tannerie. Mais la membrane préparée n'est pas assez efficace pour réduire la conductivité des deux effluents (agro-alimentaires et de tannerie) en raison du diamètre des pores. Ils ont conclu que la membrane de microfiltration n'est pas capable d'éliminer les sels solubles responsables de la conductivité des effluents industriels.

b) Le taux de rejet des eaux usées épurées

Les paramètres physicochimiques des eaux usées mesurés par différents techniques mentionnées dans la partie matériels et méthodes sont regroupés dans le tableau.III.3. Le système de filtration nous a permis d'analyser ces eaux en utilisant les différentes membranes à une pression de travail égale à 15 bars et pour une durée de fonctionnement de 45 min. Les tests de filtrations nous ont permis d'étudier la rétention des différentes matières qui existent dans

III .Résultats & discussion

cette eau. Le tableau suivant regroupe les paramètres physico-chimiques effectués pour analyser la qualité d'eau à l'entrée et à la sortie du perméat.

Tableau.III.3: paramètres physico-chimiques des eaux usées :

	Alimentation	MA	MB	MC	MD	M1	M2
Ammonium	<47mg/l	<	<	<	<	<	<
Nitrite (NO ₂ ⁻) mg/l	0.45	0.207	0.287	0.408	0.376	0.304	0.308
Nitrate (NO ₃ ⁻) mg/l	5.92	2.16	2.13	2.95	2.63	2.23	2.33
Fer mg/l	0.15	0	0.01	0.05	0.03	0.01	0.015
MES mg/l	23	1	2	4	5	2	2
L'Oxygène dissous mg/l	1.34	2.74	2.55	2.29	1.55	1.90	1.66
DBO mg/l	30	5	8	12.5	13.8	10	11.2
DCO mg/l	90	8	12.5	29	25	16	18.4

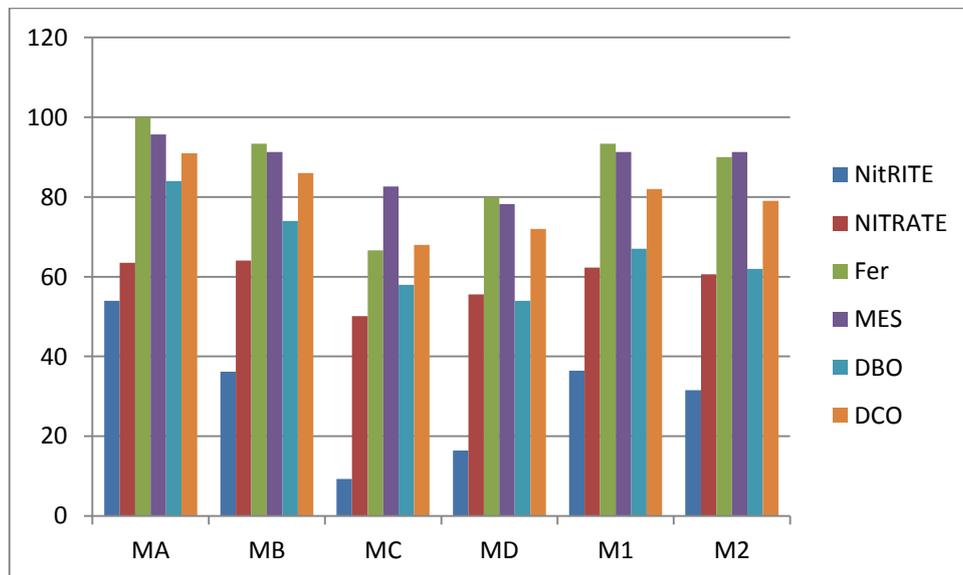
Les résultats obtenus indiquent une bonne qualité d'eau de perméat, les concentrations des paramètres physico-chimiques sont conformes aux normes algériennes et aux normes des rejets internationales (OMS) qui sont présentées dans le tableau.III.4.

Globalement nous avons constaté une diminution de tous les paramètres à travers toutes les membranes conduisant à un taux de rejet satisfaisant. On peut dire que les membranes sont efficaces pour le traitement des eaux usées épurées. L'élimination du DCO montre son maximum à 90% pour la membrane MA et un minimum de 67% pour la membrane C. Eliminer entre 10-51% ;le rejet du nitrite est le plus faible comparé à celui des autres paramètres, mais varie de la même façon. Nous constatons que le rejet minimal obtenu pour tous les paramètres physico-chimiques respecte la gamme exigées par L'OMS.

Un travail similaire a été mené par **V. Ghaffarian et al.** Ils ont élaboré des membranes à base d'acétate de cellulose (CA) et de poly (succinate de butylène) (PBS) pour traiter des eaux usées. Les résultats ont montré que l'addition de PBS jusqu'à 50% a augmenté le flux de perméat. De plus, le rejet maximal pour les indices de pollution turbidité et DCO a été obtenu pour les membranes riches en PBS. Ils ont expliqué que plus les membranes sont riches en PBS, plus la porosité de surface diminue, ceci a inhibé le passage des polluants [61].

A. Aouni et al. ont étudié l'efficacité de la séparation membranaire par la détermination de trois paramètres de rétention (couleur, DCO et conductivité) pour traiter des solutions de colorants de textiles et des effluents de rinçage. Des taux de rétention élevés en DCO (> 80%) ont été obtenus pour toutes les solutions de colorants utilisant pour des membranes d'UF. De plus une décoloration totale a été observée pour les colorants bleus et rouges. Néanmoins, Ils ont montré que l'ultrafiltration n'améliorait pas beaucoup la qualité de l'effluent textile en termes de conductivité, taux de rétention. La valeur de la conductivité n'a pas dépassé 30%, même à haute pression transmembranaire. Par contre l'utilisation de la nanofiltration a donné des bons résultats de point de vue taux de conductivité (environ 80%), rétention de couleur élevée supérieure à 90% et DCO. Ils ont conclu que le procédé NF a été choisi comme processus approprié et efficace pour traiter les effluents industriels [63].

H.Aburideh et al. ont utilisé la distillation solaire à effet de serre afin de traiter des eaux usées de la STEP (station d'épuration des eaux usées) d'Ouargla. Les résultats obtenus ont montré une réduction de la salinité et de différents paramètres physico-chimiques DCO, DBO, pH, etc,Le distillat récupéré est qualifié comme une eau distillée de très bonne qualité, conformes aux normes de la FAO et de l'OMS. L'inconvénient majeur de ce procédé réside dans le rendement qui ne dépasse pas le 20 L/m² contrairement aux procédés membranaires [64].



La figure.III.13:Taux de rejet de différents paramètres physicochimiques des eaux usées épurées en fonction de toutes membranes.

Tableau.III.4 :Normes selon FAO, OMS et les normes algériennes [65] :

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

Les résultats obtenus pour le traitement des eaux usées épurées montrent que la membrane MA présente le meilleur rejet pour les différents paramètres mesurés, suivie de la membrane MB, M1et M2 respectivement. Ces membranes sont riche en acétate de cellulose, et de toute évidence, leurs structures sont moins perméables et, par conséquent, plus sélectives que celles dominées par membranes poreuses. Par contre, les membranes MC et MD ont des taux de rejet moins important mais assez satisfaisant pour répondre aux exigences des normes imposées par OMS. En effet, en tenant compte des paramètres flux et perméabilité, ceux-ci les classes comme les meilleures membranes de point de vue performance et efficacité.

III.2.3.Rejet des eaux chargées des métaux lourds

La prise de conscience du problème des polluants minéraux dans les eaux destinées à la consommation humaine a conduit le pouvoir public à mettre en place des législations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets d'origines diverses (industrielles, urbaines ou agricoles). Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal. Donc pour prévenir la vie humaine on doit

III .Résultats & discussion

éliminer ces métaux avec les différents procédés de filtration telle que les procédés membranaires [66].

Dans notre travail les essais de filtrations ont été réalisés sur quatre membranes polymérique constitue d'un mélange (AC/PSU/PEG) dénommées (A, B, 1, 2). La pression appliquée est de 15 bars pour toutes les membranes, l'eau à traiter est caractérisée par pH égal à 6.8. Les valeurs des concentrations des ions métalliques Zinc (Zn), Plomb(Pb), Cuivre(Cu), Nickel(Ni) et le cadmium(Cd) sont mesurées à l'aide d'une spectroscopie atomique à flamme (SAA). Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de la concentration des ions métalliques dans l'eau à traiter.

Tableau.III.5: Différentes concentrations des métaux lourds et les limites de qualité d'une eau potable[67].

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

La Fig.III.14, représente le comportement du flux des membranes pendant 30 min de filtration pour les membranes MA, MB, M1 et M2. On observe que pour la membrane MA et pour une pression de 15 bar le flux est faible et reste aux alentours de $21.27 \text{ l/m}^2\text{h}$. Ce flux est proche de celui de l'eau pure PWF, le même comportement est observé pour la membrane M1. Concernant la membrane MB, Elle indique une diminution de flux d'ordre de 50%. Ceci est dû probablement à la polarisation de la concentration qui conduit à l'accumulation de certaines substances au voisinage de la membrane provoquant la limitation du flux de filtration [68] par contre la perte est moins importante pour la membrane M2, elle est expliquée par le fait que celle-ci représente un taux de PEG supérieure à 12%. Nous pouvons constater que quelle que soit l'eau à traiter le flux le plus abondant est relativement enregistré pour la membrane possédant un taux de PEG qui varie entre 8-10% ; à cet intervalle, nous remarquons que quand le taux de PEG accroît le flux accroît, au-delà de cette valeur c.-à-d. pour un taux de 12% en PEG le flux décroît. Donc la membrane présentant une morphologie de surface poreuse confère un meilleur flux, Confirmant ainsi les résultats de MEB.

III .Résultats & discussion

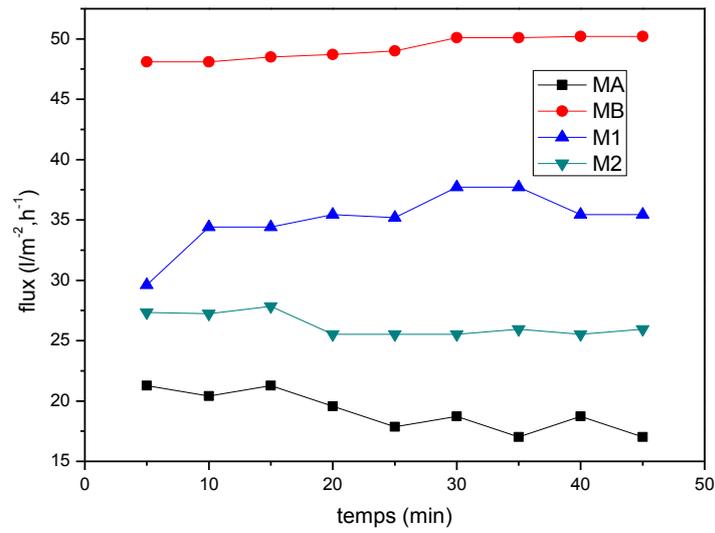


Figure.III.14:Flux des eaux chargées en métaux lourds en fonction du temps pour une pression de 15bar.

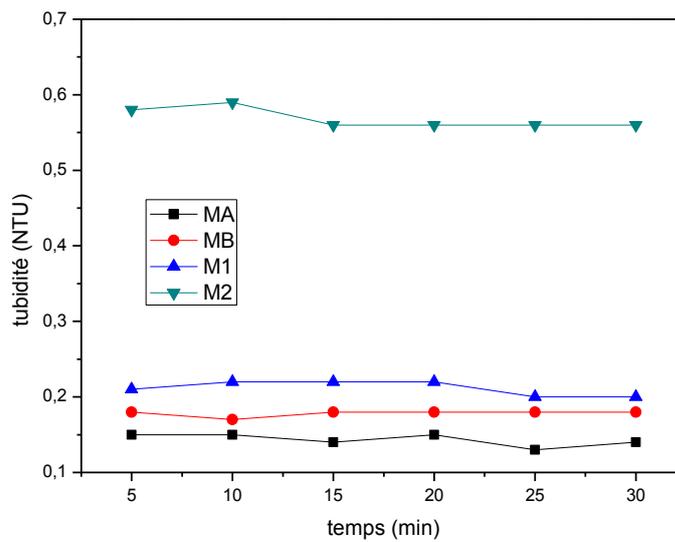


Figure.III.15 : Variation de la turbidité des eaux chargées en métaux lourds en fonction du temps pour une pression de 15bar.

III .Résultats & discussion

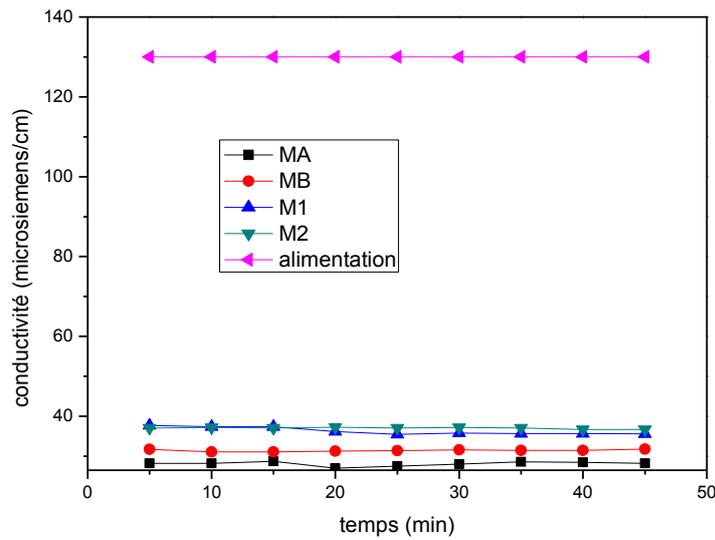


Figure.III.16:Variation de la conductivité en fonction du temps pour une pression de 15bar.

La Figure.III.15 illustre la turbidité en fonction du temps, la valeur est constante pour différents débits, nous observons une chute dans les valeurs de la turbidité pour le perméat par rapport à l'eau d'alimentation (10.04 NTU). Elle ne dépasse pas 0.6 NTU pour toutes les membranes, ce qui confirme une forte élimination des métaux lourds. Le tracé de la conductivité présenté dans La Figure.III.16, montre une diminution considérable, elle est de 130.1 μS/cm pour l'eau à traité, et inférieure de 40 μS/cm pour toutes les membranes étudiées. Cette diminution explique l'élimination des matières solides dans la solution.

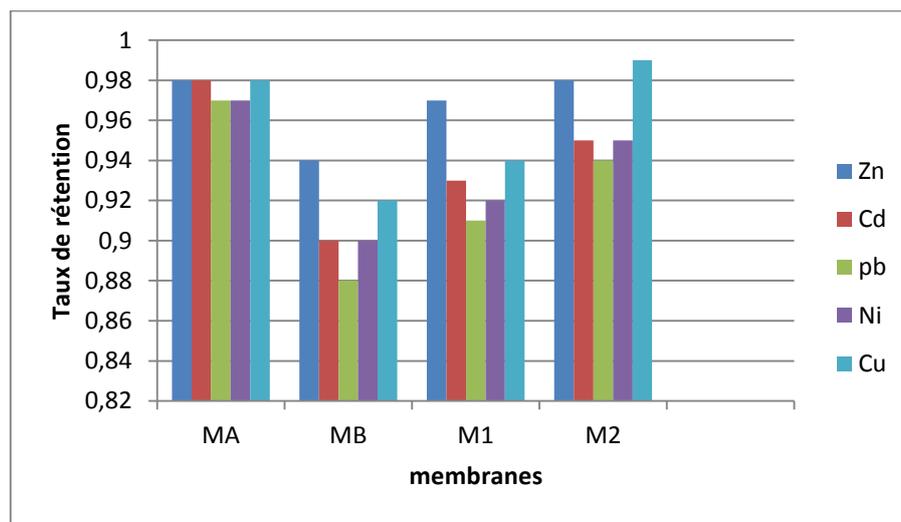


Figure.III.17: la variation de taux de rejet en fonction des membranes utilisés.

III .Résultats & discussion

D'après les résultats de (SAA), une importante élimination de rejet a été obtenue pour tous les métaux (Zn, Cd, Pb, Ni, Cu). Le taux de rétention est représenté dans la Figure.III.17. Nous avons observé une élimination de Zinc pour toutes les membranes (MA, MB, M1, M2) à des pourcentages de (PSU/PEG/AC),(0/0/100),(5/10/85),(15/10/75),(25/12/63) respectivement. Le taux de rejets est quasi-total avec un rendement qui varie entre 94 et 98%.

Tableau.III.6. les données recueillies dans l'analyse (SAA) sont synthétisées dans le tableau :

	Zn (mg/l)	TR _{Zn} %	Cd (mg/l)	TR _{Cd} %	Pb (mg/l)	TR _{Pb} %	Ni (mg/l)	TR _{Ni} %	Cu (mg/l)	TR _{Cu} %
MA	0.300	0.98	0.500	0.98	0.600	0.97	0.500	0.97	0.500	0.98
MB	1.200	0.94	2.000	0.90	2.400	0.88	2.000	0.90	2.000	0.92
M1	0.493	0.97	1.500	0.93	1.800	0.91	1.500	0.92	1.500	0.94
M2	0.372	0.98	1.000	0.95	1.200	0.94	1.000	0.95	0.147	0.99

Le même résultat peut être observé pour les autres métaux de Cd, Pb, Ni, Cu, (voir la Figure. 15) où leurs taux d'éliminations varie entre 88 % et 98%. Les membranes qui possède un grand pourcentage d'élimination sont la membrane MA et M2. Nous remarquons aussi que le rejet varie inversement avec le flux, ceci est toutes à fait logique, la sélectivité des membranes est d'autant plus importante que les pores de la membrane sont petites. On constate que pour chaque élément métallique les taux d'éliminations sont élevés selon la séquence de rétention suivante Zn> Cu> Cd> Ni> Pb.

En conclusion, l'élimination des métaux est dans l'ordre suivant :MA> M1> M2> MB.

Par contre la membrane la plus performante de points de vue, flux et rejet est la membrane M2.Ces membranes peuvent être considérées comme des membranes de nanofiltration vu le degré de rejet important et le type des molécules retenues.

III.2.4.Etude de La rétention des sels Mg²⁺ et Ca²⁺et NaCl :

La dureté d'une eau exprime sa concentration en minéraux dissous, plus particulièrement en ions calcium (Ca²⁺) et magnésium (Mg²⁺). Plus la concentration de ces minéraux est élevée, plus l'eau est dure. Une eau dure a des conséquences sur la santé car elle apporte une plus grande quantité de sels minéraux à l'organisme, et peut provoquer certaines maladies

III .Résultats & discussion

cardiovasculaires. La présence de calcaire est également responsable de la détérioration de certaines installations présentes dans les habitations (tuyauterie, appareil ménagers, chauffe-eau, etc.). Ces ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) sont présents majoritairement dans les différents types d'eau.

La grande particularité de l'eau de mer est que les proportions relatives de ses constituants sont sensiblement constantes (c'est-à-dire indépendantes de la salinité). Cette propriété a été établie par le chimiste allemand **William Dittmar**. et permet de considérer l'eau de mer comme une solution de onze constituants majeurs dans de l'eau pure, à savoir, par ordre décroissant d'importance, le chlorure, l'ion sodium, le sulfate, l'ion magnésium, l'ion calcium, l'ion potassium, le bicarbonate, le bromure, l'acide borique, le carbonate et le fluorure. La loi de Dittmar permet ainsi de déterminer la salinité de l'eau de mer par une seule mesure : de la concentration d'un de ces constituants (par exemple, Cl^-) ou d'une des propriétés physiques de l'eau de mer à une température donnée (comme la densité relative, l'indice de réfraction ou la conductivité) [69]. Dans ce contexte, nous avons synthétisé, une solution de sels constituée de 20 mg/l de CaCO_3 , MgSO_4 et de 10g/l en NaCl préparée dans l'eau distillée. Afin d'étudier l'aptitude des membranes testées à les éliminer.

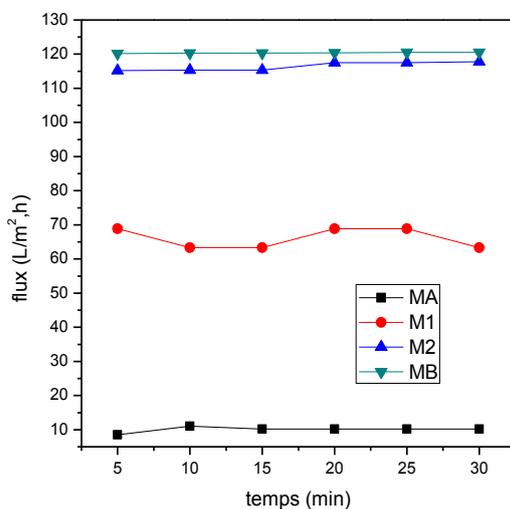


Figure.III.18. Variation de flux en fonction du temps pour les sels Mg^{2+} et Ca^{2+} .

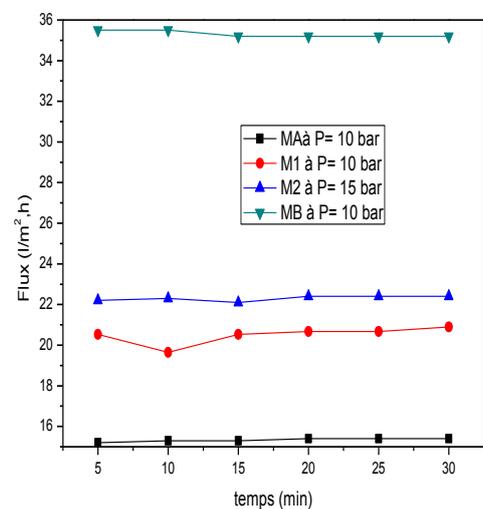


Figure.III.19. Variation de flux en fonction du temps pour les sels de NaCl .

III .Résultats & discussion

D'après les Figure.III.18.et 19, On observe que le flux obtenu pour la membrane MB et M2 Sont très proche, le premier à 120 L/h.m² et le second à 115 L/h m². Cependant il est aux alentours de 10 L/h m² pour la membrane MA.

Selon le tableau qui regroupe le dosage et les différentes concentrations en sels, nous remarquons ; A propos de Magnésium (Mg²⁺), une forte élimination a été observée pour toutes les membranes, elle passe de 70 à 98%.Pour le calcium, le taux de rejet est estimé entre 63% à 35%.L'ordre décroissant d'élimination des sels est le suivant M1>M2>MA>MB. La faible rétention de la membrane MA est du probablement à l'effet de compactage qui a provoqué une augmentation du flux et diminution de la rétention [52] car cette membrane est constituée uniquement de l'acétate de cellulose qui est très sensible au compactage[07].En plus, ce phénomène s'accroît en l'absence du PEG car les pores ne se forment pas (art malaisamy2002i). Entre autre, la rétention du sel NaCl atteint le pic maximal de 50% pour la membrane MA et le minimal pour la membrane M2, Il est le plus faible par rapport à celui des sels divalents Mg²⁺ et Ca². En effet le taux de rejet des sels pour les membranes étudiées suit la séquence suivante :Mg²⁺>Ca²⁺> Na⁺.Cette diminution est justifier par l'augmentation du taux de PEG au sein du mélange ;il s'agit du tamisage des taille des pores des membranes formées; c'est-à-dire , plus la taille des pores est grande, plus le rejet d'ions est faible ; en contrepartie, plus la taille des pores est petite, plus le rejet d'ions est important, Nous constatons que le taux de rétention le plus élevé est obtenu pour la membrane caractérisée par un faible flux de filtration. Ils varient inversement Ceci appuis les résultats précédents.

Tableau.III.7 :Concentrations des sels Mg²⁺et Ca²et NaCl et leurs taux de rétention.

	[Ca ²⁺] mg/L	[TH] mg/L	[CaCO ₃]] mg/L	[Mg ²⁺] mg/L	T _R [Ca ²⁺] %	T _R [Mg ²⁺] %	salinité g/L	Taux de rétention %
Alimentation (mg/L)	20			20			13.6	
MA (PSF/PEG/AC), (0/0/100%)	7.21	24	18.036	5.964	0.63	0.70	6.7	0.50
MB(PSF/PEG/AC) , (5/10/85%)	12.82	44	32.06	11.18	0.35	0.98	7.6	0.44
M1 (PSF/PEG/AC), (15/8/75%)	8.817	36	36.072	0.06	0.55	0.97	9.8	0.27
M2 (PSF/PEG/AC), (25/12/63%)	12.024	36	30.06	5.94	0.40	0.98	9.7	0.28

Tableau.III.8. les normes de l’OMS pour une eau brute [65].

Sels	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻
Norme OMS (mg/L)	<50	<270	<200	<250

Des travaux antérieurs menés par **Tongwen et al.** sur des membranes préparées à base de poly (2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde) ont montré que ces dernières possèdent une bonne perméabilité à l'eau pure (environ 18 L/h m² bar) mais un taux de rétention de 32 à 73% pour MgCl₂. De la même façon, **Du et Zhao** . ont développé une membrane NF en poly (N, N-diméthylaminoéthyle)/polysulfone. Les membranes obtenues sont caractérisées par une très faible perméabilité (environ 1 L/hm²bar) et un rejet des sels dans l'ordre décroissant de : MgCl₂ (98%) > MgSO₄ (86%) > NaCl (78%) > Na₂SO₄ (66%). Cet ordre de rejet confirme que ces membranes composites ont une perméabilité à l'eau moyenne (autour de 10L/m² h bar) et une bonne rétention de cations bivalents [70, 71].

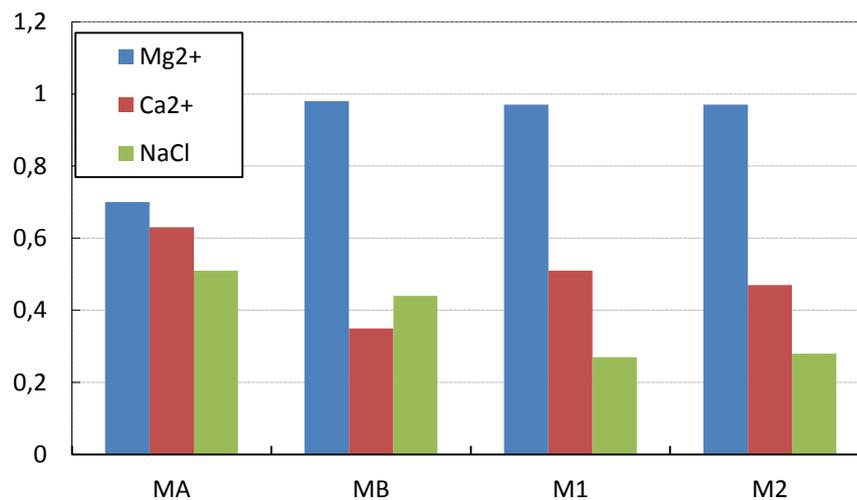


Figure.III.24 :Variation de taux de rétention pour les différentes membranes.

L'étude d'élimination des sels pour les membranes MA, MB, M1, M2, nous a permis de dire qu'en termes de sélectivité ; c'est la membrane M2 qui a montré une efficacité maximale de rétention des sels. Concernant le sel NaCl, le meilleur taux de rétention est obtenu pour la membrane MA et reste insuffisant pour satisfaire les normes de salinité exigées par l'OMS. En conclusion, la membrane M2 (PSU/PEG/AC), (25/12/63), peut être considérée comme la plus fiable et la plus efficace pour l'élimination des sels divalents. Elle présente les paramètres optimaux ; un flux de 115 l/h.m² à 15bars, des taux de rétentions des sels de Mg²⁺et Ca²⁺ 98% et 35 % qui concorde avec les normes OMS.

III .Résultats & discussion

Conclusion

L'élaboration des membranes polymère à base d'acétate de cellulose (CA) et du polysulfone (PSU) comme polymères, le polyéthylène glycol (PEG) comme additif et le solvant (DMF) à différentes concentrations a été préparées avec succès via la méthode d'inversion de phase. L'ajout du PEG et du PSU à la membrane d'acétate à améliorer considérablement sa morphologie de surface, son flux, sa perméabilité et sa sélectivité. Les résultats obtenus sont les suivantes :

L'examen FTIR a démontré que le mélange hybride PSU /AC indique la présence des nouvelles interactions entre les constituants du mélange, ce qui suggère que les matériaux sont compatibles pour les différentes compositions des mélanges étudiées.

Les images de MEB confirment qu'en absence d'additif et du PSU ; l'acétate de cellulose AC présente un film compact, et lisse. Lorsque le PEG augmente de 0 à 10% en poids, des changements dans la morphologie de surface ont été observés dans le mélange PSU/PEG/AC, la taille des pores augmente et apparaissent de plus en plus sur la surface des films.

Le flux dépend du taux de PEG dans le mélange, et du rapport PSU /PEG, En particulier pour 10% en poids de PEG et le rapport le plus élevé en PSU /PEG, le flux d'eau pure PWF de la membrane (MC : (PSU/PEG/AC), (25/10/65)) est au maximum, il est d'environ 600 L/m² h, soit près de 30 fois supérieure à la membrane pure en acétate MA à la même pression transmembranaire.

La meilleure perméabilité a été obtenue pour la membrane C, elle est très satisfaisante de 39.1 L/m² h bar, comparée aux autres membranes qui sont relativement faibles pour une pression transmembranaire de 10bar.

Les résultats d'analyses physico-chimiques de eaux usées épurées de la station de chenoua/Tipasa obtenus après le traitement respectent les normes exigées par l'organisation mondiale de la santé OMS, et qualifier l'eau obtenue comme une eau utilisable pour l'irrigation. La membrane C a enregistré les meilleurs résultats en termes d'efficacité et performance.

D'après les résultats de SAA, On constate que le taux d'élimination des eaux chargés des ions métallique est très élevés et accroît selon l'ordre suivant : Zn > Cu > Cd > Ni > Pb. Par contre la membrane la plus performante de points de vue, flux et rejet est la membrane M2.

Les résultats qualitatifs concernant le rejet des sels étudié pour les membranes MA, M1, MB, M2 ont révélé que le meilleur taux de rétention de sel NaCl est obtenu pour la membrane MA et reste insuffisant pour satisfaire les normes de salinité, concernant le rejet des sels divalent Mg^{2+} et Ca^{2+} , la membrane M2 (PSU/PEG/AC), (25/12/63), peut être considérée comme la plus fiable et la plus efficace. Elle présente les paramètres optimales ; un flux de 115 l/h.m^2 à 15bars, des taux de rétentions des sels de Mg^{2+} et Ca^{2+} 97% et 47 % qui concorde avec les normes OMS.

L'étude quantitative des différents paramètres influençant sur la performance des membranes et les méthodes de caractérisations chimiques nous autorisent à considérer que membranes MA, MB, M1, M2 sont des membranes de nanofiltration vu le degré de rejet important et le type des molécules retenues.

REFERENCES

[1]: Jacques Bikai , Etude l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d'ultrafiltration et de nanofiltration. Université de Haute-Alsace (2016).

[2]: Thibaut SAVART, conception et réalisation de fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en poly (fluorure de vinylidène) (PvDF) contenant des copolymères à blocs, thèse de doctorat en génie chimique, université de Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), (2013).

[3] : : S.Loeb, SOURIRAJAN, sea water demineralization by means of an osmotic membrane, in saline water conversion-II, advances in chemistry series number 28, American chemical society, washington, DC (1963) 117-132.

[4] : Wl.Kolff, H.Th, J.Berk, The Artificial Kidney : A Dialyzer with Great Area, Acta Medica Scandinavica 117 (1944) 121-134.

[5]: Investigation of Polyvinylchloride and Cellulose Acetate Blend Membranes for Dessalination présenté par: Ayman El-Gendi, DOI: 10.1016/j. molstruc. 2017.05.122.

[6] : Sana GASSARA, préparation des membranes a base de poly(étherimide) fonctionnalisées et a taille de pores contrôlée: application a la séparation sélective des ions et des acides amines, thèse de doctorat en Chimie Séparative Sciences Biologiques, université de MONTPELLIER 2 et université de SFAX.

[7] : HASSEN NASRI, Développement de nouvelles membranes de filtration à base de coproduits et purification de l'acide phosphorique, Thèse de doctorat en chimie, Faculté des Sciences de Sfax. (2015).

[8] : https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-fonctionnement-dune-membrane-permselective-GQ-Lu-et-al-105_fig5_249991198.

[9] : Saidou Nourou DIOP, Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile , thèse de doctorat en chimie, microbiologie et traitement de l'eau, Faculté des Sciences et Techniques 2009-2010.

[10] : K. Walha a *, R. Ben Amar a, F. Quemeneur b, P. Jaouen b, déminéralisation des eaux saumâtres du Sud Tunisien par électrodialyse ou par osmose inverse, Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2007, 9, 133-142

REFERENCES

- [11] : Zhou, Ming-YongFang, Li-Fengsun, Chuang-Chaolin, Chun-Eret al, Pore size tailoring frpmultrafiltration to nanofiltration with PVC-g-PDMA via rapid immersion thermal annealing [2019], Journal of membrane science, ISSN : 0376-7388.
- [12] : B.ChakrabartyA. K.Ghoshal M.K.Purkait, Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane, Journal of Membrane Science Volume 325, Issue 1, 15, November 2008, Pages 427-437, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.007>.
- [13]: Mona A. Abdel-Fatah, Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article, journal homepage: www.sciencedirect.com.2018.
- [14]: Franco Tasselli ITM, CNR, Rende (CS), Italy, DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1823-1.
- [15]: Nai`ma Ben Frare`s, Samir Taha*, Ge´rard Dorange, Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration, journal Journal of Membrane Science, doi:10.1016/j.desal.2005.02.079.
- [16]: K. J. Roy, T. V. Anjali, and A. Sujith, 'Asymmetric Membranes Based on Poly(Vinyl Chloride): Effect of Molecular Weight of Additive and Solvent Power on the Morphology and Performance', Journal of Materials Science, 52 (2017), 5708-25.
- [17]: <http://thesis.univ-biskra.dz/1283/4/Chapitre1.pdf>.
- [18]: Encyclopedia of Membranes, DOI 10.1007/978-3-642-40872-4_1720-1.
- [19]: thèse de doctorat de Yannick LANTERI, transport a travers des membranes de nanofiltration, caractérisation des propriétés électrique et diélectriques.
- [20]: Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage (Yolaine Bessiere) <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00143769> Submitted on 26 Apr 2007
- [21]: M^{elle} SI MOHAMMED Fatima, Etude expérimentale de l'efficacité d'une membrane en film mince de type spirale pour le dessalement des eaux saumâtres
- [22] : Actualisation permanente sur www.techniques.fr .Réf.Internet :42318 / 3^e édition.
- [23]: Elaboration and characterization of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan (Central Middle Atlas) B. Achiou ET AL.

REFERENCES

[24]: Souad Saja , Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater.

[25]: HOCINE Tayeb, acétate de cellulose , synthèse , propriétés et applications.

[26]: Amina Ramdani, Étude comparative de la rétention des sels monovalents par nanofiltration : application à une eau naturelle.

[27]: R. Vinoth Kumar, Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment, www.elsevier.com/locate/memsci

[28]: Huiqiang Liu, Poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membrane for high-efficiency separation of dyes salts.

[29]: Khettal Naziha, Thèse: Contribution à la synthèse d'une membrane à base d'argile pour le traitement des effluents liquides. Université Abou Bekr Belkaid – TLEMCEM

[30]: Sabeur KHEMAKHEM , Elaboration des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en céramique à base d'argile tunisienne.

[31]: Misgina Tilahun Tsehaye et al ,Development and Characterization of Polyethersulfone-based Nanofiltration Membrane with Stability to Hydrogen Peroxide
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.022>

[32]: Synthèse technique: Etude comparative des membranes utilisées en production d'eau potable: Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse (Chay Lo) Mars 2005.

[33]: Mahesh Padaki Polysulfone/N-phthaloylchitosan novel composite membranes for salt rejection application.

[34]: Abdallah Oun et al , Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal.

REFERENCES

- [35]: Jean-Marc BERLAND et Catherine JUERY, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, nouvelle version rédigée, December 2002.
- [36]: Mahesh Padaki , Preparation and characterization of sulfonated polysulfone and N-phthloyl chitosan blend composite cation-exchange membrane for desalination.
- [37]: <https://www.cnrtl.fr/lexicographie/solvant>.
- [38]: Zhen-Liang Xu, F. Alsahy Qusay, Effect of Polyethylene Glycol Molecular Weights and Concentrations on Polyethersulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes.
- [39]: <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0910/bei/beiere/groupe2/node/77.html>
- [40]: Alexandra Wittmar , Routes towards catalytically active TiO₂ doped porous cellulose DOI: 10.1039/c5ra03707g
- [41]: Kusworo et al., Int J Waste Resources 2014, 4:1DOI: 10.4172/2252-5211.1000131].
- [42]: Mukesh Sharmaa, □ , Piyal Mondalb , Arun Chakrabortya , Jayanarayanan Kuttippuratha , Mihir Purkaitb, Effect of different molecular weight polyethylene glycol on flat sheet cellulose acetate membranes for evaluating power density performance in pressure retarded osmosis study.
- [43]: Yi He, Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane.
- [44]: Effect of additives concentration on performance of cellulose acetate and polyethersulfone blend membranes G. Arthanareeswaran S. Ananda Kumar DOI 10.1007/s10934-009-9319-y.
- [45]: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/polysulfones>.
- [46]: Rezaee et al. Journal of Environmental Health Science & Engineering (2015) 13:61 DOI 10.1186/s40201-015-0217-8.

REFERENCES

- [47]: Valeen Rashmi Pereira, Preparation and performance studies of Polysulfone-Sulfated nano-Titania (S-TiO₂) nanofiltration membranes for dye removal, DOI: 10.1039/C5RA07994B.
- [48] : Putu Teta Prihartini Aryanti, Khoiruddin, I Gede Wenten, Influence of Additives on Polysulfone-Based Ultrafiltration Membrane Performance during Peat Water Filtration.
- [49]: Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal *, M.K. Purkait, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.007>
- [50]: Zhaozan Xu, Jiayou Liao, Hai Tang, Nanwen Li, Antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with pendent sulfonamide groups, *Journal of Membrane Science*, 548, 481–489. doi : 10.1016/j.memsci.2017.11.064.
- [51]: Preparation and Characterization of Cellulose Acetate/Aminated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes and their Application Studies D. Lawrence Arockiasamy, A. Nagendran, K. H. Shobana, and D. Mohan
- [52] : R. Malaisamy,* R. Mahendran, D. Mohan, M. Rajendran, V. Mohan, Cellulose Acetate and Sulfonated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes. I. Preparation and Characterization.
- [53]: Maral Daria¹, Hossein Fashandi¹, Mohammad Zarrebini¹ and Zahra Mohamadi
Contribution of polysulfone membrane preparation parameters on performance of cellulose nanomaterials, ' Published 15 October 2018 • © 2018 IOP Publishing Ltd.
- [54]: http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_69-2/FicheTox_69.pdf
- [55]: <https://palli-science.com/content/les-peg-polyethyleneglycol>
- [56]: <http://www.crapc.dz/>
- [57]: Contrôle du procédé combiné osmose inverse-electro déionisation CEDI par analyses physicochimiques des eaux de process de CEVITAL
- [58]: Metahri Mohammed Saïd, Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes . Cas de la STEP est de la vile de de Tizi-Ouzou.

REFERENCES

- [59] : aryanti et al, Influence of Additives on Polysulfone-Based Ultrafiltration Membrane Performance during Peat Water Filtration, University of Technology Sydney & Xi'an University of Architecture and Technology
- [60] : M-J.Han, Journal of Membrane Science., 202, 55 (2002).DOI:10.1016/s0376-7388(01)00718-9
- [61] : Vahideh Ghaffarianab, Seyed Mahmoud Mousavia & Maesumeh Bahreini, Effect of blend ratio and coagulation bath temperature on the morphology, tensile strength and performance of cellulose acetate/poly(butylene succinate)membranes, <http://www.tandfonline.com/loi/tdwt20>.
- [62] : Mouhamadou A. Diallo¹, Saidou N. Diop², Mohamad M. Diémé², Courfia K. Diawara², TFC-SR3 and SelRo MPF-34 for Partial.
- [63]: A. Aouni ^{a,1} , C. Fersi ^{a,c, 2} , B. Cuartas-Uribe ^{b,2} , A. Bes-Pía ^{b,2} , M.I. Alcaina-Miranda ^{b,2} , M. Dhahbi, Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes, journal homepage: www.elsevier.com/locate/desal.
- [64] : Zahia.Tigrinea , Zoubir.Belgrouna , Brahim.Abbada , Halima.Dalia , Hanane.Aburideh, The Reduction of Water Irrigation Salinity by Solar Distillation for the STEP of Ouargla, Available online at www.sciencedirect.com Available online at www.sciencedirect.com.
- [65] : Hassan Taghipour ¹, Mohammad Mosaferi , Mojtaba Pourakbar , Feridoun Armanfar, Heavy Metals Concentrations in Groundwater Used for Irrigation . 2012
- [66] : Aimar P., Sanchez V., Le colmatage des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration, Belgian J. of Food Chem. and Biotechnol. (1989) 44, 203-231.
- [67] : Référence URL : https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau_de_mer
- [68] : Tongwen X., Weihua Y., A novel positively charged composite membranes for nanofiltration prepared from poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by in situ amines crosslinking, J. Membr. Sci. (2003) 215, 25-32.
- [69] : Du R., Zhao J., Properties of poly (N,N-dimethylaminoethyl-methacrylate) / polysulfone positively charged composite nanofiltration membrane, J. Membr. Sci. (2004) 239, 183-188.

REFERENCES

REFERENCES

Annexe

 <p>Annexe1.1: Un conductimètre.</p>	 <p>Annexe1.2: Un turbidimètre.</p>	 <p>Annexe1.3: Le montage de filtration MES.</p>
 <p>Annexe1.4: analyse volumétrique de la dureté totale (TH).</p>	 <p>Annexe1.5: analyse volumétrique de calcium (Ca²⁺).</p>	

2.1 Les différents résultats trouvés dans le SAA

Date Started 1:42 PM 10-Jun-19 GMT: 12:42 PM 10-Jun-19

Worksheet Zn 10 06 2019

Comment

Methods Zn

Curve Fit = New Rational

Characteristic Conc = 0.007 mg/L

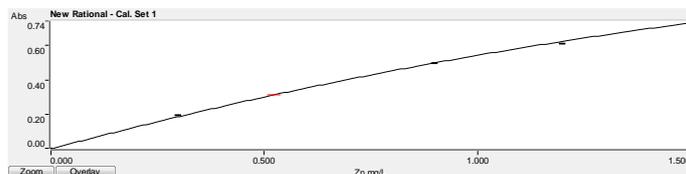
r = 0.9993

Method: Zn (Flame)[Zn]_{alimentation} = 21mg/l

	Concentration		Absorbance
Zn	0.000	mg/L	-0.0002
Zn MA	0.300	mg/L	0.1915
ZnM2	0.372	mg/L	0.2273

Annexe

Zn M1	0.900	mg/L	0.4937
Zn MB	1.200	mg/L	0.6039



Date Started 4:47 PM 09-Jun-19 GMT: 3:47 PM 09-Jun-19

Worksheet CDER Cu Pb Ni Cd 09 06 2019

Comment

MethodsCu,Ni,Cd,Pb

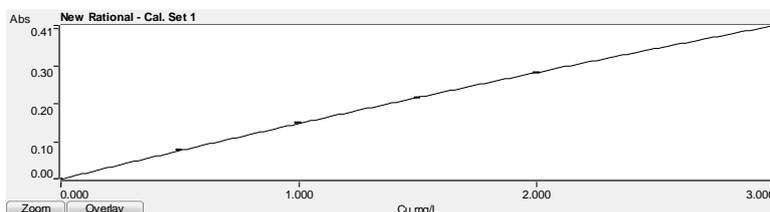
Method: Cu (Flame)[Cu]_{alimentation}= 28 mg/l

CuCAL ZERO	0.000	mg/L	-0.0020
Cu MA	0.500	mg/L	0.0764
CuM2	1.000	mg/L	0.1478
CuM1	1.500	mg/L	0.2147
Cu MB	2.000	mg/L	0.2815

Curve Fit = New Rational

Characteristic Conc = 0.029 mg/L

r = 1.0000



Method: Ni (Flame)[Ni]_{alimentation}= 20.8mg/l

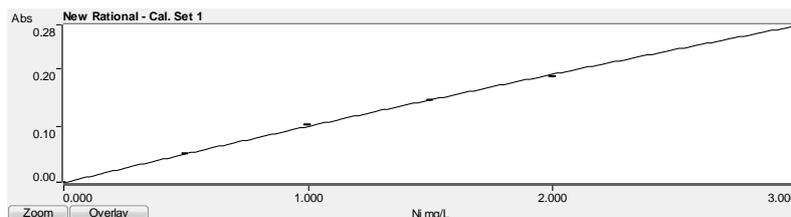
NiCAL ZERO	0.000	mg/L	0.0094
Ni MA 1	0.500	mg/L	0.0510
Ni M 2	1.000	mg/L	0.1013
Ni M1	1.500	mg/L	0.1436
NiMB	2.000	mg/L	0.1861

Curve Fit = New Rational

Characteristic Conc = 0.043 mg/L

r = 0.9998

Annexe



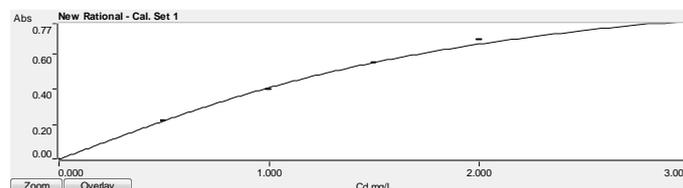
Method: Cd (Flame)[Cd]_{alimentation}= 22.2 mg/l

CdCAL ZERO	0.000	mg/L	0.0057
CdMA	0.500	mg/L	0.2190
CdM 2	1.000	mg/L	0.3965
CdM1	1.500	mg/L	0.5486
Cd MB	2.000	mg/L	0.6772

Curve Fit = New Rational

Characteristic Conc = 0.010 mg/L

$r = 0.9985$



Method: Pb (Flame) [Pb]_{alimentation}= 20mg/l

PbCAL ZERO	0.000	mg/L	0.0002
PbMA	0.600	mg/L	0.0183
PbM 2	1.20	mg/L	0.0398
PbM1	1.80	mg/L	0.0587
PbMB	2.40	mg/L	0.0776

Curve Fit = New Rational

Characteristic Conc = 0.145 mg/L

$r = 0.9997$

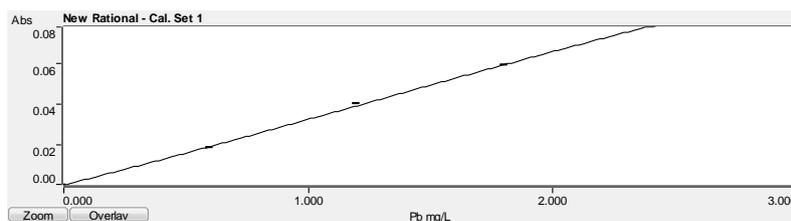


Tableau.3.1 les différentes vibrations (AC/PSF) [24] :

Annexe

Nombre d'onde : ν (cm^{-1})	Attribution	Nature
891,26	Liaison β glucosidique des unités glucose	déformation
1059,17	Liaison C-O symétrique d'un alcool primaire	élongation
1162,75	Liaison C-O-C antisymétrique	élongation
1333,42	Liaison C-H des groupes CH_2	déformation
1373,83	Liaison O-H dans le plan	déformation
1419,76 - 1437,89	Liaison C-H	déformation
2905,10	C-H et C-H ₂ de squelette de polysaccharide	élongation
1657,78	H ₂ O absorbée	déformation
1757,78	C=O d'un ester non conjugué	élongation
3404,01	O-H liée avec les C=O par liaison hydrogène	élongation
3545,35	O-H libre	élongation

FTIR frequency range and mode of vibration for various prepared membranes.

Membrane type & mode of vibration	Frequency range
PSu	
(a) Aromatic $\nu_s(\text{C-H})$ & $\delta(\text{C-H})$	3026 cm^{-1} and 756 cm^{-1}
(b) Aliphatic $\nu_{as}(\text{C-H})$ and $\nu_s(\text{C-H})$	1411 cm^{-1} and 1387 cm^{-1}
(c) Aromatic $\nu_s(\text{C=C})$	Doublet at 1589 cm^{-1}
(d) $\nu_s(\text{SO}_2)$ & $\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1163 cm^{-1} and 1320 cm^{-1}
(e) $\nu(\text{C-S})$	692 cm^{-1}
(f) $\nu_s(\text{C-O-C})$ & $\nu_{as}(\text{C-O-C})$	1113 cm^{-1} and 1298 cm^{-1}

Annexe

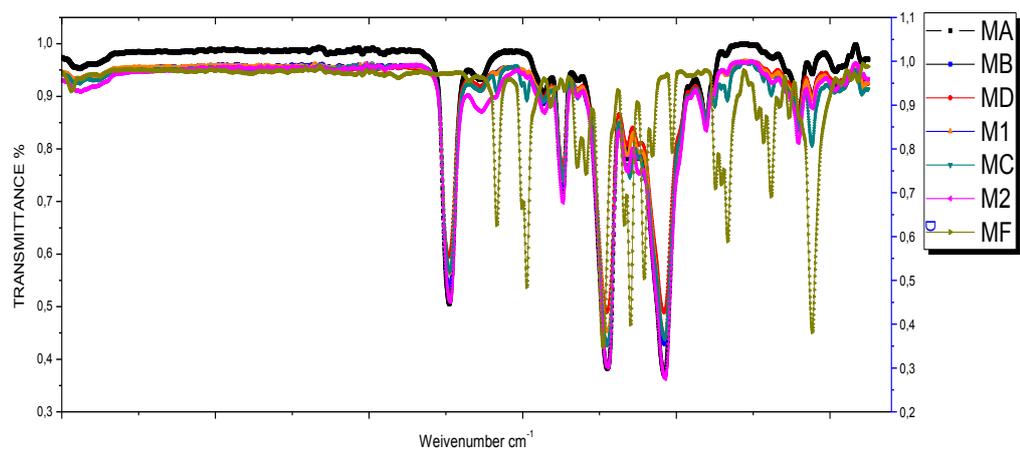


Figure.4.1 : Spectre FTIR de différentes membranes dans la région $200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$.