

N° Ordre : ..... /F.S.S. A/UAMOB/2020

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA**



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :  
**SAADOU IMANE**  
**BELKHIR ICHRAK**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

**Filière : CHIMIE**  
**Option : Chimie des matériaux**

**Thème :**

**Elaboration de nouvelles membranes à partir des polymères commerciaux modifiés par des bases de Schiff pour l'élimination et la récupération des métaux de transition.**

**Devant le jury composé de :**

Mme. D. IKHLEF	M.C.B	UAMOB	Présidente
M. Y. SEDKAOUI	M.C.B.	UAMOB	Encadreur
M. R. KAOUA	M.C.A.	UAMOB	CO- Encadreur
M. L. BERRICHE	M.C.B	UAMOB	Examineur

**Année Universitaire : 2019/2020**

# REMERCIEMENTS

Nous tenons avant toute chose, à remercier ALLAH et à lui rendre grâce, pour la force et le courage qu'il nous a donné et qui nous ont permis de surmonter toutes les embuches que nous rencontrés durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

Nos premiers remerciements vont envers M Sedkaoui Youcef et M Kaoua Rachedine, qui ont acceptés de nous encadrer au quotidien au cours de la réalisation de ce travail, en faisant ainsi confiance pour faire avancer un peu plus le sujet de ce mémoire et surtout en nous consacrant beaucoup de temps et de patience.

Nous voulons ensuite remercier tous les membres du jury qui vont juger ce modeste travail et nous faire profiter de leurs connaissances et remarques constructive à savoir comme président de jury Mme Ikhlef Djamila et comme examinateur M Berriche Lakhdar.

Nous conclure, nous souhaitons remercier profondément nos parents et nos familles qui nous ont soutenues pendant nos études. Merci de nous avoir permis de faire ce que nous aimons et de nous avoir aidé à pouvoir le faire encore longtemps.

# Table des matières

Liste des tableaux	
Listes des figures	
Abréviations	
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur les bases de Schiff</b>	
I.1. Généralité sur les bases de Schiff .....	4
I.1.1. Définition .....	4
I.1.2. Classification.....	5
I.2. Méthode générale de synthèse de la base de Schiff.....	9
I.3. Facteurs influencent la Synthèse de la base de Schiff .....	10
I.3.1. pH de milieu.....	10
I.3.2. Effet stérique et électronique .....	10
<b>Chapitre II : Généralités sur les membranes</b>	
II.1. Généralités sur les membranes .....	14
II.1.1. Introduction .....	14
II.1.2. Définition d'une membrane .....	15
II.1.3. Classification des membranes .....	15
II.1.3.1. Classification des membranes d'après leur nature chimique.....	15
II.1.3.1. 1. Les membranes minérales .....	15
II.1.3.1.2. Les membranes organiques .....	16
II.1.3.1. 3. Les membranes composites ou hybrides .....	16
II.1.3.2. Classification des membranes d'après leur porosité.....	16
II.1.3.2.1. Membranes poreuses .....	16
II.1.3.2.2. Membranes denses.....	16
II.1.3.3. Classification des membranes d'après leur morphologie .....	17
II.1.3.3.1. Les membranes symétriques (isotropes).....	17
II.1.3.3.2. Les membranes asymétriques (anisotropes) .....	17
II.1.3.4. Classification des membranes suivant leur géométrie.....	18
II.1.3.5. Les membranes classées suivant leurs charges.....	18
II.2. Les procédés membranaires.....	18
II.2.1. Les procédés membranaires utilisant un gradient de pression .....	19

II.2.1.1. La microfiltration.....	19
II.2.1.2. L'ultrafiltration .....	20
II.2.1.3. La nanofiltration .....	20
II.2.1.4. L'Osmose inverse .....	20
II.2.1.5. La Pervaporation.....	21
II.2.2. Procédés membranaires utilisant un gradient de concentration.....	22
II.2.2.1. La Dialyse.....	22
II.2.2.2. Dialyse inverse .....	23
II.2.2.3. Dialyse accélérée .....	24
II.2.2.4. Dialyse à contre-courant .....	24
II.2.2.5. Dialyse à contre-courant et en film mince.....	24
II.2.3. Procédés membranaires utilisant un gradient de température .....	24
II.2.4. Procédés membranaires utilisant un gradient de potentiel électrique.....	24
II.2.4.1. Electrodialyse conventionnelle.....	24
II.2.4.2. Electrodialyse à membrane bipolaire .....	25
II.2.4.3. Electrodialyse à membrane / Electro-électrodialyse .....	26
II.2.4.4. Electrodialyse réversible EDR (à inversion de courant) .....	26
II.2.4.5. L'électrodéionisation .....	26
II.3. Les matériaux membranaires.....	27
II.3.1. Matériaux organiques .....	27
II.3.2. Matériaux inorganiques (minéraux) .....	28
II.3.2.1. Les céramiques .....	28
II.3.2.2. Le carbone .....	29
II.3.2.3. Les métaux.....	29
II.4. Les modules membranaires .....	29
II.5. Méthodes d'élaboration des membranes .....	29
II.5. 1. Frittage.....	30
II.5.2. Etirage.....	30
II.5.3. Perforation radiochimique .....	31
II.5.4. Inversion de phase .....	31
II.6. Techniques de caractérisation des membranes.....	32
II.6.1. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	32
II.6.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	32

II.6.3. La diffraction des rayons X(DRX) .....	33
II.6.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	33
II.7. Applications des procédés membranaires.....	33
II.7. 1. L'industrie laitière .....	34
II.7. 2. Domaine médical et des biotechnologies .....	34
II.7.3. L'industrie pétrochimique .....	34
II.7.4. Dessalement de l'eau de mer .....	34
<b>Chapitre III : Utilisation des bases de Schiff dans les procédés membranaires</b>	
III.1. Utilisation des bases de Schiff dans les techniques de séparation .....	38
III.1.1. Comme agents complexants (pour les métaux /composés organiques chargés).....	39
III.1.2. Comme fonctions de réticulation dans les membranes (fonctionnalisation).....	40
III.2. Bases de Schiff sujet de l'étude.....	41
III.2.1. Synthèses et caractérisation des bases de Schiff .....	41
III.2.1.1. Objectif du travail.....	41
III.2.1.2. Les réactifs .....	41
III.2.1.3. Protocole expérimental de synthèse des bases de Schiff 21 et 22.....	44
III.2.1.4. Protocole générale de formation des bases de Schiff 21 et 22 .....	44
III.2.1.5. Caractérisation.....	47
III.3. Elaboration des membranes .....	49
III.3.1. Les polymères de base.....	49
III.3.2. Protocole expérimental.....	49
III.3.3. Analyses IRTF des différents composés .....	50
III.4. Exemples d'applications .....	56
III.4.1. Comme agents complexants pour les métaux / composés organiques chargés.....	56
III.4.2. Agents de fonctionnalisation dans les membranes.....	56
<b>Conclusion générale</b> .....	61

# Liste des tableaux

## Chapitre I

Tableau I.1 : Types de base de schiff

## Chapitre II

Tableau II.1 : Classification selon l'IUPAC des pores suivants leur taille

Tableau II.2 : Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice

Tableau II.3 : Récapitulatifs des caractéristiques (avantages et inconvénients) des Matériaux membranaires organiques usuels.

Tableau II.4 : Comparaison entre les grandes classes de matériaux inorganiques

## Chapitre III

Tableau III.1 : Bases de schiff utilisées comme agents complexants

Tableau III.2 : Quelques travaux portés dans la bibliographie concernant des membranes modifiées par des bases de schiff

Tableau III.3 : Structures chimiques semi-développées des polymère choisis

Tableau III.4 : Principales attributions des bandes IRTF du PS

Tableau III.5 : Principales attributions des bandes IRTF du PES

Tableau III.6 : Principales attributions des bandes IRTF du PMMA

Tableau III.7 : Principales attributions des bandes IRTF du TAC

Tableau III.8 : Principales attributions des bandes IRTF du PVC

Tableau III.9 : Principales attributions des bandes IRTF de la base de schiff **21**

# Listes des figures

## Chapitre I

- Figure I.1 : Structure générale d'une base de schiff
- Figure I.2 : Structure générale de l'aldimine
- Figure I.3 : Structure générale de la Cétimine
- Figure I.4 : Base de schiff monodentate
- Figure I.5 : Complexe de pd à base de schiff monodentate
- Figure I.6 : Base de schiff bidentate N, N donneur
- Figure I.7 : Base de schiff bidentate N, O donneur
- Figure I.8 : Base de schiff tridentate NON donneur
- Figure I.9 : Base de schiff tridentate ONO donneur
- Figure I.10 : Base de schiff tétradentate  $N_2O_2$  donneur
- Figure I.11 : Synthèse générale d'une base de schiff

## Chapitre II

- Figure II.1 : Schéma d'une membrane sélective
- Figure II.2 : Représentation schématique d'une membrane composite
- Figure II.3 : (a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane symétrique dense
- Figure II.4 : Schéma d'une membrane asymétrique
- Figure II.5 : Membrane à charge électrique
- Figure II.6 : Principe de l'osmose inverse
- Figure II.7 : Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenu
- Figure II.8 : Schéma représentatif de la pervaporation

- Figure II.9 : Principe de la dialyse
- Figure II.10 : Dialyse inverse
- Figure II.11 : Principe de l'électrodialyse conventionnelle
- Figure II.12 : Principe de fonctionnement d'une unité d'électrodialyse à membrane bipolaire
- Figure II.13 : Electrodialyse à membrane
- Figure II.14 : Production de la soude et du chlore par l'électrodialyse à membrane
- Figure II.15 : Production de l'eau ultra pure en utilisant l'électrodéionisation
- Figure II.16 : Schéma illustrant le processus de frittage
- Figure II.17 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon

### **Chapitre III**

- Figure III.1 : L'orthophénylènediamine
- Figure III.2 : Isomérisation de position de fonction de l'orthophénylènediamine
- Figure III.3 : L'acide déhydroacétique
- Figure III.4 : Les principales tautomères de l'acide déhydroacétique
- Figure III.5 : Les sites actifs de l'acide déhydroacétique
- Figure III.6 : L'acide tétronique
- Figure III.7 : Les principaux tautomères de l'acide tétronique
- Figure III.8 : La réactivité de l'acide tétronique
- Figure III.9 : Réaction de formation des bases de schiff **21** et **22**
- Figure III.10 : Mécanisme réactionnel de la formation de la base de schiff **21**
- Figure III.11 : Synthèse de base de schiff **22**



- Figure III.12 : Le déplacement chimique en RMN  $^1\text{H}$  de la Cétimine
- Figure III.13 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de DHA **19** dans le  $\text{CDCl}_3$
- Figure III.14 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la base de schiff **21** dans le  $\text{CDCl}_3$
- Figure III.15 : Spectre de IRTF du PS
- Figure III.16 : Spectre de IRTF du PES
- Figure III.17 : Spectre IRTF du PMMA
- Figure III.18 : Spectre IRTF de TAC. Spectre IRTF du TAC dans la région  $1450\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$
- Figure III.19 : Spectre IRTF du PVC
- Figure III.20 : Spectre IRTF de la base de schiff **21**

# Abréviations

<b>IUPAC</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)
<b>MEIs</b>	membranes échangeuses d'ions
<b>UF</b>	Ultrafiltration
<b>NF</b>	Nanofiltration
<b>MF</b>	Microfiltration
<b>OI</b>	osmose inverse
<b>MEC</b>	membranes échangeuses de cations
<b>MEA</b>	membranes échangeuses d'anions
<b>EDR</b>	Electrodialyse réversible
<b>IRTF</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>SEM</b>	Scanning electron microscopy
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>DHA</b>	l'acide déhydroacétique
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>TAC</b>	Triacétate de cellulose
<b>PMMA</b>	Polyméthacrylate de méthyl
<b>PVC</b>	Polychlorure de vinyle
<b>PSU</b>	Polysulfone
<b>PES</b>	Polyéther sulfone

# *Introduction générale*

## Introduction générale

---

La croissance de l'activité humaines, l'urbanisation et l'industrialisation à grande échelle ont suscité au niveau mondial des problèmes de pollution de l'environnement par des espèces métalliques. Ces derniers sont souvent non biodégradables et ont un caractère bio-accumulatif notamment lorsqu'ils sont présents sous la forme de cations métalliques hydratés.

En effet, certains de ces métaux sont indispensables aux métabolismes des êtres vivants, mais un grand nombre d'entre eux sont toxiques et parfois cancérigène lorsque leur concentration dépasse un certain seuil. De nombreuses études ont été effectuées pour trouver des solutions au problème de la pollution par des technologies conventionnelles (distillation, séparation, extraction...) ou par des procédés membranaires basés sur l'élaboration de nouvelles générations de membranes [1].

Dans ce contexte, l'utilisation des techniques membranaires connaît ainsi une croissance spectaculaire, pour cela de très nombreux projets sont envisagés dans le monde entier pour la recherche de nouvelles techniques de séparation ou de récupération où l'élimination de ces métaux [2]. Les techniques membranaires font partie des nouvelles avancées technologiques, ils sont plus rapides, plus efficaces, facilement adaptables et particulièrement économes en énergie. Ces avantages les qualifiées de technologies de séparation de plus en plus utilisées dans les différentes filières industrielles.

Parmi les différents types de membranes (organiques, minérales ou hybrides), les membranes à base de polymères organiques présentent des avantages considérables, tel qu'un cout de fabrication moyennement faible, ainsi que la disponibilité d'une large gamme de polymères naturels ou synthétiques. Ils ont montré leurs efficacités dans des secteurs d'activité aussi nombreux que varié tel que l'industrie laitière, dessalement de l'eau de mer et l'industrie pharmaceutique, l'industrie chimique, etc [2].

L'objectif de notre travail consiste à élaborer de nouveaux matériaux issus de la modification de polymères par l'incorporation d'autres entités chimiques afin d'améliorer ou obtenir certaines propriétés désirées. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'élaboration de nouvelles membranes par le greffage d'une molécule organique (bases de Schiff) synthétisée au laboratoire sur des polymères commerciaux. Le greffage de la base de Schiff permet d'apporter à la structure du matériau membranaire de nouvelles fonctions qui ont l'effet d'améliorer ses propriétés physicochimiques et surtout électrique [3].

## **Introduction générale**

---

Les bases de Schiff, dont la formule générale est " R CH = NR", ont retenu notre attention car elles sont connues pour être un sort de ligand ayant une forte capacité de coordination, facile à synthétisées et leurs faibles couts [4].

Le contexte de ce travail étant posé, nous pouvons maintenant présenter le sujet abordé au cours des chapitres successifs de ce mémoire, qui représente un recueil bibliographique d'intérêt. Après une introduction générale sur le processus, le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les bases de Schiff, leurs classifications ainsi que leur méthode de synthèse.

Le second chapitre est réservé à une description sommaire des différentes familles de membranes ainsi qu'aux différents types de procédés membranaires et leurs applications.

Dans le troisième chapitre sont présentées les différentes utilisations des bases de Schiff dans les procédés membranaires, la partie expérimentale et les différentes techniques de caractérisations et d'analyses utilisées ainsi que les résultats obtenus.

Enfin, nous clôturons ce mémoire par une conclusion générale et perspectives.

### Références bibliographiques

[1] J. Singh, A. S. Kalamdhad. Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life. *J. Res. Chem. Environ.*, 1(2011)15-21.

[2] N. Abdellaoui, F.M. Laoui, H. Cerbah, O. Arous. Preparation of poly (N, N - dimethylaminoethyl methacrylate) (PDAEM) membranes: Application for water purification. *Journal of Applied Polymer Science.*, 135(2018)1-10.

[3] L. Upadhyaya, X. Qian, S.R. Wickramasinghe. Chemical modification of membrane surface — overview. *Current Opinion in Chemical Engineering.*, 20(2018)13–18.

[4] W. Al Zoubi, N. Al Mohanna. Membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores (A Review). *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy.*,132(2014)854-870.

# *Chapitre I*

*Généralités sur les bases de Schiff*

## I.1. Généralité sur les bases de Schiff

Découvertes en 1864, les bases de Schiff ou azométhines constituent une classe importante de la chimie organique, et même après de plus de cent ans elles continuent d'avoir des propriétés inexplorées [1].

Les bases de Schiff ont montré des propriétés distinctes et sont considérés comme des ligands attractives aussi grâce à la facilité de leurs procédés de préparation qui inclues des méthodes propres et peu onéreuses, leurs obtentions avec de bon rendement, leurs versatilités structurales, leurs grandes stabilité thermique et photonique ainsi que leurs grands pouvoir de coordination en solution ou à l'état solide [2-4].

Vu leurs propriétés physico-chimiques très variées, elles ont connu un développement spectaculaire du fait de ces nombreuses applications :

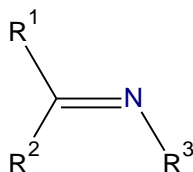
- La chimie, en catalyse, comme intermédiaires dans la synthèse organique, comme stabilisant dans les polymérisations [5].
- En biologie, dans les dérivés de l'azométhines le groupe fonctionnel (C=N) présent dans divers composés naturels (les ancitrocladidine, dérivés de produit naturels la chitosine, et non naturels) des activités antipaludique, antifongique, antibactérienne... [6].
- Elles ont été également extrapolées même à l'échelle industrielle, comme des pigments et colorant, contre la corrosion ... [5,7].

### I.1.1. Définition

Composés organiques possèdent une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel (fonctions iminiques), où l'atome d'azote lié à un groupe alkyle ou aryle [8].

Ces fonctions iminiques résultent d'une condensation d'une amine primaire avec un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone) [5], ont une formule générale de type ( $R_1R_2C=NR_3$ ) où **R** est une chaîne organique (**Figure I.1**) [9].

Selon la nature des radicaux **R** les bases de Schiff acquièrent des comportements divers, aussi bien sur le plan de leur stabilité, de leur basicité, de leur mode de coordination et la diversité de leurs domaines d'application [10].



**Figure I.1** : Structure générale d'une base de Schiff.  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont des groupements alkyles ou aryles



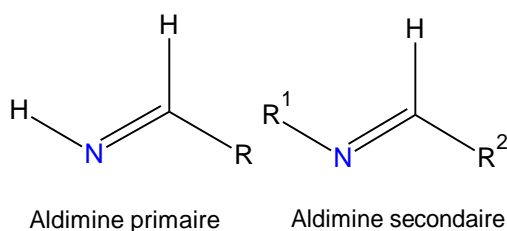
### I.1.2. Classification

#### a) Selon la fonction carbonyle :

Les imines sont des analogues des composés carbonylés (aldéhyde et cétone), on peut les classer comme suit :

##### ✓ Aldimine :

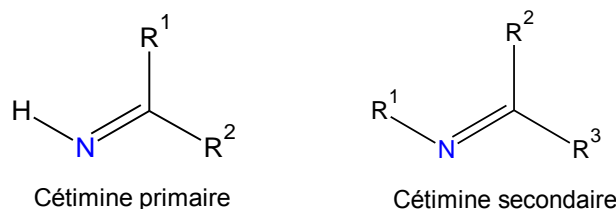
Est une imine de structure analogue à l'aldéhyde avec une formule ( $\text{RCH=NR}$ ) (Figure I.2). Selon la substitution sur l'atome d'azote où elle peut se lier à un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbyle on l'appellera "aldimine primaire" et "aldimine secondaire" respectivement [11].



**Figure I.2.** Structure générale de l'aldimine

##### ✓ Cétimine :

Une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote est attaché à deux groupes alkyles est appelée "Cétimine" de même, en fonction de la nature du substituant de N, on l'appellera "Cétimine primaire" ou "Cétimine secondaire" (Figure I.3) [12].



**Figure I.3 :** Structure générale de la Cétimine.

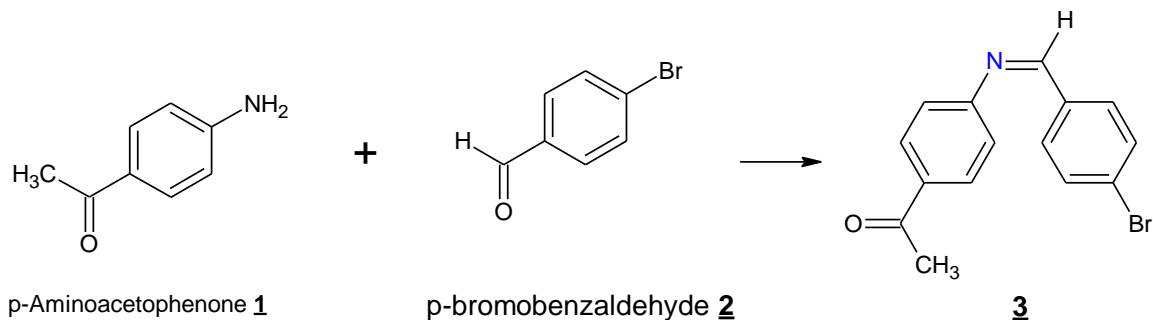
#### b) Selon le nombre d'hétéroatome :

Les bases de Schiff agissent en tant que donneurs d'une paire d'électron à des molécules ou ions accepteurs donc on peut les classer suivant le nombre de dents qu'il porte à savoir : mono, bi, tri, tétra et polydenté comme suit :

##### b.1) Base de Schiff monodentate :

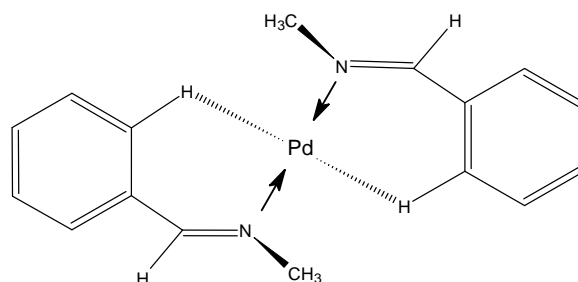
C'est une molécule qui possède un seul site de fixation (site de coordination) où elle s'attache à l'atome centrale dans un complexe de coordination par un seul atome.

La base de Schiff **3** est obtenue par l'action de la p-aminoacetophenone sur le p-bromobenzaldehyde [13], comme il est montré ci-dessous :



**Figure I.4** : Base de Schiff monodentate **3**.

Dans ce type de ligand, la présence d'un seul atome d'azote(N) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe, signalons que kusmina et coll aient pu former, avec ce type de ligand (monodentate / N-benzylidenemethanamine) un complexe de palladium stabilisé par l'interaction (Pd...H) [14-15] comme le montre la (**Figure I.5**) suivante :

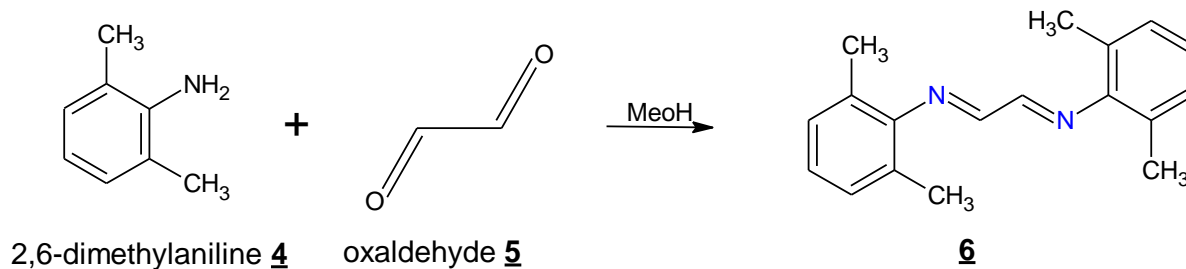


**Figure I.5** : Complexe de Pd à base de Schiff monodentate.

### b.2) Base de Schiff bidentate :

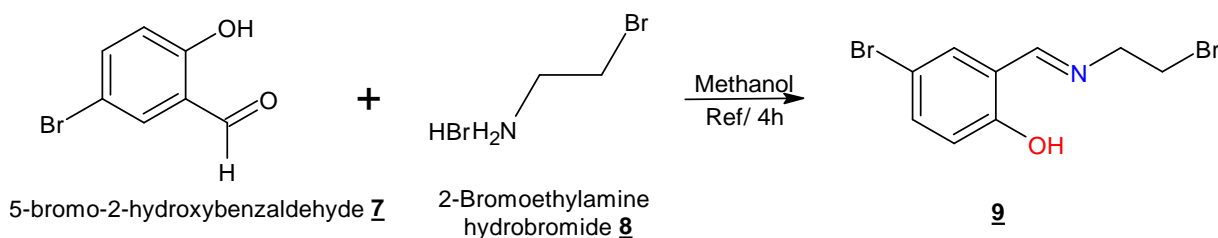
Ces bases sont porteuses de deux hétéroatomes donneurs d'électrons, elles se trouvent sous plusieurs formes NN, NO, NS... [16].

La réaction de diamine **4** sur l'oxaldehyde conduit à la formation de la base de Schiff bidentate **6**. (**Figure I.6**)



**Figure I.6 :** Base de Schiff bidentate N, N donneur.

La base de Schiff bidentate N, O donneur **9** est obtenu à partir du composé hydroxybenzaldéhyde **7** et le 2-bromoéthylamine **8** dans éthanol pendant 4h (**Figure I.7**) [17].



**Figure I.7 :** Base de Schiff bidentate N, O donneur.

### b.3) Base Schiff tridentate :

En chimie de coordination le ligand tridenté fait l'objet d'un moyen qui facilite la stabilisation des métaux de transition, elle possède trois sites de coordination et six électrons de liaison pour coordonner un centre métallique. En général elle peut former avec ce dernier (centre métallique) deux hétérocycles stables de quatre, cinq, six ou sept chaîons [18].

On peut trouver différent type de bases de Schiff tridenté selon leurs sites donneurs soit NON et ONO :

#### ➤ NON donneur :

La base de Schiff tridentate **12** (NON donneur) est obtenue à partir de l'addition nucléophile de la diamine aliphatique **11** sur le 2-hydroxybenzaldéhyde **10** dans l'éthanol (**Figure I.8**) [14].

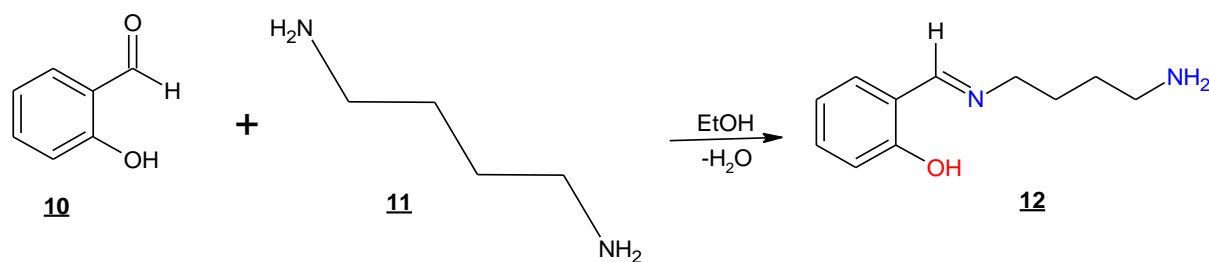


Figure I.8 : Base de Schiff tridentate NON donneur.

La réaction de l'aminopropanol **14** sur la fonction carbonyle du composé **13** conduit à la formation de la base de Schiff tridentate **ONO** donneur **15** (Figure I.9) [19].

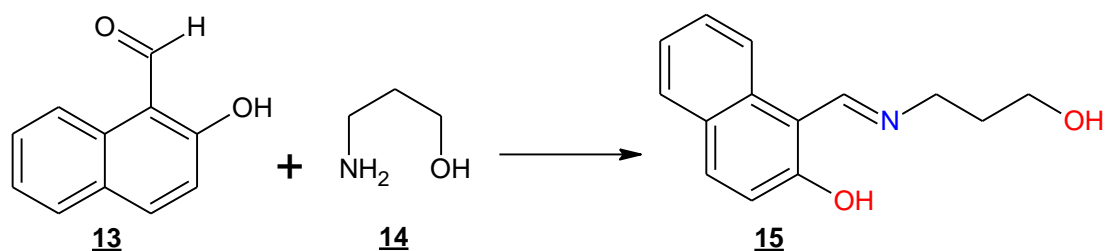


Figure I.9. Base de Schiff tridentate ONO donneur.

#### b.4) Base de Schiff tétradentate :

Les bases de Schiff tétradentates sont connues pour leurs fortes capacités à coordonner les métaux et à les stabiliser dans divers états d'oxydation, elles sont les bons candidats en vue de l'obtention des complexes [20-21]. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive d'acétophénone, de salicylaldehyde ou autres composés apparentés [14].

La base de schiff tétradentate N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donneur **17** obtenu à partir de la double attaque nucléophile de la diamine cyclique **16** sur le 2-hydroxybenzaldéhyde **10**. (Figure I.10)

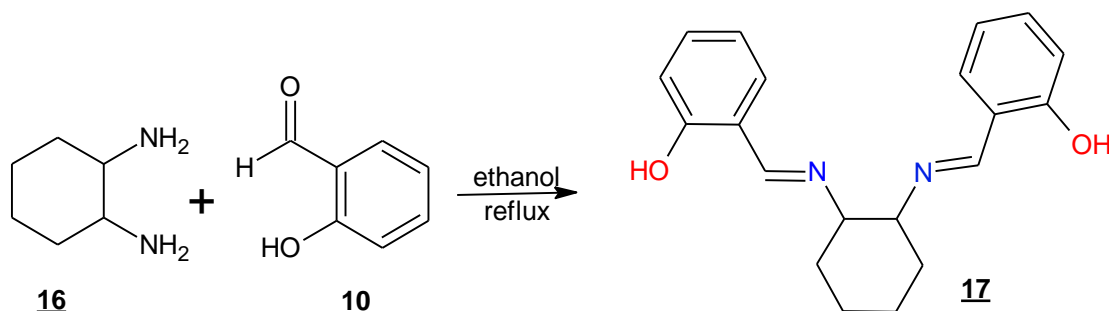
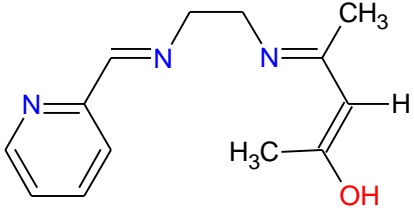
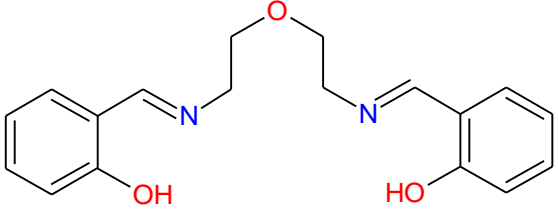
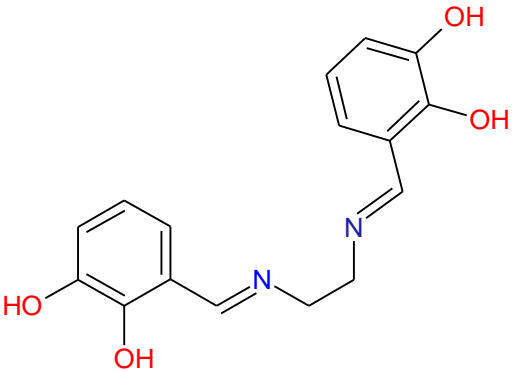
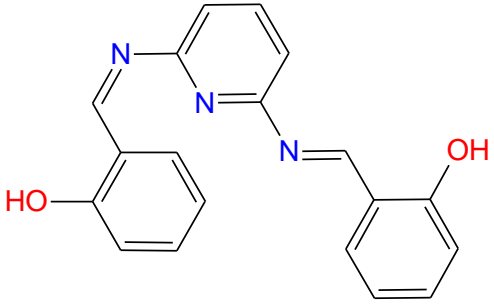


Figure I.10 : Base de Schiff tétradentate N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donneur.

Il existe d'autres classes de bases de Schiff qui sont regroupées dans le **tableau I.1** ci-dessous [22-25] :

**Tableau I.1** : Différentes classes de bases de Schiff.

<p><b>Base de Schiff tétradentate</b> : Site <math>N_3O</math> donneur</p> 	<p><b>Base de Schiff Pentadentate</b> : Site <math>N_2O_3</math> donneur</p> 
<p><b>Base de Schiff hexadentate</b> : Site <math>N_2O_4</math> donneur</p> 	<p><b>Base de Schiff pentadentate</b> : Site <math>N_3O_2</math> donneur</p> 

## I.2. Méthode générale de synthèse de la base de Schiff

Plusieurs méthodes de synthèse sont rapportées en littérature pour la préparation de cette classe de produit. La méthode classique a été signalée par Hugo Schiff impliquant la condensation d'un aldéhyde ou cétone et une amine primaire avec un catalyseur acide ou catalyseur basique [1, 5], cette condensation s'effectue selon un mécanisme réactionnel en deux étapes :

- 1) La première étape du mécanisme, l'azote de groupe amine, étant de nature nucléophile, attaque le carbone carbonyle est conduit à un intermédiaire amino-alcool instable dont un atome de carbone est porteur de deux fonctions électroattractrices (fonction hydroxyle et la fonction amine) [26-27].

- 2) La deuxième étape est caractérisée par une déshydratation, départ d'une molécule d'eau facilement par voie catalytique (acide ou base) pour donner une base de Schiff (imine) [26-27]. (Figure I.11)

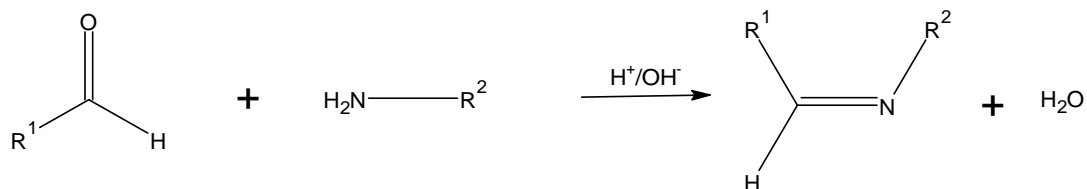


Figure I.11 : Synthèse générale d'une base de Schiff [28].

### I.3. Facteurs influencent la Synthèse de la base de Schiff

#### I.3.1. pH de milieu

Comme les amines sont des composés basiques elles sont rapidement protonées dans les milieux acides, c'est pourquoi la concentration de l'acide ne doit donc pas être trop élevée.

Une fois l'amine est protonée elle ne peut plus fonctionner comme agent nucléophile et devient indisponible pour une attaque sur le carbone de groupe carbonyle, par conséquent la réaction ne peut pas avoir lieu.

D'un autre coté dans des conditions réactionnelles fortement basique la réaction est empêchée à cause de l'absence de proton dans le milieu (pas de suffisamment de proton disponible pour catalyser l'élimination de groupe hydroxyle) [29].

#### I.3.2. Effet stérique et électronique

Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans cette réaction de condensation puisque la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que dans le cas d'une cétone [29].

**Références bibliographiques :**

- [1] W. Qin, S. Long, M. Panunzio, S. Biondi. Schiff bases: A short Survey on an Evergreen Chemistry Tool Molecules., 18(2013)12264-12289.
- [2] A. D. Khalaji, D. Das, D. Thermal stability of copper (II) and nickel (II) Schiff base complexes. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry., 120(2015) 1529–1534.
- [3] S. Belaid, A. Landreau, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, G. Bouet, J. P. Bouchara. Synthesis, characterization and antifungal activity of a series of manganese (II) and copper (II) complexes with Ligands derived from reduced N, N'-O-phenylenebis(salicylideneimine). Journal of Inorganic Biochemistry., 102(2008)63-69.
- [4] M. S. More, P. G. Joshi, Y. K. Mishra, P. K. Khanna. Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. Materials Today Chemistry, 14 (2019) 1-22.
- [5] C. M. da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. B. Martins, A. de Fatima. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. Journal of Advanced Research., 2(2011)1-8.
- [6] S. Kaya, S. Erkan, D. Karakaş. Computational investigation of molecular structures, spectroscopic properties and antitumor-antibacterial activities of some Schiff bases. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 244(2020) 1-10.
- [7] S. K. Saha, P. Banerjee. Introduction of newly synthesized Schiff base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M Hcl medium: an experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. Materials Chemistry Frontiers., 2(2018)1674-1691.
- [8] S. Hossain, P. K. Roy, C.M. Zakaria, K. E. Zahan. Selected Schiff base coordination complexes and their microbial application: A review. International journal of chemical studies, 6(2018) 19-31.
- [9] T. T. Tidwell. Hugo (Ugo). Schiff bases, and a century of beta-lactam synthesis. Angew Chem Int Ed Engl., 47(2008)1016-1020.
- [10] S. A. Dalia, F. Afsan, S. Hossain, N. Khan, C. Zakaria, K. E. Zahan, M. Ali. A short review on chemistry of Schiff base metal complexes and their catalytic application. International Journal of Chemical Studies., 6(2018) 2859-2866.
- [11] J. Masdemont, J. A. Luque-Urrutia, M. Gimferrer, D. Milstein, A. Poater. Mechanism of coupling of Alcohols and Amines to Generate Aldimines and H<sub>2</sub> by a pincer Manganese catalyst. ACS Catalysis. , 9(2019)1662-1669.
- [12] <https://fracademic.com/dic.nsf/frwiki/1899574>. Consulter le 27/10/2020.

- [13] R. M. Ramadan, A. K. Abu Al-Nasr, A.F.H. Noureldeen. Synthesis, spectroscopic studies, antimicrobial activities and antitumor of a new monodentate V-shaped Schiff base and its transition metal complexes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy.*, 132(2014)417-422.
- [14] F. Fenanir. Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands bases de Schiff. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif 2009.
- [15] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller. Electrode chirale. *Journal of Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3549-3550.
- [16] J. Zheng, Y. Yoa, M. Li, L. Wang, X. Zhang. A non-MPD- type reverse osmosis membrane with enhanced permselectivity for brackish water desalination. *Journal of Membrane Science.*, 565(2018)104-111.
- [17] G. Garivani, A. Ghavami, V. Eigner, M. Dusek, A. D. Khalaji. A new oxidovanadium (IV) complex containing an O, N-bidentate Schiff base ligand: synthesis, characterization, crystal structure determination, thermal study and catalytic activity for an oxidative bromination. *Chinese Chemical Letters.*, 26(2015)779-784.
- [18] D. Peng, X. Yan, C. Yu, S. Zhang, X. Li. Transition metal complexes bearing tridentate Ligands for precise olefin polymerization. *Polymer Chemistry*, 7(2016)1-33.
- [19] S. Bag, P. K. Bhaumik, S. Jana, M. Das, M. P. Bhowmik, S. Chattopadhyay. Synthesis and characterization of square planar nickel (II) complexes with pendant Ligands: examples of bidentate bonding modes of potentially tri and tetra-dentate Schiff base. *Polyhedron.* , 65(2013)229-237.
- [20] P. G. Cozzi. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chem. Soc. Rev.*, 33 (2004) 410–421.
- [21] X. H. Lu, Q. H Xia, H. J. Zhan, H. X. Yuan, C. P. Ye, K. X. Su, G. Xu. Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate Schiff-base complexes for the epoxidation of styrene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250(2006)62-69.
- [22] M. S. Ray, R. Bhattacharya, S. Chaudhuri, L. Righi, G. Bocelli, G. Mukhopadhyay, A. Ghosh. Synthesis, characterization and X-ray crystal structure of copper(II) complexes with unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands: first evidence of Cu(II) catalysed rearrangement of unsymmetrical to symmetrical complex. *Polyhedron.*, 22(2003) 617–624.
- [23] H. Wu, G. Pan, Y. Bai, H. Wang, J. Kong, F. Shi, X. Wang. Preparation, structure, DNA-binding properties, and antioxidant activities of a homodinuclear erbium (III) complex with a pentadentate Schiff base ligand. *Journal of Chemical Research.* , 38(2014)211-217.



- [24] T. Jeong, H. K. Lee, D. Jeong, S. Jeong. A lead (II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of N, N'-bis (salicylidene)-2, 6-pyridinediamine. *Talanta.* , 65(2005)543-548.
- [25] L. Salmon, P. Thuery, E. Riviere, J. –J. Girerd, M. Ephritikhine. Structure and magnetism of the first strictly dinuclear compound containing paramagnetic 3d and 5f metal ion, Major influence of the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ion coordination on the exchange  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-U}^{\text{II}}$  interaction. *Chemical Communications.*, (2003)762-763.
- [26] F. Sebti. Synthèse, caractérisation et activités biologiques d'un ligand chélateur des ions métalliques. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Sétif, 2017.
- [27] M. Rudrapal, D. Biplab. Chemistry and biological importance of heterocyclique Schiff's bases. *International Research Journal of pure and applied chemistry*, 3 (2013) 232-249.
- [28] P. Goel, D. Kumar, S. Chandra. Schiff's Base Ligands and Their Transition Metal Complexes as Antimicrobial Agents. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences.*, 4(2014)1946-1964.
- [29] M. Shabbir. Synthesis, characterization and application of Schiff base metal complexes containing O, N, S and P donor Ligands. Thèse de doctorat, Université de Quaid-i-Azam, Islamabad 2015.

*Chapitre II*

*Généralités sur les*

*membranes*

**II.1. Généralités sur les membranes****II.1.1. Introduction**

La révolution technologique qu'a connu le monde dans les divers domaines de l'industrie, la médecine, l'agricole et d'autres a contribué largement à l'amélioration du bien-être dans la vie quotidienne de l'humanité. Malheureusement, cette révolution à un rythme effréné sans tenir compte de ses effets sur l'environnement, la flore et la faune, ainsi que sur la sécurité et la santé des populations, suite à une émergence de polluants dangereux (effluents liquides, gazeux). Afin de remédier à ces conséquences indésirables, les chercheurs ont eu recours à un ensemble de méthodes basées sur la séparation parmi lesquelles : la distillation, précipitation, cristallisation, extraction, adsorption, échange d'ion...

Parmi ces techniques, les procédés membranaires ont pris une place prépondérante en raison de leur fondement sur le principe de séparation sélective. Historiquement, le terme membrane est apparue au 18<sup>ème</sup> siècle, mais à cette époque leur utilisation a été limitée pour le domaine médical et elle ne dépasse pas l'échelle de laboratoire, la première application industrielle importante des membranes synthétiques remonte à la deuxième guerre mondiale, réalisée par les Allemands pour le dessalement de l'eau de mer pour l'autonomie de leurs sous-marins [1].

Beaucoup de personnes suggèrent qu'une membrane ressemble à un filtre permettant la séparation préférentielle des composants d'un mélange en fonction de leurs tailles. Cependant, la structure et la fonction d'une membrane sont plus complexes.

Les membranes peuvent être poreuses ou denses, chargés ou neutres, isotropiques ou anisotropiques, offrent un large potentiel d'application comme la concentration, la purification, le fractionnement, et la valorisation des produits des réactions [2]. La versatilité structurale et fonctionnelle est due principalement à la diversité des matériaux constitutifs qui peuvent être organiques ou inorganiques, avec des structures et propriétés contrôlables, aussi que la possibilité de provoquer des modifications convenables sur ces derniers.

La mise en œuvre de ces procédés membranaires leur permet d'être plus favorables que les procédés traditionnels surtout sur le plan économique, car elles présentent une séparation permselective avec une moindre consommation énergétique (la séparation s'effectue à des températures ambiantes et sans changement d'états). De ce fait, les espèces séparées ne subissent aucune altération. Ils ne génèrent pas de déchets supplémentaires dû à leur fonctionnement ce que les rendent des procédés dits propres [3].

### II.1.2. Définition d'une membrane

La membrane est l'élément-clef du procédé membranaire, elle constitue une barrière mince qui joue le rôle d'interface sélective, elle contrôle le transport des espèces chimiques entre deux compartiments qu'elle sépare, et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force motrice appliquée de part et d'autre de cette interface (barrière). Cette force motrice a pour but d'accélérer le processus de séparation. Elle peut être un gradient : de pression, de potentiel électrique, de potentiel chimique ou de température. Le fluide d'alimentation se subdivise en deux courants, celui traversant la membrane est appelé « perméat ou filtrat », et le fluide qui est retenu par la membrane est appelé « retentât ou concentrât », comme il est montré par la Figure II.1 [4-6].

Le transfert préférentiel des espèces repose essentiellement sur :

- La Capacité de ces espèces à diffuser à travers le matériau membranaire ;
- La taille de ces espèces par rapport à celle des pores de la membrane ;
- Une exclusion ionique ;

Comme il peut être une combinaison de ces différents mécanismes [4].

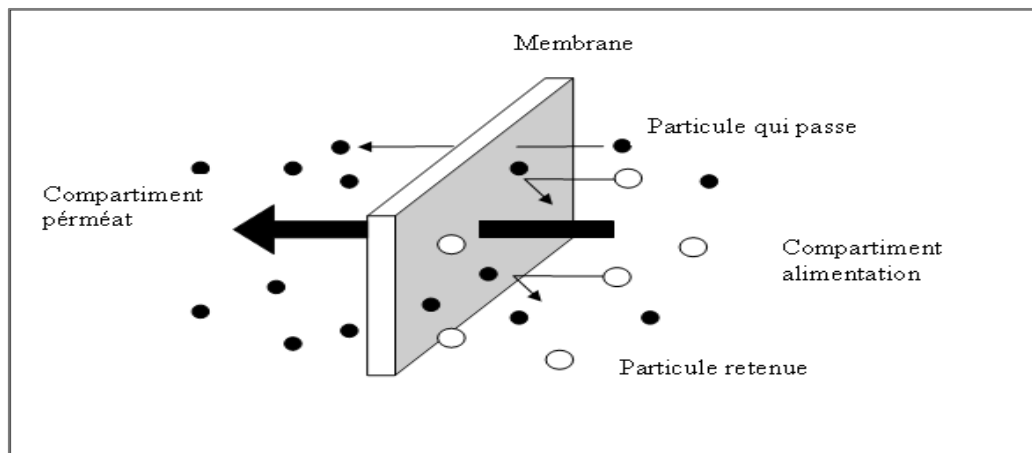


Figure II.1 : Schéma d'une membrane sélective [1].

### II.1.3. Classification des membranes

#### II.1.3.1. Classification des membranes d'après leur nature chimique

##### II.1.3.1. 1. Les membranes minérales

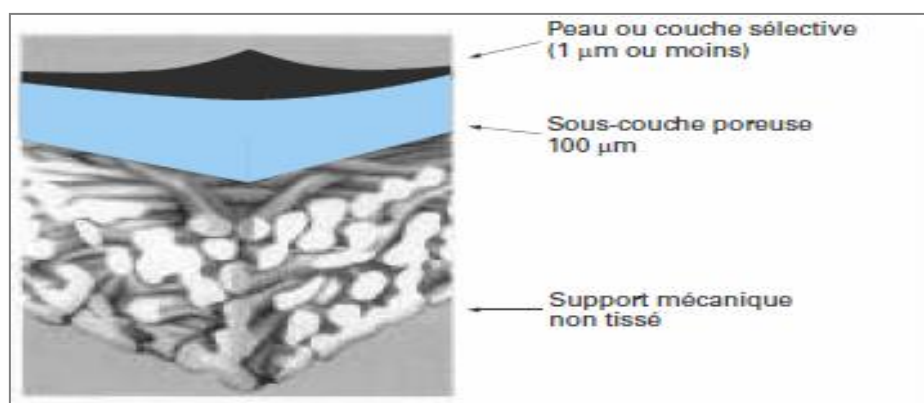
Ce type de membranes est constitué de matériaux minéraux, comme les céramiques, les métaux frittés, le carbone et les verres. Ces membranes sont très sélectives et très perméables. Elles représentent une résistance chimique, thermique et mécanique plus grande que les membranes organiques. Cependant, elles sont friables et plus couteuses que les membranes organiques [7].

### II.1.3.1.2. Les membranes organiques

Ces membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, poly sulfones, polyamides, etc.). Elles sont plus au moins hydrophobes, avec une large gamme de seuil de coupure et une perméabilité importante. Environ 90% des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration sont constituées de membranes organiques [6,7].

### II.1.3.1. 3. Les membranes composites ou hybrides

Elles sont constituées d'un assemblage de plusieurs couches de matériaux se différenciant par leurs porosités et compositions chimiques, leur développement vise une optimisation de la perméabilité de la membrane avec une faible épaisseur. Ces membranes sont des membranes planes ou tubulaires de nanofiltration ou d'osmose inverse (**Figure II.2**) [8].



**Figure II.2** : Représentation schématique d'une membrane composite [8].

### II.1.3.2. Classification des membranes d'après leur porosité

#### II.1.3.2.1. Membranes poreuses

La séparation des solutés par des membranes poreuses est principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de tailles de pores. Généralement, seulement les molécules de tailles supérieures peuvent être séparées par des membranes poreuses [4].

Selon l'IUPAC, d'après le tableau II.1, les pores peuvent être subdivisés en trois catégories selon leur taille [1].

**Tableau II.1**: Classification selon l'IUPAC des pores suivants leur taille.

Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille de pore	<2 nm	2-5 nm	>50 nm

#### II.1.3.2.2. Membranes denses

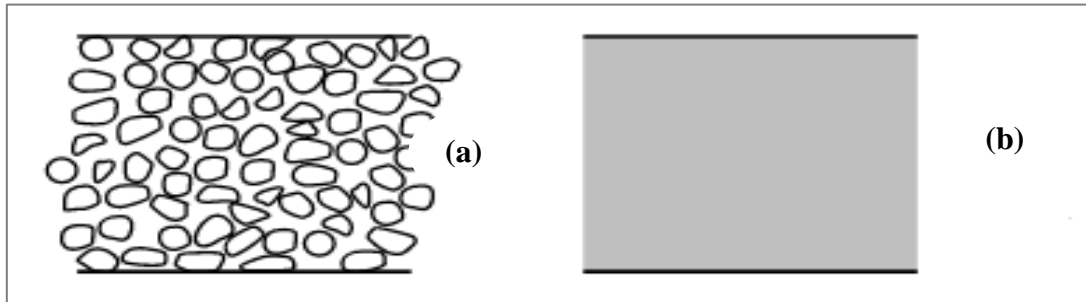
Ces membranes consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration, de potentiel électrique, ou d'une force

de pression. Une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine, Si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère [4].

### II.1.3.3. Classification des membranes d'après leur morphologie

#### II.1.3.3.1. Les membranes symétriques (isotropes)

Ces membranes ont des propriétés structurales constantes sur toutes leurs épaisseurs. Elles sont composées d'un seul matériau. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses (**Figure II.3**) [8].

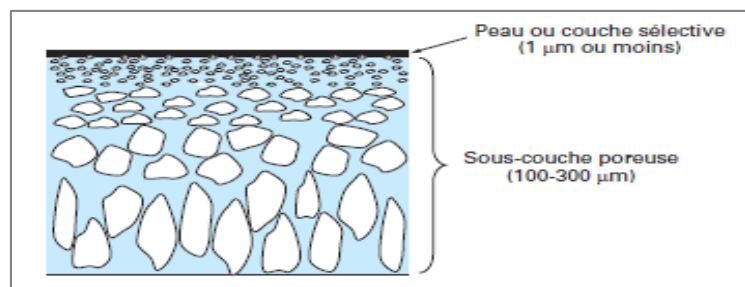


**Figure II.3:**(a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane Symétrique dense [9].

#### II.1.3.3.2. Les membranes asymétriques (anisotropes)

Ces membranes possèdent une structure composite variée de la surface de la membrane vers l'intérieur, elles ont une porosité variable sur l'épaisseur de la membrane. Elles présentent deux parties distinctes : la peau et la sous-couche poreuse (**Figure II.4**).

- La peau ou couche sélective, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane,
- La sous-couche poreuse, constitue la majeure partie de l'épaisseur de la membrane, sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 %. Elle assure la résistance mécanique de la membrane [8].



**Figure II.4:** Schéma d'une membrane asymétrique [8].

#### II.1.3.4. Classification des membranes suivant leur géométrie

La forme des membranes détermine la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules. Les membranes peuvent être classées selon la forme sous laquelle elles sont fabriquées [10] :

- ❖ Membranes cylindriques
- ❖ Membranes tubulaires ;
- ❖ Membranes en fibre Creuses ;
- ❖ Membranes planes.

#### II.1.3.5. Les membranes classées suivant leurs charges

Les membranes peuvent être chargées ou non chargées. Les membranes chargées dites « Les membranes échangeuses d'ions (MEIs) » peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores de ce type de membranes sont chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage des anions alors que celles chargées négativement favorisent le passage de cations. Ainsi, la séparation à l'aide de membranes chargées dépend principalement de la répulsion des ions avec la même charge et de la taille des pores. La charge et la concentration des ions contrôlent le processus de séparation [4] (Figure II.5).

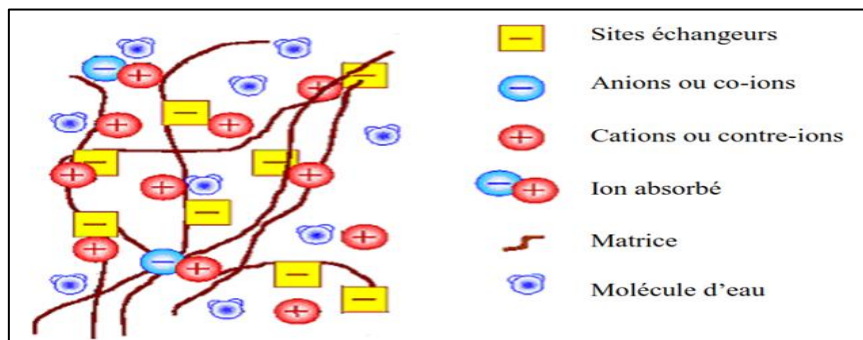


Figure II.5 : Membrane à charge électrique [9].

## II.2. Les procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des procédés physiques de séparation se déroulant en phase liquide ou gazeuse. Leur but doit satisfaire une demande précise, pour chaque procédé correspond un type de membrane particulier. Ces procédés sont regroupés en fonction des forces de transfert qui accélèrent le processus de séparation ou aussi selon les types de solutés, dont elles assurent la séparation.

Les différents procédés de séparation membranaires sont présentés dans le **tableau II.2**, le critère de classification choisi est la force motrice appliquée en amont et en aval de la membrane.

Tableau II.2: Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice [11].

Force motrice	Procédé
Gradient de pression ( $\Delta P$ )	Microfiltration
	Ultrafiltration
	Nanofiltration
	Osmose inverse
	Pervaporation
Gradient de concentration ( $\Delta C$ )	Dialyse
	Dialyse inverse
	Dialyse accélérée
	Dialyse à contre-courant
	Dialyse à contre-courant et en film mince
Gradient de potentiel électrique ( $\Delta E$ )	L'électrodialyse Conventionnelle
	L'électrodialyse à membrane bipolaire
	Electrodialyse à membrane / Electro-électrodialyse
	L'électrodialyse réversible EDR (à inversion de courant)
	L'électrodéionisation
Gradient de température ( $\Delta T$ )	Thermo-osmose
	Distillation membranaire

### II.2.1. Les procédés membranaires utilisant un gradient de pression

Ces procédés appelés également procédés baromembranaires, où la pression transmembranaire est la force motrice qui opère (gère) ce mode de procédés. Ces techniques s'appuient sur une séparation fluide /particule d'où le qualificatif de filtration membranaire. Les membranes mettant en œuvre dans ces procédés sont distinguées par leurs tailles de pores, elles sont capables d'effectuer la séparation en fonction de masses et des dimensions des solutés qui les traversent. Ces procédés sont :

#### II.2.1.1. La microfiltration

Les membranes impliquées dans tel procédé ( la microfiltration est définie comme un procédé de séparation solide –liquide) ayant des tailles de pores comprises entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$  et une couche sélective d'épaisseur comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ , spécialement conçues pour empêcher des particules en suspension, des bactéries, ou des colloïdes et de certaines ions après fixation de ces derniers sur des particules plus grandes obtenues par complexation, précipitation ou encore par floculation, sous une pression transmembranaire généralement <3 bar [ 12 ,13] .



### II.2.1.2. L'ultrafiltration

Cette technique joue le rôle d'un tamis moléculaire qui laisse passer les petites molécules comme (eau, sels ..... ) et arrête les molécules de masses molaires élevées (polymères, protéines colloïdes), à travers une membrane microporeuse de taille de pore compris entre 1 et 100 nm. L'ultrafiltration possède actuellement un large potentiel d'application industrielles, parce qu'elle travaille à basse pression transmembranaire, et parfois utilisé comme un prétraitement avant de passer à la nanofiltration ou à l'osmose inverse [12].

### II.2.1.3. La nanofiltration

Elle apparue plus tardivement sur le marché. Avant 1984 les membranes utilisées en nanofiltration, étaient connues comme des membranes d'osmose inverse à faible pression ou bien des membranes d'ultrafiltration à pores très fins [3]. La dimension des pores dans la nanofiltration présente un avantage à lui mais l'inconvénient réside dans la nécessité de travailler à haute pression transmembranaire. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 300g / mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates, etc.) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 300 g / mol sont, par contre, fortement retenus [12].

### II.2.1.4. L'Osmose inverse

L'osmose inverse se différencie des autres médias filtrants en ce que concerne les notions de granulométrie et les tailles des pores, car il est effectué par des membranes denses permettant le transfert net de molécule de solvant (généralement l'eau), et stoppent les petites particules comme les sels ou les composés dissout dans ce dernier.

Le phénomène de l'osmose est décrit par la présence de deux compartiments de concentration différentes (l'un d'eau pur, l'autre d'une solution aqueuse concentrée) séparé par une membrane semi-perméable (**Figure II.6**).

Le flux traverse la membrane spontanément de compartiment le moins concentré vers le compartiment le plus concentré, ce que conduit à une augmentation de pression (c'est la pression osmotique) jusqu'au niveau d'équilibre. Le principe de l'osmose inverse repose sur l'application d'une pression supérieure à la pression osmotique afin d'inverser le flux osmotique naturel. Ce procédé nécessite une haute pression transmembranaire, et il est caractérisé par un taux de rejet généralement élevé [14].

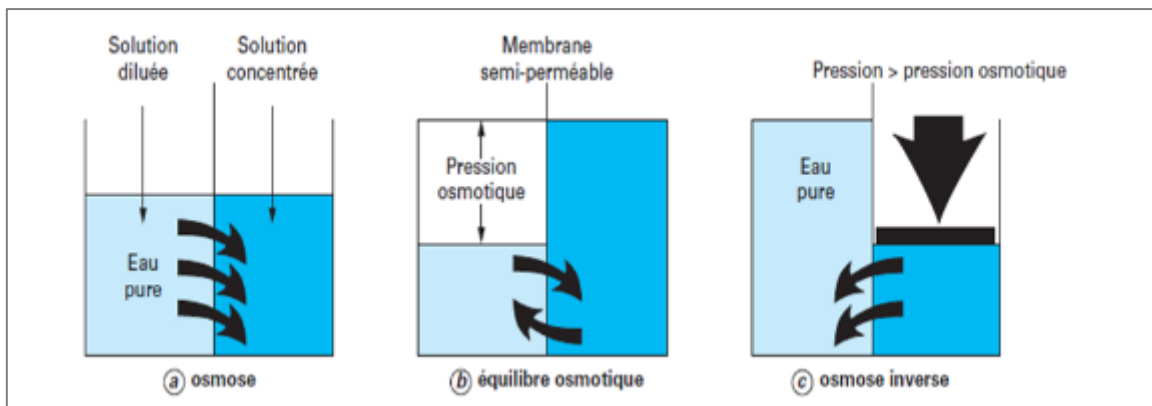


Figure II.6 : Principe de l'osmose inverse [12].

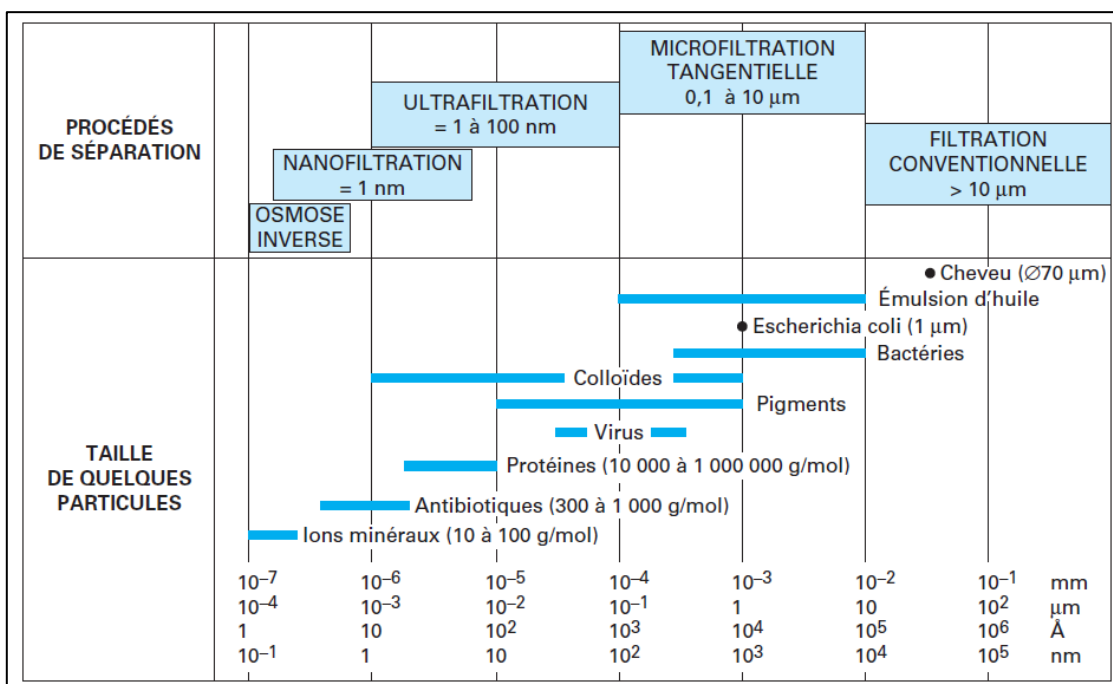


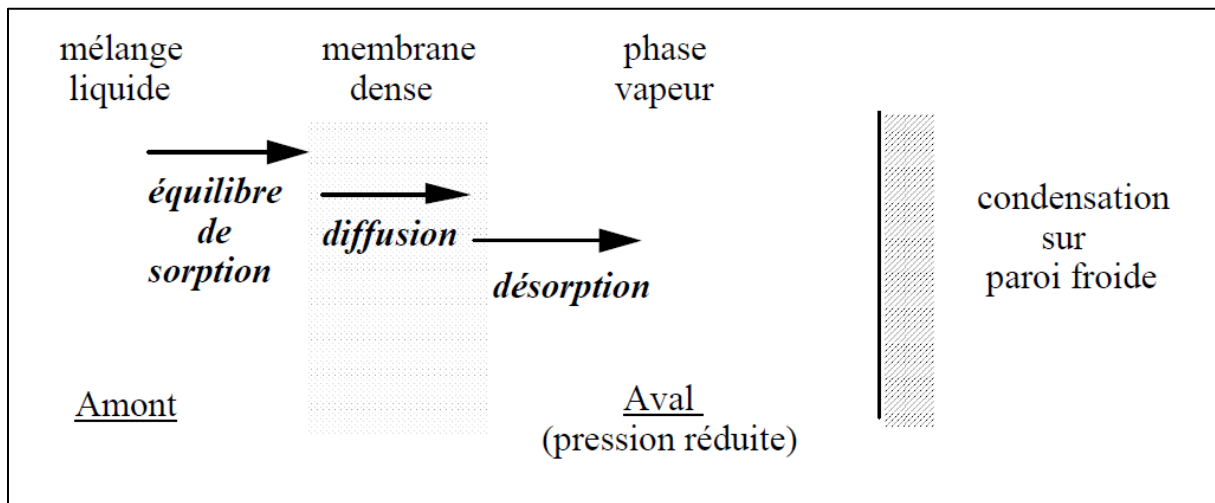
Figure II.7 : Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenues [12].

### II.2.1.5. La Pervaporation

La pervaporation a été montrée sur le stade industriel en tant que procédé d'épuration, d'extraction, ou de déplacement d'équilibre, qui met à profit une combinaison d'une séparation membranaire avec une évaporation partielle. Elle est utilisée si l'alimentation de la membrane est un mélange liquide.

Cette technique est assurée généralement par une membrane dense où la force motrice est une différence de pression de vapeur des composants perméables entre la face amont et la face aval de ce dernier. Le transfert de la matière repose sur un mécanisme de sorption-diffusion, au cours de cette opération le mélange d'alimentation subira une évaporation. Une partie seulement de composition s'absorbe en phase vapeur sur la face amont de la membrane

(l'inégalité d'adsorption est dû principalement à la sélectivité de la membrane), les vapeurs finalement diffusées se condensent sur une paroi froide (**Figure II.8**) [1 ,15].



**Figure II.8 :** Schéma représentatif de la pervaporation [16].

### II.2.2. Procédés membranaires utilisant un gradient de concentration

La migration des espèces dans ces techniques a pour but d'égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre d'une membrane semi-perméable sous l'effet d'un gradient de concentration où le transfert sera de la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée. Parmi ces techniques on cite :

#### II.2.2.1. La Dialyse

Cette technique assure le transfert de soluté à faible masse moléculaire (les membranes impliquées dans ce procédé sont imperméables à l'eau) par un mécanisme de pénétration/diffusion où le passage est en fonction de la taille moléculaire et de la différence de taux de diffusion [17].

Le flux traverse la membrane de la zone la plus concentrée au moins concentré (**Figure II.9**) pour :

- Produire un équilibre de concentration dans les deux compartiments (dialyse à l'équilibre) si on garde la quantité de phase en cours de concentration (compartiment B) ;
- Une élimination quasi totale si on renouvelle suffisamment la phase en cours de concentration.

- La possibilité de provoquer des modifications des conditions opératoires de dialyse (des traitements chimiques ou mécaniques) offre diverses méthodes de séparation parmi lesquelles on cite :

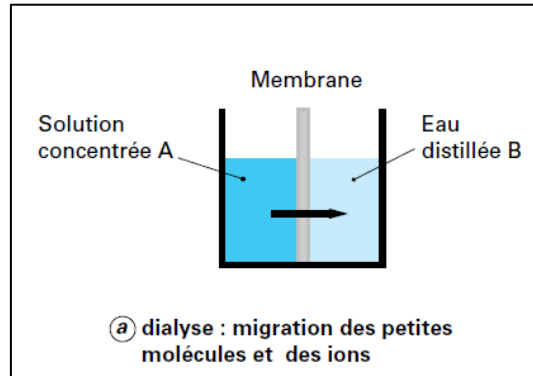


Figure II.9 : Principe de la dialyse [17].

### II.2.2.2. Dialyse inverse

L'intérêt de ce type de dialyse (dialyse inverse) est de concentrer les solutions moléculaires en particulier les protéiques.

Pour ce fait la dialyse inverse garde la même forme membranaire que la dialyse (utilisant une membrane en tube cylindrique) mais l'ensemble membrane- solution à concentrer est plongé cette fois dans un polymère de synthèse à état sec, très soluble dans l'eau, ce que va permettre le passage de molécule de solvant et donc concentrer la solution protéique (**Figure II.10**) [17].

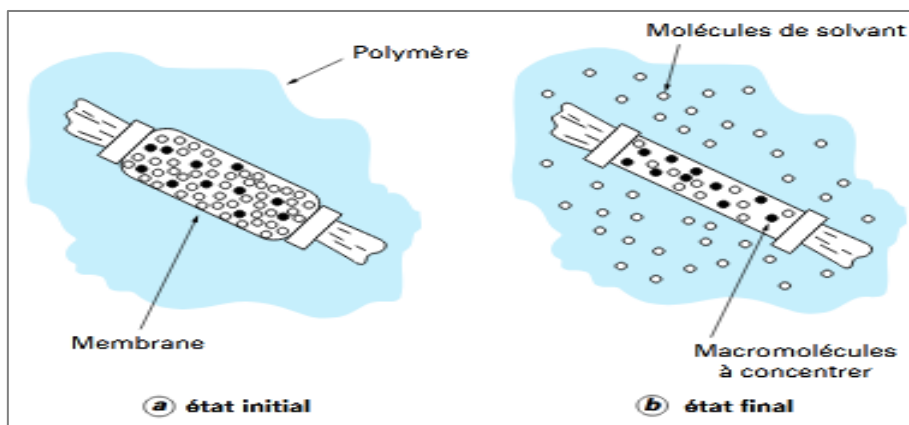


Figure II.10 : Dialyse inverse [17].

**II.2.2.3. Dialyse accélérée**

Dialyse accélérée a pour but d'augmenter le taux de diffusion par un traitement chimique au niveau du dialysat.

Elle est basée sur l'ajout de quantités suffisantes des ions minéraux afin de créer une pression osmotique élevée, ce qui favorise le passage d'eau vers le dialysat et au même temps l'entraînement des ions minéraux à travers la membrane [17].

**II.2.2.4. Dialyse à contre-courant**

Cette technique est visée à améliorer le rendement de la dialyse, en faisant circuler en continu le dialysat en sens inverse du liquide à dialyser [17].

**II.2.2.5. Dialyse à contre-courant et en film mince**

La quantité de soluté traité est d'autant plus grande que le rétentat existe sous forme d'un mince film, rapidement renouvelé. Craig montre qu'avec un dialyseur à film mince, un seul passage de 6 à 8 minutes peut, par exemple, annuler la radioactivité du tritium dans l'eau traitée dans le rétentat, ou qu'il est possible d'éliminer 99 % de la bacitracine (poids moléculaire = 1422 Da) du compartiment rétentat [17].

**II.2.3. Procédés membranaires utilisant un gradient de température**

Lorsque la membrane sépare deux phases maintenues à deux températures différentes, il se produit alors un transfert de chaleur de la phase à température élevée vers la phase à basse température. En plus de ce flux de chaleur, il peut se produire un transfert de matière, on distingue :

- La thermo-osmose ;
- La distillation par membrane [1].

**II.2.4. Procédés membranaires utilisant un gradient de potentiel électrique**

Les procédés électromembranaires ne cessent à avoir un essor considérable en tant que méthodes de séparation. Elles utilisent des membranes échangeuses d'ions qui permettent le rejet de ces derniers grâce à leurs charges sous l'application d'un potentiel électrique. Parmi ces techniques, on cite les plus joignables sur le plan industriel.

**II.2.4.1. Electrodialyse conventionnelle**

Le procédé est assuré par un dispositif appelé « électrodialyseur » constitué généralement de deux électrodes (l'anode et la cathode) entre lesquelles est placée une succession de motifs élémentaires. Le motif est composé d'une alternance de membranes échangeuses de cations (MEC) portent des groupements fonctionnels chargés négativement et de membranes échangeuses d'anions (MEA) portent des groupements fonctionnels chargés

positivement. Ce qui permet d'extraire par migration les anions et les cations lors de l'application d'un potentiel électrique au niveau des électrodes. Dans chaque motif on aura un compartiment de solution concentré en ion appelé « concentrât » et deux compartiments appelés « diluât » à appauvrir en ion. La rapidité de procédé est proportionnelle au nombre de motifs présents dans la cellule d'électrodialyse [18]. (Figure II.11)

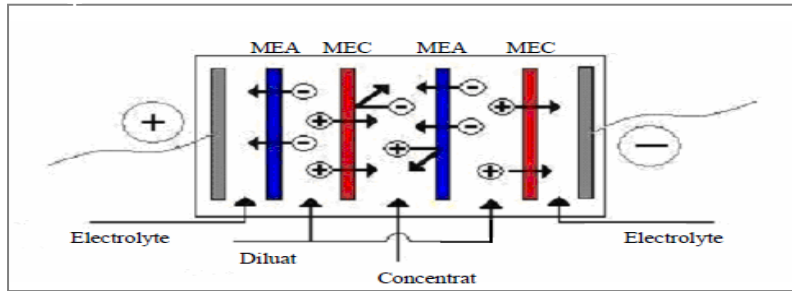


Figure II.11 : Principe de l'électrodialyse conventionnelle [19].

II.2.4.2. Electrodialyse à membrane bipolaire

Ce genre de procédé porte en plus d'extraction des ions existant en solution d'électrolyte l'avantage de dissociation des sels en acides et bases correspondants, appelé, électroacidification et électrobasification respectivement.

L'installation des membranes bipolaires se fait par un collage dos à dos de deux faces membranaires l'une cationique perméable aux cations et l'autre anionique perméable aux anions. Quand une membrane bipolaire se trouve intercalée entre deux solutions d'un même électrolyte, elle génère sous l'effet d'un champ électrique des ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'interstice membranaire [20]. (Figure II.12)

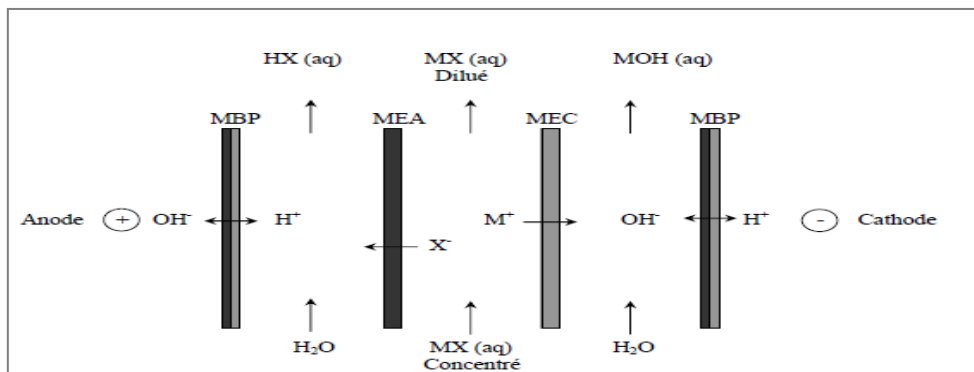
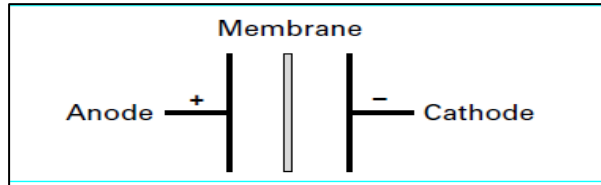


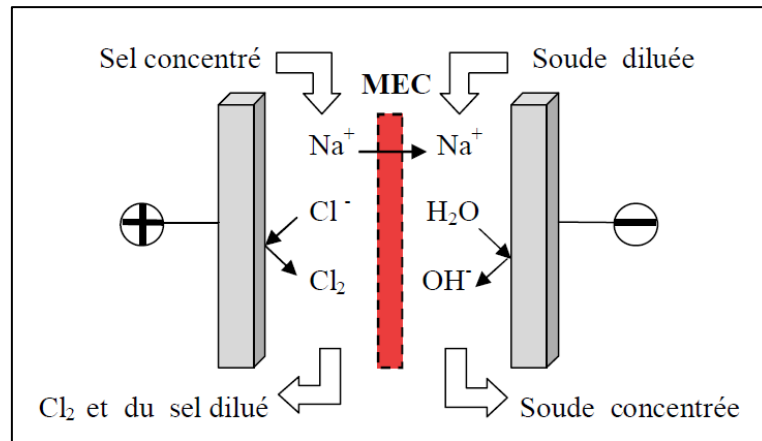
Figure II.12: Principe de fonctionnement d'une unité d'électrodialyse à membranes bipolaires [19].

**II.2.4.3. Electrodialyse à membrane / Electro-électrodialyse**

L'électro électrodialyse qualifie une technique qui combine les effets d'une électrodialyse et d'une électrolyse. La première assure la séparation des ions par migration sous une différence de potentiel. La deuxième assure la récupération ou l'élimination des éléments désirés par les réactions d'oxydo- réductions aux électrodes [21]. (Figure II.13)



**Figure II.13 :** Électrodialyse à une membrane [22].



**Figure II.14 :** Production de la soude et du chlore par électro-électrodialyse.

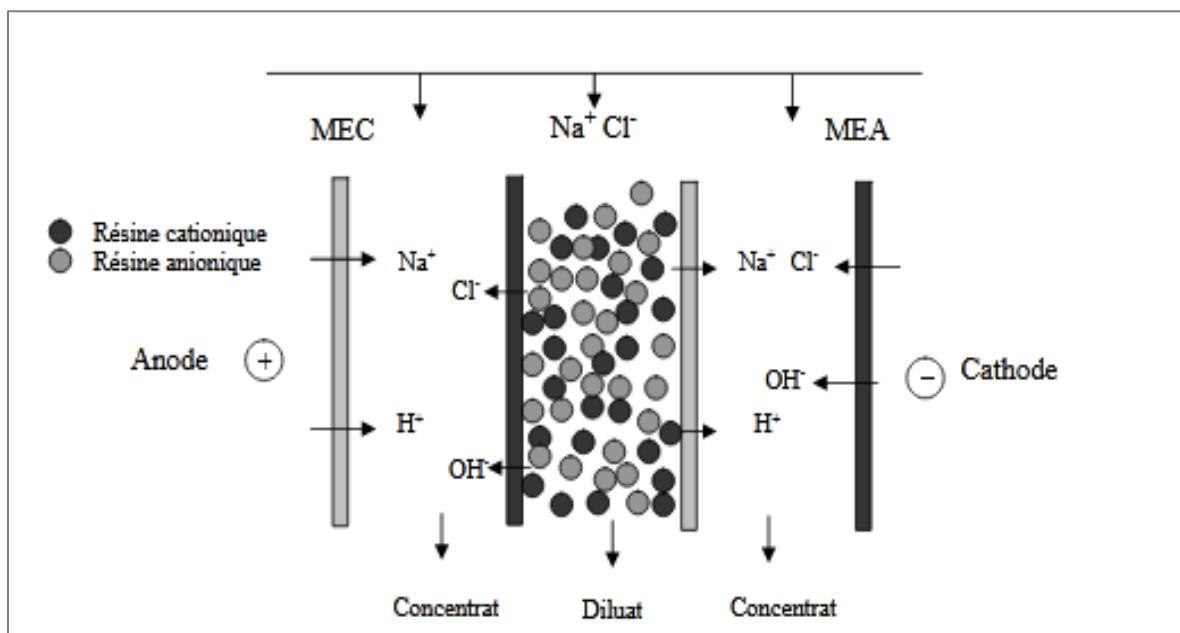
**II.2.4.4. Electrodialyse réversible EDR (à inversion de curant)**

L'électrodialyse réversible (EDR) ce n'est qu'une extension d'une électrodialyse fonctionne selon le même principe. L'objectif de leur émergence industrielle est de nettoyer la membrane en faisant minimiser l'encrassement ce que va prolonger sa durée de vie. La particularité supplémentaire est d'inverser la polarité des électrodes périodiquement et, grâce à des vannes automatiques. Les sorties de la solution concentrée et de la solution diluée sont échangées. De cette façon les ions sont transférés dans des directions opposées ce qui empêche la formation d'incrustations [23].

**II.2.4.5. L'électrodéionisation**

Après la Théorie réalisée par Later Glueckauf à la fin des années 50 les premiers prototypes de ce procédé hybride a été décrit par Walters et al en 1956 et kollsman en 1957.

Le mécanisme de procédé est le même qu'une électrodialyse, l'amélioration était la conductibilité électrique qui va subir une augmentation notable par l'ajout des résines échangeuses d'ions dans Les compartiments du diluât. Sous l'influence d'un champ électrique, les ions présents dans la solution migrent facilement dans les grains des résines puis dans les membranes et se concentrent dans Les compartiments concentrât en un produit, ce transfert peut être décrit comme une Succession de fixation puis de régénération électrique des résines qui assure une désionisation totale [24]. (Figure II.15)



**Figure II.15 :** Production de l'eau ultra pure en utilisant l'électrodéionisation [19].

### II.3. Les matériaux membranaires

Les matériaux membranaires doivent présenter une résistance thermique, chimique et mécanique conforme au fluide et au procédé utilisé. Les matériaux doivent être faciles à façonner et capables de produire une membrane, résistante, mince, sélective et perméable.

Il existe deux grandes catégories de matériaux membranaires :

- Matériaux organiques ;
- Matériaux inorganiques (minéraux).

#### II.3.1. Matériaux organiques

Ce sont des polymères d'origine naturelle ou synthétique, réticulés ou non. Les membranes de filtration en polymère représentent plus de 80% du marché. En général, les avantages reconnus des membranes polymères sont les suivants :

- Mise en œuvre facile.



- Faible coût de production.
- Disponibilité dans toutes les tailles de pores ;

Le principal défaut des membranes organiques est leur faible résistance thermique et chimique par rapport à celle des membranes minérales [8].

Le tableau ci-dessous regroupe les avantages et inconvénients des membranes organiques suivants leur composition

**Tableau II.3 :** Récapitulatifs des caractéristiques (avantages et inconvénients) des matériaux membranaires organiques usuels [25].

Polymère	Cellulose et ses dérivés	Polyamides et polyimides	Polysulfones	Polyoléfines et polymères fluorés
<b>Avantages</b>	Bonnes perméabilité et sélectivité	Stabilité thermique	Stabilité thermique	Stabilité thermique
	Hydrophiles	Stabilité chimique et Résistance mécanique	Stabilité chimique (pH entre 1 et13)	Stabilité chimique (pH entre 0 et14)
	Peu colmatantes	Bonne sélectivité		Résistantes aux solvants et aux oxydants
<b>Inconvénients</b>	Faible résistance thermique	Faible perméabilité	Faible hydrophilie	Faible hydrophilie
	Faible résistance chimique (base, chlore)	Faible résistance au chlore	Sensibles au colmatage	Colmatantes par adsorption
	Dégradés par les microorganismes	Sensibles au colmatage	Dégradation possible par le chlore (PSu)	-----

### II.3.2. Matériaux inorganiques (minéraux)

Divers matériaux inorganiques peuvent être utilisés pour fabriquer des membranes de filtration. Si les céramiques constituent la majorité des membranes minérales, on trouve aussi du carbone, des métaux ou du verre poreux. Il s'agit souvent de membranes composites où le matériau constituant le support diffère de la couche active [8].

#### II.3.2.1. Les céramiques

Il s'agit de membranes en oxyde métallique (oxyde d'aluminium, de titane ou de zirconium ...) seul ou en mélange. Elles sont composées de couches successives de particules de tailles décroissantes. Le support est généralement constitué d'alumine  $\alpha$  avec des pores de l'ordre du micromètre et plus. La couche active est constituée d'alumine ( $Al_2O_3$ ) ( $\alpha$  ou  $\gamma$ ), de zircone ( $ZrO_2$ ) ou d'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) [8].

### II.3.2.2. Le carbone

Dans le cas d'une membrane composée uniquement de carbone pour séparer les gaz, les membranes de carbone utilisés dans la filtration sont constituées d'un support de carbone poreux sur lequel est déposée une couche d'oxyde métallique (zirconium / alumine) [8].

### II.3.2.3. Les métaux

Une variété de métaux peut être utilisée dans la fabrication de membranes de filtration. Cependant, deux métaux se distinguent : l'acier (en particulier l'acier inoxydable) et l'aluminium. Les membranes en acier inoxydable sont constituées de particules frittées tandis que les films d'aluminium sont constitués d'un film d'aluminium anodisé. Les membranes métalliques sont des membranes de microfiltration ou de haute UF avec une taille de pore minimale égale à 20 nm [8].

**Tableau II.4 :** Comparaison entre les grandes classes de matériaux inorganiques [8].

Matériau	Organique	Minéral
Avantages	Grande variété de taille de pore (MF, UF, NF, OI)	Stabilité thermique ( $T > 300\text{ °C}$ )
	Grande variété de géométrie (plan, tube, spiralée, fibre creuse)	Stabilité chimique (acide/base, oxydants)
	Faible coût	Résistance aux solvants.
Inconvénients	Faible stabilité thermique ( $T < 100\text{ °C}$ )	Coût (facteur 10 par rapport aux membranes organiques)
	Faible stabilité chimique (pH extrêmes, oxydants)	N'existe pas pour des faibles tailles de pore (NF, OI)
	Faible résistance aux solvants	Coût très élevé

### II.4. Les modules membranaires

Les membranes sont commercialisées en différents modules qui se composent généralement de plusieurs membranes. Aujourd'hui, quatre types de modules sont commercialisés :

- Les modules spiralés ;
- Les modules tubulaires ;
- Les modules à fibres creuses ;
- Les modules plans.

### II.5. Méthodes d'élaboration des membranes

L'industrie offre un grand nombre de techniques pour l'élaboration des membranes. Et cela est dû à la variété des matériaux disponibles pour la préparation qui peuvent être inorganiques ou organique. L'objectif est alors de mettre en forme le matériau au moyen de la

technique la plus appropriée afin d'obtenir une structure de membrane ayant une morphologie adaptée à une séparation spécifique donnée. Donc le facteur dominant dans le choix de la méthode, aussi la morphologie de membrane et par conséquent le principe de séparation reste le matériau lui-même [26].

Parmi les techniques les plus couramment utilisées on site :

### II.5. 1. Frittage

Le frittage est une technique qui permet d'obtenir des membranes poreuses à partir des matériaux organiques comme inorganiques. Le procédé consiste à passer une poudre de particules d'une taille donnée et à la fritter à des températures élevées. La température dépend du matériau utilisé en d'autres termes le point de température doit situer juste avant la fusion totale du matériau [26]. Lors de frittage, l'interface entre les particules en contact disparaît comme le montre la (Figure II.16) suivante :

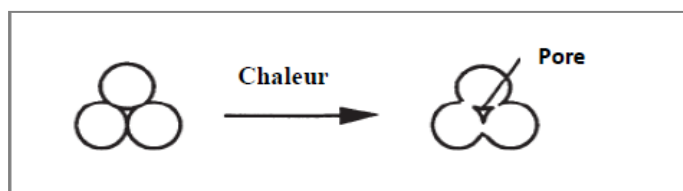


Figure II.16 : Schéma illustrant le processus de frittage [26].

Une large gamme des matériaux peut être utilisés, tels que les poudres de polymères (polyéthylène, polytétrafluoroéthylène), les métaux (tungstène), les céramiques (oxyde d'aluminium, oxyde de zirconium), le verre (silicates).

La taille des pores de la membrane résultante est déterminée par la taille des particules et la distribution de la taille des particules dans la poudre. Plus la répartition granulométrique est étroite plus la répartition granulométrique des pores est étroite dans la membrane résultante.

Cette technique permet d'obtenir des tailles des pores de 0.1 à 10  $\mu\text{m}$ . Seules les membranes de microfiltration peuvent être préparées par frittage. La porosité des membranes polymères poreuses est généralement faible de l'ordre de 10 à 20%, mais les filtres métalliques poreux peuvent avoir des porosités allant jusqu'à 80% [26].

### II.5.2. Etirage

Avec cette technique, on fabrique d'abord un produit intermédiaire qui est un film ou une feuille constituée d'un matériau polymère semi-cristallin par extrusion (polytétrafluoroéthylène, polypropylène ...). Le procédé consiste à étirer le film ou la feuille extrudée perpendiculairement à la direction d'extrusion en sorte que les régions cristallines

soient situées parallèlement à la direction de l'extrusion. Lors de l'application de contraintes mécaniques des microfissures se produisent et une structure poreuse est obtenue, avec des tailles de pore allant de 0.1 à 3  $\mu\text{m}$ . Seuls des matériaux polymères semi-cristallines peuvent être utilisés pour cette technique. La porosité de ces membranes est bien supérieure à la porosité des membranes obtenues par frittage. Les valeurs allant jusqu'à 90%. Les pores n'ont plus une forme ronde mais une forme allongée [26].

### **II.5.3. Perforation radiochimique**

Cette technique consiste à exposer un film ou une feuille (plus souvent un polycarbonate) à l'irradiation d'une particule à haute énergie. L'irradiation doit s'appliquer de façon perpendiculaire au film. Ces particules traversent le film et endommagent la matrice polymère en créant des pistes comme une première étape. On procédait dans une deuxième étape à une attaque chimique dont le film est immergé dans un bain acide (ou alcalin) ce qui élargit les pistes de polymère endommagé en pores cylindriques uniformes avec une taille peut varier de 0.02 à 10  $\mu\text{m}$ , mais d'une faible porosité de surface (environ 10%). La densité finale de pores dépend du temps d'irradiation, tandis que le diamètre des pores est déterminé par la densité des particules générées par l'accélérateur [26].

### **II.5.4. Inversion de phase**

L'inversion de phase est la technique la plus versatile industriellement car elle permet d'élaborer des membranes qui couvrent toute la gamme de filtration de la MF à l'UF. Le concept de cette technique peut s'expliquer par une procédure de démixtion dans laquelle la solution homogène de polymère passe de façon contrôlée d'un état liquide à un état solide. Lors de la démixtion (liquide-liquide) et à partir d'un certain état d'avancement une des phases liquide (la phase dont la concentration en polymères est la plus élevée) se solidifie de telle sorte qu'une matrice solide est formée.

En contrôlant l'amorçage de la transition de phase, la morphologie des membranes peut être contrôlée, c'est-à-dire que des membranes poreuses aussi bien que non poreuse peuvent être préparées.

L'inversion de phase peut être décrite par : une précipitation par immersion, l'évaporation du solvant, la précipitation thermique, la précipitation par évaporation contrôlée, précipitation à partir d'une phase vapeur [26].

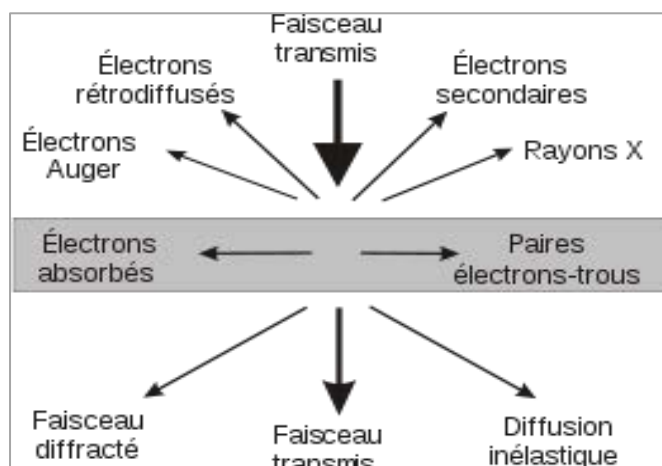
## II.6. Techniques de caractérisation des membranes

### II.6.1. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique de l'infrarouge moyen par l'échantillon à analyser. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe de cette technique est basé sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde du faisceau est égale à l'énergie vibratoire de la molécule. Le domaine infrarouge est compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations le long de l'axe de la liaison, et les déformations occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques [27].

### II.6.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) est une technique de microscopie par balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons, est capable de produire des images et des analyses élémentaires en haute résolution de la surface d'un échantillon. Lorsqu'un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère plusieurs types d'émissions (**Figure II.17**). Les électrons secondaires de plus faible énergie permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons Auger permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent de distinguer sur les images des zones de composition chimique différente. Les rayons X permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon [28].



**Figure II.17 :** Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon [27].

### II.6.3. La diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une puissante technique d'analyse et de caractérisation des matériaux cristallisés. Cette technique permet d'identifier les différentes formes cristallographiques d'un composé chimique présentes dans un même échantillon.

Le principe de cette technique est le suivant : les faisceaux monochromatiques de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Les faisceaux diffractés interfèrent les uns avec les autres, provoquant la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. Ce signal est collecté par le détecteur, et il est tracé comme une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction [29].

### II.6.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique. Elle Permet de qualifier la stabilité thermique de composés et de déterminer les températures aux quelles ont lieu des réactions chimiques. Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température, lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée dans une atmosphère déterminée [30].

### II.7. Applications des procédés membranaires

Les procédés de séparation membranaire s'occupent une grande partie du marché des procédés de séparation/purification, à savoir l'industrie, la pharmacie, les biotechnologies, le traitement des eaux. Ces technologies ont bénéficié d'un grand succès en peu de temps.

**II.7. 1. L'industrie laitière**

Parmi les utilisations on trouve la pasteurisation du lait par membrane (pasteurisation à froid), son but est de retenir les bactéries tout en transmettant toutes les protéines, avec des membranes des pores de 0.8  $\mu\text{m}$ , et des membranes minérales avec des pores de 1.4  $\mu\text{m}$  pour éliminer les micelles de caséine [13].

Une autre application majeure est le dessalement du lactosérum. Lactosérum est défini comme un coproduit de l'industrie laitière représente jusqu'à 85 % des volumes totaux de lait utilisé pour la production de fromage, de Caséines ou de Yaourt. Son contenu élève en protéines et lactose provoque des effets nocifs pour l'environnement ce que nécessite son traitement avant Le rejet.

Plusieurs procédés membranaires sont utilisés pour déminéraliser le lactosérum parmi les :

- L'osmose inverse est utilisée pour préconcentrer le lactosérum afin d'améliorer l'efficacité de déminéralisation ;
- La nanofiltration permet une déminéralisation partielle de lactosérum ;
- L'électrodialyse est aussi utilisée pour la déminéralisation du lactosérum doux [31].

**II.7. 2. Domaine médical et des biotechnologies**

Dans le domaine médical, la dialyse reste de loin l'application la plus importante. La dialyse rénale ou hémodialyse, est employée en cas d'insuffisance rénale chronique ou de lésion des artères rénales. Elle consiste à faire circuler le sang du patient à un débit entre 200 et 300 ml /min dans un filtre comprenant une membrane d'ultrafiltration qui assure l'élimination de l'urée et des toxines urémiques du sang par diffusion. [13].

Une application classique des procédés membranaires dans le milieu pharmaceutique concerne l'isolation et la concentration d'antibiotiques contenus dans des milieux organiques ou hydro-organiques.

**II.7.3. L'industrie pétrochimique**

L'une des applications dans ce secteur industriel est le raffinage du pétrole, dont lequel des membranes sont utilisées pour éliminer les particules et les produits de goudron des flux de processus [32].

**II.7.4. Dessalement de l'eau de mer**

L'osmose inverse est utilisée pour la déminéralisation des eaux, le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, ou la production d'eau ultra pure [33].

**Références bibliographiques**

- [1] Y. Sedkaoui. Procédés membranaires de la synthèse à l'application. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2017.
- [2] L. Leitner. Etude d'un procédé de filtration membranaire à sélectivité variable et contrôlée utilisant des membranes de poly diméthylsiloxane en milieu organiques : application à la séparation de peptides. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France 2013.
- [3] S. Khemakhem. Elaboration de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en céramique à base d'argile Tunisienne. Thèse de doctorat Université de Montpellier II, France 2005.
- [4] A. Arzate.ph. Procédés de séparation membranaire et leur Application dans l'industrie Alimentaire. Revue de Littérature, centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole inc, Saint-Norbert d'Arthabaska, 2008.
- [5] Q.T. Nguye. Membranes organiques : Modes de préparation des membranes pour les séparations spécifiques. L'actualité chimique, 1999.
- [6] J. Berland, J. Catherine. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document technique FNDAE N°14, France 2002. <http://www.fndae.fr>. Consulté le : 01/09/2020.
- [7] A. Montiel. Lignes directrices pour l'évaluation de l'innocuité des modules de filtration et de l'efficacité des procédés membranaires. Fiche technique, L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa), Paris 2005. <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX-Ra-Membranes.pdf>. Consulté le : 10/09/2020.
- [8] J.-C. Remigy, S. Desclaux. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, *Techniques de l'ingénieur, W4090*, 2007. <http://www.techniques-ingenieur.fr>. Consulté le 22/08/2020.
- [9] R. W. Baker. Membrane technology and applications. 2ème édition, Ed. John Wiley and sons, Chichester, Ltd, 2004. Menlo Park, California.
- [10] A. Neched. Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène base densité et de gypse de bouzggaira. Mémoire de Magister, université de Chlef, chlef 2009.
- [11] J. Bikai. Etude de l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d'ultra/nanofiltration. Thèse de doctorat, université de Haute-Alsace, 2015.
- [12] P. Aimar, P. Bacchin, A. Maurel. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT). Aspects théoriques : mécanismes de transfert. *Techniques de l'ingénieur, J 2789*, 2010. <http://www.techniques-ingenieur.fr>. Consulté le 12/08/2020.



- [13] M. Jaffrin. Procédés de filtration membranaire. bookboon.com, 1 ère édition, 2014.
- [14] M.A. Mokhter. Modification de membranes par des films polymères : Application à la décontamination de solutions aqueuses Contenant des ions métalliques. Thèse de doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté, France 2017.
- [15] J.-C. Remigy. Membranes Fibres Creuses Innovantes : Conception, Elaboration, Applications. Mémoire pour l'obtention du grade de maître de Conférences, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2012.
- [16] R. Clément, A. Jonquières. Pervaporation. *Techniques de l'ingénieur*, J 2 820, 2010. <http://www.techniques-ingenieur.fr>. Consulté le 12/08/2020.
- [17] J. Pastor, A-M. Pauli. Dialyse. *Techniques de l'ingénieur*, p1525, 2012. <http://www.techniques-ingenieur.fr>. Consulté le 12/09/2020.
- [18] É. Serre. Contribution à la compréhension de procédés électromembranaire appliqués à la désacidification du jus de Canneberge. Thèse de doctorat en sciences et technologie des aliments, Université LAVAL, Québec Canada 2017.
- [19] H. Boulehdid. Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE. Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles 2007.
- [20] <http://doxa.u-pec.fr/theses/th0238066-These.pdf>. Consulté le 24/08/2020.
- [21] H. Bessbousse. Elaboration et Caractérisation de membranes complexantes pour Les ions métalliques par la technique des réseaux de polymères semi interpénétrés. Thèse de doctorat, l'Université Hassan I<sup>er</sup> et de l'Université de Rouen, 2009.
- [22] H. Roux-de Balman, E. Casademont. Électrodialyse. *Techniques de l'ingénieur*, J 2 840, 2010. <http://www.techniques-ingenieur.fr>. Consulté le 12/08/2020.
- [23] <https://condorchem.com/fr/electrodeionisation/>. Consulté le 30/09/2020.
- [24] S. FRIOUI. Electro-extraction des métaux lourds en milieux aqueux complexe. Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 de Guelma, Guelma 2017.
- [25] S. Thibaut. Conception et réalisation de fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) contenant des copolymères à blocs. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, Toulouse 2013.
- [26] M. Mulder. Basic Principles of Membrane Technology. 2<sup>ème</sup> édition, Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 1996.

[27] M. Gueye. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Université de Lorraine, 2016.

[28] G, Boudarham. Le microscope électronique à balayage en criminalistique, Journal de la Criminalistique, No.7, Vol.1.1 - 7.

[29] <https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-diffraction-rayons-x>. Consulté le : 02/09/2020.

[30] <https://calnesis.com/atg-analyse-thermogravimetrique/>. Consulté le : 12/09/2020.

[31] N. Lemay. Déminéralisation de lactosérum doux par électrodialyse sous champ électrique pulsé : impact de la forme des impulsions et du ratio impulsion/pause sur l'efficacité du procédé. Mémoire Maître ès sciences, Université LAVAL, canada 2019.

[32] THE American Membrane Technology Association (AMTA). Industrial Applications of Membranes. [https://www.amtaorg.com/wpcontent/uploads/20\\_Industrial\\_Applications\\_of\\_Membranes.pdf](https://www.amtaorg.com/wpcontent/uploads/20_Industrial_Applications_of_Membranes.pdf). Consulté le 22/08/2020.

[33] L. Chay. Etude comparative des membranes utilisées en production d'eau potable : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, 2005.

# *Chapitre III*

*Utilisation des bases de Schiff dans les  
procédés membranaires*

### **III.1. Utilisation des bases de Schiff dans les techniques de séparation**

La croissance spectaculaire des processus d'industrialisation est basée sur l'utilisation des métaux (métaux de transition, métaux lourds, sels métalliques) dans divers domaines de technologie tel que le domaine d'éclairage, de télévision, la métallurgie, les verres et céramiques (comme des agents contre l'abrasion), les véhicules (comme des convertisseurs catalytiques) et les batteries [1,2]. Les quantités importantes toujours croissantes de matière produite et certaines mauvaises pratiques de production générant des effluents toxiques ont influé négativement sur la qualité de l'environnement.

Les procédés membranaires tels que l'osmose inverse, la nanofiltration, l'électrodialyse sans conteste jouent un rôle considérable dans la dépollution de ces effluents et à la valorisation de ces résidus industriels, soit par la concentration de ces ions métalliques, soit par la séparation des ions monovalents et des ions multivalents présents dans la solution [3]. Mais actuellement la présence des ions métalliques de taille et charge similaires a donné des limites à ces procédés et offre une attention particulière aux théories décrivant la modification de surface membranaire.

En considère les faits bénéfiques susmentionnés liés aux bases de Schiff comme des ligands possédant divers sites donneurs, nous axons notre travail sur l'introduction de ces bases comme agent complexant dans la matrice membranaire par le greffage.

C'est en 1934 que V.P. que Pfeiffer découvre les propriétés complexantes de certaines bases de Schiff, en effet les bases de Schiff bidentés de type aniline-Salicylidène constituent les premiers systèmes ayant fait l'objet d'études de coordination vis-à-vis des cations métalliques divers [4].

La caractéristique essentielle de ces bases de Schiff est qu'elles possèdent des groupes donneurs tels que l'azométhine ou hydroxyle qui assurent une cavité suffisamment riche en électrons pour accueillir les métaux de transition qui possèdent des orbitales vacantes ou des composés organiques chargés [2]. Il était bien démontré que les bases de Schiff ont une inhabituelle aptitude à former des complexes dits stables sensibles et sélectives selon la forme et la taille de cible ion métallique [2].

Le greffage des bases de Schiff est une sorte de modification de textile (un changement de structure ou de composition) offre la possibilité d'incorporer à la surface du polymère membranaire des nouvelles fonctions qui ont l'effet d'améliorer certaines propriétés sans pour autant modifier les propriétés intrinsèques [5].

Il existe deux méthodes pour greffer les bases de Schiff sur la matrice membranaire :

**1. Réaction de couplage à la surface de polymère membranaire :**

Cette réaction nécessite la présence de groupements réactifs (acide carboxylique, des amines), à la surface du polymère membranaire capable de réagir avec les groupements réactifs appartenant à l'entité greffée pour former une base du Schiff [5].

**2. Greffage chimique :**

Cette méthode est dite greffage radicalaire dont le mécanisme de la réaction est constitué de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la termination [5].

En général, dans les procédés membranaires, on peut utiliser les bases de Schiff comme :

- ✓ Agents complexant (pour les métaux/composés organiques chargés).
- ✓ Fonction de réticulation dans les membranes (fonctionnalisation).

**III.1.1. Comme agents complexants (pour les métaux /composés organiques chargés)**

Les bases de Schiff forment des complexes avec les métaux de transition de manière sélective, c'est-à-dire qu'elles complexent un métal mieux qu'un autre, une fois le complexe formé est volumineux avec une taille supérieure à celle de la membrane, il serait retenu par simple filtration. Une séparation des métaux en solution est réalisée par une filtration complexation dans ce cas la membrane n'est qu'une barrière. Le Tableau III.1 renferme quelques exemples de bases de Schiff utilisées comme agents de complexation.

**Tableau III.1 :** Bases de Schiff utilisées comme agents complexants.

Métal	Base de Schiff	Référence Bibliographique
Pb(II)	<i>N,N'</i> -bis(salicylidène)-2,6-pyridinediamine	[6]
	Bis (thiophénal)-4,4-méthylènedianiline (BTMD).	[7]
	<i>N,N'</i> -bis-thiophène-2-ylméthylèneéthane-1,2- diamine	[8]
Ni(II)	<i>N1, N2</i> -bis ((naphthalène-1-ylméthylène) éthane-1,2- diamine	[9]
	<i>N, N'</i> -bis-(4-diméthylaminobenzylidène)-benzène- 1,2-diamine	[10]
Al(III)	<i>N, N'</i> bis (salicylidène) 1,2cyclohexanediamine(NBSC)	[11]
	(5-[(4-diéthylamino-2-hydroxy-benzylidène)-amino]- 1H-pyrimidine-2, 4-dione)	[12]
Zn(II)	<i>N,N'</i> -bis(acétylacétone)éthylènediimine	[13]
	<i>N, N'</i> -phénylènebis (salicylideaminato)	[14]
Hg(I)	1-(2-hydroxy-1,2-diphényléthylidène) thiosemicarbazide(HDPET)	[15]
	éthylènediaminebisthiophénecarboxaldéhyde (EDBT)	[16]
Ag(I)	[bis 5-(4-nitrophénylazo)salisylaldimine] 1,8-diamino,3,6-dioxooctane (BNSAO)	[17]
	<i>N, N'</i> -éthylènebis-(3-méthoxysalicylaldimine)	[18]
Cu(II)	2-(1'-(4'-(1''-hydroxy-2''-naphthyl)-méthylèneamino) butylimino-méthyl)-1 naphthol (BHNB)	[19]

**III.1.2. Comme fonctions de réticulation dans les membranes (fonctionnalisation)**

La fonctionnalisation des membranes, la modification de la membrane par une base de Schiff : c'est une sorte de griffage ou d'introduction des groupements qui permettent d'obtenir une membrane avec des charges opposées à celle de l'espèce à extraire, le mécanisme exact de greffage dépend de la nature et le type de polymère utilisé [20-25].

Les bases de Schiff sont connues comme des ligands avec différentes fonctions chimiques NH, OH, SH..., le greffage de ces derniers sur la chaîne polymérique permet de modifier les propriétés chimiques, structurelles et surtout électriques du polymère. Dans ce cas, l'un des critères régissant une séparation membranaire est, entre autres, la taille des pores, la charge de surface, l'affinité soluté-membrane, cela dépend du processus et donc du mécanisme de séparation. Dans ce cas, tout se fait au niveau de la membrane. Comme le montre le tableau III.2, toutes les membranes de (MF, UF, NF, OI, dialyse, électrodialyse...) peuvent être modifiées par les bases de Schiff qui sont de simples fonctions ionisables (leurs charges dépendent de pH) [26-28].

**Tableau III.2 : Modification de membranes par des bases de Schiff.**

<b>Technique membranaire</b>	<b>Matériau (polymère)</b>	<b>Base de Schiff</b>	<b>Action apportée (Type de modification)</b>	<b>Référence</b>
<b>UF adsorptive (extraction des ions de Cu(II))</b>	Polyvinyltétrazole Co-polyacrylonitrile (PVT-co-PVA)	Tétrazole	Tétrazole est insérée (les groupes de Tétrazole ont été greffés à travers une cycloaddition sur les chaînes PVA)	[20]
<b>MF élimination des ions de Cu(II)</b>	Polypropylène	Résultat de réaction des groupes amino libre à la surface (obtenues par l'acide chlorhydrique de méthacrylate de 2-aminoéthyle) avec le salicylaldéhyde	La base de Schiff est insérée comme agent chélatant	[21]
<b>NF</b>	Poly éthersulfone support d'une ultrafiltration	Résulte de réaction de l'acide taunique et cyclohexane -1,4-diamine	Obtenu par la réaction	[22]
<b>Pervaporation</b>	Alcool polyvinylique (PVA)	Réseau de base de Schiff SNW-1 résulte de réaction de mélanine et téréphthalaldéhyde	Uniformément distribué dans la couche active de PVA (dispersé)	[23]
<b>Osmose inverse</b>	Ethylène glycol diglycidyléther (EGE)	Polyallylamine dérivé de 2-pyridine carboxaldéhyde et salicylaldéhyde	La base de Schiff est incorporée par le collage	[24]
<b>Membrane polymérique à inclusion</b>	Tétra acétate de cellulose	Éthylenediamino-bis-acétyl acétone (EDAB -acac)	La base de Schiff est dopée et cristallisée dans la matrice membranaire comme ionophore	[25]

## **III.2. Bases de Schiff sujet de l'étude**

### **III.2.1. Synthèses et caractérisation des bases de Schiff**

#### **III.2.1.1. Objectif du travail**

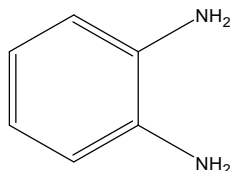
Notre travail consiste à préparer deux bases de Schiff (produits **21** et **22**) à partir de l'acide déhydroacétique **19** ou de l'acide tétronique **20** avec de l'orthophénylènediamine **18** comme réactifs. L'objectif de leurs mis en œuvre est leurs utilisations dans la modification de matériau membranaire.

#### **III.2.1.2. Les réactifs**

##### **a) L'orthophénylènediamine :**

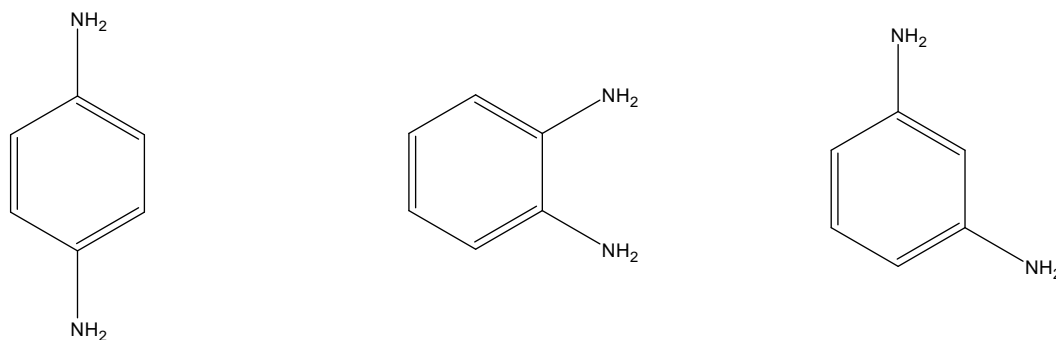
L'orthophénylènediamine est un composé chimique de formule brute  $C_6H_8N_2$ , il s'agit d'une diamine aromatique très utilisée dans les réactions nucléophiles (**Figure III.1**). Il peut avoir des réactions de condensation avec les acides, aldéhydes, ou cétones, des réactions d'oxydation, de substitution ou également diazotation. Il est très soluble dans l'éthanol, l'eau chaude, l'éther ou le benzène, il existe sous trois formes isomères de position de fonction (**Figures III. 2**).

Il est principalement utilisé dans la fabrication de pesticides fongicides (carbendazime, thiobendazole...), composés hétérocycliques (benzimidazole...) et comme un réactif organique couramment utilisé en chimie analytique pour identifier les acides carboxylique et les aldéhydes [29].



**18**

**Figure III.1 : L'orthophénylènediamine.**



p-phénylènediamine

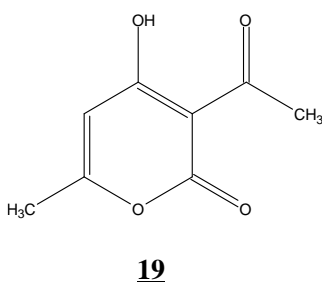
o-phénylènediamine

m-phénylènediamine

**Figure III.2 :** Isomérisie de position de fonction de l'orthophénylènediamine.

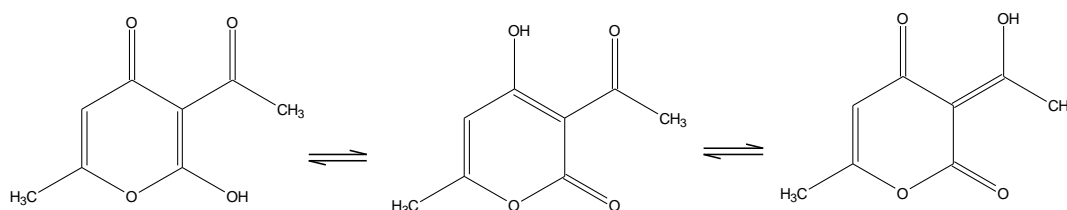
**b) L'acide déhydroacétique :**

L'acide déhydroacétique 3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one commercialement abrégé **DHA** est un composé monocyclique à six chaînons reformant un atome d'oxygène (**Figure III.3**) [30], sa formule brute est C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> possède plus de 180 isomères de constitution qui peuvent être cyclique ou linéaire [31].



**Figure III.3 :** L'acide déhydroacétique.

Le DHA possède quatre tautomères principales (**Figures III.4**) dont le 3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one est la forme la plus stable. Ce système étant le plus conjugué de tous les tautomères et il contient des doubles liaisons carbone-carbone endocyclique contrairement aux autres où les doubles liaisons carbone-carbone étant exocyclique connues d'être les moins stables dans les cycles à six membres [31].



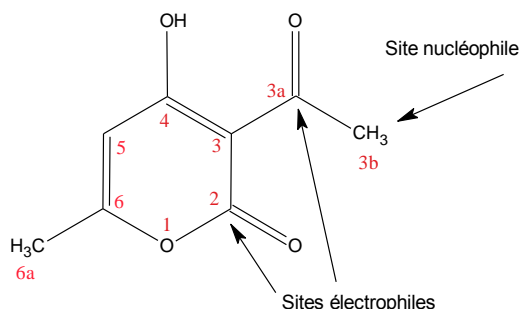
**Figure III.4 :** Les principaux tautomères de l'acide déhydroacétique **19**.



Le DHA est connu comme une matière première polyvalente dans la synthèse organique de fait qu'il possède plusieurs sites actifs (**Figure III.5**) :

Les atomes de carbone  $C_2$  et  $C_{3a}$  sont des centres hautement électrophiles.

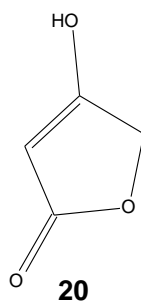
L'atome de carbone  $C_{3b}$  a des propriétés nucléophiles.



**Figure III.5** : Les sites actifs de l'acide déhydroacétique 19.

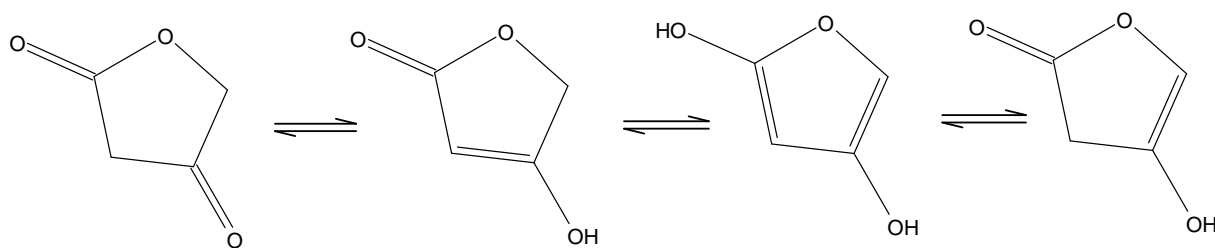
**c) L'acide tétronique :**

L'acide tétronique est un composé chimique caractérisé par un cycle à cinq chaînons de formule brute  $C_4H_4O_3$  (**Figure III.6**) appartient à la famille des  $\beta$ -hydroxybuténolides découvert en 1896 par Wolffe et Schwabe [32-34].



**Figure III.6** : L'acide tétronique 20.

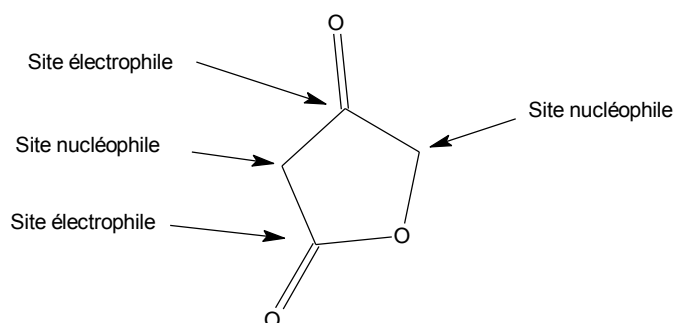
Le motif acide tétronique possède quatre tautomères principaux (**Figure III.7**) [35].



**Figure III.7** : Les principaux tautomères de l'acide tétronique 20.

L'acide tétronique est un élément de base prometteur et pratique pour la synthèse d'une large gamme de composés hétérocyclique, certains dérivés d'un tel système polycyclique ont montré leurs réactivités dans le domaine médical [35].

La réactivité de l'acide tétronique est décrite ci-dessous :



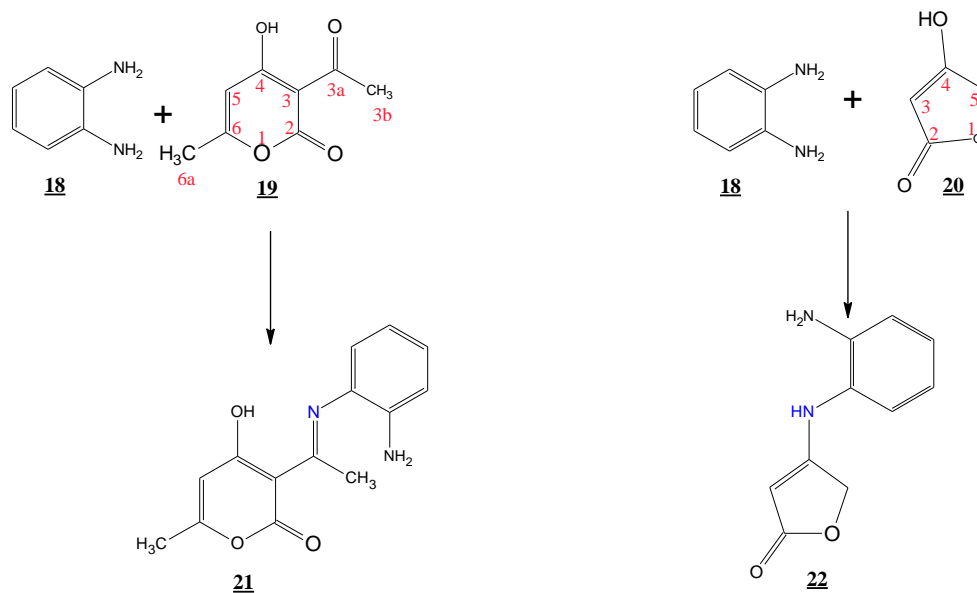
**Figure III.8 :** La réactivité de l'acide tétronique.

### III.2.1.3. Protocole expérimental de synthèse des bases de Schiff 21 et 22

Dans un ballon de 100 ml, on mélange 0.01 mol (1.08g) d'orthophénylénédiamine avec 0.01 mol de l'acide déhydroacétique 19 (1.68g) ou d'acide tétronique 20 (1.00g) dans 20 ml d'éthanol. Le mélange est porté sous agitation magnétique pendant 3 heures sous température ambiante. Après la fin de la réaction, on récupère par filtration un solide de couleur blanche, ce dernier est recristallisé dans l'éthanol.

### III.2.1.4. Protocole générale de formation des bases de Schiff 21 et 22

La formation de la liaison chimique carbone-azote est l'élément fondamental dans cette réaction de synthèse de ces bases de Schiff 21 et 22. La méthode de synthèse est décrite ici par deux étapes successives, comme le montre la Figure III.9, dont la première est expliquée par l'attaque nucléophile de groupement amine de l'orthophénylénédiamine sur le carbone du groupe carbonyle en position 3a de l'acide déhydroacétique ou le carbone de la fonction énol en position 4 de l'acide tétronique 20. Cette attaque implique la formation d'un intermédiaire qui subit une élimination intermoléculaire d'une molécule d'eau en second étape conduisant aux bases de Schiff 21 et 22.

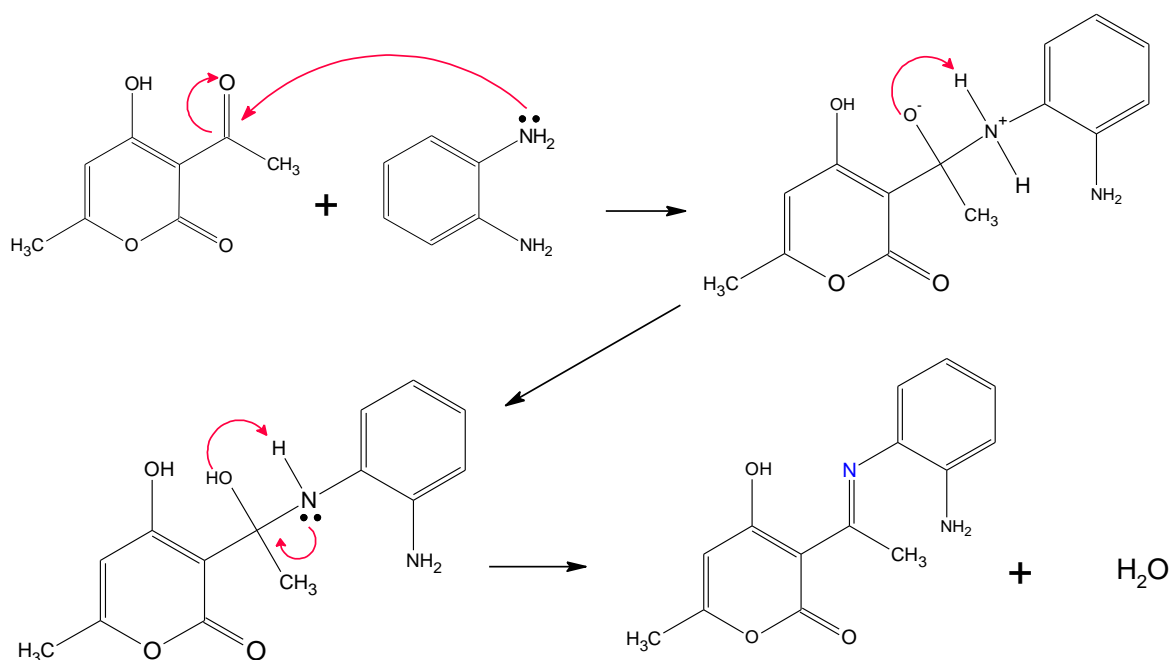


**Figure III.9 :** Réaction de formation des bases de Schiff **21** et **22**.

**a) Synthèse de la base de Schiff **21** (ou **22**) :**

La base de Schiff **21** (ou **22**) a été largement utilisée dans l'élaboration de nombreuses structures hétérocycliques et offrent de nombreuses possibilités réactionnelles conduisant à différents produits d'utilisation pratique. L'intérêt que suscite ce système conjugué s'explique par sa réactivité versatile due à la combinaison à la fois de sites nucléophiles et électrophiles. Cette caractéristique leur confère une stabilité qui les rend facile à préparer, à être isolés et conservés à température ambiante.

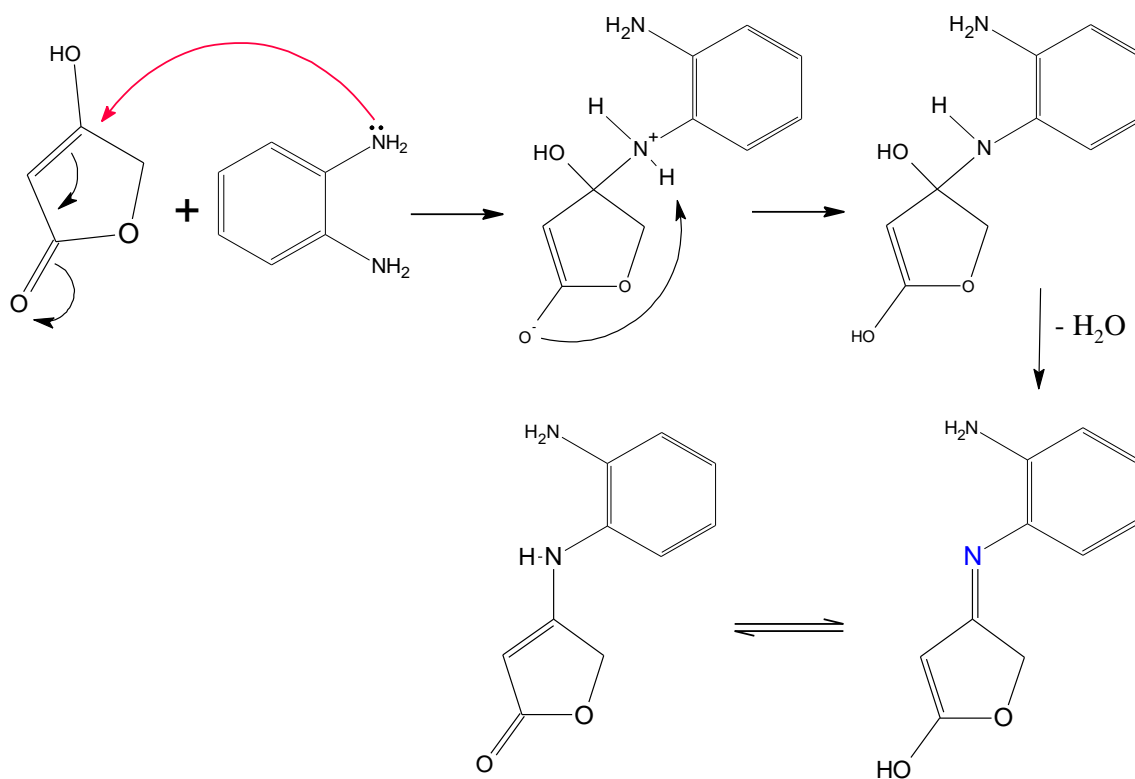
La séquence réactionnelle que nous avons définie ici à préparer la base de Schiff **21** (ou **22**), par l'action de la diamine **18** (l'orthophénylènediamine) sur l'acide déhydroacétique (DHA) **19** ou l'acide tétronique **20**. (**Figure III.10**)



**Figure III.10 :** Mécanisme réactionnel de la formation de la base de Schiff 21.

**b) Synthèse de la base de Schiff 22 :**

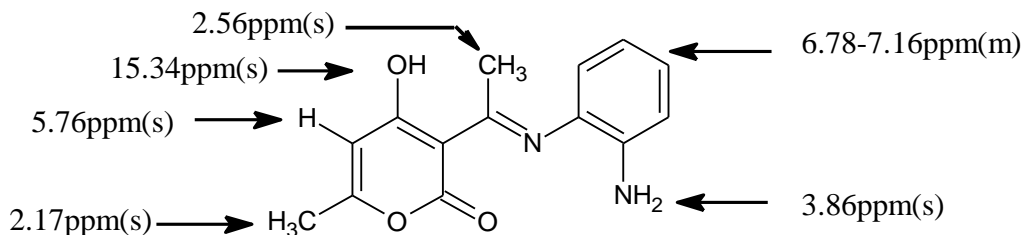
La base de Schiff 22 a été obtenue par attaque nucléophile de la diamine 18 (l'orthophénylènediamine) sur l'acide tétronique 20. (Figure III.11)



**Figure III.11 :** Synthèse de la base de Schiff 22.

**III.2.1.5. Caractérisation**

**a) RMN  $^1\text{H}$  de base de Schiff 21 :**



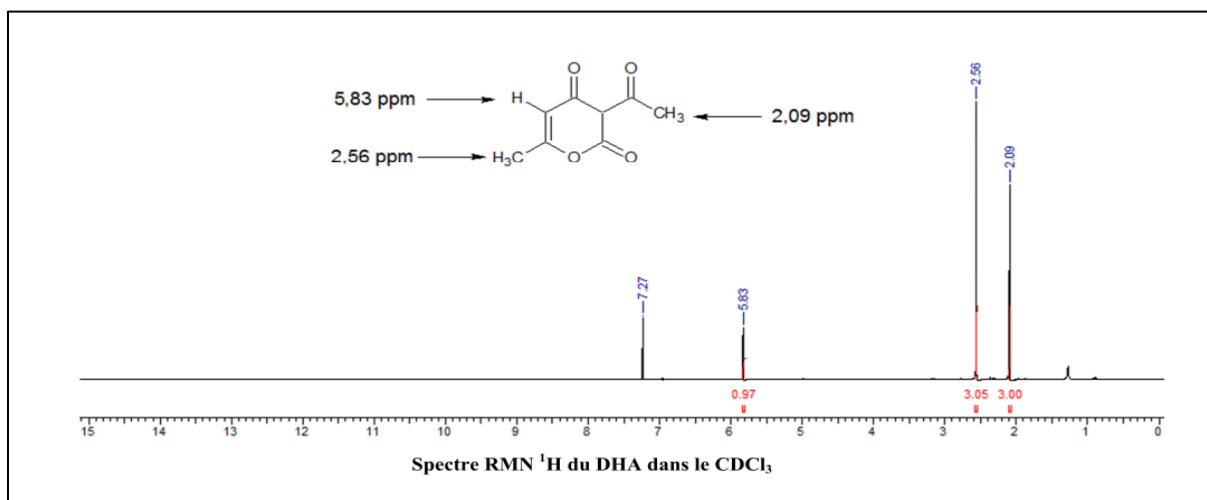
**Figure III.12 :** Le déplacement chimique en RMN  $^1\text{H}$  de la cétimine.

Tous les signaux sont en accord avec la structure de la base de Schiff 21 synthétisée.

Cette structure est confirmée par les éléments suivants :

- L'apparition d'un nouveau signal sous forme d'un multiplet correspond au cycle aromatique d'intégration 4 protons à environ 6.78 ppm-7.27 ppm.
- La disparition des protons de la fonction amine  $\text{NH}_2$  de l'orthophénylènediamine.

Les résultats de l'analyse RMN des différents composés sont représentés dans les figures III.13 et 14 suivantes :



**Figure III.13 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du DHA 19 dans le  $\text{CDCl}_3$ .

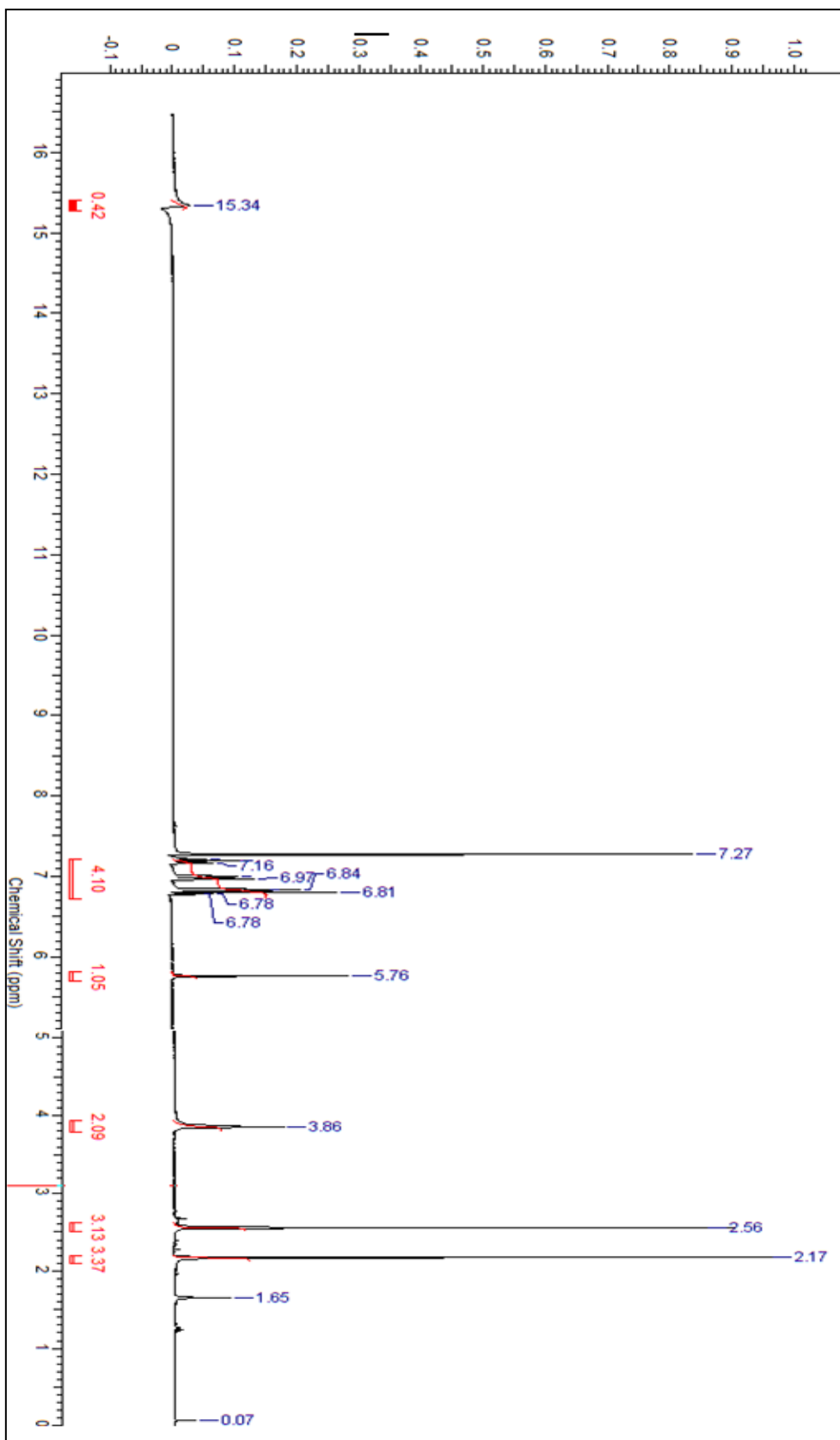


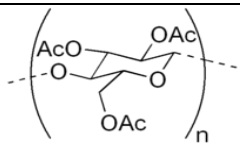
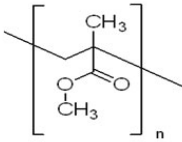
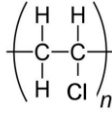
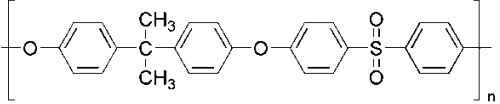
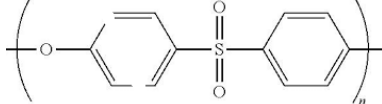
Figure III.14 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la base de Schiff **21** dans le  $\text{CDCl}_3$ .

**III.3. Elaboration des membranes**

**III.3.1. Les polymères de base**

Une série de polymères commerciaux, couramment utilisés dans les membranes commerciales, ont été sélectionnés pour l'élaboration des différentes membranes, le triacétate de cellulose (TAC), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polysulfone (PSu) et le polyéthersulfone (PES). Ces polymères de grade analytique sont fournis par Fluka. Les structures chimiques semi-développées des différents produits utilisés sont regroupées dans le **tableau III.3**.

**Tableau III.3** : Structures chimiques semi-développées des polymères choisis.

Produit	Structure chimique
TAC	
PMMA	
PVC	
PSu	
PES	

**III.3.2. Protocole expérimental**

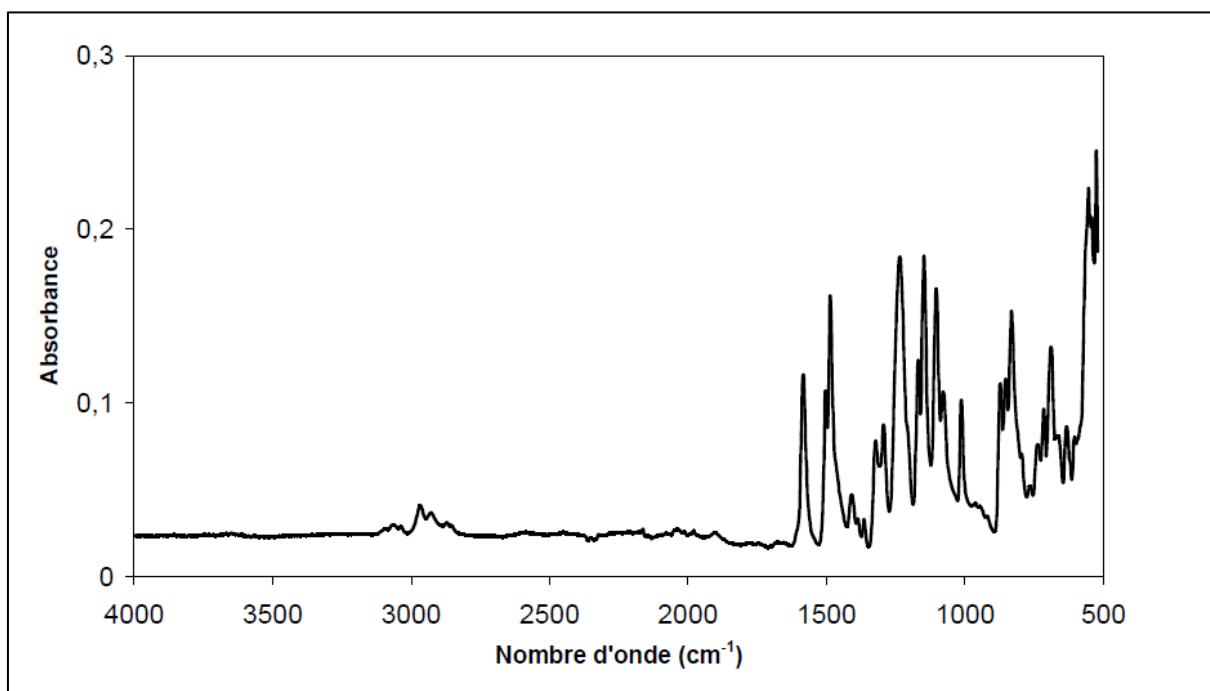
Pour l'élaboration des membranes, une masse de 0,3 g du polymère est dissoute dans 20 ml de solvant adéquat, le mélange hétérogène est mis sous agitation modérée pendant 4 heures jusqu'à la dissolution totale de polymère. Ensuite, une masse de 0,15 g de la base de Schiff (**21** ou **22**) dans chaque cas est rajouté au mélange, qui est laissé sous agitation pendant 4 h. La solution homogène obtenue est mise ensuite dans un bain ultra son pendant quelque minute afin d'éliminer les bulles d'air, ensuite, elle est étalée sur un récipient en verre (20\*20 cm) suivie d'une évaporation lente du solvant pendant 24 heures.

La membrane résultante a été extraite après évaporation du solvant par l'addition de quelques gouttes d'eau distillée et séchée à l'étuve à 40°C pendant 1 heure.

**III.3.3. Analyses IRTF des différents composés**

Les spectres IRTF des différents polymères, représentés dans les figures ci-dessous, affichent principalement plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels du polymère analysé :

**a) Le polysulfone (PS) :**



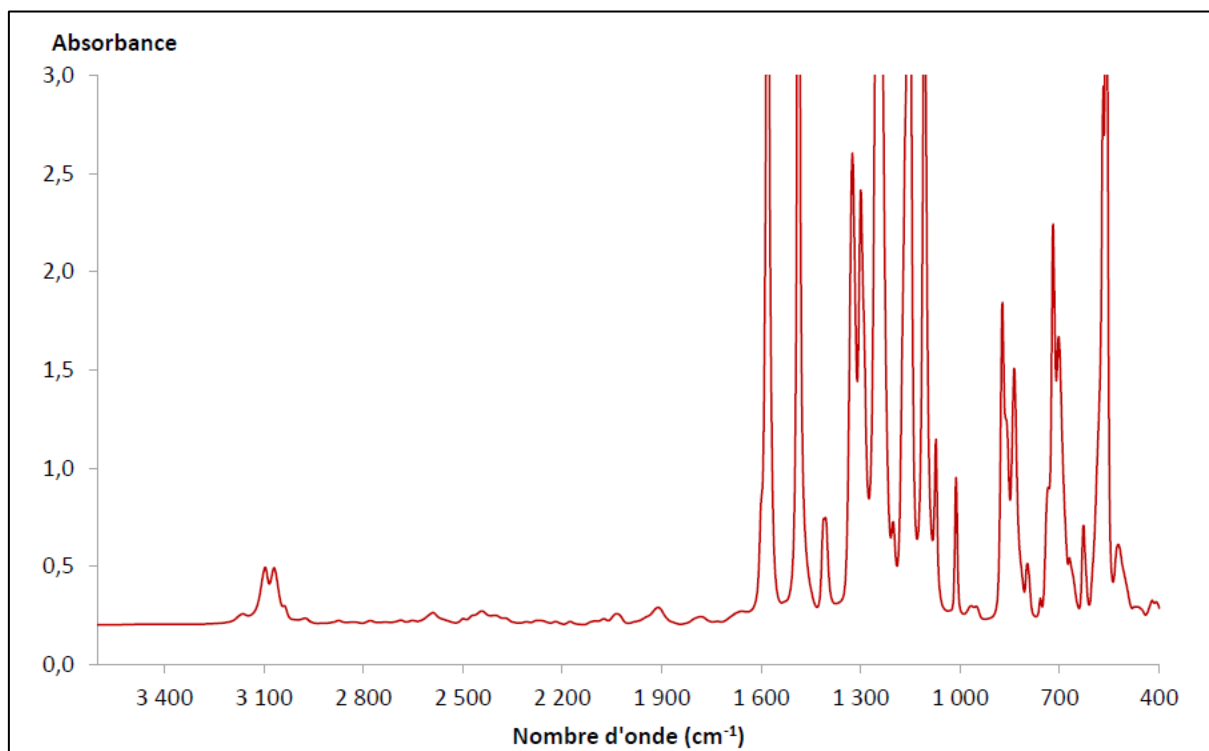
**Figure III.15 :** Spectre IRTF du polysulfone [36].

**Tableau III.4 :** Principales attributions des bandes IRTF du PS [36].

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution des pics
3100-3000	$\nu$ (=C-H) de l'arène
2969	$\nu_{as}$ (C-H) des CH <sub>3</sub>
2873	$\nu_s$ (C-H) des CH <sub>3</sub>
1582	$\nu$ (C-H) de l'arène (élongation en quadrature)
1501-1411	$\nu$ (C-H) de l'arène (élongation en demi-cercle)
1387	$\delta_{as}$ (C-CH <sub>3</sub> )
1364	$\delta_s$ (C-CH <sub>3</sub> )
1325-1295	$\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )
1231	$\nu$ (C-O) du groupement Aryl-O-Aryl
1170-1148	$\nu_s$ (SO <sub>2</sub> ) symétriques
1105-1014	$\delta$ (C-H) en para de l'arène (déformation dans le plan)
835	$\delta$ (C-H) en para de l'arène (déformation hors du plan)
693	$\delta$ (C-H) de l'arène
562-558	$\delta$ (SO <sub>2</sub> )



**b) Le polyéthersulfone (PES) :**

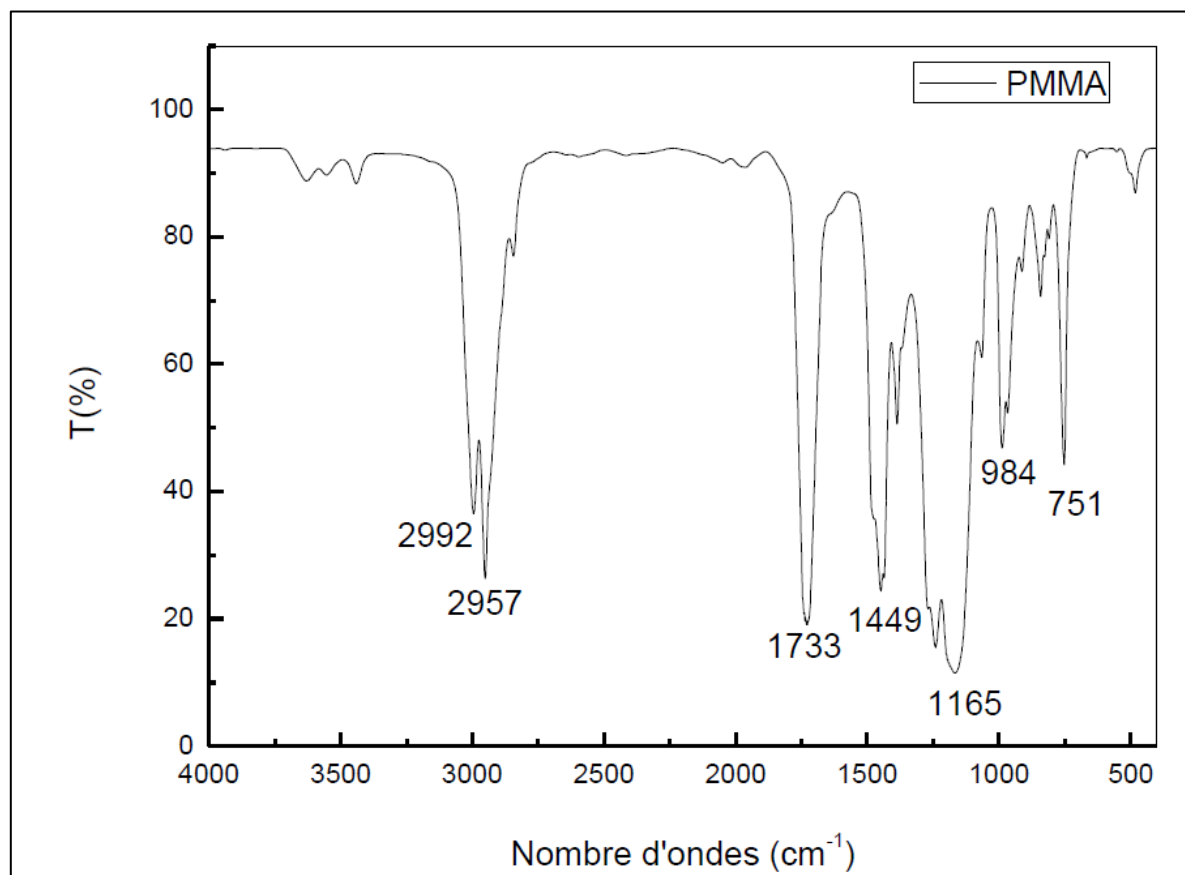


**Figure III.16 :** Spectre IRTF du polyéthersulfone [37].

**Tableau III.5 :** Principales attributions des bandes IRTF du PES [37].

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration
3094-3069	$\nu_{C-H}$
1579 et 1485	$\nu_{C=C}$ aromatique
1324 et 1299	$\nu_{O=S=O}$
1245	$\nu_{C-O-C}$
1162	$\nu_{O=S=O}$
1152	$\nu_{C-O-C}$ aliphatique saturé
837	Benzène disubstitué
701	Benzène disubstitué
628	$\nu_{C-H}$
561	$\nu_{O=S=O}$

**c) Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) :**

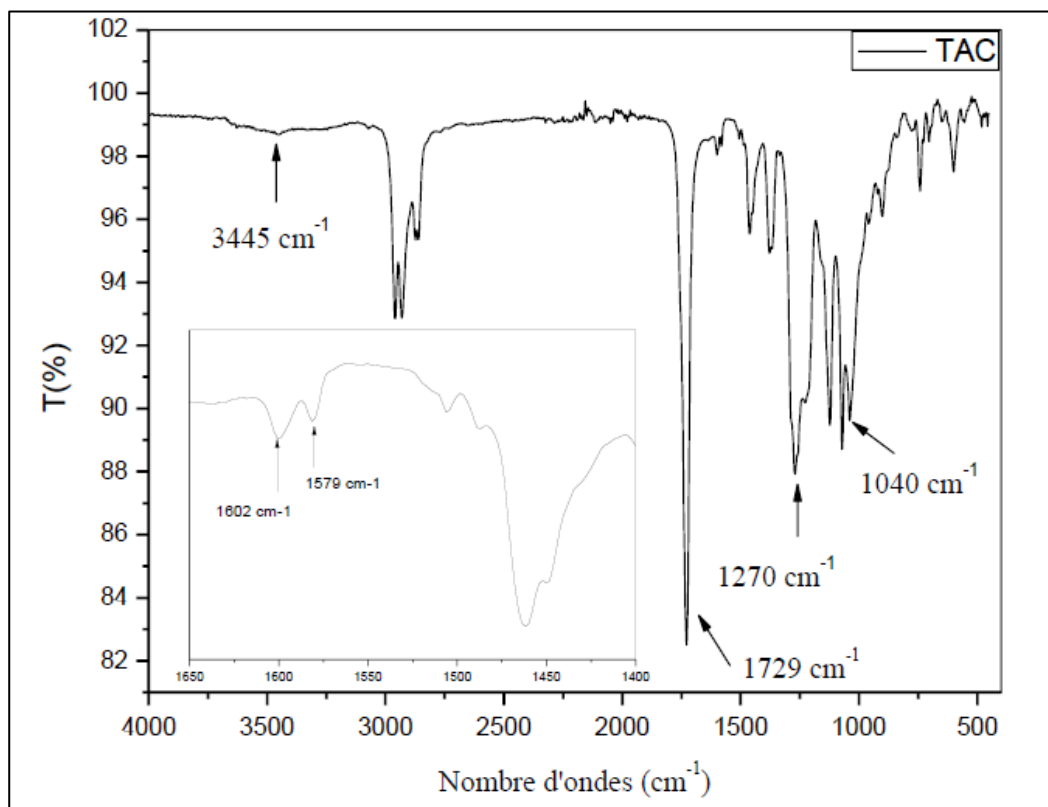


**Figure III.17 :** Spectre IRTF du PMMA.

**Tableau III.6 :** Principales attributions des bandes IRTF du PMMA.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration
2992 - 2957	v(C-H) asymétriques
2846	v(C-H) symétriques
1733	v(C=O) de la fonction ester

**d) Le triacétate de cellulose (TAC) :**

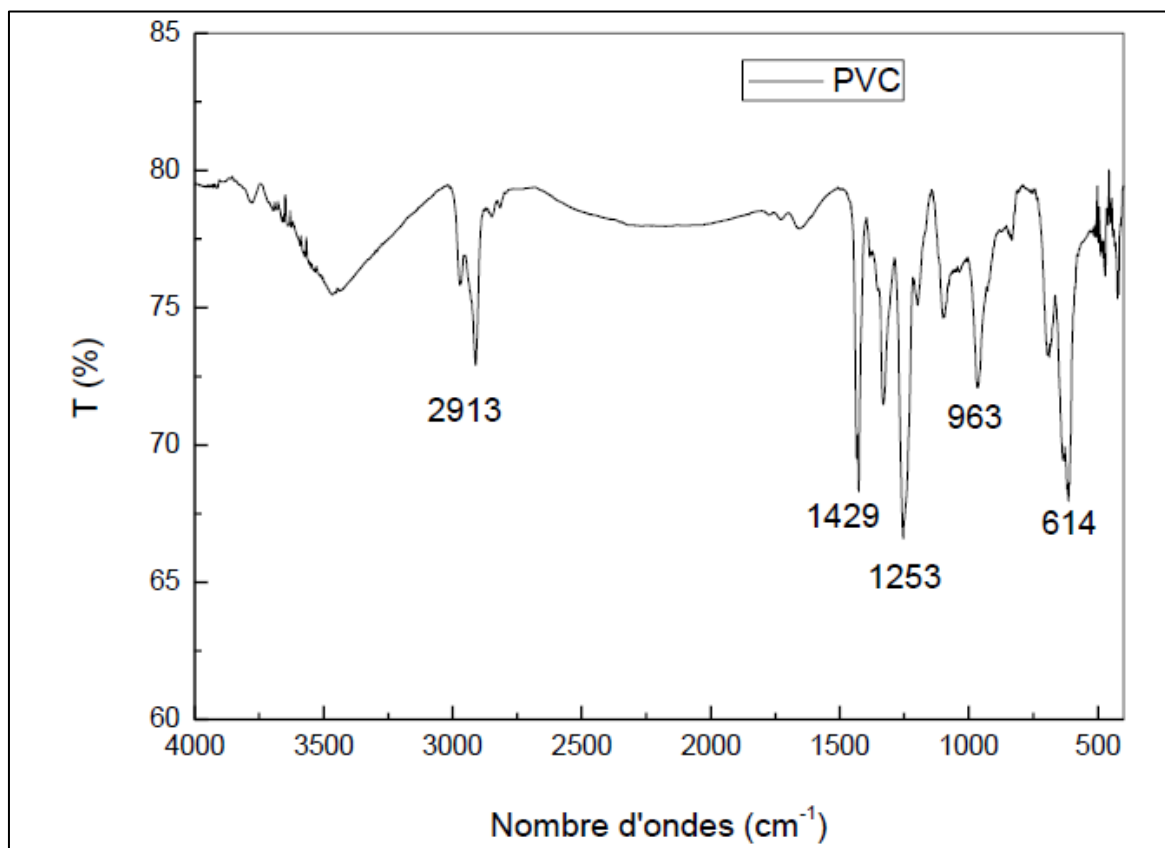


**Figure III.18 :** Spectre IRTF du TAC. Spectre IRTF du TAC dans la région 1450–1100cm<sup>-1</sup>.

**Tableau III.7 :** Principales attributions des bandes IRTF du TAC.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration
1270	$\nu(\text{C-O-C})$ asymétriques
1040	$\nu(\text{C-O-C})$ symétriques
1579 – 1602	$\nu(\text{COO})$ groupements acétates
1729	$\nu(\text{C=O})$ libres de l'ester
3445	$\nu(\text{OH})$ du TAC

**e) Le polychlorure de vinyle (PVC) :**

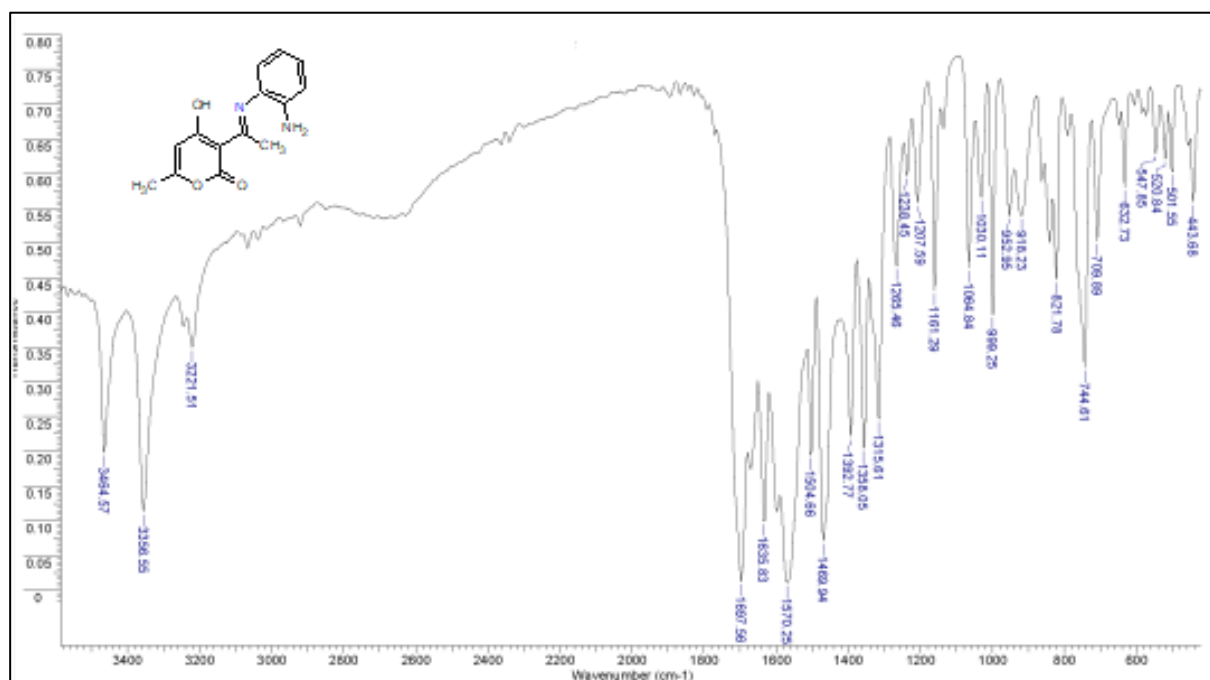


**Figure III.19 :** Spectre IRTF du PVC.

**Tableau III.8 :** Principales attributions des bandes IRTF du PVC.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration
1253	$\nu(\text{C-Cl})$ vibration d'élongation
963	$\delta(\text{C-Cl})$ déformation angulaire
1429	$\delta(-\text{CH}_2)$
2913	$\nu(\text{C-H})$

**f) Base de Schiff 21 :**



**Figure III.20 :** Spectre IRTF de la base de Schiff 21.

**Tableau III.9 :** Principales attributions des bandes IRTF de la base de Schiff 21.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration
1635	ν(C=N)
1697	ν(C=O)
3356	ν(OH)
3464, 3221	ν(NH <sub>2</sub> )

Les différents spectres IRTF, confirment la présence des différentes fonctions des polymères, le spectre de la base de Schiff 21 montre des pics caractéristiques des fonctions entre autres de (NH<sub>2</sub>, C=N) responsables de l'effet chélate du ligand (base de Schiff 21) dans la formation des complexes avec les métaux lourds.

Ces fonctions azotées sont initialement absentes des structures des polymères commerciaux considérés, l'addition des deux bases de Schiff (21 et 22) aux polymères va provoquer une modification chimique par l'apparition de nouvelles fonctions, un changement de l'état électrique vu que ces deux fonctions ont des propriétés basiques, leurs charges variées

en fonction du pH. La variation de la charge de surface du polymère en fonction du pH ouvre une large gamme d'utilisation.

### **III.4. Exemples d'applications**

#### **III.4.1. Comme agents complexants pour les métaux / composés organiques chargés**

Les deux ligands obtenus selon le séquence réactionnel la base de Schiff **21** et **22** possèdent des atomes donateurs mixtes qui ont des affinités de liaison élevées avec les ions métalliques ou des composés organiques chargés :

Plus de capacités du groupe azométhine d'agir comme un site donneur d'azote hybridé en  $sp^2$ , la présence de groupe hydroxyle dans la base de Schiff assure un autre site de coordination [**38**, **39**].

Pour les ions métalliques l'effet stérique et électronique autour du noyau peut être finement réglé par les deux atomes donateurs N, O de la base de Schiff chélatée selon deux effets électroniques opposés :

L'oxygène phénolate est un donneur dur connu pour stabiliser l'état d'oxydation supérieur de l'atome métallique alors que l'azote imine est un donneur plus doux et sera donc stabiliser les états d'oxydation inférieurs de l'ion métallique [**1**].

#### **III.4.2. Agents de fonctionnalisation dans les membranes**

La fonctionnalisation de membrane par les bases de Schiff est de but d'augmenter le taux d'extraire des cations métalliques présents dans l'alimentation [**22**].

L'introduction des groupements réactifs des bases de Schiff dans le polymère membranaire par le greffage permet d'obtenir une surface membranaire avec des charges supplémentaires capable d'interagir avec les ions métalliques [**40**].

En fait, la base de Schiff comme fonction ionisable (chargée) modifie la structure de polymère membranaire en apportant des charges supplémentaires, qui vont interagir avec les métaux, composés organiques chargés de la même manière que les complexes en solution tout en restant liés à la structure chimique du polymère [**41**].

**Références bibliographiques**

- [1] V. K. Gupta, A. K. Singh, B. Gupta. A cerium (III) selective polyvinyl chloride membrane sensor based on a Schiff base complex of N,N -bis[2-(salicylideneamino)ethyl]ethane-1,2-diamine. *Analytica Chimica Acta* .,575 (2006) 198–204.
- [2] V.K. Gupta, A. K. Singh, S. Mehtab, B. Gupta. A cobalt (II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of N, N –bis(salicylidene)-3, 4-diaminotoluene. *Analytica Chimica Acta*; 566 (2006) 5–10.
- [3] M. Kumar, R. Shevate, R. Hilke, K-V. Peinemann. Novel adsorptive ultrafiltration membranes derived from polyvinyltetrazole-co-polyacrylonitrile for Cu (II) ions removal, *Chemical Engineering Journal* ;( 2016)1-36.
- [4] H. Reffas. Synthèse de bases de Schiff polydentées. Etude de leurs propriétés complexantes et extractantes en présence de tensioactifs, vis-à-vis du nickel(II), cuivre(II) et fer(III). Thèse de doctorat, Universitedes Sciences et de la Technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf, Oran 2014.
- [5] L. Upadhyaya, X. Qian, S.R. Wickramasinghe. Chemical modification of membrane surface — overview. *Current Opinion in Chemical Engineering*., 20(2018)13–18.
- [6] T. Jeong, H. K. Lee, D. C. Jeong, S. Jeon. A lead(II)-selective PVC membrane based on a schiff base complex of N, N<sup>2</sup>- bis (salicylidene)-2, 6-pyridinediamine. *Talanta*., 65 (2005) 543-548.
- [7] M. M. Ardakani, M. K. Kashani, M. Salavati-Niasari, A. A. Ensafi. Lead ion-selective electrode prepared by sol–gel and PVCmembrane techniques.*Sensors and Actuators B: Chemical* . , 107(2005) 438–445.
- [8] T. Jeong, D. C. Jeong, K. L. Hyo, S. Jeon. Lead(II)-selective polymeric electrode using a Schiff base complex of N, N<sup>2</sup>-bis- thiophene-2-ylmethylene-ethane-1, 2-diamine as an ion carrier. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26 (2005) 1219-1224.
- [9] K. G. Kumar, R. Poduval, P. Augustine,S.John, B. Saraswath- yamma. A PVC plasticized sensor for Ni(II) ion based on a simple ethylenediamine derivative. *Anal. Sci.*, 22 (2006) 1333-1337.
- [10] M. H. Mashhadizadeh, I. Sheikhsaoie, S. Saeid-Nia. Nickel (II) - selective membrane potentiometric sensor using a recently synthesized schiff base as neutral carrier. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 94 (2003)241-246.
- [11] V. K. Gupta, R. N. Goyal, A. K. Jain, R. A. Sharma. Aluminium (III)-selective PVC membrane sensor based on a schiff base complex of NN'-bis (salicylidene)-1, 2-cyclohexanediamine. *Electro- chim. Acta*. 54 (2009) 3218-3224.

- [12] K. K. Upadhyay, A. Kumar. Pyrimidine based highly sensitive fluorescent receptor for  $Al^{3+}$  showing dual signalling mechanism. *Organic. Biomol. Chem.*, 8(2010)4892-4897.
- [13] V. K. Gupta, S. Agarwal, A. Jakob, H. Lang. A zinc-selective electrode based on N, N'-bis (acetylacetonate) ethylenediimine. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 114(2006) 812-818.
- [14] M. Hosseini, S. D. Abkenar, M. R. Ganjali, F. Faridbod. Determination of zinc(II) ions in waste water samples by a novel zinc sensor based on a new synthesized Schiff's base. *Mater. Sci. Eng., C.*, 31(2011) 428-433.
- [15] L. Xu, R. Yuan, Y. Q. Chai. Mercury (II) ion potentiometric sensor based on a sulfur Schiff's base 1-(2-hydroxy-1, 2- diphenylethylidene) thiosemicarbazide as ionophore. *Chem. Lett.*, 34 (2005) 440-441.
- [16] M. B. Saleh, E. M. Soliman, A.A. Abdel Gaber, S.A. Ahmed. A novel Hg(II) PVC membrane sensor based on simple ionophore eth- ylenediamine bis-thiophenecarboxaldehyde. *Anal. Lett.* 39 (2006)659-673.
- [17] M. H. Mashhadizadeh, A. Mostafavi, H. Allah-Abadi, I. Sheikh- shoai. New schiff base modified carbon paste and coated wire PVC membrane electrode for silver ion. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 113 (2006) 930-936.
- [18] C. Topcu, F. Coldur, M. Anadac, I. Isildak, N. Senyuz, H. Bati .Ag<sup>+</sup>-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on [N,N' - ethylenebis-(3-methoxy salicylaldehyde)], *Cur. Anal. Chem.*, 7 (2011)136-145.
- [19] M. R. Ganjali, M. Golmohammadi, M. Yousefi, P. Norouzi, M. Salavati-Niasari, M. Javanbakht. Novel PVC-Based copper(II) Membrane Sensor Based on 2-(1'-(4'-(1''-Hydroxy-2''-naphthyl) methyleneamino) butyliminomethyl)-1-naphthol. *Anal. Sci.*, 19 (2003) 223-227.
- [20] M. Kumar, R. Shevate, R. Hilke, K-V. Peinemann. Novel adsorptive ultrafiltration membranes derived from polyvinyltetrazole-co-polyacrylonitrile for Cu (II) ions removal, *Chemical Engineering Journal.*, (2016)1-36.
- [21] F. Farjadian, S. Schwark, M. Ulbricht. Novel modification of Porous Polypropylene Microfiltration Membranes grafted Aminoethyl Methacrylate Anchored Schiff- base for removal of Cu (II) from aqueous solution. *Procedia Engineering.*, 44 (2012) 1790 – 1791.
- [22] M. He, H. Sun, H. Sun, X. Yang, P. Li, Q. J. Niu. Non-organic solvent prepared nanofiltration composite membrane from natural product tannic acid (TA) and cyclohexane-1, 4-diamine (CHD). *Separation and Purification Technology.*,223 (2019) 250–259.
- [23] Z. Wang, J. Liu, H. Shan, G. Li, Z. Wang, Z. Si, D. Cai, P. Qin. A polyvinyl alcohol-based mixed matrix membrane with uniformly distributed Schiff base network-1 for ethanol dehydration. *J Appl. Polym. Sci.*, (2020)1-10.



- [24] E. Oikawa, K. Katoh, T. Aoki. Characteristics of Reverse Osmosis Membranes Prepared from Schiff Bases of Polyallylamine in Aprotic Solvents and Separation of Inorganic and Organic Solutes through the Membranes. *Separation Science and Technology.*, 26(1991) 569-584.
- [25] E. Radzyminska-Lenarcik, I. Pyszka, M. Ulewicz. Separation of Zn(II), Cr(III), and Ni(II) Ions Using the Polymer Inclusion Membranes Containing Acetylacetone Derivative as the Carrier. *Membranes.*, 10(2020)1-14.
- [26] N. Charef, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, M. S. Mubarak (2009) Synthesis and Chelating Properties of Polystyrene Supported Schiff Base (N,N'-disalicylidenepropylenetriamine) Resin Toward Some Divalent Metal Ions. *Journal of Macromolecular Science.* , 47 (2009) 177-184.
- [27] K. Katoa, E. Uchidab, E. Kangc, Y. Uyamaa, Y. Ikadad. Polymer surface with graft chains. *Progress in Polymer Science.* , 28 (2003) 209–259.
- [28] Z. Xu, X. Huang, L. Wan. *Surface Engineering of Polymer Membranes. Advanced Topics in Science and Technology in China.* Springer, Berlin, Heidelberg 2009.
- [29] [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB9852680.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9852680.htm). Consulté le 01/11/2020.
- [30] S. Penta. *Dehydroacetic Acid and its Derivatives.* 1<sup>ère</sup> edition, National Institute of Technology Raipur, Raipur, Chhattisgarh, India, 2017.
- [31] E. M. Essassi, A. E. Jilalat, W. A. Garadi, K. Karrouchi. Dehydroacetic Acid (Part 1): Chemical and Pharmacological Properties. *J. MAR. CHIM. HETEROCYCL.* 16 (2017)1-47.
- [32] A. L. Zografos, D. Georgiadis. Synthetic Strategies towards Naturally Occurring Tetrionic Acids. *Synthesis.*, 195(2006) 3157–3188.
- [33] D. Tejedor, F. G. Telladoa. Synthesis and chemistry of tetrionic acids. *ChemInform.* 35(2004)1-36.
- [34] M. M. Abdou, R.A. El-Saeed, M.A. Abozeid, K.M. Elattar, E.G. Zaki, Y. Barakat, V. Ibrahim, M. Fathy, M. Amine, S. Bondock. Advancements in Tetrionic acid Chemistry. Part 1: Synthesis and Reactions. *Arabian Journal of Chemistry.*, (2015)1-30.
- [35] M. M. Abdou, R. A. El-Saeed, K. M. Elattar, Z. Seferoglu, J. Boukouvalas. Advancements in tetrionic acid chemistry. Part 2: Use as a simple precursor to privileged heterocyclic motifs. *Mol Divers.* ,20(2016) 989–999.
- [36] E. G. Maurin. Characterization and ageing of a water ultrafiltration membrane. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre de Paris, France 2005.

- [37] P. Romain. Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes polymères d'ultrafiltration au contact de l'hypochlorite de sodium. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France 2013.
- [38] W. Al Zoubi, F. Kandil, K. Chebani. Active transport of metal ions by using Schiff bases. *Physical Sciences Research International*. 2(2014) 12-23.
- [39] I. Sheikhshoaie, T. Shamspur, S. Y. Ebrahimipur. Asymmetric Schiff base as carrier in PVC membrane electrodes for manganese (II) ions. *Arabian Journal of Chemistry*. , 5 (2012) 201-205.
- [40] Q. Li, X. Zhang, H. Yu, H. Zhang, J. Wang. A facile surface modification strategy for improving the separation, antifouling and antimicrobial performances of the reverse osmosis membrane by hydrophilic and schiff base functionalizations. *Journal of Pre-proof.*, 2019.
- [41] N. Hilal, M. Khayet, C. J. Wright. *Membrane Modification: Technology and Applications*, 2016.

# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

---

Ce travail a pour objet l'élaboration de nouveaux matériaux membranaires, lesquels considérés comme une solution prometteuse aux problèmes de pollution par des métaux lourds issus d'effluents industriels divers.

Les techniques de séparation membranaires à base de polymères organiques ont montré une grande efficacité dans le domaine de l'élimination/récupération des métaux et sont considérées comme des procédés encourageants en raison de la facilité de leur mise en œuvre, aussi bien que leurs faibles coûts d'exploitation. Toutefois, ces procédés ne servent pas à une séparation parfaite et ne sont pas adaptés à l'élimination des métaux notamment lorsque la taille des ions métalliques à éliminer est inférieure à la taille des pores des membranes ce qui les rend inefficace. De plus, la compétition par d'autres ions métalliques de similaires taille et charge peut réduire drastiquement le processus d'élimination.

Dans ce contexte, la solution que nous avons proposée est la modification de matériaux membranaires commerciaux par des bases de Schiff synthétisées dans notre laboratoire, soit pour augmenter la taille de l'espèce métallique à extraire par coordination donc la séparation s'effectue par une simple complexation/filtration, ou de fonctionnaliser le matériau membranaire, ce qui modifie la surface de la membrane par ajout de charges supplémentaires, capables d'interagir avec les ions métalliques est donc la séparation cette fois effectuée par un phénomène d'interaction (répulsion /attraction) électrostatique.

Au premier temps, nous avons synthétisé deux ligands base de Schiff, qui sont caractérisés par les différentes techniques d'analyse physicochimique à savoir (RMN, IRTF).

En deuxième lieu, des polymères commerciaux choisis, sont ceux les plus utilisés pour la fabrication des membranes commerciales. Ces polymères sont analysés par IRTF, ce qui a décillé les différentes fonctions renfermées.

La réalisation du présent travail de recherche nous a permis de contribuer à une meilleure connaissance des réactions de condensation et de complexation des ligands de type bases de Schiff. D'apprendre et de maîtriser les techniques de la synthèse organique ainsi que celles de la caractérisation des composés résultants en mettant en œuvre les techniques d'analyses spectroscopiques habituelles telles la RMN, l'infrarouge.

L'analyse des bases de Schiff synthétisées ainsi que les polymères commerciaux par IRTF, les spectres obtenus nous ont montré les différentes fonctions chimiques existantes. Les bases de Schiff complexantes **21** et **22** apportent de nouvelles charges électriques dues aux groupements azotés et oxygénés, ainsi qu'aux insaturations. Ces bases de Schiff, fonctions aux propriétés basiques sensibles au pH, provoquent un changement de propriétés électriques des matériaux membranaires.

## **Conclusion générale**

---

En perspectives, nous allons greffer les bases de Schiff **21** et **22** sur les chaînes polymériques des polymères afin d'élaborer les membranes désirées. Les différentes membranes seront analysées par les différentes techniques d'analyse (IRTF, MEB, DRX, Thermiques...). Des tests seront effectués pour l'élimination ou récupération des ions métalliques des effluents industriels.

## **ملخص:**

يهدف هذا العمل إلى تطوير مواد أغشية جديدة تعتبر حلاً واعداً لمشاكل التلوث بالمعادن الثقيلة من الناتجة عن النفايات الصناعية السائلة المختلفة.

أظهرت تقنيات فصل الأغشية القائمة على البوليمرات العضوية كفاءة كبيرة في مجال إزالة / استرجاع المعادن وتعتبر عمليات مشجعة نظراً لسهولة تنفيذها، فضلاً عن تكاليف التشغيل المنخفضة. ومع ذلك، لا يتم استخدام هذه الطرق للفصل التام وليست مناسبة لإزالة المعادن، خاصة عندما يكون حجم أيونات المعادن المراد إزالتها أكبر من حجم مسام الأغشية، مما يجعلها غير فعالة إلا إذا أضيفت إلى ذلك، يمكن أن تؤدي المنافسة من أيونات المعادن الأخرى ذات الحجم والشحنة المماثلة إلى تقليل عملية التخلص بشكل كبير.

في هذا السياق، يتم تعديل البوليمرات التجارية (PES و PS و PMMA و PVC و TAC) بواسطة قواعد شيف، في الغالب العامة "RCH = NR"، التي تم تصنيعها في مختبرنا. الهدف من هذا التعديل هو زيادة قطر الأنواع المعدنية المراد استخلاصها، وبالتالي يتم الفصل عن طريق تعقيد / ترشيح بسيط، أو لتفعيل مادة الغشاء، والتي تعدل سطح الغشاء عن طريق إضافة شحنات كهربية. هذه الإضافة قادرة على التفاعل مع أيونات المعادن، وبالتالي الانفصال هذه المرة بسبب ظاهرة التفاعل الكهروستاتيكي (التنافر / التجاذب).

**كلمات رئيسية:** غشاء، وليمر، قاعدة شيف، تطعيم، النفايات، ناعية السائلة

## **Abstract:**

This work aims to develop new membrane materials, which are considered a promising solution to the problems of pollution by heavy metals from various industrial effluents.

Membrane separation techniques based on organic polymers have shown great efficiency in the field of metal removal / recovery and are considered to be encouraging processes due to the ease of their implementation, as well as their low costs operating. However, these methods are not used for perfect separation and are not suitable for removing metals, especially when the size of the metal ions to be removed is smaller than the size of the membrane's pores, which makes them ineffective. In addition, competition from other metal ions of similar size and charge can drastically reduce the elimination process.

In this context, commercial polymers (PES, PS, PMMA, PVC and CTA) are modified by Schiff bases, having the general formula is "R CH = NR", synthesized in our laboratory. The objective of this modification is to increase the size of the metal species to be extracted by coordination, therefore the separation is carried out by a simple complexation / filtration, or to functionalize the membrane material, which modifies the surface of the membrane by adding charges. Additional charges, capable of interacting with the metal ions is therefore the separation this time effected by a phenomenon of electrostatic interaction (repulsion / attraction).

**Keywords :** Membrane, polymer, Schiff base, grafting, industrial effluents.

## **Résumé :**

Ce travail a pour objet l'élaboration de nouveaux matériaux membranaires, lesquels considérés comme une solution prometteuse aux problèmes de pollution par des métaux lourds issus d'effluents industriels divers.

Les techniques de séparation membranaires à base de polymères organiques ont montré une grande efficacité dans le domaine de l'élimination /récupération des métaux et sont considérées comme des procédés encourageants en raison de la facilité de leur mise en œuvre, aussi bien que leurs faibles couts d'exploitation. Toutefois, ces procédés ne servent pas à une séparation parfaite et ne sont pas adaptées à l'élimination des métaux notamment lorsque la taille des ions métalliques à éliminer est inférieurs à la taille des pores des membranes ce qui les rend inefficace. De plus, la compétition par d'autres ions métalliques de similaires taille et charge peut réduire drastiquement le processus d'élimination.

Dans ce contexte, des polymères commerciaux (PES, PS, PMMA, PVC et TAC) sont modifiés par des bases de Schiff, ayant de la formule générale est "R CH = NR", synthétisées dans notre laboratoire. Cette modification pour objectif d'augmenter la taille de l'espèce métallique à extraire par coordination donc la séparation s'effectue par une simple complexation/filtration, ou de fonctionnaliser le matériau membranaire, ce qui modifier la surface de la membrane par ajout de charges supplémentaires, capables d'interagir avec les ions métalliques est donc la séparation cette fois effectuée par un phénomène d'interaction (répulsion /attraction) électrostatique.

**Mots clés :** Membrane, polymère, base de Schiff, greffage, effluents industriels.