

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES SCIENCES APLIQUÉES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



## MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

SPÉCIALITE : CHIMIE DURABLE ET ENVIRONNEMENT

OPTION : CHIMIE DURABLE ET ENVIRONNEMENT

THÈME

### Traitement d'effluents liquides par dialyse simple

RÉALISÉ PAR :

M<sup>lle</sup> : MAMECHE Chahines

M<sup>lle</sup> : HAMIDI Meriem

Soutenu publiquement le 05 Octobre 2017, devant le jury composé de :

<b>Mr. KAOUA R.</b>	Maître de Conférences	U. Bouira	<b>Président</b>
<b>Mr. SEDKAOUI Y.</b>	Maître de Conférences	U. Bouira	<b>Encadreur</b>
<b>Mr. BERRICHE L.</b>	Maître Assistant	U. Bouira	<b>Examineur</b>

Année Universitaire 2016-2017



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES SCIENCES APLIQUÉES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



## MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

SPÉCIALITE : CHIMIE DURABLE ET ENVIRONNEMENT

OPTION : CHIMIE DURABLE ET ENVIRONNEMENT

THÈME

# Traitement d'effluents liquides par dialyse simple

RÉALISÉ PAR :

M<sup>lle</sup> : MAMECHE Chahines

M<sup>lle</sup> : HAMIDI Meriem

Soutenu publiquement le 05 octobre 2017, devant le jury composé de :

<b>Mr. KAOUA R.</b>	Maître de Conférences	U. Bouira	<b>Président</b>
<b>Mr. SEDKAOUI Y.</b>	Maître de Conférences	U. Bouira	<b>Encadreur</b>
<b>Mr. BERRICHE L.</b>	Maître Assistant	U. Bouira	<b>Examineur</b>

Année Universitaire 2016-2017

## **Remerciement et reconnaissance**

*Nos premiers remerciements vont à ALLAH SOUBHANOU WA TAALA le tout puissant pour nous avoir donné, la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Nos remerciements s'adressent tout particulièrement à notre promoteur*

*Dr SEDKAOUI Youcef d'avoir accepté de nous encadrer et pour ses conseils précieux tous au long de ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail. Merci à Mr. Rachedine KAOUA, MCB à l'Université de Bouira, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Merci également à Mr. Lakhdar BERRICHE, MAA à l'Université de Bouira, d'avoir accepté d'examiner notre mémoire et de faire partie de notre jury.*

*Nos remerciements vont également à nos enseignants de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées ainsi qu'à l'ensemble des membres de l'équipe des techniciens des laboratoires de la faculté pour leur grande amabilité.*

*Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.*

**Merci à tous**

*Je dédie ce modeste travail à ...*

*Mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.*

*Ma chère sœur, mes chers frères et mon fiancé, pour leur appui et leurs encouragements.*

*Ma chère copine Meriem.*

*Toutes mes copines de sections chimie durable et d'environnement.*

*Toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire*

*Toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*Signée : Mameche Chahines*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail particulièrement à mes chers parents, qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne, pour leur soutien, patience et soucis de tendresse et d'affection pour tout ce qui ont fait pour que je puisse arriver à ce stade.*

*A ma mère qui m'a encouragé durant toutes mes études.*

*A mon père, qui est toujours disponible pour nous, et prêt à nous aider, je lui confirme mon attachement et mon profond respect.*

*A mes chères sœurs et mes chers frères.*

*A ma chère copine Chahines.*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.*

*A toutes mes copines de 2<sup>ième</sup> année master de sections chimie durable et d'environnement.*

*Signée : Hamidi Meriem*

## ملخص:

الأغشية في معالجة النفايات السائلة في تزايد مستمر. في الواقع، من أجل إعادة تدوير وإعادة استخدام مياه الصرف الصحي، الحل الوحيد الذي يبدو واعدا جدا هو تطوير نظم غشاء الترشيح قادرة على معالجة هذه النفايات السائلة. أغشية عضوية جديدة تم تركيبها باستخدام بولي ميثاكريلات الميثيل (PMMA) والبولي فينيل كلورايد (PVC) البولي سيلفون (PSu)، كمصفوفة البوليمر. كل الأغشية تم تحليلها بواسطة الأشعة تحت الحمراء، المجهر الإلكتروني، حيود الأشعة السينية، والقياسات كهرو حركية وتم تحديد زوايا الاتصال. أجريت تجارب الميز الغشائي بنجاح لمعالجة محاليل ملوثة بالرصاص (الرصاص +2) وصبغ عضوي أزرق الميثيلين وأحمر محايد.

**الكلمات الرئيسية:** غشاء، بوليمر، تركيب، إزالة التلوث، الميز الغشائي، النفايات السائلة

## Abstract:

The aim of this work is to show the interest of the synthesis of new polymeric membranes used for the elimination of various toxic species such as dyes and lead. In order to recycle and reuse wastewater, one of the solutions that seem very promising is the installation of membrane filtration systems able to disinfect different effluents.

In this work, a development of a novel class of membrane for performing ions separation is reported. The membranes are synthesized using a mixture of polymers: polymethyl methacrylate (PMMA), polyvinyl chloride (PVC), polysulfone (PSu) and plasticized by 2-Nitrophenyl octyle-ether (NPOE) incorporated into the polymer to increase a specific interactions between the different polymers. The membranes were characterized by some chemical techniques as well as Fourier Transform Infra-red (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electrokinetic measurements and contact angles.

Dialysis experiments have been successfully carried out for the treatment of solutions polluted with lead ( $Pb^{2+}$ ) and with methylene blue and neutral red.

**Key words:** Membrane, polymer, synthesis, depollution, dialysis, effluents.

## Résumé :

Le but de ce travail est de montrer l'intérêt de la synthèse de nouvelles membranes polymériques pour l'élimination de diverses substances toxiques telles que les colorants et le plomb. Dans le but de recycler et de réutiliser les eaux usées, une des solutions qui semble très prometteuse est la mise en place de systèmes de filtration membranaire capable d'assurer la purification des effluents.

Au cours de ce travail, le développement d'une nouvelle classe de membranes organiques pour la séparation d'ions a été réalisé. Les membranes ont été synthétisées en utilisant un mélange de polymères : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polysulfone (PSu) comme matrice polymérique, le 2-nitrophenyle octyléther (NPOE) comme plastifiant. Toutes les membranes ont été synthétisées par une nouvelle méthode et caractérisées par FTIR, ATG, MEB, DRX, mesures électrocinétiques et angles de contact.

Des expériences de dialyse ont été menées avec succès pour le traitement de solutions polluées par le plomb ( $Pb^{2+}$ ) et par des colorants organiques le bleu de méthylène et le rouge neutre.

**Mots clés :** Membrane, polymère, synthèse, dépollution, dialyse, effluents.

## Sommaire

<b>Liste des tableaux</b>	9
<b>Liste des figures</b>	10
<b>Abréviations</b>	12
<b>Introduction générale</b>	13
<b>Chapitre I : Revues bibliographiques</b>	16
I.1. La pollution d'eau	16
I.1.1. Introduction	16
I.1.2. Sources de pollution de l'eau	16
I.1.3. Métaux lourds	17
I.1.4. Le plomb	17
I.1.4.1. Définition	17
I.1.4.2. Utilisation du plomb	18
I.1.4.3. Impact sur l'environnement	18
I.1.4.4. Toxicité	19
a) Effets physiologiques	19
b) Effets neurologiques	19
I.1.5. Les colorants	20
I.1.5.1. Définition	20
I.1.5.2. Classification des colorants	20
a) Classification chimiques	20
b) Classification tinctorial	21
I.1.5.3. Toxicité des colorants	21
I.1.5.4. Impacts des colorants sur l'environnement et la santé	21
a) Impacts sur l'environnement	22
b) Impacts sur la santé	22
I.1.5.5. Les colorants étudiés	22
a) Blue de méthylène (BM)	22
a.1) Utilisation de BM	23
a.2) Toxicité de BM	23
b) Rouge neutre (RN)	23
b.1) Utilisation de RN	24



b.2) Impacts sur la santé	24
I.2 Généralités sur les procédés membranaires	25
I.2.1. Introduction	25
I.2.2. Définition d'une membrane	25
I.2.3. Classification des membranes	25
I.2.3.1. Nature chimique des membranes	26
a) Les membranes minérales	26
b) Les membranes organiques	26
c) Les membranes composites ou hybrides	26
I.2.3.2. Structure des membranes	26
a) Membranes poreuses	26
b) Membranes denses	27
I.2.3.3. Morphologie des membranes	27
a) Membranes symétriques (isotropes)	27
b) Membranes asymétriques (anisotropes)	27
I.2.3.4. Géométrie des membranes	27
a) Membranes planes	28
b) Membranes Tubulaires	28
c) Membranes en fibres creuses	29
d) Membranes spirales	29
I.2.3.5. Membranes ioniques	29
I.2.4. Les procédés membranaires	30
I.2.4.1 Différents types de procédés membranaires	30
I.2.4.2. La dialyse	31
I.2.4.3. Phénomènes limitant le transfert de masse	31
a) Colmatage	31
b) Polarisation de concentration	32
I.2.5. Les techniques de préparation des membranes	33
<b>Références bibliographiques</b>	34
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b>	40
II.1. Membranes polymériques plastifiées élaborées	40
Q <sup>2</sup> aII.1.1. Les polymères de base	40
II.1.2. Le plastifiant	41

II.1.3. Le solvant	41
II.1.4. La méthode d'élaboration	41
II.2. Les solutions	42
II.3. Techniques d'analyses	43
II.3.1. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRFT)	43
II.3.2. Spectrophotométrie UV-visible	45
II.3.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	47
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)	47
II.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	48
II.3.6. Potentiel zêta	48
II.3.7. Angle de contact	49
II.4. Application des membranes synthétisées en dialyse	50
<b>Références bibliographiques</b>	51
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	53
III.1. Caractérisation des membranes	53
III.1.1 Caractérisation par IRFT	53
III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	57
III.1.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	60
III.1.4. Angle de contact	61
III.1.5. Potentiel zêta ( $\zeta$ )	61
III.2. Résultats de la dialyse	62
III.2.1. Les colorants	63
a) Bleu de méthylène	63
b) Rouge neutre	65
III.2.2. Le plomb	67
a) Membranes à base d'un seul polymère	67
b) Membranes plastifiées	68
III.3. Conclusion	70
<b>Conclusion générale</b>	72

# Liste des tableaux

## Chapitre I

Tableau I.1 : Différentes expressions des flux de transfert

## Chapitre II

Tableau II.1 : Structures chimiques semi-développées des produits utilisés

Tableau II.2 : Propriétés physiques des quatre polymères utilisés pour l'élaboration des différentes membranes

Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques du NPOE

Tableau II.4 : Solvants utilisés pour l'élaboration des membranes

Tableau II.5 : Les différentes membranes élaborées

Tableau II.6 : Propriétés physicochimiques des produits chimiques utilisés

Tableau II.7 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

## Chapitre III

Tableau III.1 : Valeurs des pics et les radicaux correspondants aux différentes membranes obtenus par IRFT

Tableau III.2 : Angle de contact mesuré pour les différentes membranes élaborées

Tableau III.3 : Les points isoélectriques des différentes membranes

Tableau III.4 : Concentration du (BM) dans les différents compartiments pour la membrane (PSu)

Tableau III.5 : Concentration du (BM) dans les différents compartiments pour la membrane (PSu + NPOE + PVC)

Tableau III.6 : Concentration du (RN) dans les différents compartiments pour la membrane (PSu)

Tableau III.7 : Concentration du (RN) (en ppm) dans les différents compartiments pour la membrane (PSu + NPOE + PVC)

Tableau III.8 : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments

Tableau III.9 : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments

# Listes des figures

## Chapitre I

- Figure I.1 : Structure chimique du BM
- Figure I.2 : Structure chimique du RN
- Figure I.3 : Représentation schématique du principe de séparation par membrane
- Figure I.4 : Schéma des différentes structures membranaires
- Figure I.5 : Montage de type filtre-presse
- Figure I.6 : Membrane tubulaire monocanal
- Figure I.7 : Schéma d'un module en fibres creuses à peau interne
- Figure I.8 : Montage d'un module spiralé
- Figure I.9 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations
- Figure I.10 : Principe de la dialyse simple
- Figure I.11 : Polarisation de concentration

## Chapitre II

- Figure II.1 : Etapes d'élaboration des membranes
- Figure II.2 : Schéma de principe de l'IRTF
- Figure II.3 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau
- Figure II.4 : Principe d'un spectrophotomètre d'absorption atomique
- Figure II.5 : Principe de fonctionnement de la DRX
- Figure II.6 : Schéma général de la cellule de dialyse
- Figure II.7 : La cellule de dialyse utilisée

## Chapitre III

- Figure III.1 : Spectre IRTF de la membrane en PMMA
- Figure III.2 : Spectre IRTF de la membrane en PVC
- Figure III.3 : Spectre IRTF de la membrane en PSu
- Figure III.4 : Spectre IRTF du plastifiant NPOE
- Figure III.5 : Spectre IRTF de la membrane (PVC + NPOE + PMMA)
- Figure III.6 : Diffractogramme DRX de la membrane en PMMA
- Figure III.7 : Diffractogramme DRX de la membrane en PVC
- Figure III.8 : Diffractogramme DRX de la membrane en PSu
- Figure III.9 : Diffractogramme DRX de la membrane en (PSu + NPOE + PMMA)
- Figure III.10 : Diffractogramme DRX de la membrane en (PSu + NPOE + PVC)
- Figure III.11 : Diffractogramme DRX de la membrane en (PVC + NPOE + PMMA)
- Figure III.12 : Morphologie de la surface membranaire (PVC + NPOE + PMMA)
- Figure III.13 : Morphologie de la surface membranaire (PSu + NPOE + PVC)
- Figure III.14 : Variation de la concentration du (BM) en fonction du temps dans les différents compartiments pour la membrane (PSu)
- Figure III.15 : Variation de la concentration du (BM) en fonction du temps dans les différents compartiments pour la membrane (PSu + NPOE + PVC)
- Figure III.16 : Variation de la concentration du rouge neutre en fonction du temps dans les différents compartiments pour la membrane (PSu)
- Figure III.17 : Variation de la concentration du (RN) en fonction du temps dans les différents compartiments pour la membrane (PSu + NPOE + PVC)
- Figure III.18 : Variation de la concentration du plomb dans la phase d'alimentation

- (Aval) en fonction du temps
- Figure III.19 : Variation de la concentration du plomb dans la phase de réception (Aval) en fonction du temps
- Figure III.20 : Variation de la concentration du plomb dans la phase d'alimentation (Aval) en fonction du temps
- Figure III.21 : Variation de la concentration du plomb dans la phase de réception (Aval) en fonction du temps
- Figure III.22 : Polarité du plastifiant NPOE

# Abréviations

## Liste de polymères utilisés dans la fabrication des membranes

Polymère	Abréviation
2-nitrophényle octyle éther	NPOE
Polychlorure de vinyle	PVC
Polyéther sulfone	PSu
Polyméthacrylate de méthyl	PMMA

## Lettres grecques

$\Delta I$ :	courant d'écoulement (mA)
$\Delta P$ :	Pression appliquée (Pa)
$\epsilon_0$ :	Permittivité du vide ( $s.m^{-1}$ )
$\epsilon_r$ :	Constante diélectrique relative de l'électrolyte
$\zeta$ :	Potentiel zêta (mV)
$\eta$ :	Viscosité du solvant (Pa.s)

## Lettres latines

BM	Bleu de méthylène
$C_a$ :	Concentration dans l'alimentation
$C_a$ :	Concentration de l'alimentation (mol/l)
CC :	Couche compacte
CD :	Couche diffuse
$C_m$ :	Concentration au voisinage de la membrane (mol/l)
$C_p$ :	Concentration du soluté dans le perméat (mol/l)
DCE :	Double couche électrique
DRX :	Diffraction des rayons X
GCSG :	Modèle de Gouy-Chapman-Stern-Graham
IRTF :	Infrarouge à transformée de Fourier
IUPAC :	Union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)
J :	Flux ( $m.s^{-1}$ ou $L.m^{-2}.h^{-1}$ )
L :	Longueur du canal d'écoulement (m)
$L_p$ :	Perméabilité hydraulique ( $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ )
MEB	Microscope électronique à balayage
MWCO	Molecular weight cut off
PIE :	Point isoélectrique
RN	Rouge neutre
SAA :	Spectrophotométrie d'absorption atomique
T :	Température (K)
$T_f$ :	Température de fusion (K)
$T_g$ :	Température de transition vitreuse (K)
THF	Tétrahydrofurane

## Introduction générale

La disponibilité de l'eau potable a toujours été un élément essentiel des civilisations à travers l'histoire. Cependant, l'eau douce se raréfie progressivement avec le développement industriel et la croissance démographique. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique.

La présence de l'eau douce est aujourd'hui sérieusement menacée, ce qui rend de la dépollution des eaux une nécessité à l'échelle internationale. Le traitement des effluents peut prendre différentes formes, processus physiques, thermiques, chimiques ou biologiques. L'une des techniques prometteuses qui a montré son efficacité pour le traitement des effluents liquides est les procédés membranaires.

Les techniques membranaires sont des procédés propres de sorte qu'elles s'opèrent sans ajout de produits chimiques donc ne génèrent pas de charges polluantes en plus. D'autre part, l'élimination des pollutions dissoutes et particulaires permet d'obtenir une eau traitée d'excellente qualité pouvant être réutilisée pour un certain nombre d'applications [1,2].

Le but de notre travail est de montrer l'intérêt de synthétiser de nouvelles membranes polymériques pour l'élimination de diverses substances toxiques telles que les colorants et le plomb. Ce dernier est un métal dangereux dont la limite tolérée par l'organisation mondiale de la santé (OMS) est inférieure à 10µg/L pour les eaux de consommation domestique et 1 mg/L pour les rejets industriels [3].

Certaines membranes synthétisées ont été sélectionnées pour réaliser la dépollution de l'eau chargée en composés toxiques organiques et/ou inorganiques. Pour cela, nous avons appliqué une technique membranaire : la dialyse.

# Introduction générale

---

Nous avons structuré notre mémoire en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation des aspects théoriques sur la pollution des eaux (sources de pollution, nature des polluants, l'impact sur la santé et sur l'environnement). Nous présenterons également un aperçu bibliographique sur les techniques membranaires (classification des membranes, les différents types de procédés membranaires).

La partie expérimentale et les différentes techniques de caractérisations et d'analyses utilisées dans ce mémoire sont présentées dans le deuxième chapitre.

Nous regrouperons les résultats obtenus et leurs interprétations dans le troisième chapitre.

Nous clôturons ce mémoire par une conclusion générale et perspectives.

## Références bibliographiques

- [1] R. W. Baker. Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons Ltd, England 2004.
- [2] S. Judd, B. Jefferson. Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use. Elsevier Ltd. UK 2003.
- [3] J. Tölgyessy. Chemistry and biology of water, air and soil. Environmental Aspects. ELSEVIER, Amsterdam, the Netherlands 1993.



# *Chapitre I*

**Chapitre I****Revue bibliographique****I.1. La pollution d'eau****I.1.1. Introduction**

L'eau est la substance la plus répandue sur la terre. C'est peut-être la partie la plus essentielle de la biosphère et, avec le sol, elle est d'une importance primordiale pour la nutrition de l'humanité [1], il n'y a pas de vie sans eau. L'eau est précieuse et vitale pour l'homme. Cependant, les réserves d'eau douce ne sont pas inépuisables. Par conséquent, ils doivent être conservés, protégés et améliorés dans toute la mesure du possible car la pollution de l'eau est dangereuse pour l'homme et pour les autres organismes vivants dépendant de l'eau [1-4].

En effet, une eau polluée par des organismes pathogènes est considérée principalement comme une menace pour la santé humaine en raison de la transmission de maladies bactériennes et virales tel que le choléra [1-4].

La pollution peut être considérée comme une dégradation du milieu naturel par divers facteurs. La pollution de l'eau est la dégradation ou l'altération de l'eau qui rend son utilisation dangereuse pour la santé humaine, animale ou végétale. Il existe deux catégories de pollution, soit la pollution dite ponctuelle et la pollution dite diffuse [5-7].

La pollution ponctuelle étant identifiée comme tous les polluants du temps sec qui pénètrent dans les cours d'eau par des canalisations ou des canaux, des polluants provenant principalement des installations industrielles et des stations d'épuration des eaux usées municipales. La pollution non ponctuelle ou diffuse provient du ruissellement agricole, des chantiers de construction et d'autres perturbations terrestres.

**I.1.2. Sources de pollution de l'eau**

Les sources de la pollution sont très variées parmi lesquelles on peut citer :

- Pollution d'origine domestique et urbaine : qui est due principalement au trafic automobile et aux activités ménagères qui engendre chaque année des millions de tonne de rejets non recyclés jetés dans la nature [1-4]. Les eaux usées municipales contiennent souvent des concentrations élevées de carbone organique, de phosphore et d'azote et peuvent contenir des pesticides, des produits chimiques toxiques, des sels, des solides inorganiques, des bactéries et des virus pathogènes [1-4].
- La pollution naturelle : due à la dégradation d'un biotope par l'introduction, naturelle, de substances chimiques ou organiques, gènes ou de radiations [8].
- Pollution d'origine agricole [1-3] : causée principalement par l'utilisation intense d'engrais chimiques et des pesticides. En plus, les déchets agricoles générés, qui sont généralement riches en nutriments (phosphore et azote), en carbone organique biodégradable, en résidus de pesticides et en bactéries coliformes, s'écoulent directement dans les eaux de surface et les eaux souterraines.

- Pollution d'origine industrielle telle que les industries lourdes, les industries chimiques et certaines industries de transformation. La pollution des composés de pétrole causée principalement par les déversements d'hydrocarbures engendre un important désastre écologique [1-3]. Les acides et les bases des activités industrielles et minières peuvent altérer la qualité de l'eau [1-3]. Les produits organiques synthétiques peuvent affecter les écosystèmes aquatiques et rendre l'eau inutilisable pour le contact ou la consommation humaine.

### I.1.3. Métaux lourds

Les métaux lourds se situent près du milieu et du bas du tableau périodique. Leurs densités sont élevées par rapport à celles d'autres matériaux communs. Par exemple, les densités de mercure et de plomb sont plus de dix fois supérieures à celles de l'eau [3].

Les métaux lourds sont extrêmement toxiques, ils sont des polluants potentiels de l'eau. L'arsenic, le mercure, le cuivre, le plomb et le cadmium sont souvent déposés dans des lacs et des cours d'eau près des installations émettrices. Ces substances peuvent également entrer dans les cours d'eau du ruissellement des piles de scories, du drainage des mines et des effluents industriels. Les effluents issus de la galvanoplastie contiennent un certain nombre de constituants métalliques lourds. Les métaux lourds, peuvent être toxiques pour les espèces aquatiques ainsi que pour la santé humaine [3]. La pollution des métaux lourds, y compris le plomb, le zinc et le cuivre, peut être causée par la corrosion des tuyaux mêmes qui transportent l'eau de sa source au consommateur.

Bien que la vapeur de mercure soit très toxique, les métaux lourds ne sont pas particulièrement toxiques en tant qu'éléments libres condensés [3]. Cependant, ils sont dangereux sous la forme de leurs cations et la plupart sont également très toxiques lorsqu'ils sont liés à de faibles chaînes d'atomes de carbone. Sur le plan biochimique, le mécanisme de l'action toxique provient habituellement de la forte affinité des cations pour le soufre. Ainsi, les groupes sulfhydryles, SH, qui se produisent couramment dans les enzymes qui contrôlent la vitesse des réactions métaboliques critiques dans le corps humain, s'attachent facilement à des cations de métaux lourds ingérés ou à des molécules contenant des métaux [3].

### I.1.4. Le plomb

#### I.1.4.1. Définition

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. C'est un métal noir grisâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, malléable, de forte densité qui émet des vapeurs dès 600°C. Le mot et le symbole du plomb viennent du latin plumbum.

Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium. Le Plomb natif est rare, cependant il se trouve associé au gisement de sulfures ; Il est extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86.6% en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn (la sphalérite) [4]. D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) [9].

### I.1.4.2. Utilisation du plomb

Le plomb est couramment utilisé dans l'industrie, les principales applications du plomb sont les industries métallurgiques (alliages) et l'industrie de la peinture (pigments) [3, 9]. On le trouve principalement dans :

- l'imprimerie et dans la métallurgie (fonderie).
- La fabrication des accumulateurs au plomb.
- Certains pigments utilisés dans les peintures.
- Certains traitements de surface et dans la fabrication de certains verres (cristal mais aussi verres optiques de précision pour lasers, rayons X et fibres optiques)
- Le carbonate de plomb est utilisé pour la fabrication des ciments, mastic et céramiques.
- Le carbonate basique de plomb sert de catalyseur dans la préparation des polyesters, de constituant des céramiques vitreuses et des graisses lubrifiantes.
- De pigments dans les encres thermosensibles.
- Un stabilisant dans les polymères [3].
- Le plomb est également présent dans certains carburants [3].
- Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse.

### I.1.4.3. Impact sur l'environnement

Bien que la forme élémentaire ne soit pas un problème environnemental pour la plupart des formes de vie, le plomb devient une préoccupation réelle quand il se dissout pour produire une espèce ionique [2,3]. Comme prévu de sa configuration électronique de valence de  $s^2p^2$ , les ions communs de plomb sont les +2 (perte des deux électrons p) et +4 (perte de tout l'électron s et p). L'ion le plus courant du plomb est  $Pb^{2+}$ , c'est-à-dire Pb(II). Dans des conditions fortement oxydantes, et dans certains composés organométalliques covalents, Pb(IV) comme  $Pb^{4+}$  et  $PbR_4$ , respectivement, sont rencontrés.

Dans les eaux naturelles,  $Pb^{2+}$  et  $[PbCO_3(aq)]^0$  sont les formes solubles les plus significatives. Dans la région alcaline,  $[Pb(CO)_3]^{2-}$ ,  $[Pb(OH)_2(aq)]^0$  et  $[PbOH]^+$  doivent être considérés. Dans les eaux à forte concentration de sulfates, le complexe  $[PbSO_4(aq)]^0$  est également important. En outre, à des concentrations élevées de chlorures, différents complexes de chloro doivent également être pris en considération [3].

Les sources artificielles de plus en plus importantes de plomb sont les gaz d'échappement des véhicules, qui contiennent des produits dégradés du tétraéthyle de plomb. Par précipitation atmosphérique, le plomb est introduit dans les eaux de surface où une principale partie est éliminée des eaux de surface par la sorption sur les sédiments du fond. La conversion à l'essence sans plomb, a eu le bon effet de diminuer considérablement la quantité moyenne de plomb libéré.

Le plomb est présent dans les systèmes d'eau potable, il est utilisé dans la soudure des joints des conduites en cuivre d'eau potable, d'autre part, le plomb utilisé pour construire les

conduites elles-mêmes peuvent se dissoudre dans l'eau potable pendant son transport jusqu'au point de consommation, en particulier si l'eau est assez acide ou si c'est particulièrement doux. Pour cette raison, aucun canal de plomb n'est actuellement utilisé pour la distribution d'eau potable [1]. La limite de la concentration en plomb dans l'eau potable recommandé par l'Organisation mondiale de la santé est de 10 µg/l [1].

Bien que la concentration environnementale de plomb, Pb, augmente encore dans certaines parties du monde, les utilisations qui ont entraîné sa dispersion incontrôlée ont été considérablement réduites au cours des dernières décennies dans de nombreux pays développés. Par conséquent, la concentration de plomb dans le sol, l'eau et l'air a considérablement diminué [3].

#### I.1.4.4. Toxicité

Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire tout entière. Le plomb est toxique et écotoxique dès les faibles doses.

Le plomb est un poison traditionnel [9] et il est très dangereux lorsqu'il est présent dans les eaux. En effet, les conséquences de l'empoisonnement au plomb étaient connues des Grecs anciens, qui se sont rendu compte que la consommation de boissons acides provenant de récipients enrobés de substances contenant du plomb pourrait entraîner une maladie.

Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques [10-12].

##### a) Effets physiologiques

Parmi les effets physiologiques les plus répandues causées par la toxicité du plomb sont :

- Une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux [12].
- Des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer le calcium dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies [13].
- Des cas de stérilité détectés quand l'exposition est prolongée au Pb.
- A fortes doses, apparition des troubles de la reproduction chez les adultes, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies.
- Le plomb a en effet été classé comme potentiellement cancérigène en 1980 puis comme probablement cancérigène pour l'homme et l'animal en 2004 [14].

##### b) Effets neurologiques

La toxicité du plomb peut avoir des problèmes neurologiques graves, parmi lesquels :

- Affections des systèmes centraux et périphérique (empoisonnement du cerveau au Pb), les symptômes les plus fréquents sont les pertes de mémoire et les perturbations des fonctions cognitives et comportementales [12].

- Les enfants exposés de manière prolongée à de faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme (maladie caractérisée par divers troubles : croissance,

développement du système nerveux central, développement intellectuel et comportement) [3,13].

### I.1.5. Les colorants

#### I.1.5.1. Définition

Un colorant est une matière capable de teindre une substance de façon durable. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [15]. Un colorant est composé par l'assemblage de deux groupes [16-19] :

- ❖ **Groupes chromophore** où La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par ces groupes chromophore.
- ❖ **Groupes auxochrome** est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption.

#### I.1.5.2. Classification des colorants

D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite sur la base de leur constitution chimique ou sur leur domaine d'application [18,19] :

##### a) Classification chimiques

Elle est basée sur le groupement chromophore, on distingue entre autres les colorants suivants [17-19] :

- **Azoïque** : sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, ce type de colorant représente plus de 50% production mondiale de la matière colorant.
- **Triphénylméthanes** : est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés an un carbone central, il est utilisé dans l'industrie et également dans le domaine médicale.
- **Indigoïde** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils sont utilisés en textile, comme additifs en produits pharmaceutique et aussi dans des diagnostic médicales.
- **Nitrés et nitrosés** : caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur.
- **Anthraquinoniques** : leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupements hydroxyles ou amino. Ils sont utilisé pour la coloration des fibres polyester, acétate .....etc.
- **Xanthènes** : sont des composés constituent les dérivés de la fluorescéine halogène. Ils sont utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et l'impression.

**b) Classification tinctorial**

Le classement par domaines d'application est renseigné par la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [18,19]. Les classes majeures de colorants sont [17-19,20] :

- ❖ **Colorants directs** : sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché.
- ❖ **Colorants réactifs** : leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).
- ❖ **Colorants dispersés** : sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.
- ❖ **Les colorants acides ou anioniques** : qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
- ❖ **Les colorants basiques ou cationiques** : En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.
- ❖ **Les colorants à mordants** : Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

**I.1.5.3. Toxicité des colorants**

La toxicité des différents types de colorants a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques que sur les mammifères [21,22]. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [23, 24]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [23,24].

Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [23,26-29].

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention [27-29].

**I.1.5.4. Impacts des colorants sur l'environnement et la santé**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain [21, 29,30].

**a) Impacts sur l'environnement**

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [22,31].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [32]. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

**b) Impacts sur la santé**

L'utilisation des colorants dans les diverses filières industrielles peut avoir des effets sur la santé causés par certaines capacités de ces colorants, qui peuvent [20, 27-29, 33] :

- Etre mutagènes.
- Etre Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.
- Causer des allergies respiratoires.

**I.1.5.5. Les colorants étudiés****a) Bleu de méthylène (BM)**

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) illustré par **la figure I.1** est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [34,35].

C'est un colorant cationique [35,36], il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [35].



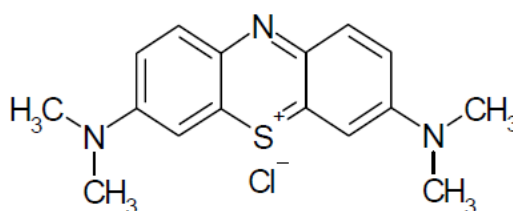


Figure I.1 : Structure chimique du BM

### a.1) Utilisation de BM

Le domaine d'utilisation de bleu de méthylène est très vaste [20, 31,35-38] :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.
- Il permet de calculer le taux de dureté de l'eau
- Il est employé comme colorant histologique.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie) ou pour soulager les blessures graves en cas d'urgence.
- Coloration du coton, bois, soie et papier.

### a.2) Toxicité de BM

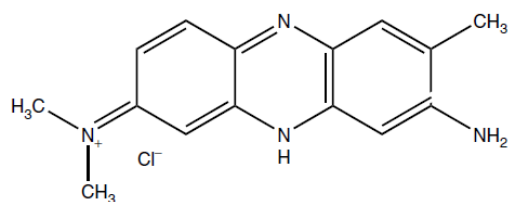
Du point de vue toxicologique, le MB est relativement non toxique et présente un bilan de sécurité enviable [39]. Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [32], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg [32].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [40] et les eaux [41]. L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [41,42] ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [41] et augmentation de la fréquence cardiaque [43] ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [42], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [41, 43,44].

### b) Rouge neutre (RN)

Le rouge neutre (ou rouge de toluène ou rouge basic V, ou Basic Red 5) [45], c'est un composé aromatique hétérocyclique utilisé comme un indicateur de pH (figure I.2), rouge en milieu acide ou neutre [20,45]. A très faible concentration il pénètre dans la cellule puis dans la vacuole dont il colore le contenu, il se comporte comme un colorant vital [20].



*Figure I.2 : Structure chimique du RN*

### b.1) Utilisation de RN

Le rouge neutre est largement utilisé en chimie et en biologie, ces utilisations les plus importantes sont :

- C'est un indicateur coloré de pH. Sa couleur évolue du rouge au jaune quand le pH passe de 6,8 (légèrement acide) à un pH plus basique (8,0) [45].
- Il est utilisé comme colorant généraliste en histologie, pour rendre certains détails visibles au microscope optique [20,45-49].
- Il est également utilisé pour colorer les plaques de cultures cellulaires utilisées pour le titrage de virus [45,48-50].

### b.2) Impacts sur la santé

Il n'y a pas assez de données suffisantes pour une évaluation toxicologique correcte du rouge neutre [51]. En raison des propriétés physicochimiques, les caractéristiques dangereuses probables sont [51,52] :

- Irritation de la peau et yeux ;
- Irritation des muqueuses et des voies respiratoires.
- Désordres gastro-intestinaux, crampes, diarrhées, maux de tête, vertiges, nausées et vomissements.
- Effets de l'exposition chronique : sensation de brûlure, troubles nerveux, toux, dyspnée, maux de tête, vertiges, larmoiement et fatigue.

## I.2 Généralités sur les procédés membranaires

### I.2.1. Introduction

La majorité des substances chimiques présentes dans les eaux usées ne sont pas biodégradables auxquelles il faut ajouter la faiblesse de techniques appropriées pour leurs éliminations. Actuellement, les recherches environnementales s'orientent vers des méthodes de séparation telles que les techniques membranaires qui ont déjà montré leur efficacité dans le traitement des eaux en éliminant les métaux lourds et les polluants organiques.

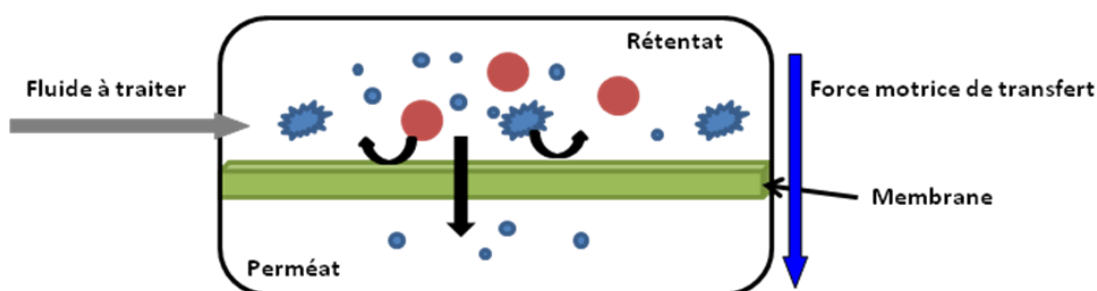
Les procédés de séparation membranaire, éléments de base en génie chimique, offrent de nombreux avantages puisqu'elles sont relativement économes en énergie (pas de changement de phase ni élévation de température), propres (dans le sens où elles nécessitent peu de produits chimiques), modulaires et compacts comparées aux techniques conventionnelles de purification (distillation, recristallisation, extraction par solvant...).

La maîtrise de ces technologies a permis d'étendre leur usage à des secteurs d'activités aussi nombreux que variés tels que la production d'eau potable, le traitement des effluents industriels, les biotechnologies, la pharmacie, les industries agroalimentaire et chimique [53,54].

Les procédés de séparation membranaire regroupent plusieurs techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action d'une force motrice (mécanique, thermique, électrique ou chimique).

### I.2.2. Définition d'une membrane

Une membrane est une barrière sélective séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'une espèce par rapport à d'autres sous l'effet d'une force de transfert. La phase traversant la membrane est appelée perméat, tandis que celle retenue par la membrane est appelée rétentat. (**Figure I.3**).



*Figure I.3 : Représentation schématique du principe de séparation par membrane*

### I.2.3. Classification des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure ou leur géométrie. Les membranes peuvent être classées selon plusieurs critères :

### I.2.3.1. Nature chimique des membranes

De nombreux matériaux membranaires sont disponibles dans le commerce. Selon la nature des matériaux, on distingue trois types de membranes :

#### a) Les membranes minérales

Ces membranes sont préparées à partir de matériaux inorganiques tels que les céramiques, les métaux, et les verres. Leur grande résistance mécanique, chimique et thermique ainsi que leur porosité contrôlée leur offrent une très large gamme d'applications industrielles.

La durée de vie de ce type de membranes est généralement plus longue que pour les membranes organiques ou composites. Cependant, leur coût de production élevé est considéré comme l'inconvénient majeur.

#### b) Les membranes organiques

Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques. Elles sont plus ou moins hydrophobes, avec une large gamme de seuil de coupure et une perméabilité importante. Cependant, elles possèdent beaucoup d'inconvénients parmi lesquels une température de service limitée, une plage de tolérance à l'acidité plus étroite que les membranes inorganiques. Les membranes polymériques sont les plus populaires, elles sont fabriquées à base de polymère tels que le polysulfone, le polyamide, le polyéthersulfone, le poly (amide-uréthane). Elles sont utilisées aussi bien dans l'industrie qu'en laboratoires.

#### c) Les membranes composites ou hybrides

Elles sont caractérisées par une structure asymétrique composée de plusieurs couches superposées différenciées par leur nature chimique. Les matériaux hybrides organiques/inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés avec une résistance chimique et thermique considérable.

### I.2.3.2. Structure des membranes

Outre la nature des matériaux la constituant, une membrane est caractérisée essentiellement par sa morphologie/structure. Elle peut être poreuse ou dense.

#### a) Membranes poreuses

Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la matrice membranaire. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces intergranulaires. La majorité des membranes commercialisées sont caractérisées par un réseau de pores tortueux et interconnectés.

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied

Chemistry) définit trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm
- Mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- Macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm

#### b) Membranes denses

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'une molécule d'eau, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense (interstices inférieurs à environ 0,3 nm c'est-à-dire le diamètre approximatif d'une molécule d'eau).

### I.2.3.3. Morphologie des membranes

Selon la morphologie de la membrane, on distingue deux types de membranes :

#### a) Membranes symétriques (isotropes)

La membrane symétrique présente une structure homogène : Elle est constituée d'un seul matériau et elle possède la même structure sur toute son épaisseur. Elle peut être dense ou poreuse. (Figure I.4a).

#### b) Membranes asymétriques (anisotropes)

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation sont assurées par la fine couche extérieure, alors que la structure interne assure le rôle de support mécanique (Figure I.4b).

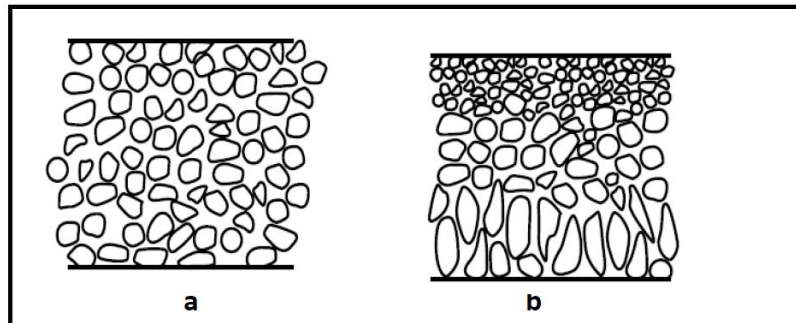


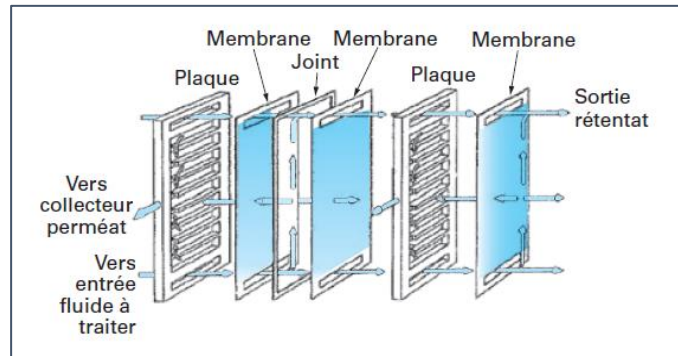
Figure I.4 : Schéma des différentes structures membranaires, a : Symétrique, b : Asymétrique

### I.2.3.4. Géométrie des membranes

Les membranes peuvent se présenter sous plusieurs formes géométriques souvent assimilées à la géométrie du module :

**a) Membranes planes**

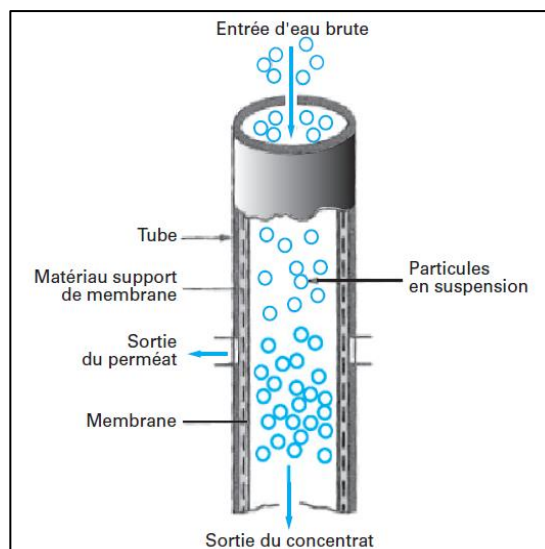
Ce sont des membranes sous forme de feuilles planes montées de part et d'autre de cadres rigides, empilés selon le principe de filtre presse qui consiste en la répétition, à un certain nombre d'exemplaires, d'une cellule comprenant successivement dans une épaisseur de 2 à 5 mm, le séparateur-joint, la membrane et le support (**Figure I.5**).



**Figure I.5 :** Montage de type filtre-pressé [55]

**b) Membranes Tubulaires**

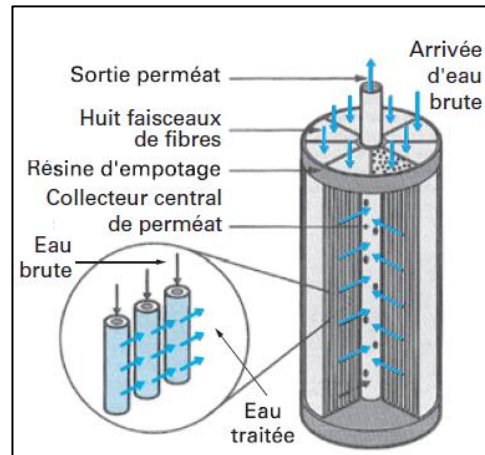
Elles ont un diamètre interne plus grand que 3 mm. Ce sont des membranes qui se présentent sous forme de tube regroupés en parallèle dans un module. Le perméat est récupéré dans l'enveloppe du module, à l'extérieur des tubes (**Figure I.6**).



**Figure I.6 :** Membrane tubulaire monocanal [55]

### c) Membranes en fibres creuses

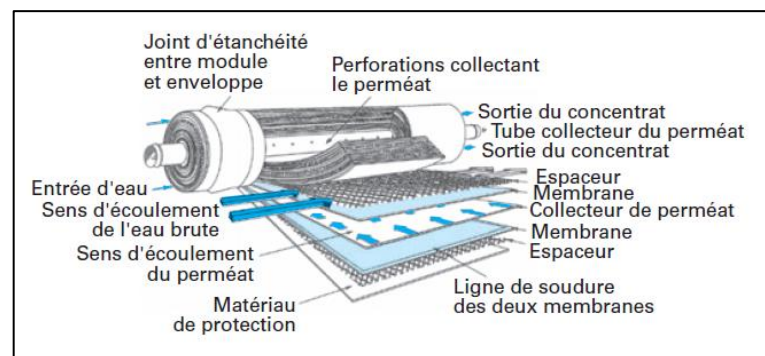
Leur diamètre plus petit que 3 mm. Ces fibres cylindriques creuses de taille d'un cheveu sont assemblées en faisceau (**Figure I.7**), dans ce cas le module se présente comme une extrapolation du module tubulaire vers des diamètres plus fin ou ultrafins.



*Figure I.7 : Schéma d'un module en fibres creuses à peau interne [55]*

### d) Membranes spirales

Sont des membranes qui sont composées d'un tube perforé, sur lequel sont enroulées successivement, une membrane, une grille fine en plastique, une membrane et une grille en plastique plus grossière. Le rétentat circule dans la grille grossière alors que le perméat est acheminé par la grille fine jusqu' au tube central (**Figure I.8**).



*Figure I.8 : Montage d'un module spiralé [55]*

#### I.2.3.5. Membranes ioniques

Les membranes échangeuses d'ions sont des membranes homogènes, poreuses ou denses mais portent des charges électriques en certains points de leurs structures (**Figure I.9**). Celles portant des groupements chargés négativement ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{COO}^-$ ) sont dites négatives ; celles possédant des groupements chargés positivement ( $\text{N}[\text{CH}_3]_3^+$ ) sont dites positives. Les



ions de signe opposé à celui de chacun de ces groupes se déplacent librement dans la membrane, tandis que ceux de même signe sont repoussés par la membrane.

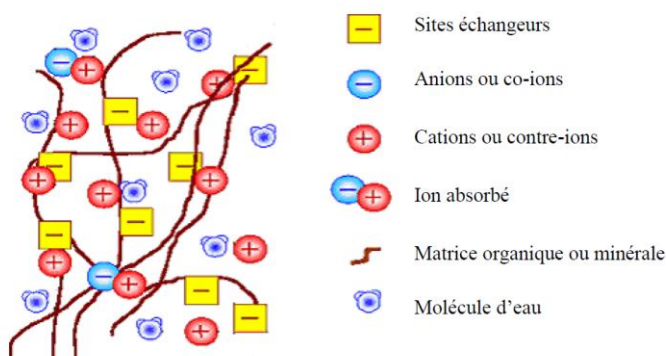


Figure I.9 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations

**I.2.4. Les procédés membranaires**

**I.2.4.1 Différents types de procédés membranaires**

Les procédés membranaires se distinguent par la nature de la force motrice qui assure le transfert. La force motrice peut être provoquée par un gradient de pression, de température, de potentiel chimique ou de potentiel électrique. L'expression générale des flux de transfert des ions est donnée par la relation :

$$J = - L \cdot dF / dx \quad (I.1)$$

*F* : Concentration, Température, Pression, Champ électrique.

*L* : est une constante.

Le **tableau I.1** regroupe les expressions des flux de transfert en fonction de nature de la force motrice

Tableau I.1 : Différentes expressions des flux de transfert

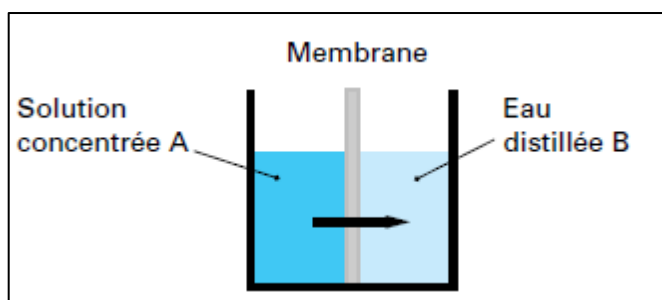
Gradient	Expression du flux	Phénomène	Techniques membranaires
Pression	$J = - L_p \cdot dP / dx$ (Loi de Darcy)	Perméabilité	MF, UF, NF, OI Pervaporation
Température	$J = - K \cdot dT / dx$ (Loi de Fourier)	Conductivité thermique	Thermo-osmose Distillation membranaire
Potentiel électrique	$J = - dE / R dx$ (Loi d'Ohm)	Conductivité électrique	Electrodialyse Électrodésionisation
Concentration	$J = - D \cdot dC / dx$ (Loi de Fick)	Diffusion	Dialyse, osmose



### I.2.4.2. La dialyse

Les procédés utilisant un gradient de concentration permettent de modifier les proportions d'un mélange gazeux ou liquide en faisant intervenir les affinités respectives des solutés, pour la membrane. Sous l'effet d'un gradient de concentration, les solutés traversent la membrane en passant d'une solution concentrée vers une solution diluée jusqu'à égalité des potentiels chimiques dans les deux compartiments séparés par la membrane, la vitesse de passage étant fonction de la taille moléculaire et du gradient de concentration. Parmi ces procédés on peut citer la dialyse.

La dialyse est un procédé simple au cours duquel de petits solutés passent d'une solution plus concentrée vers une solution moins concentrée à travers une membrane semi-perméable jusqu'à ce que l'équilibre soit établi (**figure I.10**), c.-à-d., jusqu'à ce que leur concentration soit égale de part et d'autre de la membrane, si l'on ne change pas l'eau en B (dialyse à l'équilibre), ou jusqu'à élimination totale si l'on renouvelle périodiquement ou en continu l'eau distillée du compartiment B. Puisque la membrane poreuse permet aux plus petits solutés de passer de façon sélective en retenant les plus gros éléments, la dialyse peut être utilisée de façon efficace comme procédé de séparation basé sur la taille des molécules. Pour chaque utilisation, le seuil de rétention moléculaire choisi, (MWCO) doit permettre le meilleur rendement possible.



*Figure I.10 : Principe de la dialyse simple*

### I.2.4.3. Phénomènes limitant le transfert de masse

#### a) Colmatage

Le colmatage est l'un des problèmes majeurs des procédés de séparations membranaires. Il peut être défini comme la conséquence de l'ensemble des phénomènes produisant une diminution continue du flux de perméation au cours du temps. Ces phénomènes résultant du passage de la matière de la phase liquide à la phase solide, entraînent la formation d'un dépôt « un gâteau » sur la surface de la membrane ou dans la matrice de la membrane conduisant au bouchage des pores. On distingue deux types de colmatages, le colmatage réversible et le colmatage irréversible. Le colmatage réversible disparaît avec l'arrêt de la filtration ou après un simple rinçage avec le solvant pur. Tandis que, le colmatage irréversible pour lequel un nettoyage chimique spécifique est nécessaire pour le faire disparaître. Toutes fois, on peut limiter le colmatage par :

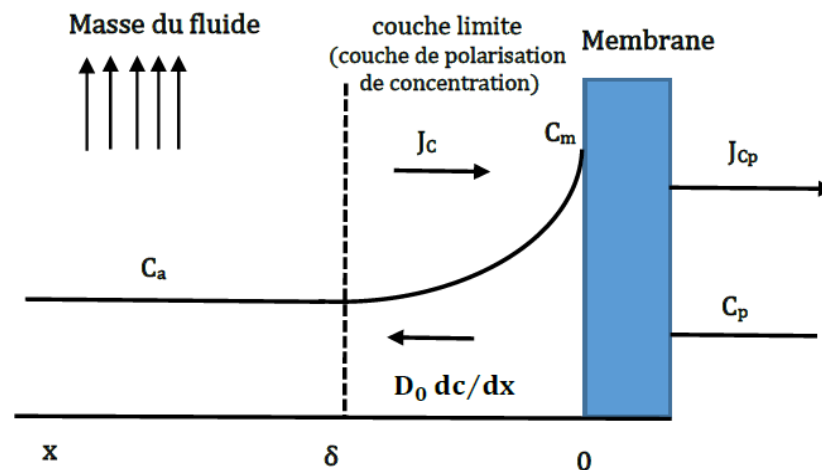
- Opérer en mode de filtration tangentielle.

- Vitesse d'écoulement importante (augmentation de la contrainte de cisaillement).
- Rétrolavage : une inversion périodique des compartiments basse et haute pression.
- Insertion de promoteurs de turbulence (espaceurs à filaments).

L'amélioration de l'hydrophilie ou de propriétés anti colmatantes des membranes ne peut se faire au détriment d'autres propriétés essentielles au bon fonctionnement d'une membrane. Cette dernière doit en premier lieu avoir de bonnes propriétés de transfert de matière (perméabilité, sélectivité). Sa structure doit être dépourvue de macro-défauts pour résister mécaniquement aux contraintes de pression lors de la filtration ou des rétro-lavages. Enfin, elle doit résister chimiquement aux rétro-lavages chimiques, imposant des contraintes spécifiques sur le choix des matériaux constitutifs des membranes.

### b) Polarisation de concentration

La membrane constitue une barrière physique au passage des molécules dans le perméat d'où une accumulation d'espèces en amont de la membrane sur une épaisseur de quelques microns à quelques dizaines de microns dans une zone appelée « couche de polarisation » (**Figure I.11**). On différencie donc la concentration dans l'alimentation ( $C_a$ ) de la concentration au voisinage de la membrane ( $C_m$ ). Ce phénomène de polarisation de concentration engendre une rétrodiffusion des espèces accumulées au voisinage de la surface vers le cœur de la solution d'alimentation.



*Figure I.11 : Polarisation de concentration*

Pour tenir compte de l'effet de polarisation de concentration, un modèle dérivé de la théorie du double film est habituellement utilisé. Ce modèle, dit modèle du film Michaels [56], consiste à considérer que la concentration en soluté dans la couche de polarisation est supérieure à la concentration dans le cœur de la solution d'alimentation. Cette différence de concentration induit un phénomène de diffusion qui tend à équilibrer les concentrations dans

l'alimentation et au niveau de la membrane. Ce phénomène s'oppose au phénomène de convection : c'est la rétrodiffusion. Ce phénomène peut être décrit par la loi de Fick :

$$J_{dif} = -D_i * \frac{dc_i}{dx} \quad (I.2)$$

L'équation bilan est la suivante :

$$J = J_V c - D \frac{dc}{dx} = J_V c_p \quad (I.3)$$

### I.2.5. Les techniques de préparation des membranes

En général, les techniques de préparation des membranes sont dictées par la structure de la membrane [57-60] : à savoir membranes isotropes ou anisotropes, membranes céramiques ou organiques et membranes solides ou liquides. Les membranes isotropes (ou symétriques) ont une composition et une structure uniformes tout au long de la matrice membranaire. Ces membranes peuvent être poreuses ou denses. Les membranes anisotropes (ou asymétriques) se composent d'un certain nombre de couches différentes par leurs structures et leurs perméabilités.

Une membrane anisotrope typique a une couche de surface mince, relativement dense, supportée sur un substrat microporeux ouvert, beaucoup plus épais. La couche de surface dite « la peau de la membrane », effectue la séparation et constitue la principale barrière à l'écoulement à travers la membrane. La couche de support ouverte fournit une résistance mécanique à la membrane.

La séparation de phase (également appelée inversion de phase ou démixtion) est la méthode la plus employée pour la fabrication de membranes polymères [59, 61-65]. Sous des conditions contrôlées, la modification de l'état thermodynamique de la solution initiale de polymère, induite par une variation de température ou de la composition du système, conduit à la formation de deux phases, une phase riche en polymères et une phase pauvre (riche en solvant). La phase concentrée en polymères se solidifie et constitue la membrane dont la performance dépend fortement de la morphologie formée durant la séparation de phase. Les procédés de séparation de phase les plus étudiés jusqu'à présent sont : la séparation de phase induite par (i) évaporation de solvant, (ii) le contact avec un non solvant, ou (iii) diminution de la température. Cependant, les procédés de séparation de phase sont en contradiction avec les principes de la chimie verte suite à leur effet néfaste sur la santé et l'environnement, car ils mettent en œuvre des systèmes polymères avec d'importantes quantités de solvants organiques très toxiques comme le chloroforme et le THF [66-69].

**References bibliographiques**

- [1] J. Tölgyessy. Chemistry and biology of water, air and soil. Environmental Aspects. ELSEVIER, Amsterdam, the Netherlands 1993.
- [2] R. F. Weiner, R. A. Matthews. Environmental Engineering, fourth edition. Butterworth-Heinemann, Elsevier Science, USA 2003.
- [3] C. Baird, M. Cann. Environmental Chemistry, fifth edition. W. H. Freeman and Company, New York 2012.
- [4] J. Wright. Environmental Chemistry. Routledge, London 2003.
- [5] R. M. Harisson. Pollution 5th Edition: Causes, Effects and Control. RSC Publishing, 2014.
- [6] M. Gürel, E. Pehlivanoglu-Mantas. Advanced in water quality control. Scientific research Publishing, Inc. USA 2010.
- [7] R. Landry, P. Levallois. Agriculture intensive et écosystèmes régionaux. Du diagnostic aux interventions. Les presses de l'Université de Laval, 2000.
- [8] D'après le site Wikipédia :<https://www.geologieportal.ch/fr/themes/dangers-geologiques/pollution-naturelle.html>, consulter le 20/08/2017.
- [9] G. E. Rodgers. Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid-State Chemistry, Third Edition, Brooks/Cole, Cengage Learning, USA 2012.
- [10] O. Tarragó, M. J. Brown. Lead Toxicity. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Case Studies in Environmental Medicine. USA, 2017.
- [11] J. M. Stellman. Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 2
- [12] H. Needleman. Lead Poisoning. Annu. Rev. Med. 55 (2004) 209–22
- [13] Y. Finkelstein, M. E. Markowitz, J. F. Rosen. Brain Research Reviews, 27 (1998) 168–176.
- [14] Information d'après le site Wikipédia : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Plomb>. Consulté le 20/08/2017
- [15] F. Harrlekas. Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile. Thèse Doctorat, INPL, Université de Nancy, 2008.
- [16] H. S. Freeman, A. T. Peters. Colorants for Non-Textile Applications. ELSEVIER SCIENCE B.V. Amsterdam, the Netherlands 2000.
- [17] T. Bechtold, R. Mussak. Handbook of Natural Colorants. John Wiley & Sons, Ltd. UK, 2009.

- [18] J. Shore. Colorants and auxiliaries. Organic chemistry and applications properties, second edition. Volume 1. Society of dyers and colourists. UK, 2002.
- [19] D. R. Waring, G. Hallas. The Chemistry and Application of Dyes. Plenum Press, New York, 1990.
- [20] E. Gurr. SYNTHETIC DYES. In Biology, Medicine and Chemistry. ACADEMIC PRESS INC Ltd. LONDON, 1971.
- [21] K. Venkataraman. The Chemistry of Synthetic Dyes, Volume VII. ACADEMIC PRESS, INC. NY, USA 1974.
- [22] S. K. Sharma. Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater. Research Trends and Applications. Scrivener Publishing LLC. USA, 2015.
- [23] H. Trabelsi. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse Doctorat, Université de Monastir, 2014.
- [24] J. C. Greene, G. L. Baughman. Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28 (1996) 23-30.
- [25] A. E. Clarke, R. Anliker. Organic dyes and pigments, in the Handbook of Environmental Chemistry, Hutzinger, Editor. (1980).
- [26] K. Specht, T. Platzek. Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91 (1995) 352-359.
- [27] Fiche INRS. Dermatose professionnelle aux colorants. Document pour la médecine de travail n°100 4° trimestre 2004.
- [28] Fiche INRS. Allergie respiratoire professionnelle aux matières colorantes. Document pour la médecine de travail n°98 2° trimestre 2004.
- [29] Cahier de notes documentaires. Hygiène et sécurité du travail. INRS, MD 2168-187-02.
- [30] M. Clark. Handbook of textile and industrial dyeing. Woodhead Publishing Limited, UK, 2011.
- [31] A. R. Lang. Dyes and Pigments: New Research. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2009.
- [32] F. Z. Saidi. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2013.
- [33] R. W. Sabnis. Handbook of Fluorescent Dyes and Probes. John Wiley & Sons, Inc. USA, 2015.
- [35] R. W. Sabnis. Handbook of Biological Dyes and Stains. Synthesis and Industrial Applications. John Wiley & Sons, Inc. USA, 2010.

- [36] G. Kahr, F.T. Madsen. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science* 9 (1995) 327-336.
- [37] C. S. James. *Analytical Chemistry of Foods*. Springer Science+Business Media Dordrecht. UK 1995.
- [38] L. M. Prescott. *Microbiology*, 5th Edition. The McGraw-Hill Companies, 2002
- [39] M. Oz, D. E. Lorke, G. A. Petroianu. Methylene blue and Alzheimer's disease. *Biochem. Pharmacol.*, 78 (2009) 927-932.
- [40] O. Gulnaz, A. Kayaa, F. Matyar, B. Arikan. Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. *J. Hazard. Mater. B* 108 (2004) 183-188.
- [41] M. S. U. Rahman, J. I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by *typha angustata* phytomass. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, (2012) sous presse.
- [42] Thèse de doctorat présenté par Noureddine BARKA : L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté ; Université Ibn Zohr Agadir ; Maroc (2008).
- [43] Journal Algérien officiel : Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile. Décret exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006).
- [44] V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayaka, S. Agarwal: Chemical treatment technologies for waste-water recycling. *RSC Advances*. 2 (2012) 6380-6388.
- [45] R. W. Sabnis. *Handbook of Acid-Base Indicators*. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, USA, 2008.
- [46] M. K. Singh. Rotational Relaxation of Neutral Red in Alkanes: Effect of Solvent Size on Probe Rotation. *Photochemistry and Photobiology*, 2000, 72 (4): 438-443.
- [47] Y. Ni, D. Lin, S. Kokot. Synchronous fluorescence, UV-visible spectrophotometric, and voltammetric studies of the competitive interaction of bis(1,10-phenanthroline)copper(II) complex and neutral red with DNA. *Anal. Biochem.* 352 (2006) 231-242.
- [48] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons. *Biomaterials Science an Introduction to Materials in Medicine*. ACADEMIC PRESS, USA, 1996.
- [49] Z. Wang, Z. Zhang, D. Liu, S. Dong. A temperature-dependent interaction of neutral red with calf thymus DNA. *Spectrochimica Acta Part A* 59 (2003) 949-956.
- [50] Données Wikipédia : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Rouge\\_neutre](https://fr.wikipedia.org/wiki/Rouge_neutre). Consulté le 15/01/2016.
- [51] Rouge neutre en poudre pur. Fiche de Données de Sécurité Selon Directive 2001/58/CE

- [52] Rouge Neutre. Fiche Signalétique. Centre Anti-Poison pour le Québec. Laboratoire MAT Inc. Canada, 2014.
- [53] Q. Li, X. Pan, C. Hou, Y. Jin, H. Dai, H. Wang, X. Zhao, X. Liu. Exploring the dependence of bulk properties on surface chemistries and microstructures of commercially composite RO membranes by novel characterization approaches, *Desalination* 292 (2012) 9-18.
- [54] A. Widjaya, T. Hoang, G. W. Stevens, S. E. Kentish. A comparison of commercial reverse osmosis membrane characteristics and performance under alginate fouling conditions, *Sep. Purif. Technol.*, 89 (2012) 270-281.
- [55] J.-C. Remigy, S. Desclaux. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, *Techniques de l'Ingénieur*. 2007
- [56] A.S. Michaels, R.F. Baddour, H.J. Bixler, C.Y. Choo, Conditioned Polyethylene membrane as a permselective membrane. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 1 (1962) 14–25.
- [57] L. Chaabane-Dammak. Thèse de Doctorat Université Paris XII – VAL DE MARNE, France 2007.
- [58] A.S. Michaels, R.F. Baddour, H.J. Bixler, C.Y. Choo, Conditioned Polyethylene membrane as a permselective membrane. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 1 (1962) 14–25.
- [59] E. Kunegel. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France 2013.
- [60] C. Thibault. Analyse bidimensionnelle du transport ionique à travers une membrane échangeuse d'anions, Université Montpellier II, France (2004).
- [61] S. Nouri, L. Dammak, G. Bulvestre, B. Auclair. Comparison of three methods for the determination of the electrical conductivity of ion-exchange polymers. *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 1907–1913.
- [62] L.V. Karpenko, O. A. Demina, G. A. Dvorkina, S. B. Parshikov, C. Larchet, B. Auclair, N. P. Berezina. Comparative Study of Methods Used for the Determination of Electroconductivity of Ion-Exchange Membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 37 (2001) 287–293.
- [63] C. L. Gardner, A. V. Anantaraman. Studies on ion-exchange membranes. II. Measurement of the anisotropic conductance of Nafion<sup>®</sup>. *J. Electroanal. Chem.*, 449 (1998) 209–214.
- [64] R. F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio. Tangential and normal conductivities of Nafion<sup>®</sup> membranes used in polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*, 134 (2004) 18–26.
- [65] T. Soboleva, Z. Xie, Z. Shi, E. Tsang, T. Navessin, S. Holdcroft. Investigation of the through-

plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 622 (2008) 145–152.

[66] V. Subrahmanyam, N. Lakshminarayanaiah. A Rapid Method for the Determination of Electrical Conductance of Ion-Exchange Membranes. *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4314–4316.

[67] M. Périé, J. Périé. Conductance study of the borate form of an anionic homogeneous membrane by impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 393 (1995) 17–28.

[68] A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, G. Pourcelly. Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 143 (1998) 249–261.

[69] N. N. Belaid et al. Conductivité membranaire : interprétation et exploitation selon le modèle à solution interstitielle hétérogène. *Eur. Polym. J.*, 35 (1999) 879–897.



# *Chapitre II*

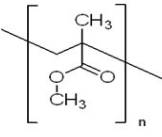
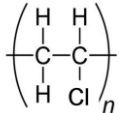
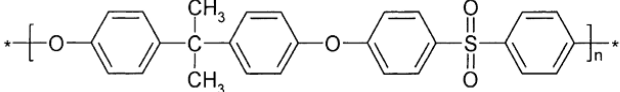
Chapitre IIMatériels et méthodes

Ce chapitre est consacré aux différentes techniques physico-chimiques de caractérisation et aux protocoles expérimentaux employés durant ce travail. Dans un premier temps nous présenterons la méthode de synthèse des différentes membranes polymériques. Dans un second temps les différentes techniques de caractérisation des matériaux synthétisés au cours de cette étude seront décrites. Enfin la cellule de dialyse utilisée sera présentée.

**II.1. Membranes polymériques plastifiées élaborées****II.1.1. Les polymères de base**

Dans cette partie de travail, trois polymères commerciaux ont été choisis pour l'élaboration des différentes membranes polymériques, le polychlorure de vinyle (PVC), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polysulfone (PSu). Ces polymères de grade analytique sont fournis par Fluka<sup>®</sup>. Les structures chimiques semi-développées des différents produits utilisés sont regroupées dans le **tableau II.1**.

**Tableau II.1** : Structures chimiques semi-développées des produits utilisés

Produit	Structure chimique
PMMA	
PVC	
PSu	

**Tableau II.2** : Propriétés physiques des trois polymères utilisés pour l'élaboration des différentes membranes [1]

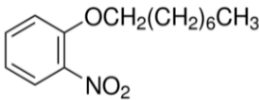
Polymère	T <sub>g</sub> (°C)	caractéristiques
PMMA	104-120	Amorphe. Thermoplastique
PVC	82-87	Amorphe. Thermoplastique
PSu	185-190	Amorphe. Thermoplastique

T<sub>g</sub> (°C) : Température de transition vitreuse

### II.1.2. Le plastifiant

Le plastifiant est utilisé pour donner au polymère les propriétés mécaniques requises. Un plastifiant a été utilisé : le 2-Nitrophenyl octyl ether (NPOE) (GC  $\geq$  99%) fabriqués par la société Merck<sup>®</sup>.

**Tableau II.3 :** *Propriétés physico-chimiques du NPOE [2]*

<b>Formule</b>	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N
<b>Structure chimique</b>	
<b>Etat Physique</b>	Liquide jaune
<b>Masse Molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	434.64
<b>Point d'ébullition</b>	198 °C
<b>Densité (g /Cm<sup>3</sup>)</b>	1.94 at 20 °C
<b>Viscosité (mPa.s)</b>	12.8
<b>Constante diélectrique</b>	24

### II.1.3. Le solvant

Il sert à dissoudre le polymère de base, le plastifiant. Afin d'éviter toute réaction dans la membrane le solvant doit être inerte, parfaitement non miscible à l'eau, non volatil et de tension interfaciale suffisamment élevée [2].

Les solvants utilisés au cours de ce travail (produit Sigma-Aldrich) sont représentés dans **tableau II.4**.

**Tableau II.4 :** *solvants utilisés pour l'élaboration des membranes*

<b>Solvant</b>	<b>THF</b>	<b>Chloroforme</b>
<b>Polymère à dissoudre*</b>	PVC	PMMA, PSu
<b>Formule chimique</b>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	CHCl <sub>3</sub>
<b>Température d'ébullition (°C)</b>	66	62
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	72,11	119.378
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,89	1,479 (à 25°C)

\* Utilisé dans notre travail lors de l'élaboration des différentes membranes.

### II.1.4. La méthode d'élaboration

Les différentes membranes élaborées, à partir d'un seul polymère ou composées de deux polymères distincts avec ou sans plastifiant, sont représentées dans le **tableau II.5**.

Pour l'élaboration des membranes composées d'un seul polymère, une masse de 0,6 g du polymère est dissoute dans 15 ml de solvant, le mélange hétérogène est mis sous agitation modérée pendant 4 heures. La solution homogène obtenue est ensuite étalée sur une plaque en verre 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'air.

Tableau II.5 : Les différentes membranes élaborées

Membrane	Composition
M1	PMMA
M2	PVC
M3	PSu
M4	PSu + NPOE + PVC
M5	PSu + NPOE + PMMA
M6	PVC + NPOE + PMMA

Concernant les membranes composées de deux polymères, une masse de 0,3 g du premier polymère étalé (formant le premier film) est dissoute dans 15 ml de solvant, le mélange hétérogène est mis sous agitation modérée pendant 4 heures. La solution homogène obtenue est ensuite étalée sur un récipient en verre circulaire suivie d'une évaporation lente du solvant pendant 24 heures. Ensuite, une masse de 0,3 g du second polymère (à rajouter sur le premier film) est dissoute dans 15 ml de solvant, le mélange liquide/solide est laissé sous agitation pendant 4 h. Enfin, pour les membranes plastifiées, un volume de 0,2 ml du plastifiant 2-nitrophényle octyle éther (NPOE) a été rajouté à la solution homogène obtenue, tout en maintenant l'agitation pendant 2 heures. La membrane résultante a été extraite après évaporation du solvant par l'addition de quelques gouttes d'eau distillée et séchée à l'air.

Au cours de l'élaboration des membranes polymères à deux multicouches, le plastifiant qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques de la membrane a été rajouté de par étalement sur le premier film. Il est à noter que l'homogénéité, l'élasticité et les caractéristiques mécaniques des membranes élaborées sont liés directement à la méthode de plastification.

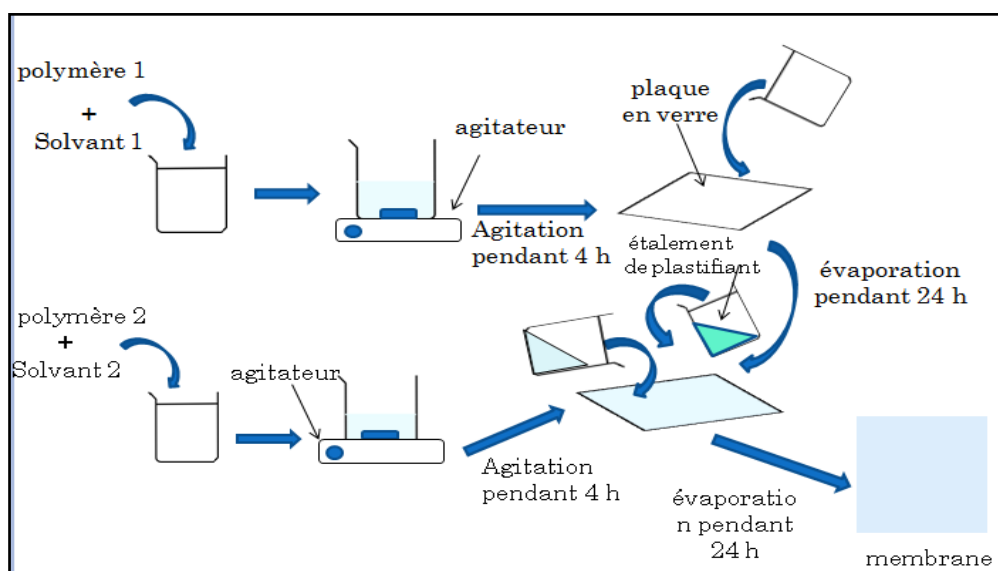


Figure II.1 : Etapes d'élaboration des membranes

## II.2. Les solutions

Les solutions chimiques ayant servies à notre études ont été préparée à partir de produits de qualité analytique (**tableau II.6**) et de l'eau déminéralisée (résistivité : 18 M $\Omega$ .cm).

**Tableau II.6 : Propriétés physicochimiques des produits chimiques utilisés**

Produit	Fournisseur	Etat physique	Masse molaire (g/mol)
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fisher Scientific	cristaux blancs ou incolores	331.2
Blue de méthylène	Merck	cristaux bleu foncé (CI = 52015)	319,852
Rouge neutre	Merck	poudre verdâtre	288,775

## II.3. Techniques d'analyses

Les membranes élaborées ont été caractérisées par différentes méthodes :

- ✓ Spectroscopie Infrarouge (IRFT).
- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB).
- ✓ Diffraction des rayons X (DRX)
- ✓ Potentiel zêta
- ✓ Angles de contact

Les techniques utilisées pour le dosage des différents polluants sont :

- ✓ Spectrophotométrie UV-visible
- ✓ Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

### II.3.1. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRFT)

L'infrarouge à transformée de Fourier IRTF reste la méthode expérimentale la mieux adaptée pour caractériser et étudier les polymères et les membranes, en solution ou à l'état solide puisqu'elle permet de mettre en évidence les différents groupements au sein de chaque composé. Sa grande sensibilité permet d'étudier le comportement et les mouvements moléculaires des chaînes polymériques à l'échelle microscopique. Cette technique de pointe permet également d'identifier et de quantifier les différentes interactions pouvant s'établir entre les constituants d'un mélange.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du moyen infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ) c'est-à-dire un nombre d'onde entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

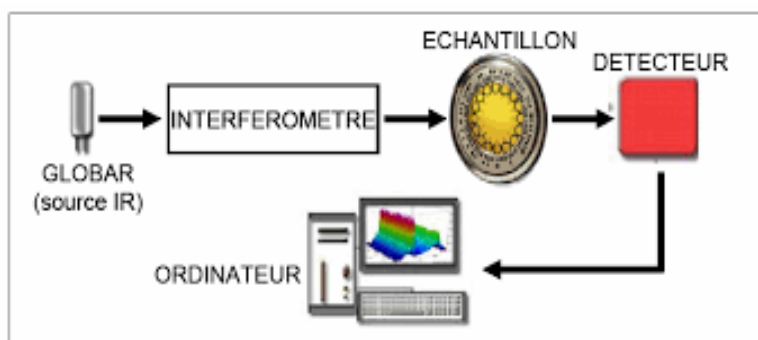
Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde du champ coïncide avec celle d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée

engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante.

La longueur d'onde à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement cinq parties (**Figure II.2**) :

- Une source lumineuse (**Source IR**).
- Un dispositif permettant de générer les interférences : **l'interféromètre**.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesure utilisé (réflexion ou transmission).
- Un capteur photosensible (**détecteur**).
- Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.



*Figure II.2 : Schéma de principe de l'IRTf*

La caractérisation et l'étude des différentes membranes élaborées ainsi que de leurs constituants ont été effectuées par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer de type Spectrum one, avec un nombre de balayages égal à 60 et une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Le traitement des spectres obtenus a été réalisé à l'aide d'un logiciel informatique (GRAMS 386).

Le **tableau II.7** présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

**Tableau II.7 :** Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques [3]

composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration ( $cm^{-1}$ )
Alcane	$CH_X$ stretching	2950-2850
	$CH_X$ déformation	1500-1400
Insaturé	$CH_X$ stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	OH déformation	(1aire<2aire<3aire<Phénol)
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH déformation	950-900
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300 ( $1^{aire} > 2^{aire}$ )
	NH déformation	1650-1550 ( $1^{aire} > 2^{aire} > Arom.$ )
	C-N stretching	1350-1250 ( $1^{aire} < 2^{aire} < Arom.$ )
Amide	NH stretching	3350-3070 ( $1^{aire} > 2^{aire}$ )
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 ( $1^{aire} > 2^{aire}$ )
	C-N stretching	1180-1040 ( $1^{aire} < 2^{aire}$ )
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S stretching	740-690
	SO <sub>2</sub>	1380-1300

### II.3.2. Spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

La loi de *Beer-Lambert* indique que l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration et la distance parcouru par la lumière dans celle-ci (**équation II.1**).

$$A = \varepsilon * L * C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$I_0$  : intensité initiale de lumière traversée ;

$I$  : intensité de la lumière transmise ;

$A$  : absorbance

La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité  $I_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité  $I$  du faisceau initial.

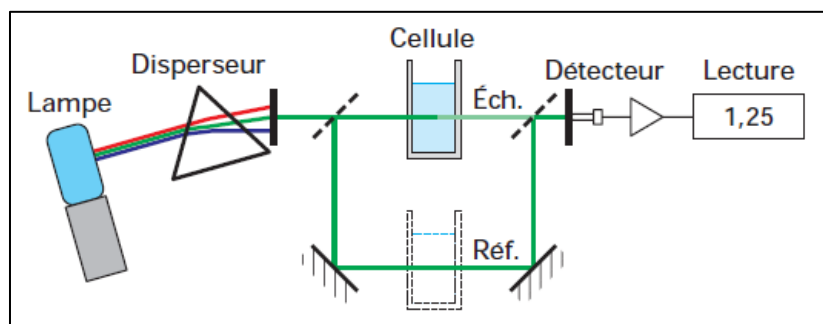
L'absorbance  $A$  d'une solution est donnée par l'**équation II.2** suivante :

$$A = \log I_0 / I \quad (\text{II.2})$$

La transmittance  $T$  d'une solution est liée à l'absorbance par la **relation II.3** suivante :

$$A = - \log T \quad (\text{II.3})$$

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est un modèle Lambda 16 de Perkin Elmer double faisceau (**Figure II.3**) équipé d'une lampe deutérium et d'une lampe tungstène.



**Figure II.3** : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [4]



### II.3.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

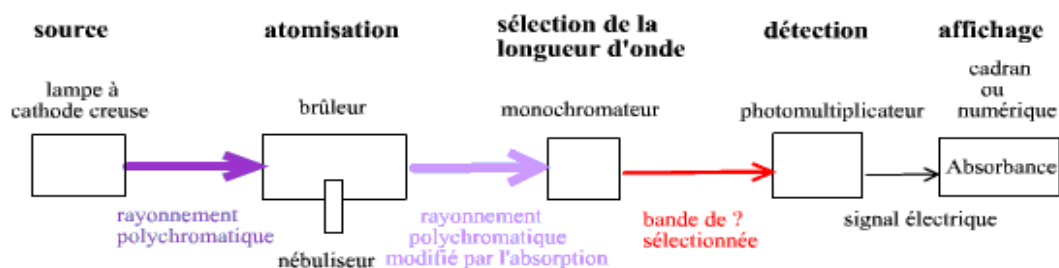
La SAA permet le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrat. Elle étudie l'absorbance de lumière par l'atome libre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Cette technique est utilisée dans notre travail pour doser les ions métalliques en solution.

L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement. Les atomes libres peuvent donc absorber la lumière à leur longueur d'onde de résonance, par suite de transitions électroniques. L'absorption de chaque élément est spécifique et permet de le déterminer. Après la calibration de l'instrument avec des standards de concentrations connues, les mesures de concentrations des éléments sont déterminées par une droite d'étalonnage.

Dans le cas où les échantillons sont liquides ou solides, les atomes ou les ions doivent être vaporisés dans une flamme ou dans un four graphite.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière suivant la loi de *Beer-Lambert*. Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. C'est le cas notamment si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite.

Le spectrophotomètre d'absorption atomique se compose essentiellement d'une lampe à cathode creuse spécifique pour chaque métal et d'un ensemble nébuliseur brûleur, d'une source air-acétylène, d'un monochromateur, d'un détecteur relié à un amplificateur et d'un dispositif d'acquisition pour analyser les données (**Figure II.4**). L'appareil utilisé au cours de ce travail est de type Perkin-Elmer (A700).



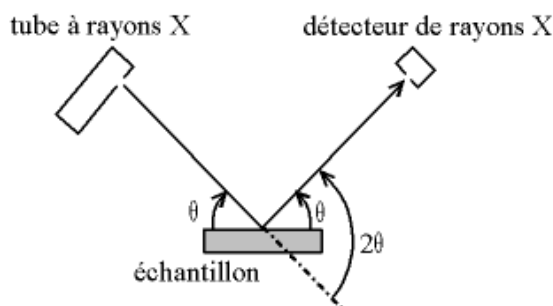
*Figure II.4 : Principe d'un spectrophotomètre d'absorption atomique*

### II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X est une analyse qui nous permet de prévoir le mécanisme du transport à travers les membranes synthétisées et pour cette raison plusieurs chercheurs ont étudié le mécanisme de transport des ions métalliques à travers les membranes polymères à inclusion. D'après la bibliographie, deux mécanismes de transport peuvent exister [5,6] :

- Le mécanisme par saut d'un site moléculaire à un autre quand la membrane est cristalline.
- Le mécanisme par diffusion du transporteur quand la membrane est amorphe.

La méthode la plus couramment utilisée dans les laboratoires de métallurgie est la méthode des poudres ou méthode de **Debye-Scherrer** qui a l'avantage d'être simple et nécessite peu de matériels tout en étant très efficace. Elle exige un échantillon poly-cristallin ou un échantillon finement broyé et aggloméré sous la forme d'une pastille. L'échantillon poly-cristallin est irradié avec un faisceau de rayons X monochromatique qui va être alors diffracté (**Figure II.5**).



*Figure II.5 : Principe de fonctionnement de la DRX*

L'appareillage est assez simple et permet une approche intuitive et visuelle de l'emploi des rayons X, il consiste en une table de rotation de l'échantillon (angle  $\theta$ ) et du détecteur (angle  $2\theta$ ) par rapport au faisceau incident des rayons X. Cette source de rayon X doit être monochromatique.

L'étude de la caractérisation des membranes synthétisées par DRX a été réalisée en utilisant un appareil de type Bruker D8 en utilisant un rayonnement monochromatique  $\text{CuK}\alpha$ .

### III.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la surface des membranes. Elle est basée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images de la surface. Les observations ont été obtenues à l'aide d'un microscope de la société JOEL (JSM-6360 LV) après revêtement d'or et fonctionnant à 10 kV.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi la reconstitution d'une image en 3 dimensions de la surface.

### II.3.6. Potentiel zêta

En contact d'une solution électrolytique un matériau acquiert une charge électrique superficielle. Son origine provient du caractère acide ou basique des groupements ionisables de surface. L'adsorption d'espèces chargées à la surface du matériau peut être également responsable de la charge superficielle ou du moins y contribuer. La création de charge à la

surface du matériau entraîne une redistribution spatiale des espèces chargées en solution au voisinage de la surface. Elle attire, par des forces électrostatiques les ions de signe opposé qui se trouvent dans la solution alors que les ions de même signe sont repoussés. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une zone appelée « double couche électrique » (DCE). Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la structure de la DCE, est le modèle « triple couche » de Gouy-Chapman-Stern-Graham (modèle GCSG). Ce modèle suggère que la réorganisation spatiale des charges conduit à la formation de deux zones distinctes, la couche compacte (CC) ou couche de Stern et la couche diffuse (CD).

Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la CC reste solidaire au solide alors que la CD est entraînée par le liquide. La CD glisse par rapport à la CC, ce plan de glissement est appelé plan de cisaillement. Par définition, le potentiel zêta ( $\zeta$ ) représente la valeur du potentiel électrostatique au niveau de ce plan de glissement.

Le point isoélectrique (PIE) correspond au pH pour lequel le potentiel zêta s'annule, ce qui se traduit par une charge nette de la membrane (surface physique du matériau + couche compacte) globalement nulle.

Pour un écoulement laminaire, l'application de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski (**équation II.4**) permet de calculer le potentiel zêta à partir des mesures du courant d'écoulement :

$$\frac{\Delta I}{\Delta p} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot W \cdot h_{ch}}{\eta \cdot L} \zeta \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- $\Delta I$  (mA) : le courant d'écoulement
- $\Delta p$  (Pa) : pression appliquée
- $\epsilon_0$  (s.m<sup>-1</sup>) : permittivité du vide
- $\epsilon_r$  : constante diélectrique relative de l'électrolyte
- $\zeta$  (mV) : potentiel zêta
- $\eta$  (Pa.s) : viscosité du solvant
- $L$ ,  $W$  et  $h_{ch}$  : sont la longueur, la largeur et la hauteur du canal d'écoulement, respectivement.

Les mesures du courant d'écoulement tangentiel sont réalisées avec un analyseur électrocinétique SurPASS (Anton Paar GmbH, Autriche).

### II.3.7. Angle de contact

La mesure d'angle de contact nous renseigne sur la mouillabilité du matériau par le liquide. Ce qui permet de déterminer les caractéristiques globales de la surface, à savoir sa nature hydrophobe/hydrophile, à partir des interactions développées avec le liquide et l'air.

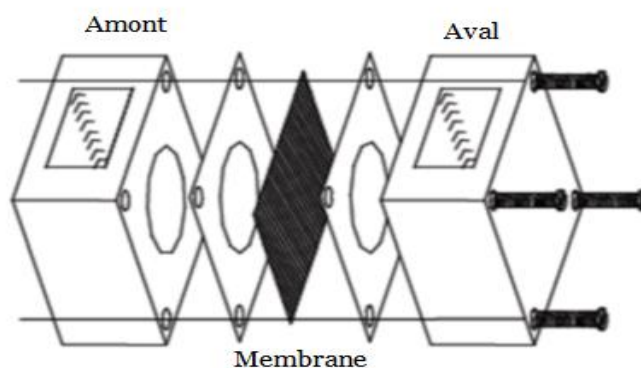
Les mesures des angles de contact sont réalisées selon la méthode de la goutte posée à l'aide d'un appareil avec acquisition vidéo de marque (DIGIDROP GBX modèle DS, GBX Company, France) utilisant le logiciel WINDROP++ et permettant la dépose automatique des gouttes. Le solvant utilisé est l'eau, les gouttes déposées sont de même taille (5 graduations soit environ 2  $\mu\text{L}$ ). Les valeurs obtenues pour chaque membrane sont au minimum la moyenne de 12 mesures. L'erreur sur les angles de contact est de l'ordre de  $\pm 5^\circ$ .

#### II.4. Application des membranes synthétisées en dialyse

Les membranes élaborées ont été utilisées pour la purification de solutions aqueuses contenant différents types d'effluents. Un polluant inorganique le  $\text{Pb}^{2+}$  de concentration initiale  $C_0$  égale à 65 ppm, et des polluants organiques, des solutions contenant du bleu de méthylène et du rouge neutre de concentration initiale 55 ppm chacune.

La cellule de Dialyse utilisée au cours de notre travail est représentée par les **figures II.6.** et **II.7.** Elle est constituée de :

- Deux compartiments en téflon de capacité égale à 60 ml chacun. Un compartiment d'alimentation (appelé **Amont**) contenant la solution polluée par les effluents et un compartiment de réception (contenant de l'eau distillée) appelés (**Aval**).
- Deux joints en caoutchouc résistants aux phases organiques.
- Une membrane séparant les deux compartiments (l'alimentation et la réception).
- Tiges filetées assurant le serrage des demi-cellules.



*Figure II.6 : Schéma général de la cellule de dialyse*



*Figure II.7. La cellule de dialyse utilisée*

La solution préparée à traiter a été placée dans la partie amont de la cellule afin d'être purifiée. Le dispositif est mis sous agitation durant un jour. Un prélèvement chaque heure des solutions des deux compartiments est effectué pendant 24 heures de dialyse. Les échantillons de plomb sont alors analysés par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA), et les échantillons des colorants sont analysés par Spectroscopie UV-Visible.

### Références bibliographiques

- [1] G. Wypych. Handbook of Polymers, 2nd Edition. ChemTec Publishing, Toronto, 2016.
- [2] F. Saad Saoud. Nouvelles membranes polymères à inclusion : Application au transport Facilité de l'uranium et du molybdène. Mémoire de Magister, USTHB, 2009.
- [3] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. Spectrometric Identification of Organic compounds, Seventh Edition. John Wiley & son, Inc. USA, 2005.
- [4] D. Di Benedetto, P. Breuil. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. Techniques de l'Ingénieur, Réf. : P2795 V2, 2007.
- [5] E. L. Cussler, R. Aris, A. Bhowm. On the limits of facilitated diffusion. J. Membr. Sci., 43 (1989) 149–164.
- [6] R. D. Noble. Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes. J. Membr. Sci., 75 (1992) 121–129.

# *Chapitre III*

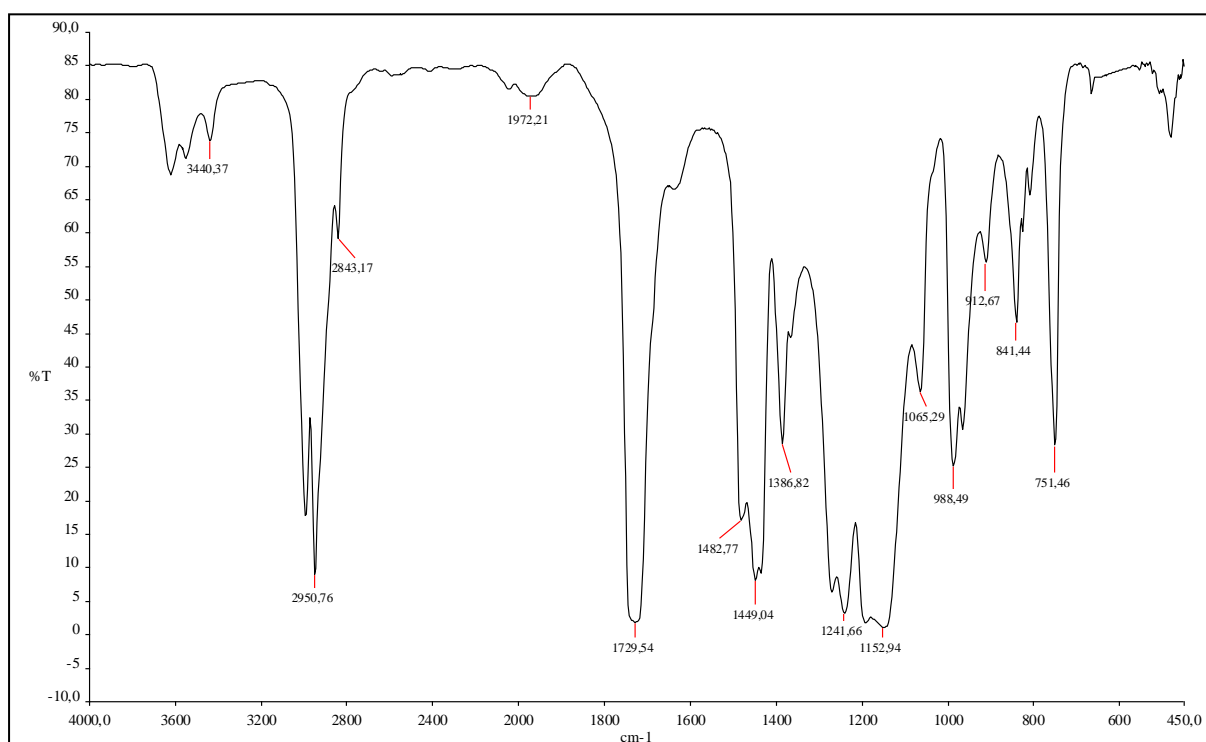
**Chapitre III****Résultats et discussions****III.1. Caractérisation des membranes**

Les membranes élaborées ont été caractérisée par différentes techniques d'analyse physicochimiques.

**III.1.1 Caractérisation par IRFT**

Pour mettre en évidence la présence de tous les composés chimiques essentiels de la membrane sur les membranes élaborées, nous avons représenté les spectres des polymères de base, du plastifiant ainsi que les spectres des membranes plastifiées.

Les figures III.1 à III.5 représentent les spectres IRTF obtenus.



*Figure III.1 : Spectre IRTF de la membrane en PMMA*

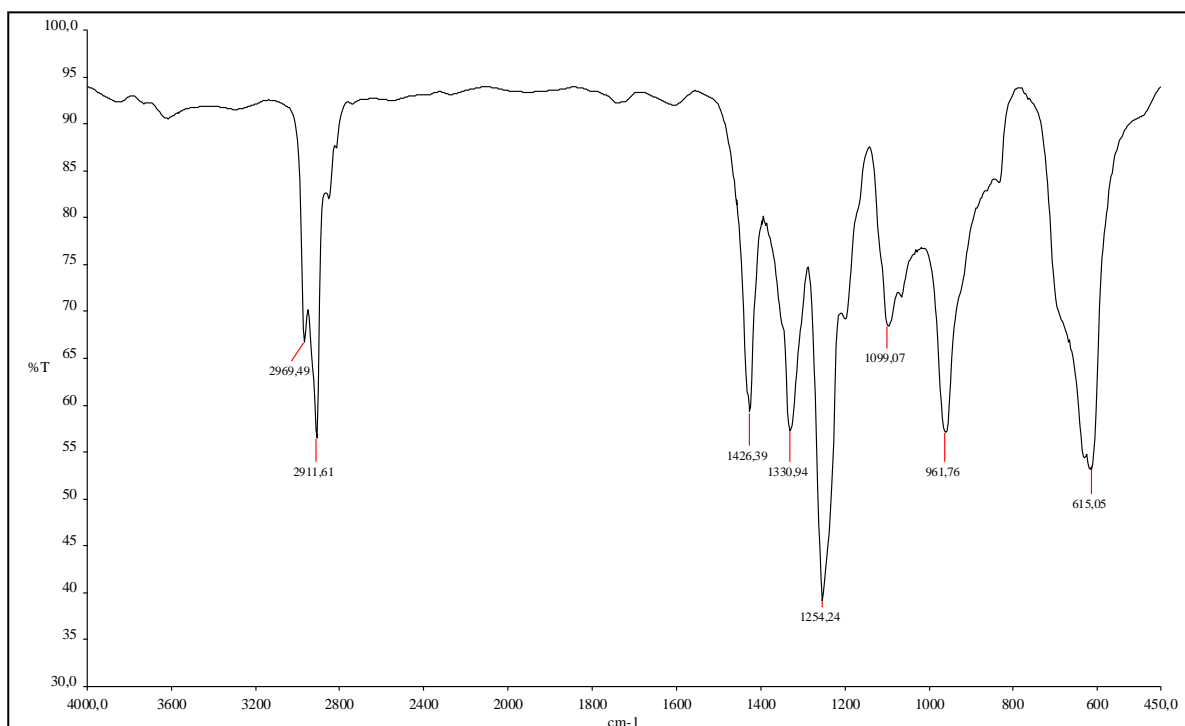


Figure III.2 : Spectre IRTF de la membrane en PVC

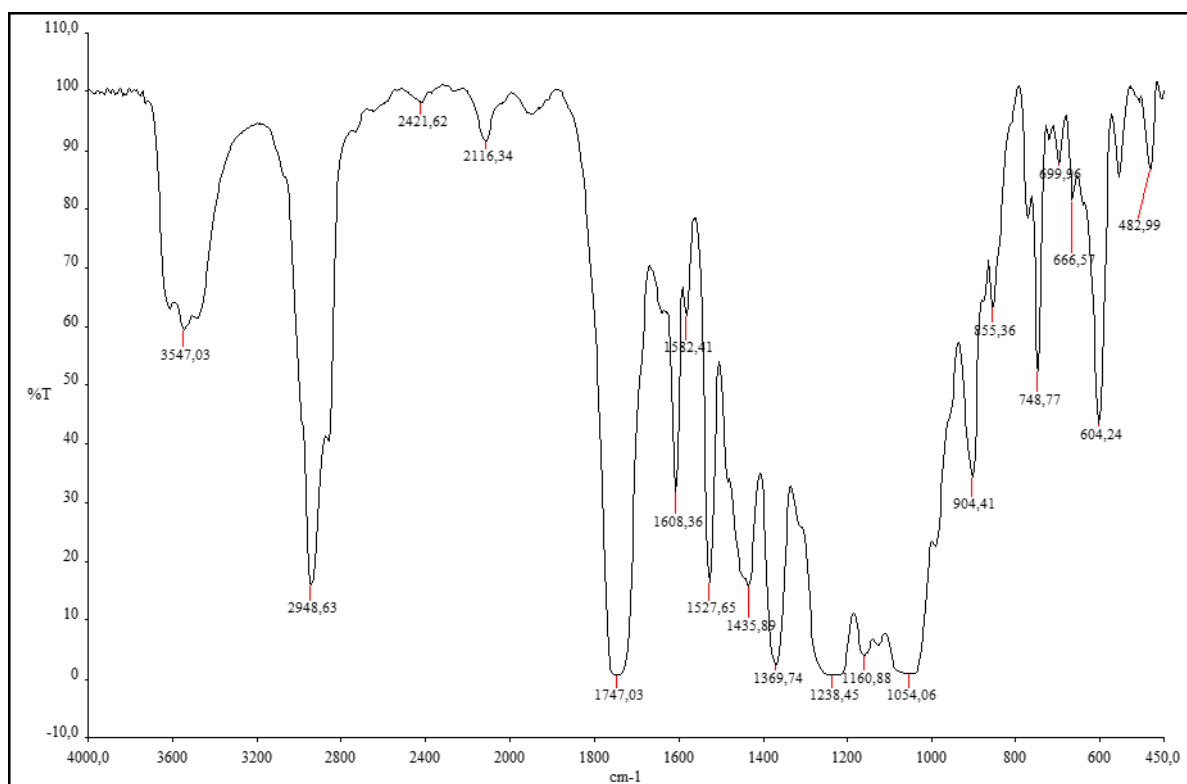


Figure III.3 : Spectre IRTF de la membrane (PVC + NPOE + PMMA)



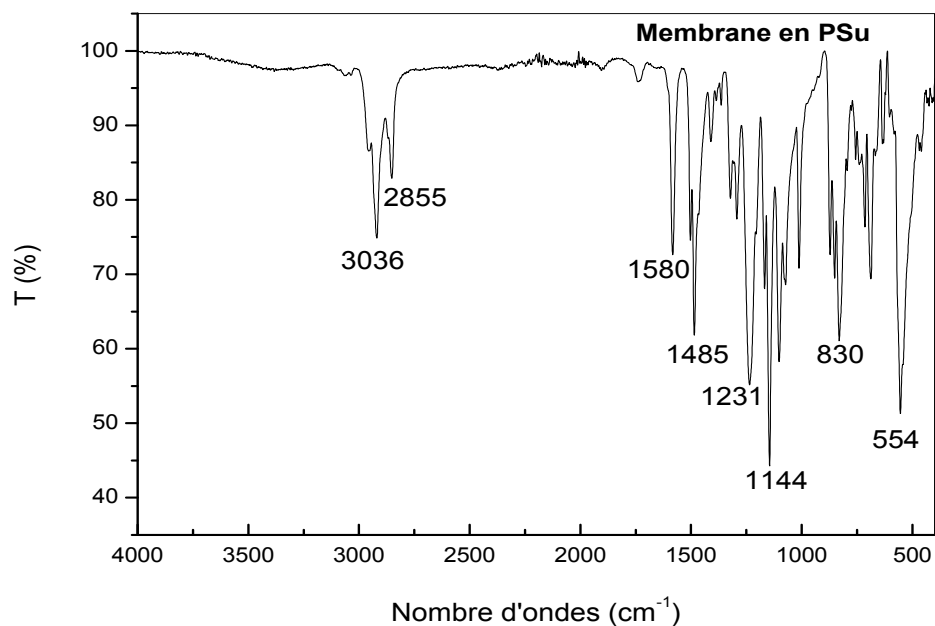


Figure III.4 : Spectre IRTF de la membrane en PSu

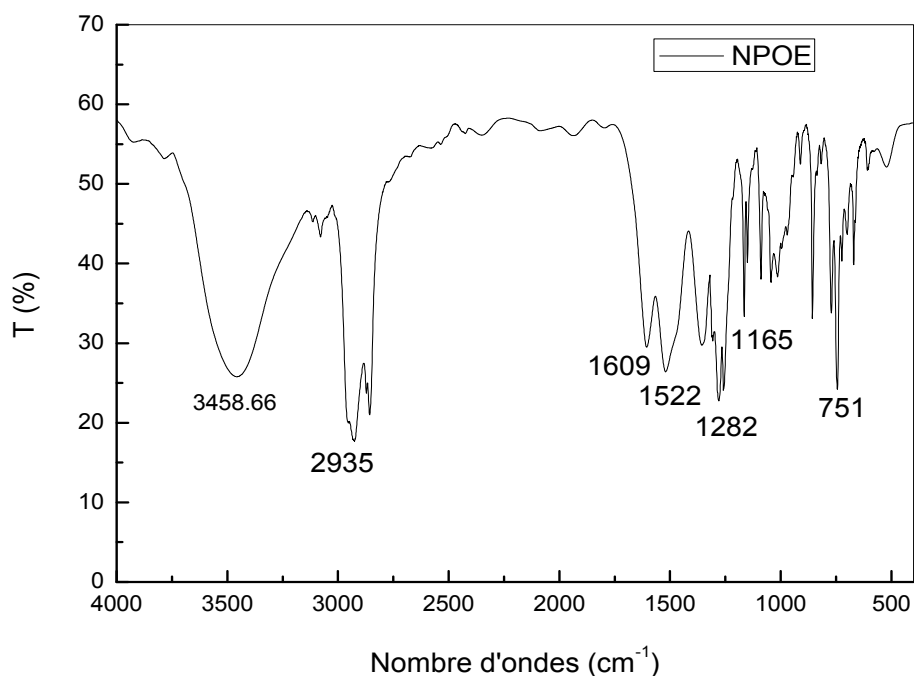


Figure III.5 : Spectre IRTF du plastifiant NPOE

Le tableau III.1 regroupe les principaux pics caractéristiques des composés utilisés dans l'élaboration des membranes.

*Tableau III.1 : Valeurs des pics et les radicaux correspondants aux différentes membranes obtenus par IRTF*

Membrane	Valeurs de pics (cm <sup>-1</sup> )	Radical correspondant
<b>PMMA</b>	2992-2957 1729	C-H (sym- asym) C=O
<b>PVC</b>	2913 1429 963	C-H -CH <sub>2</sub> C-Cl
<b>PSu</b>	1144 1485 1371 1231-1040	S=O -CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> C-O-C (sym- asym)
<b>NPOE</b>	1609 1522 1429 1279 1044 857	C=C NO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> C-O-C asym C-O-C sym C-N
<b>PVC-NPOE+PMMA</b>	1747 1527 904	C=O (PMMA) NO <sub>2</sub> (NPOE) C-Cl (PVC)

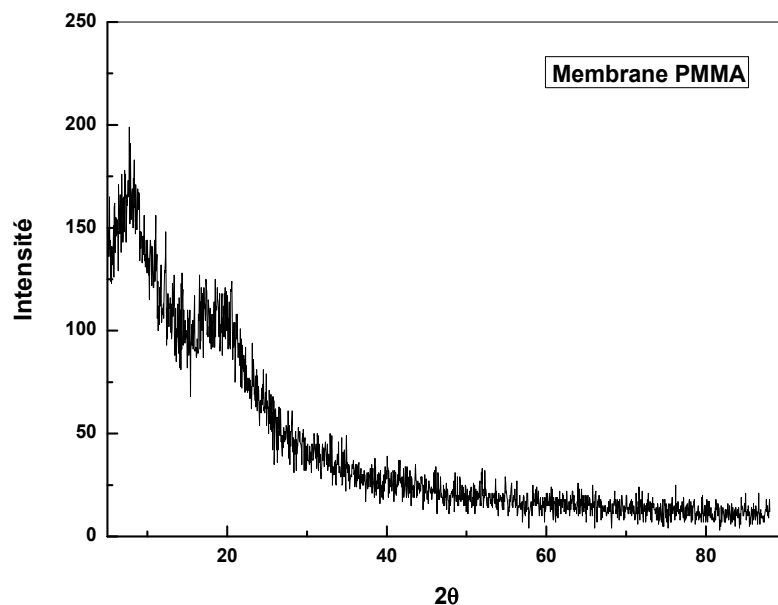
Il est très utile de rappeler qu'il est très difficile d'indexer tout le spectre, car certaines bandes sont relatives à des impuretés tels que le solvant, l'eau...etc. Pour cela, nous avons donné uniquement les pics relatifs aux groupements fonctionnels caractérisant les matériaux utilisés.

Sur le spectre IRTF de la membrane (PVC-NPOE+PMMA), la bande aux alentours de 904 cm<sup>-1</sup> est relative à la liaison C-Cl du polymère PVC, la bande à 1527 cm<sup>-1</sup> caractérise le groupement NO<sub>2</sub> du plastifiant NPOE et la bande apparue vers 1747 cm<sup>-1</sup> correspond au polymère PMMA. D'après ce résultat nous pouvons conclure que tous les produits de départ sont présents dans la membrane.

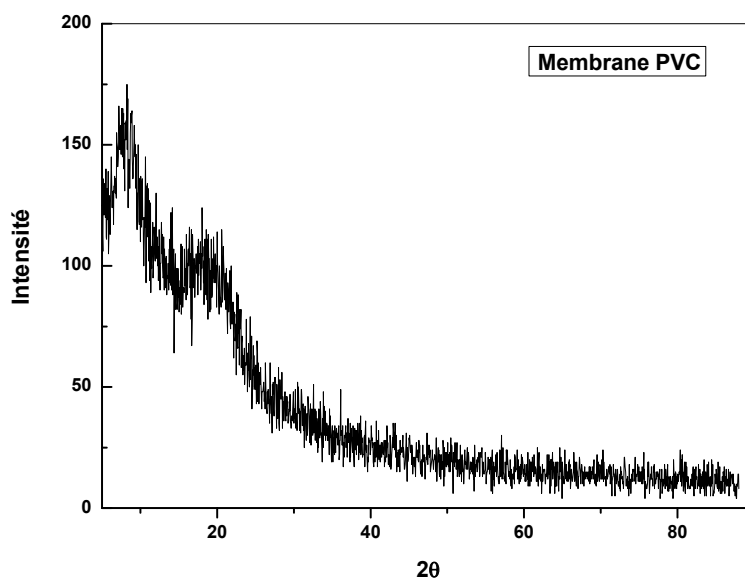
En général, ce résultat montre que dans toutes les membranes élaborées, les chaînes de polymères interconnectés englobent le plastifiant et deuxième polymère.

### III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les figures suivantes représentent l'évolution des diffractogrammes DRX des membranes élaborées,



*Figure III.6 : Diffractogramme DRX de la membrane en PMMA*



*Figure III.7 : Diffractogramme DRX de la membrane en PVC*

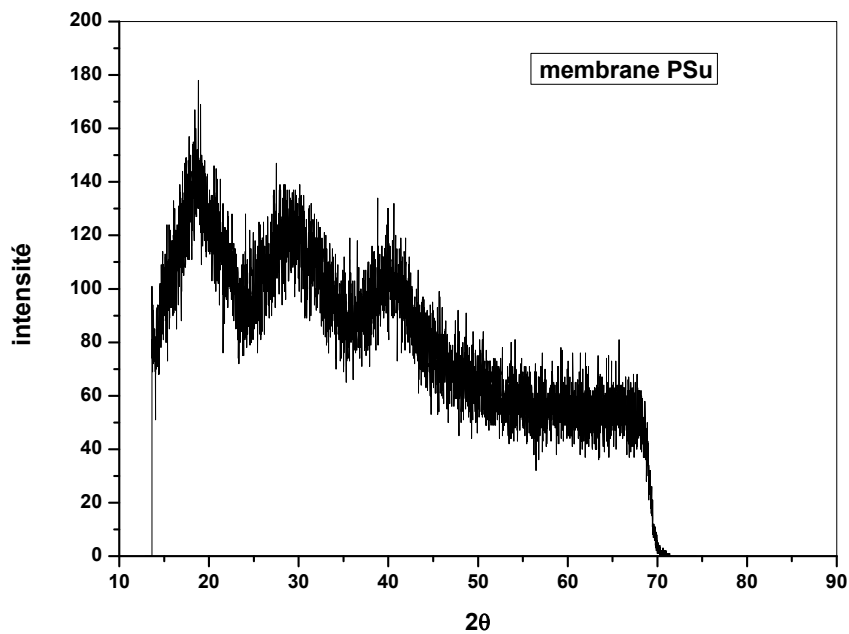


Figure III.8 : Diffractogramme DRX de la membrane en PSU

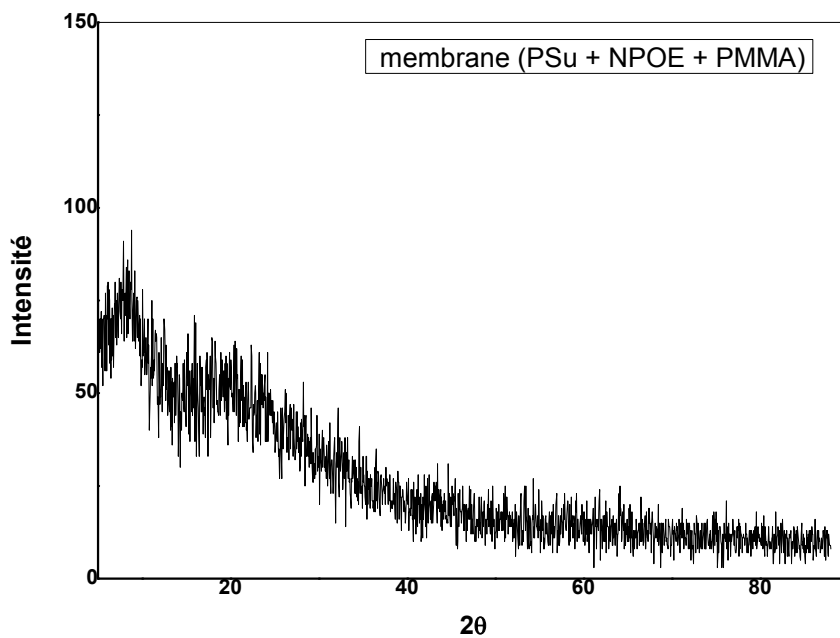
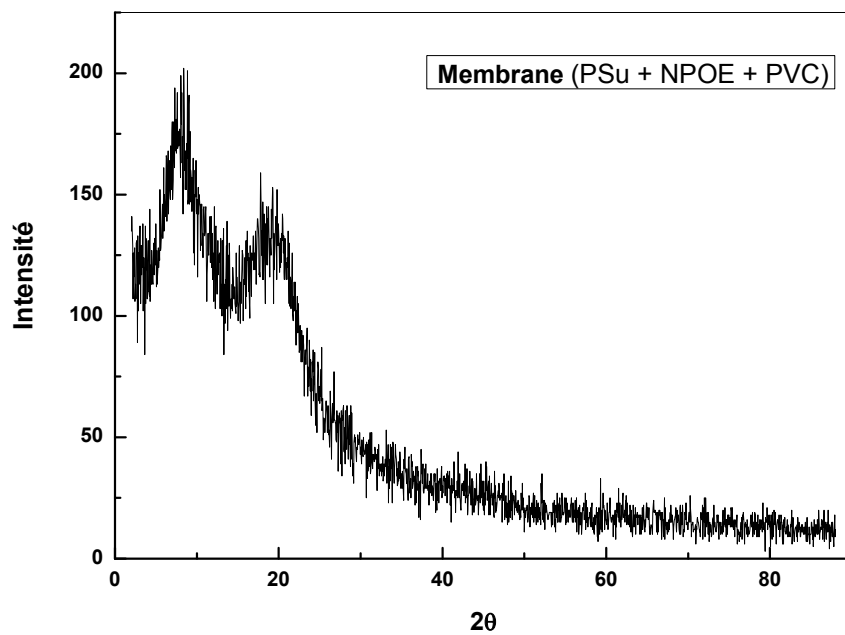
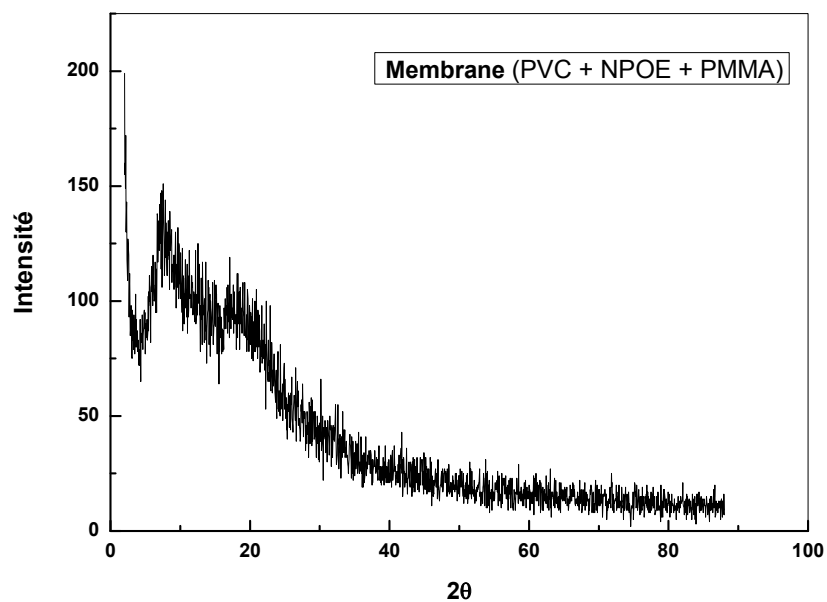


Figure III.9 : Diffractogramme DRX de la membrane en (PSu + NPOE + PMMA)



*Figure III.10 : Diffractogramme DRX de la membrane en (PSu + NPOE + PVC)*



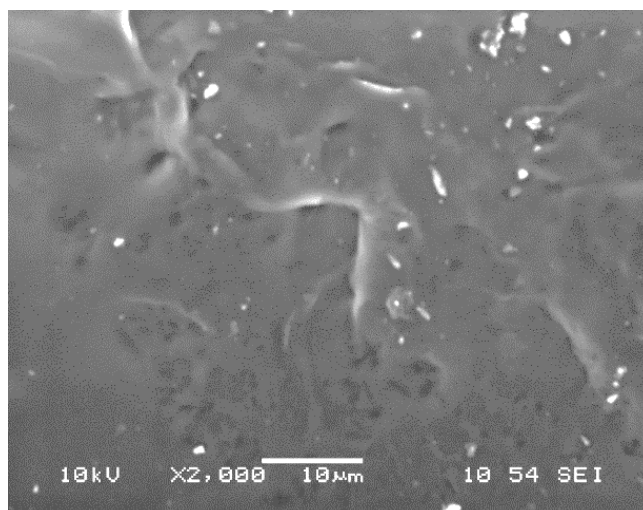
*Figure III.11 : Diffractogramme DRX de la membrane en (PVC + NPOE + PMMA)*

Ces diffractogrammes montrent que toutes les membranes synthétisées sont amorphes, elles ne présentent aucune diffraction. A partir de ces résultats on peut prévoir que le mécanisme de transfert d'ions à travers ces membranes est par diffusion.

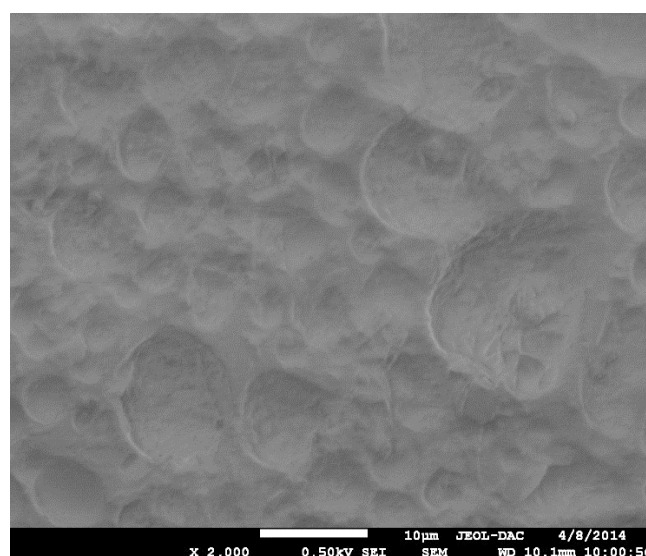
### III.1.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les micrographies **III.12** et **III.13** donnent l'état de surface de la membrane (PVC + NPOE + PMMA) et la membrane (PSu + NPOE + PVC).

Nous remarquons que les membranes (PVC - NPOE + PMMA) et (PSu + NPOE + PVC) ont une structure dense où tous les pores sont remplis par le plastifiant et le second polymère.



*Figure III.12 : Morphologie de la surface membranaire (PVC + NPOE + PMMA)*



*Figure III.13 : Morphologie de la surface membranaire (PSu + NPOE + PVC)*

### III.1.4. Angle de contact

Les angles de contact mesurés dans l'eau pour les différentes membranes sont regroupés dans le **tableau III.2**.

*Tableau III.2 : Angle de contact mesuré pour les différentes membranes élaborées*

Membrane	Angle de contact (°)
PMMA	70,0
PVC	84,7
PSu	88,7
PSu + NPOE + PVC	84,9
PSu + NPOE + PMMA	76,7
PVC + NPOE + PMMA	68,6

Les valeurs obtenues pour les angles de contact avec l'eau montrent que les différentes membranes sont plutôt hydrophobes.

D'autre part, les mesures d'angles de contact pour chacune des membranes sont obtenues avec une erreur inférieure à 5°. Ce dernier résultat montre que ces membranes ont une surface homogène.

### III.1.5. Potentiel zêta ( $\zeta$ )

Les points isoélectriques (PIE : est le pH auquel le potentiel Zêta de la membrane est nul) des différentes membranes obtenus à partir de la variation du potentiel zêta en fonction du pH sont regroupés dans le tableau III.3.

*Tableau III.3 : Les points isoélectriques des différentes membranes*

Membrane	P.E.I (pH)
PMMA	3,50
PVC	3,00
PSu	3,60
PSu + NPOE + PVC	3,90
PSu + NPOE + PMMA	4,10
PVC + NPOE + PMMA	4,00

Nous constatons que les membranes élaborées possèdent un point isoélectrique entre  $\text{pH} = 3,0$  et  $\text{pH} = 4,1$ .

De ce fait, ces membranes possèdent une charge positive dans la zone de faibles  $\text{pH}$ , elles passent par un point isoélectrique entre  $\text{pH} = 3,0$  et  $\text{pH} = 4,5$ . La charge devient négative pour des  $\text{pH}$  supérieurs au PIE.

### III.2. Résultats de la dialyse

Après la caractérisation des différentes membranes, une application de dialyse simple a été effectuée pour éliminer des polluants organiques (colorants) ou inorganiques (le plomb).

Le suivi de la variation de la concentration de l'effluent étudié (colorant ou  $\text{Pb}^{2+}$ ) dans la phase d'alimentation et dans la phase de réception en fonction du temps permet de déterminer les quantités retenues dans chaque membrane, ainsi que les différents taux de transfert et de rétention comme suit :

$$T_{\text{transfert}}(\%) = \left( \frac{C_{\text{Aval}}}{C_0} \right) * 100 \quad (\text{III.1})$$

$$T_{\text{retenu}}(\%) = \left( \frac{C_{\text{membrane}}}{C_0} \right) * 100 \quad (\text{III.2})$$



III.2.1. Les colorants

a) Bleu de méthylène

➤ Membrane (PSu)

La figure III.14 représente la variation de la concentration du colorant BM en fonction du temps dans les différentes phases pour la membrane (PSu).

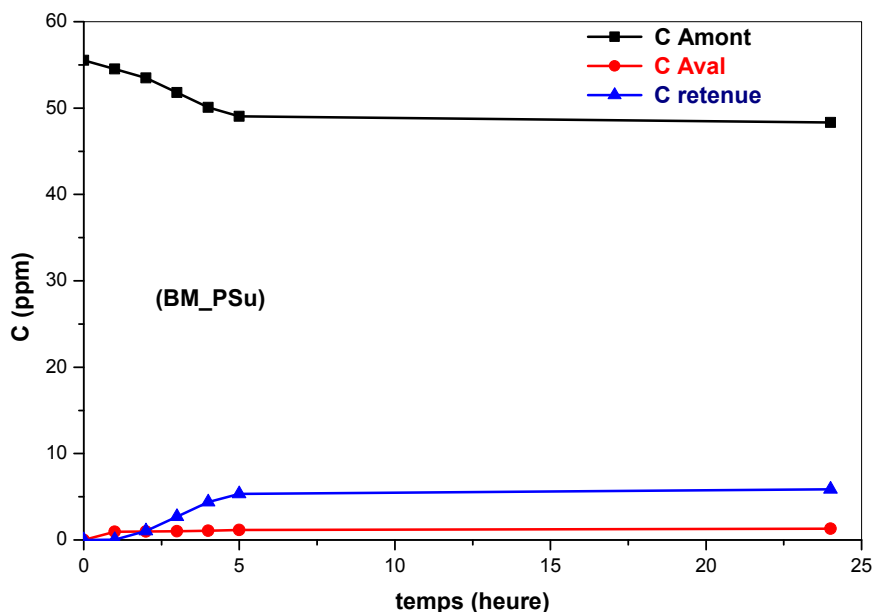


Figure III.14 : Variation de la concentration du (BM) en fonction du temps dans les différents compartiments pour la membrane (PSu)

Nous constatons que la variation de la concentration dans les différents compartiments est très faible.

Le tableau III.14 regroupe la variation de la concentration du (BM) en fonction du temps de traitement ainsi que les différents taux de transfert et de rétention obtenus.

Tableau III.4 : Concentration du (BM) dans les différents compartiments pour la membrane (PSu)

Temps (heure)	C <sub>Amont</sub> (ppm)	C <sub>Aval</sub> (ppm)	C <sub>retenue</sub> (ppm) (dans membrane)	% Transfert	% Retenu
0	55,518	0	0	0	0
1	54,527	0,956	0,035	1,72	0,06
2	53,487	0,985	1,045	1,77	1,88
3	51,803	1,018	2,697	1,83	4,86
4	50,069	1,052	4,396	1,90	7,92
5	49,029	1,149	5,339	2,07	9,62
24	48,336	1,305	5,877	2,35	10,59

➤ Membrane (PSu + NPOE + PVC)

La figure III.15 représente la variation de la concentration du colorant BM en fonction du temps dans les différents phases pour la membrane (PSu + NPOE + PVC).

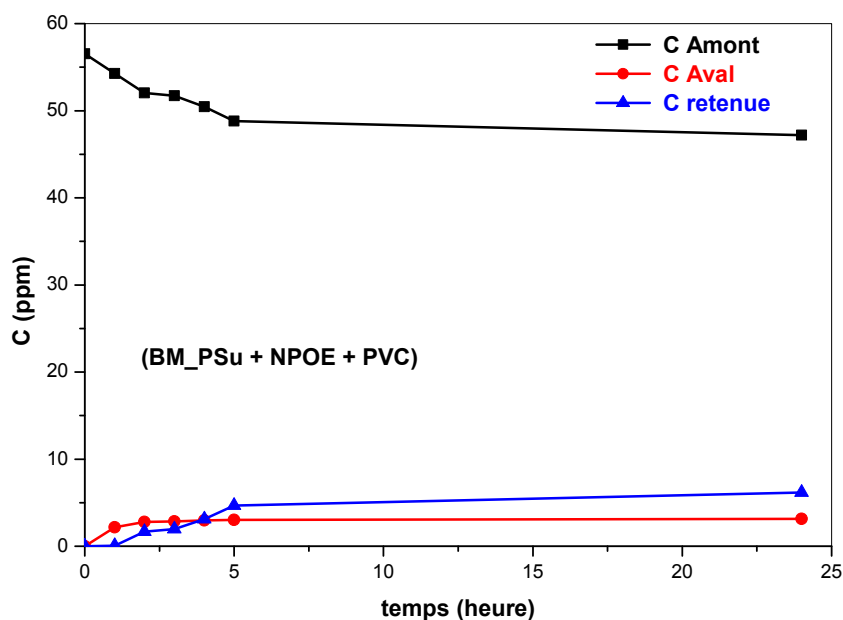


Figure III.15 : Variation de la concentration du (BM) en fonction du temps dans les différents compartiments pour la membrane (PSu + NPOE + PVC)

Nous remarquons que la concentration du (BM) diminue dans le compartiment amont, et augmente faiblement dans le compartiment aval.

Tableau III.5 : Concentration du (BM) dans les différents compartiments pour la membrane (PSu + NPOE + PVC)

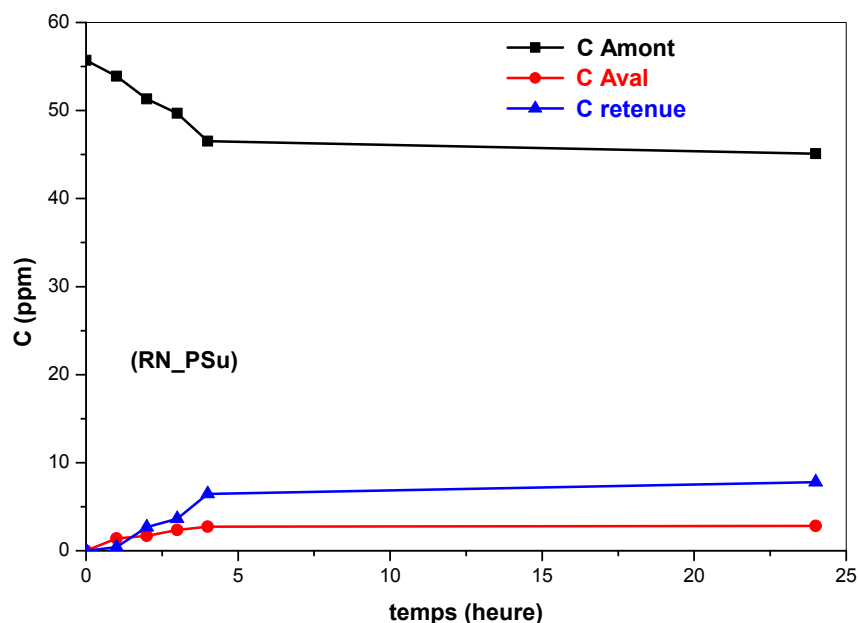
Temps (heure)	C <sub>Amont</sub> (ppm)	C <sub>Aval</sub> (ppm)	C <sub>retenue</sub> (ppm) (dans membrane)	% Transfert	% Retenu
0	56,529	0	0	0	0
1	54,287	2,181	0,062	3,86	0,11
2	52,051	2,793	1,686	4,94	2,98
3	51,704	2,860	1,966	5,06	3,48
4	50,466	2,956	3,108	5,23	5,50
5	48,823	3,025	4,682	5,35	8,28
24	47,197	3,157	6,176	5,58	10,93

D'après le tableau III.5, nous remarquons que les quantités du colorant (BM) transférées vers la phase de réception sont très faibles en utilisant les deux membranes. Un maximum de 5.58 % de rendement a été obtenu avec la membrane (PSu + NPOE + PVC).

## b) Rouge neutre

## ➤ Membrane (PSu)

La figure III.16 représente la variation de la concentration du colorant RN en fonction du temps dans les différentes phases pour la membrane (PSu).



**Figure III.16 :** Variation de la concentration du rouge neutre en fonction du temps dans les différents compartiments pour la membrane (PSu)

Nous constatons que la concentration du (RN) diminue progressivement dans le compartiment amont alors qu'elle augmente légèrement dans le compartiment aval.

**Tableau III.6 :** Concentration du (RN) dans les différents compartiments pour la membrane (PSu)

Temps (heure)	C <sub>Amont</sub> (ppm)	C <sub>Aval</sub> (ppm)	C <sub>retenue</sub> (ppm) (dans membrane)	% Transfert	% Retenu
0,000	55,690	0,000	0,000	0	0
1,000	53,892	1,403	0,395	2,52	0,71
2,000	51,323	1,682	2,685	3,02	4,82
3,000	49,696	2,349	3,645	4,22	6,55
4,000	46,513	2,736	6,441	4,91	11,57
24,000	45,081	2,813	7,796	5,05	14,00

Le **tableau III.6** montre que les taux de transfert et de rétention du (RN) par la membrane PSu sont faibles.

➤ Membrane (PSu + NPOE + PVC)

La figure III.17 représente la variation de la concentration du colorant RN en fonction du temps dans les différents compartiments pour la membrane (PSu + NPOE + PVC).

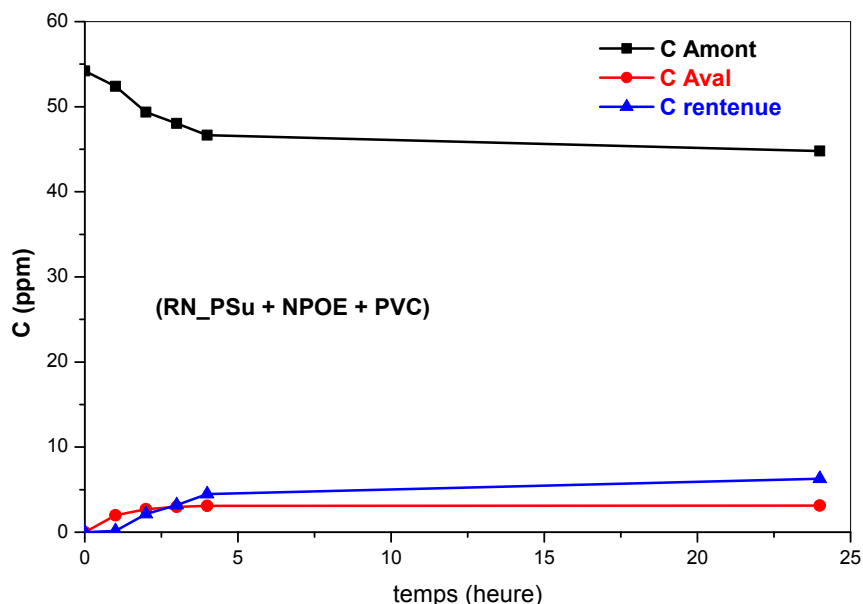


Figure III.17 : Variation de la concentration du (RN) en fonction du temps dans les différents compartiments pour la membrane (PSu + NPOE + PVC)

La figure III.17 montre que la concentration du (RN) diminue dans le compartiment amont et elle augmente faiblement dans le compartiment aval.

Tableau III.7 : Concentration du (RN) (en ppm) dans les différents compartiments pour la membrane (PSu + NPOE + PVC)

Temps (heure)	C <sub>Amont</sub> (ppm)	C <sub>Aval</sub> (ppm)	C <sub>retenue</sub> (ppm) (dans membrane)	% Transfert	% Retenu
0,000	54,206	0	0	0,00	0,00
1,000	52,393	1,975	0,163	3,64	0,30
2,000	49,353	2,719	2,133	5,02	3,94
3,000	48,046	2,984	3,176	5,50	5,86
4,000	46,641	3,083	4,482	5,69	8,27
24,000	44,804	3,128	6,273	5,77	11,57

Pour le RN, nous retrouvons pratiquement le même résultat que pour le BM, avec un maximum de transfert autour de 5 % pour les deux membranes. Nous constatons que les deux membranes ne sont pas très performantes en ce qui concerne l'élimination des colorants. En effet, les quantités des colorants fixées sont faibles, un maximum de 10.93 % et 14 % pour le BM et le RN respectivement. Ce résultat est dû à la grande taille des colorants qui leur empêche de rentrer dans la matrice de ces membranes denses.

## III.2.2. Le plomb

## a) Membranes à base d'un seul polymère

La figure III.18 représente la variation de la concentration de  $Pb^{2+}$  en fonction du temps dans la phase d'alimentation en fonction du temps.

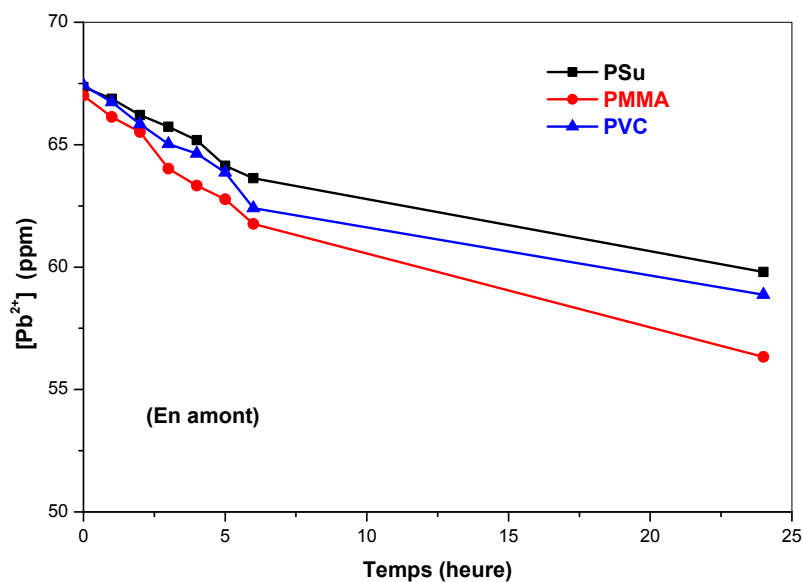


Figure III.18 : Variation de la concentration du plomb dans la phase d'alimentation (Amont) en fonction du temps

La figure III.19 représente la variation de la concentration de  $Pb^{2+}$  en fonction du temps dans la phase de réception en fonction du temps.

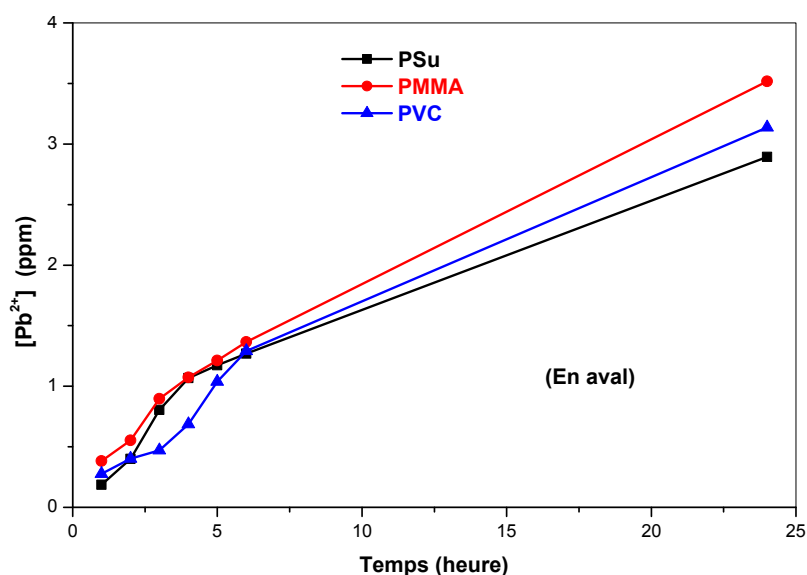


Figure III.19 : Variation de la concentration du plomb dans la phase de réception (Aval) en fonction du temps

**Tableau III.8** : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments

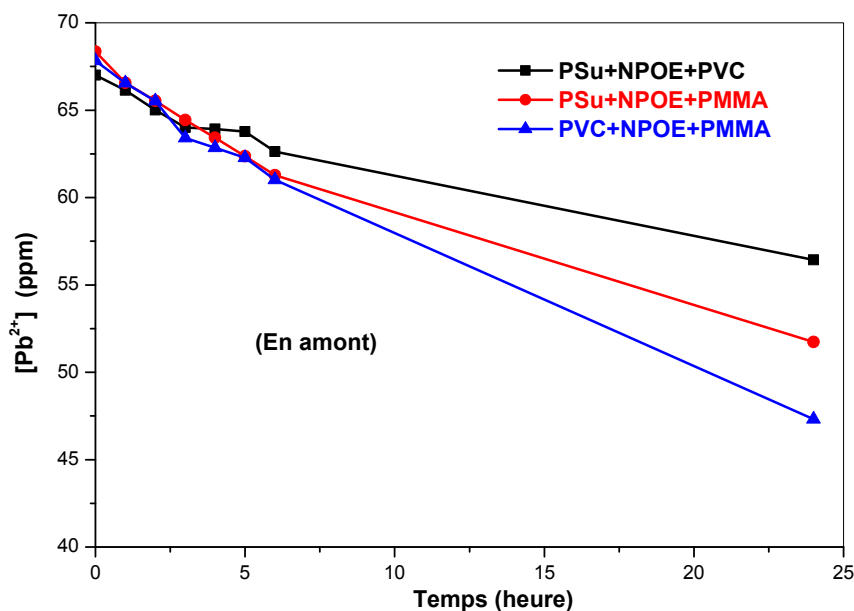
Concentration Pb <sup>2+</sup> (ppm)	PSu	PMMA	PVC
C <sub>0</sub> _Amont	67.35	67	67.43
C <sub>24</sub> _Amont	59.79	56.33	58.87
C <sub>24</sub> _Aval	2.89	3.51	3.13
C <sub>membrane</sub>	4.66	7.14	5.42
Taux de fixation dans la membrane (%)	6.92	10.67	8.04
Taux de transfert (%)	4.30	5.25	4.65

D'après les **figures III.18** et **III.19**, nous constatons que les quantités de Pb<sup>2+</sup> transférées vers la phase de réception sont très faibles.

Le **tableau III.8** montre que les trois membranes constituées d'un seul polymère ne sont pas très performantes en fixant uniquement des quantités très faibles en Pb<sup>2+</sup> respectivement 6.92 %, 10.67 % et 8.04 %.

### b) Membranes plastifiées

La figure **III.20** représente la variation de la concentration de Pb<sup>2+</sup> dans la phase d'alimentation en fonction du temps.



**Figure III.20** : Variation de la concentration du plomb dans la phase d'alimentation (Amont) en fonction du temps

La figure III.21 représente la variation de la concentration de  $Pb^{2+}$  dans la phase de réception en fonction du temps.

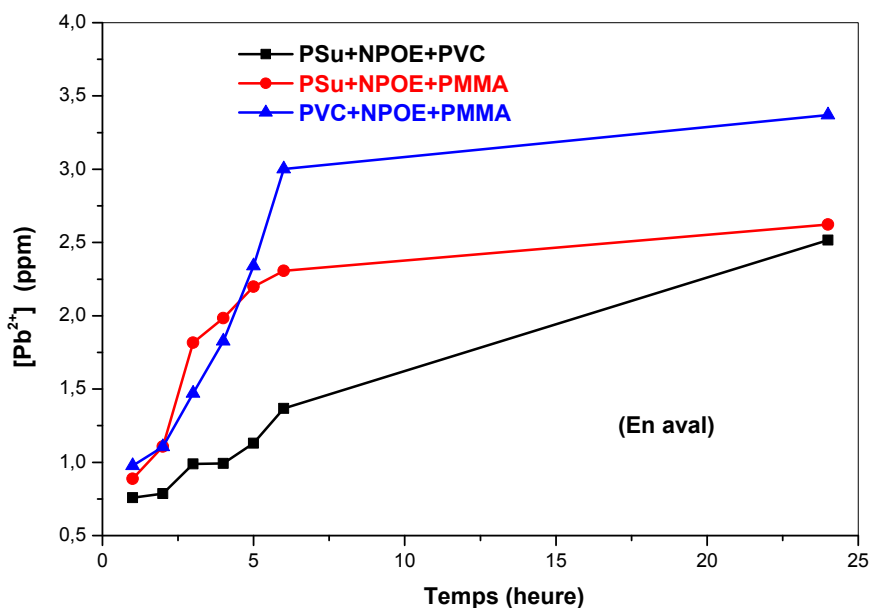


Figure III.21 : Variation de la concentration du plomb dans la phase de réception (Aval) en fonction du temps

Les figures III.20 et III.21 indiquent que la concentration du plomb diminue sensiblement dans le compartiment amont et augmente faiblement dans le compartiment aval.

Le tableau III.9 regroupe différentes concentrations de plomb ainsi que les taux de transfert et de rétention dans les membranes.

Tableau III.9 : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments

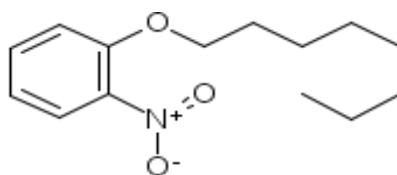
Concentration $Pb^{2+}$ (ppm)	PSu + NPOE + PVC	PSu + NPOE + PMMA	PMMA + NPOE + PVC
$C_{0\_Amont}$	67.00	68.35	67.83
$C_{24\_Amont}$	56.43	51.73	47.32
$C_{24\_Aval}$	2.51	2.62	3.37
$C_{membrane}$	8.05	13.99	17.14
Taux de fixation dans la membrane (%)	11.78	<b>20.48</b>	<b>25.27</b>
Taux de transfert (%)	3.76	3.84	4.97

Nous constatons clairement que les deux membranes (PSu + NPOE + PVC) et (PMMA + NPOE + PVC) ont prouvé leur performance en fixant respectivement 20.48 % et 25.27 % de

plomb. Ces résultats confirment l'affinité entre le polyméthacrylate de méthyle et le métal toxique Pb(II).

Les taux de fixation faibles dans le cas des membranes à base d'un seul polymère sont expliqués par le fait qu'il n'y a pas d'interactions électrostatiques importantes entre le plomb et le matériau membranaire. Il se résulte une simple diffusion sous l'effet de gradient de concentration.

Dans le cas des membranes plastifiées, les Taux de fixation obtenus sont très acceptables même en absence d'un extractant (transporteur). Ce résultat montre que en plus de la propriété de plastifiant qui améliore la liaison entre les deux polymères, le plastifiant qui possède une polarité et des charges (**Figure III.22**) joue le rôle d'un transporteur du moment qu'il développe des interactions électrostatiques.



*Figure III.22 : Polarité du plastifiant NPOE*

### III.3. Conclusion

Après la caractérisation des différentes membranes par les différentes techniques : FTIR, ATG, DRX, MEB, potentiel zêta et angles de contact, il été judicieux de faire quelques applications afin de tester leurs efficacités pour la dépollution de l'eau. Pour cela, nous avons utilisé à un procédé de dialyse simple.

Les membranes ont permet d'éliminer jusqu'à 19 % de RN pendant 24 heure de dialyse, une quantité qui sera d'avantage plus grande avec une longue durée de traitement.

Les membranes à base du polymère PMMA ont données des résultats satisfaisants en dialyse pour la fixation du plomb. En effet un taux d'élimination autour de 30 % est observé.



*Conclusion*  
*Générale*

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

Le travail que nous avons effectué a pour objet de montrer la faisabilité du traitement d'effluents liquides par des procédés membranaires afin d'éliminer des polluants toxiques qui peuvent affecter l'environnement et la santé des humains. En effet, nous avons étudié l'élimination de colorants et du plomb par dialyse simple en utilisant des membranes polymériques.

Dans une première étape de ce travail, des membranes organiques ont été élaborées en utilisant le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polysulfone (PSu) comme matrice polymérique, le 2-nitrophenyle octyléther (NPOE) comme plastifiants. Toutes les membranes ont été caractérisées par FTIR, ATG, MEB, DRX, mesures électrocinétiques et les angles de contact ont été déterminés.

La spectroscopie IRTF a confirmé la coexistence de tous les composés utilisés pour l'élaboration des membranes. La présence d'interactions spécifiques entre les différents constituants des membranes a été mise en évidence par les perturbations de certaines bandes caractéristiques (disparition, apparition, rétrécissement et élargissement des bandes).

La caractérisation par diffraction des rayons X nous a permis de prévoir le mécanisme du transport à travers ce nouveau type de membrane. Les diffractogrammes des membranes élaborées ont montré que celles-ci ne présentent aucune diffraction. Ceci nous a permis de conclure que le mécanisme de transfert d'ions métalliques à travers ces membranes se fait par diffusion.

La caractérisation des membranes par MEB a confirmé qu'elles présentent une structure dense, où la majorité des pores ont été remplis par le plastifiant et par les chaînes du second polymère.

Dans la deuxième partie de ce travail, les membranes élaborées ont été appliquées pour le traitement de solutions polluées par le plomb ( $Pb^{2+}$ ) et par des colorants organiques, le bleu de méthylène (BM) et le rouge neutre (RN), en utilisant la dialyse simple.

Les résultats obtenus ont montré que les différentes membranes sont faiblement perméables aux polluants étudiés mais elles peuvent fixer des quantités très appréciables. Ce constat indique que de telles membranes peuvent être utilisées de manière sélective vis-à-vis d'un mélange de contaminants organiques et inorganiques.

