

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire de Biotechnologies Environnementale et Génie des Procédés

Thèse de doctorat en Génie de l'environnement

Membranes polymériques pour la dialyse. Synthèse, caractérisations et transport

Présentée par : **Djamila ZIOUI Epse AOUDJIT**

Soutenue publiquement le 25 /10 / 2017

Composition du Jury :

Président	Mr GRIB Hocine	Professeur	ENP–Alger
Rapporteurs	Mr AROUS Omar	MCA	USTHB–Alger
	Mr MAMERI Nabil	Professeur	ENP–Alger
Examineurs	Mr DROUCHE Madani	Professeur	ENP–Alger
	Mr ABDESSMED Djamel	Professeur	USTHB–Alger
	Mr BENHABLES M ^{ed} salah	MCA	UMMTO-Tizi Ouzou
Invité	Mr FERHAT M ^{ed} amine	MCA	ENS-Alger
	Mr Senentxu Lanceros	Professeur	Univ. de Minho (Portugal)
	méndez		

ENP (2017)

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire de Biotechnologies Environnementale et Génie des Procédés

Thèse de doctorat en Génie de l'environnement

Membranes polymériques pour la dialyse. Synthèse, caractérisations et transport

Présentée par : **Djamila ZIOUI Epse AOUDJIT**

Soutenue publiquement le 25 /10 / 2017

Composition du Jury :

Président	Mr GRIB Hocine	Professeur	ENP–Alger
Rapporteurs	Mr AROUS Omar	MCA	USTHB–Alger
	Mr MAMERI Nabil	Professeur	ENP–Alger
Examineurs	Mr DROUCHE Madani	Professeur	ENP–Alger
	Mr ABDESSMED Djamel	Professeur	USTHB–Alger
	Mr BENHABILES M ^{ed} salah	MCA	UMMTO-Tizi Ouzou
	Mr FERHAT M ^{ed} amine	MCA	ENS-Alger
Invité	Mr Senentxu Lanceros méndez	Professeur	Univ. de Minho (Portugal)

ENP (2017)

DEDICACE

A mes chers parents

A mon cher époux

A mon cher fils

A mes chères sœurs

A toute ma famille

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la force et la volonté à finaliser ce travail.

*En vue de l'obtention du diplôme de Docteur en science à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), ce présent travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre deux institutions : Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire de la faculté de chimie de l'USTHB et Laboratoire Biotechnologies Environnementale et Génie des Procédés de l'ENP sous la direction du Monsieur **AROUS Omar**, Maitre de Conférences A à L'USTHB et Monsieur **MAMERI Nabil**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), je tiens à les remercier très vivement de m'avoir encadrée, aidée et apportée leur soutien à accomplir cette étude tout en ayant bénéficié d'une partie de leur savoir-faire, de leur expérience et précieux conseils sans lesquels je n'aurais pas pu terminer ce travail. Leurs connaissances prodiguées constamment ont été extrêmement constructives tout le long de ma recherche.*

J'exprime ma profonde gratitude au Monsieur Senentxu Lanceros-méndez , Professeur à l'université de Minho, Braga , Portugal et ses membres du groupe Electroactive smart materials pour leur accueil chaleureux, leur aide, leur gentillesse, leur serviabilité, leur compétence dont ils ont fait preuve en m'apportant de l'aide à chaque fois que j'en ai eu besoin.

*Je remercie très chaleureusement Monsieur **GRIB Hocine**, Professeur à l'ENP, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner et de présider le jury.*

*Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur **DROUCHE Madani**, Professeur à l'ENP, pour l'honneur qu'il me fait d'être examinateur de cette thèse.*

*J'aimerais aussi remercier très sincèrement Monsieur **ABDESSMED Djamel**, Professeur à l'USTHB, pour bien vouloir être membre de ce jury.*

*Je souhaite également joindre à mes remerciements Monsieur **BENHABLES Mohamed salah** , Maitre de conférences A à l'UMMTO pour avoir accepté d'examiner cette thèse.*

*Je remercie aussi Monsieur **FERHAT Mohamed amine**, Maitre de conférences A à l'ENS pour avoir accepté de rapporter mon travail de thèse.*

Un grand merci pour Mon mari et mes chers parents, qu'ils trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance et mon profond respect, que dieux les protège. Je remercie également mes sœurs qui ont toujours un petit mot gentil et que j'adore.

ملخص :

خلال هذا العمل، تم تطوير أغشية متماثرات جديدة باستخدام: البولي فينيل الفلورايد، سيلولوز ثلاثي الخلات، بولي ميثاكريلات دي ميثيل، بولي سلفون وملدنة بتريس اثيل هكسيل فوسفات و نثرو فينيل اوكتيل اثير. اختير دي اثيل هكسيل فوسفات و تريوكتيل فوسفين أو أكسيد كئواقل. هذه الأغشية تمت معاينتها بعدة تقنيات منها الاشعة الحمراء تحت بتحويل فوريبه والمسح الالكتروني المجهرى و تحليل مقياس الثقل النوعى الحرارى- كما تم تحديد القوات الميكانيكية، زواياالاتصال والخصائص الفيزيائية. فيما بعد، استعملت هذه الأغشية لتطهير المياه الملوثة بالمعادن السامة (النكل، الرصاص، الزنك والنحاس). وأخيراً، أجريت أيضاً محاولة لتطهير النفايات الصناعية الملوثة للغاية و التي تحتوي أساساً على الحديد والمنغنيز والزنك.

الكلمات الدالة : غشاء، متماثرات، تصفية، ملوثات، معادن ثقيلة

Abstract:

In this thesis work, new polymeric membranes were prepared using polymers: polyvinylidene fluoride (PVDF), cellulose triacetate (CTA), polymethyl methacrylate (PMMA) and polysulfone (PSu) and plastified with tris-ethylhexyl Phosphate (TEHP) and 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE). Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) and trioctyl phosphine oxide (TOPO) were selected as carriers. The synthesized membranes were characterized by FTIR, ATG-DSC and SEM. Mechanical strengths, contact angles as well as physical characteristics were also determined. These different membranes were subsequently used for the purification of water polluted by toxic metals (nickel, lead, zinc and copper). Finally, an attempt was made to purify a highly polluted industrial waste containing mainly iron, manganese and zinc.

Keywords: Membrane, polymer, dialysis, pollutants, heavy metals.

Résumé:

Au cours de ce travail de thèse, de nouvelles membranes polymériques ont été élaborées en utilisant les polymères: Polyvinylidènefluorure (PVDF), triacétate de cellulose (TAC), polyméthacrylate de méthyl (PMMA) et polysulfone (PSu) et plastifiées par le tris-éthylhexyle phosphate (TEHP) et 2-nitrophényl octyl éther (NPOE). Le di(2-éthylhexyle) phosphorique (D2EHPA) et le trioctyle phosphine oxyde (TOPO) ont été choisis comme transporteurs. Les membranes synthétisées ont été caractérisées par FTIR, ATG-DSC et MEB, Les résistances mécaniques, les angles de contact ainsi que les caractéristiques physiques ont été également déterminés. Ces différentes membranes ont été utilisées par la suite pour la purification des eaux polluées par les métaux toxiques (nickel, plomb, zinc et cuivre). Enfin, une tentative de purification d'un rejet industriel très pollué contenant majoritairement le fer, le manganèse et le zinc a été également réalisée.

Mots clés : Membrane, polymère, dialyse, polluants, métaux lourds.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations et symboles

Introduction générale..... 25

CHAPITRE I: Généralités sur la pollution des eaux

I.1. Définition de la pollution 31

I.2. Classification des différentes pollutions. 31

I.3. Types de polluant..... 31

I.3.1. Pollution des eaux par les hydrocarbures..... 32

I.3.2. Pollution des eaux par les rejets urbains..... 32

I.3.3. Pollution par les métaux lourds 32

I.3.3.1. Pollution des eaux par le plomb.....32

I.3.3.2. Pollution des eaux par le mercure 32

I.3.3.3. Pollution des eaux par l'arsenic: 32

I.3.3.4. Pollution des eaux par le cadmium 33

I.4. Origines de la pollution..... 33

I.5. La pollution en Algérie 34

I.6. Les procédés de dépollution 37

I.6.1. Les procédés physiques 37

I.6.1.1. Les techniques membranaires 37

I.6.1.2. L'adsorption 37

I.6.2. Procédés physico-chimiques 39

I.6.3. Les procédés chimiques 40

I.6.3.1. L'incinération.....	41
I.6.3.2. L'oxydation par voie humide	41
I.6.3.3. les procédés d'oxydation avancée	42
I.6.4. Les procédés électrochimiques	45
I.6.5. Procédés biologiques	45
I.6.5.1. Traitement aérobie	45
I.6.5.2. Traitement anaérobie	46
Références.....	47

CHAPITRE II : Généralités sur les procédés membranaires

II.1. Introduction	50
II.2. Définition d'une membrane.....	51
II.3. Classification des membranes	51
II.3.1. Classification des membranes selon le mécanisme de séparation	52
II.3.1.1. Membranes Poreuses	52
II.3.1.2. Membranes denses (Non-poreuses)	52
II.3.2. Classification des membranes selon leur morphologie.....	52
II.3.2.1. Membranes Symétriques	52
II.3.2.2. Membranes asymétriques (ou anisotropes)	52
II.3.3. Classification des membranes selon la géométrie	53
II.3.3.1. Membranes planes	53
II.3.3.2. Membranes Tubulaires.....	53
II.3.3.3. Membranes Creuses.....	53
II.3.3.4. Membranes spirales	54
II.4. Types de membranes chargées.....	54
II.4.1. Les membranes homopolaires.....	55

II.4.2. Les membranes bipolaires	55
II.4.3. Les membranes amphotères	55
II.4.4. Les membranes mosaïques	55
II.4.5. Les membranes perfluorées	55
II.5. Techniques d'élaboration des membranes.....	56
II.5.1. Agglomération.....	56
II.5.2. Étirement.....	56
II.5.3. Lixiviation.....	57
II.5.4. Inversion de phase.....	57
II.6. Procédés de séparation membranaires.....	58
II.6.1. Procédés électro-membranaire	58
II.6.1.1. Electrodialyse conventionnelle	58
II.6.1.2. Electrodialyse à membrane bipolaire	59
II.6.1.3. Electrolyse à membranes : électro-électrodialyse.....	60
II.6.1.4. Electro-désionisation.....	60
II.6.2. Procédés utilisant un gradient de pression	61
II.6.2.1. Osmose inverse	61
II.6.2.2. La nanofiltration	62
II.6.2.3. L'ultrafiltration.....	62
II.6.2.4. La microfiltration.....	63
II.6.3. Procédés utilisant gradient de température	63
II.6.3.1. Thermo-osmose ou thermo-diffusion	63

II.6.3.2. La pervaporation	64
II.6.4. Procédés utilisant un gradient de concentration	65
II.6.4.1. Dialyse simple	65
II.6.4.2. Dialyse ionique croisée.....	65
II.7. Propriétés des membranes	66
II.7.1. La perm-sélectivité.....	66
II.7.2. La Résistance électrique	67
II.7.3. La Diffusion et l'auto-diffusion	67
II.7.4. Taux de conversion	67
II.7.5. Le seuil de coupure d'une membrane	68
II.7.6. Le colmatage et le nettoyage chimique des membranes.....	68
II.7.6.1. Les différents types de colmatage	68
II.7.6.2. Le nettoyage chimique des membranes.....	69
II.7.6.3. Le vieillissement chimique des membranes.....	69
II.8. Les membranes liquides.....	70
II.8.1. Différents types de membranes liquides.....	71
II.8.1.1. Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV).....	71
II.8.1.2. membranes liquides émulsionnées.....	72
II.8.1.3. Membranes liquides supportées.....	73
II.8.2. Différents types de transport à travers les membranes liquides	74
II.8.2.1. transport simple (passif).....	74
II.8.2.2. transport facilité simple.....	74
II.8.2.3. Transport couplé.....	75

II.8.3. Stabilité des membranes liquides supportées.....	76
II.9. Les membranes polymères plastifiées.....	77
II.9.1. Composition d'une membrane polymère plastifiée.....	78
II.9.2. Mécanisme de transport dans les MPP.....	84
Références bibliographiques	87

CHAPITRE III : Matériel et méthodes expérimentales

III.1. Les produits chimiques.....	97
III.1.1. Les polymères	97
III.1.2. Les plastifiants	98
III.1.3. Les extractants.....	99
III.1.4. Les Solvants	101
III.1.5. Les sels métalliques.....	102
III.1.5.1. Le nickel	102
III.1.5.2. Le plomb	103
III.1.5.3. Le zinc	103
III.1.5.4. Le cuivre	103
III.2. Elaboration des membranes	105
III.2.1. Membranes à base de PVDF	105
III.2.2. Membranes à base de Polysulfone	105
III.2.3. Membranes à base de PMMA	106
III.3. Technique d'analyse et de caractérisations	106
III.3.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	106
III.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	108
III.3.3. Analyse Thermo Gravimétrique (ATG).....	109
III.3.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	110

III.3.5. Angle de contact	110
III.3.6. La teneur en eau (gonflement)	111
III.3.7. L'épaisseur	112
III.3.8. La densité	112
III.3.9. Résistance mécanique	112
III.3.10. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)	112
III.4. La cellule de transport	113
Références bibliographiques	115

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1. Caractérisations physico-chimiques des membranes polymères plastifiées	117
IV.1.1. Caractérisation par FTIR.....	117
IV.1.1.1. Caractérisation des polymères utilisés par FTIR	117
IV.1.1.1.1. Caractérisation du polymère TAC par FTIR.....	117
IV.1.1.1.2. Caractérisation du polymère PVDF par FTIR.....	118
IV.1.1.1.3. Caractérisation du polymère PMMA par FTIR	119
IV.1.1.1.4. Caractérisation du polymère PSu par FTIR	120
IV.1.1.2. Caractérisation des membranes élaborées par FTIR	120
IV.1.1.2.1. Caractérisation par FTIR des membranes à base du polymère PVDF	120
IV.1.1.2.2. Caractérisation par FTIR des membranes à base du polymère PSu	124
IV.1.1.2.3. Caractérisation par FTIR des membranes à base du polymère PMMA	125
IV.1.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)	127
IV.1.2.1. Etude de la stabilité thermique des différents polymères.....	128
IV.1.2.1.1. Polymère PVDF	128

IV.1.2.1.2. Polymère TAC	128
IV.1.2.1.3. Polymère PMMA	129
IV.1.2.1.4. Polymère PSu	130
IV.1.2.2. Etude des membranes	131
IV.1.2.2.1. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PVDF + TAC).....	131
IV.1.2.2.2. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PVDF + TAC + TEHP).....	132
IV.1.2.2.3. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PVDF + TAC + TEHP + D2EHPA).....	133
IV.1.2.2.4. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PSu + PMMA).....	135
IV.1.2.2.5. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PSu + TAC).....	136
IV.1.2.2.6. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PMMA+NPOE+ D2EHPA)...	137
IV.1.2.2.7. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PMMA+NPOE+TOPO).....	138
IV.1.3. Caractérisation par analyse thermique différentielle (DSC).....	139
IV.1.4. Caractérisation des membranes par Microscopie électronique à balayage (MEB)...	146
IV.1.5. Détermination des angles de contact des différentes membranes élaborées.....	149
IV.1.6. Caractéristiques physiques des membranes élaborées.....	151
IV.1.7. Détermination des résistances mécaniques des différentes membranes élaborées....	152
IV.1.7.1. Membranes à base du PVDF.....	153
IV.1.7.2. Membranes à base du PSu	155
IV.1.7.3. Membranes à base du PMMA	157
IV.2. Résultats de l'application des membranes élaborées en dialyse.....	158
IV.2.1. Effet de la concentration initiale du métal.....	161
IV.2.2. Effet du pH de la solution	161

IV.2.3. Effet de la nature du mélange polymérique.....	163
IV.2.4. Effet de la nature du transporteur	165
IV.3. Application des membranes élaborées pour la purification d'un rejet réel.....	16
IV.3.1. Description du rejet.....	167
IV.3.2. Prétraitement du rejet.....	168
IV.3.3. Traitement du rejet par les membranes élaborées.....	168
Références Bibliographiques.....	172
Conclusion générale	174

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Quelques activités polluantes en baie d'Alger

Chapitre III

Tableau III.1 : Propriétés physiques des trois polymères utilisés

Tableau III.2: Propriétés physiques du TEHP et du NPOE

Tableau III.3: Propriétés physiques du D2EHPA et du TOPO

Tableau III.4 : Propriétés Physiques des quatre solvants utilisés

Tableau III.5 : caractéristiques des sels métalliques et l'acide utilisés

Tableau III.6 : Composition et méthode de préparation des membranes à base de PVDF

Tableau III.7 : composition et méthode de préparation des membranes à base de PSu

Tableau III.8 : composition et méthode de préparation des membranes à base de PMMA

Chapitre IV

Tableau IV.1: Différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes des membranes à base du PVDF

Tableau IV.2: Différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes des membranes à base du PSu

Tableau IV.3: Différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes des membranes à base du PMMA

Tableau IV.4: Teneurs en eau, Epaisseurs et Densités des membranes élaborées à base du PVDF

Tableau IV.5 : Teneurs en eau, Epaisseurs et Densités des membranes élaborées à base du PSu

Tableau IV.6: Teneurs en eau, épaisseurs et densités des membranes élaborées à base du PMMA

Tableau IV.7 : Caractéristiques physico-chimiques du rejet brut

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Cimenterie de Rais Hamidou

Chapitre II

Figure II.1 : Procédé de séparation à travers une membrane sélective

Figure II.2 : Représentation schématique des différentes structures membranaires

Figure II.3: Module plan

Figure II.4: Module tubulaire

Figure II.5 : Module fibre creuse

Figure II.6: Module spirale

Figure. II.7 : Formule chimique du Nafion®

Figure II.8 : Principe de l'électrodialyse conventionnelle

Figure II.9 : Principe de l'électrodialyse à membrane bipolaire

Figure II.10 : Principe de l'électro-électrodialyse

Figure II.11 : Principe de l'Electro-désionisation

Figure II.12 : Représentation schématique du phénomène d'osmose

Figure II.13 : Principe de la Nanofiltration

Figure II.14 : Principe de la Distillation à membrane

Figure II.15 : Schéma représentatif de la pervaporation

Figure II.16 : Principe de la dialyse de Donnan

Figure II.17: transport facilité actif et transport passif à travers une membrane liquide

Figure II.18 : Dispositif de mise en œuvre de membrane liquide épaisse

Figure II.19. Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée

Figure II.20: Exemple de membrane liquide supportée

Figure II.21 : Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide

Figure II.22 : Transport couplé facilité des ions par la membrane liquide

Figure II.23 : mécanismes de transport à travers une membrane MPP

Figure II.24: Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaines liquides

Chapitre III

Figure III.1: Formule chimique des deux plastifiants

Figure III.2: Formule chimique des deux extractants

Figure III.3 : Structure développée des quatre solvants

Figure III.4 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

Figure III.5: Ensemble de radiations émises lors de l'interaction faisceau et échantillon

Figure III.6 : Schéma général d'un appareil d'Analyse Thermique Gravimétrique

Figure III.7 : Schéma du principe de la mesure de l'angle de contact

Figure III.8 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique

Figure III.9: Schéma de la cellule de transport utilisée

Chapitre IV

Figure IV.1 : Spectre FTIR du polymère triacétate de cellulose (TAC)

Figure IV.2 : Spectre FTIR du polymère (PVDF)

Figure IV.3 : Spectre FTIR du polymère (PMMA)

Figure IV.4 : Spectre FTIR du polymère (PSu)

Figure IV.5 : Spectre FTIR de la membrane (PVDF + TAC)

Figure IV.6 : Spectre FTIR de la membrane (PVDF + TAC + TEHP)

Figure IV.7 : Spectre FTIR de la membrane (PVDF + TAC + TEHP + D2EHPA)

Figure IV.8 : Spectre FTIR de la membrane (PSu + PMMA)

Figure IV.9 : Spectre FTIR de la membrane (PSu + TAC)

Figure IV.10 : Spectre FTIR de la membrane (PMMA + NPOE + TOPO)

Figure IV.11 : Spectre FTIR de la membrane (PMMA + NPOE + D2EHPA)

Figure IV.12: Variation de la perte de masse en fonction de la température du polymère commercial PVDF

Figure IV.13: Variation de la perte de masse en fonction de la température du polymère commercial TAC

Figure IV.14 : Variation de la perte de masse en fonction de la température du polymère commercial PMMA

Figure IV.15 : Variation de la perte de masse en fonction de la température, du polymère commercial PSu

Figure IV.16: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PVDF + TAC)

Figure IV.17: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PVDF + TAC + TEHP)

Figure IV.18: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PVDF + TAC + TEHP + D2EHPA)

Figure IV.19: Variation de la perte de masse en fonction de la température des membranes à base du PVDF

Figure IV.20: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PSu + PMMA)

Figure IV.21: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PSu + TAC)

Figure IV.22: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PMMA + NPOE + D2EHPA)

Figure IV.23: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PMMA + NPOE + TOPO)

Figure IV.24: Thermogramme DSC du polymère PVDF

Figure IV.25: Thermogramme DSC du polymère TAC

Figure IV.26: Thermogramme DSC du polymère PSu

Figure IV.27: Thermogramme DSC du polymère PMMA

Figure IV.28: Thermogramme DSC de la membrane (PVDF+TAC)

Figure IV.29: Thermogramme DSC de la membrane (PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA)

Figure IV.30: Thermogramme DSC de la membrane (PSu+TAC)

Figure IV.31: Thermogramme DSC de la membrane (PSu+PMMA)

Figure IV.32: Thermogramme DSC de la membrane (PMMA+NPOE+D2EHPA)

Figure IV.33: Thermogramme DSC de la membrane (PMMA+NPOE+TOPO)

Figure IV.34 : Morphologie de a) membrane (TAC), b) membrane (PVDF), c) membrane (TAC + PVDF), d) membrane (TAC + PVDF + TEHP) et e) membrane (TAC + PVDF + TEHP + D2EHPA)

Figure IV.35 : Morphologies différentes membranes à base du PSu

Figure IV.36 : Morphologies différentes membranes à base du PMMA

Figure IV.37: Angles de contact des membranes à base du PVDF

Figure IV.38: Angles de contact des membranes à base du PSu

Figure IV.39: Angles de contact des membranes à base du PMMA

Figure IV.40: Courbes de contrainte-déformation des membranes à base de PVDF

Figure IV.41: Module de Young pour les différentes membranes à base du PVDF

Figure IV.42: Effet de la contrainte appliquée sur le point de rupture pour les différentes membranes à base du PVDF

Figure IV.43: Courbes de contrainte-déformation des membranes à base de PSu

Figure IV.44: Module de Young pour les différentes membranes à base du PVDF

Figure IV.45: Effet de la contrainte appliquée sur le point de rupture pour les différentes membranes à base du PSu

Figure IV.46: Courbes de contrainte-déformation des membranes à base de PMMA

Figure IV.47: Module de Young pour les différentes membranes à base du PMMA

Figure IV.48: Effet de la contrainte appliquée sur le point de rupture pour les différentes membranes à base du PMMA

Figure IV.49: Variation du pourcentage de transfert de Zn^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la concentration initiale du métal

Figure IV.50: Variation du pourcentage de transfert de Pb^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la concentration initiale du métal

Figure IV.51: Variation du pourcentage de transfert de Ni^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la concentration initiale du métal

Figure IV.52: Variation de la concentration de Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+} transférée de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction du temps

Figure IV.53: Variation de la concentration de Zn^{2+} transféré en fonction du pH de la solution de réception

Figure IV.54: Variation de la concentration de Pb^{2+} transféré en fonction du pH de la solution de réception

Figure IV.55: Variation de la concentration de Ni^{2+} transféré en fonction du pH de la solution de réception

Figure IV.56: Variation du pourcentage de transfert de Zn^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la nature de la membrane

Figure IV.57: Variation du pourcentage de transfert de Cu^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la nature de la membrane

Figure IV.58: Variation du pourcentage de transfert de Ni^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la nature de la membrane

Figure IV.59: Variation de la concentration de Zn^{2+} et Pb^{2+} dans les phases d'alimentation et de réception en fonction du temps. Membrane: PMMA+NPOE+TOPO

Figure IV.60: Variation de la concentration de Zn^{2+} et Pb^{2+} dans les phases d'alimentation et de réception en fonction du temps. Membrane: PMMA+NPOE+D2EHPA

Figure IV.61 : Pourcentage de transport de Fe, Mn et Zn en fonction de la nature de la membrane (durée de transport = 6 heures)

Figure IV.62 : Variation de la concentration des trois ions métalliques dans les trois compartiments de la cellule (amont, membrane et aval). Membrane : PVDF + TAC + TEHP + D2EHPA

Figure IV.63 : Variation de la concentration des trois ions métalliques dans les trois compartiments de la cellule (amont, membrane et aval). Membrane : PSu + TAC

Figure IV.64 : Variation du flux de transport des trois ions métalliques obtenus après 6 heures de dialyse

Liste des abréviations et symboles

Abréviations :

OMS :l'organisation mondiale de la santé

OI : Osmose inverse

UF: Ultrafiltration

NF: Nanofiltration

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

DCO : Demande chimique en oxygène

POA : Procédés d'oxydation avancée

OVH : Oxydation en voie humide

EC :Electrocoagulation,

EF: Electroflotation

Ed : Electrodéposition.

PAC : Programme d'aménagement côtier algérois

CA : Acetate de cellulose

PSL :Poly(sulfone)

PES : Poly(éther sulfone)

PAN : Poly(acrylonitrile)

PE :Poly(éthylène)

PP : Poly(propylène)

PTFE : Poly(tétrafluoroéthylène)

PvDF : Poly(fluorure de vinylidène)

PVC : Poly(chlorure de vinyle)

PVP : Poly vinyl pyrrolidone

PS : Polystyrène

MEA : Membranes échangeuses d'anions

MEC :membranes échangeuses de cations

MLV : Membranes liquides épaisses ou volumiques

MLE : Membranes liquides émulsionnées

MLS : Membranes liquides supportées
MPI : Membranes polymères à inclusion
D2EHPA : di(2-éthylhexyle) phosphorique
TOA : tri-n-octylamine
NPOE : 2-nitrophenyle octyle éther
EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique
TBEP : Trisbutoxyéthylphosphate
DOS : Dioctylsébecate
THF : Tétrahydrofuranne
2-NPPE : 2-nitrophényl pentyl éther
2-NPOE : 2-nitrophényl octyl éther
TBP : Tributyle phosphate
TOPO : Trioctyle phosphine oxyde
PEG : Polyéthylène glycol
P4VP : Poly4-vinyle pyridine
PMMA : Poly méthacrylate de méthyle
PEG : Polyéthylène glycol
HDBA : 2-hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde
TEHP : tris-éthylhexyle phosphate
PEI : Polyethylenimine
PVA : Polyvinyl alcohol
DMF : N,N-diméthylformamide
DMAC : Dimethylacetamide
THF : Tétrahydrofurane
TIPS : Thermally induced phase separation
TAC : Cellulose triacetate
SAA = Spectrométrie d'absorption atomique.
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

ATG : Analyses thermo gravimétriques.

DSC :Differential Scanning Microscopy

Tg : Température de transition vitreuse

C_{SP}: Concentration d'un soluté dans le perméat.

C_{SA}: Concentrations d'un soluté dans l'alimentation

TR : Taux de rétention

X : Taux de conversion

SC : Seuil de coupure

Symboles :

E :Module de Young

σ (MPa) : Force/ (épaisseur x largeur) : contrainte de traction lors de la rupture de l'échantillon.

INTRODUCTION GENERALE

Au début du XX^e siècle, la population mondiale a triplé et la consommation d'eau a sextuplé. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année, plus de 3 millions de personnes meurent suite à des maladies dues à la mauvaise qualité de l'eau et plus de 2 milliards de personnes manquent d'eau pour leur besoin d'hygiène élémentaire.

L'enjeu environnemental a pour objectif de mettre en œuvre des actions pour réduire la pollution des eaux, minimiser le gaspillage et économiser les ressources en eau existantes [1]. De multiples activités humaines sont responsables de cette pollution organique ou inorganique, en particulier la pollution induite par les métaux toxiques. Ces derniers, non biodégradables, sont nombreux et ont un impact défavorable sur les végétaux, sur les produits de consommation courante et par conséquent sur la santé de l'homme.

Le traitement d'eau chargée de métaux lourds constitue, donc, une problématique environnementale majeure affectant tous les pays industrialisés du monde du fait que plusieurs secteurs industriels génèrent des volumes considérables de métaux toxiques.

L'extraction liquide – liquide est une technique de séparation qui a connu un important développement depuis plusieurs années [2]. Cette technique a été appliquée dans divers domaines tels que : l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels [3-8].

Ces dernières décennies ont vu l'apparition de nouvelles techniques utilisant des membranes organiques ou inorganiques très sélectives pour la purification des solutions polluées et pour la séparation d'espèces chimiques. Le transfert de matière se fait d'une phase liquide vers une autre phase liquide (les deux phases sont séparées par une membrane) où la matrice polluée est un liquide [9-11] ont combiné l'effet de la membrane (séparant un solide et un liquide) avec l'effet d'un champ électrique pour la récupération du cuivre à partir d'un sol (la diffusion d'ions métalliques s'effectue dans une matrice solide polluée).

Longtemps utilisées comme outils de concentration dans les processus industriels, les techniques membranaires sont maintenant exploitées en tant qu'outils de dépollution, de réduction du volume de certains déchets dans les effluents et dans le recyclage [12]. Elles permettent une purification et par conséquent, une réutilisation de l'eau [1]. En effet, comme les membranes jouent le rôle de barrière physique, elles produisent avec une grande fiabilité

une eau de qualité pour la consommation humaine et pour l'industrie. Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années 60s, se développent encore à un rythme élevé. Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des multiples applications dans des domaines très variés.

Ces techniques, qui connaissent de nombreuses applications [13-20], présentent l'avantage de réaliser une extraction en une seule étape et d'être particulièrement économes en eau et en réactifs. Malgré les avantages qu'elles procurent, ces membranes ne sont pas encore utilisées à l'échelle industrielle à cause de leur durée de vie très limitée due à la perte de phase organique et à la formation d'émulsions à l'interface de la membrane.

Durant ces dernières années, un regain d'intérêt a été accordé à l'efficacité des membranes ainsi qu'à leur durée de vie en fixant le transporteur dans la matrice d'un polymère pour éviter sa perte. Cette nouvelle génération de membranes est appelée membranes polymères à inclusion (MPI). Les premiers travaux ont été publiés sur l'utilisation de membranes à base du polymère triacétate de cellulose (TAC) [21-23]. Récemment, Trari et al. [24-25] ont combiné des membranes polymères à inclusion (MPI) avec des semi-conducteurs afin d'améliorer les performances du transfert d'ions.

Au cours de ce travail, nous avons élaboré une nouvelle série de membranes à base des polymères: polyvinylidènefluorure (PVDF), triacétate de cellulose (TAC), polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et polysulfone (PSu) plastifiées par le tris-éthylhexyle phosphate (TEHP) et 2-nitrophényl octyl éther (NPOE). Les membranes synthétisées ont été caractérisées par FTIR, ATG-DSC et MEB et utilisées par la suite pour la purification des eaux polluées par les métaux toxiques (nickel, plomb, zinc et cuivre).

Nous avons structuré notre Thèse en quatre chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une présentation des généralités sur la pollution des eaux. Nous présenterons également une revue bibliographique sur les différentes techniques de dépollution.

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

La partie expérimentale et les différentes techniques de caractérisations et d'analyses utilisées dans cette thèse seront présentées dans le troisième chapitre.

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

Références bibliographiques:

- [1] APTEL Philippe, (2006), Filtration membranaire (OI, NF, UF) Applications en traitement des eaux, Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines.
- [2] Ritcey G.M., Ashbrook A. W, (1984), Solvent Extraction: principles and applications to process metallurgy. Ed Elsevier.
- [3] Alguacil E. J., Alonso M., Separation of zinc(II) from cobalt(II) solutions using supported liquid membrane with DP-8R (di(2-ethylhexyl)phosphoric acid) as a carrier. Separation and Purification Technology., 41, (2005),179-184.
- [4] Sarangi K., Das R.P., , Separation of copper and zinc by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier. Hydrometallurgy., 71, (2004),335-342.
- [5] Granado-Castro M. D., Galindo-Riaño M. D., García-Vargas M, Preconcentration of copper from natural water.,*Analytica Chimica Acta*, 506, (2004),81-86.
- [6] He D., Yang C., Ma M., Zhuang L., Chen X., Chen S, Studies of the chemical properties of tri-n-octylamine-secondary octanol-kerosene-HCl-H₂O microemulsions and its extraction characteristics for cadmium(II), *Colloids and surface.*, 232, (2004), 39-47.
- [7] Marchese J., Valenzuela F., Basualto C., Acosta A, Transport of molybdenum with alamine 336 using supported liquid membrane, Hydrometallurgy., 72, (2004),309-317.
- [8] Azzoug S., Arous O., Kerdjoudj H., , Cadmium(II) and lead(II) extraction and transport in supported liquid membrane using TOPO and D2EHPA as mobile carriers, Fresenius Environmental Bulletin., 18, (2009), 2123-2130.
- [9] Brun J. P., (1997) Procédés de séparation par membranes, Ed Masson, Paris, pp 1-270.
- [10] Mulder M., (1991), Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publisher. Dordrecht, The Netherlands. 1-480.
- [11] Sabba N., Akretche D.E, Selective leaching of a copper ore by an electromembrane process using ammonia solutions, Minerals Engineering., 19, (2006),123-129.
- [12] S. Lambert. L'Ultrafiltration: application aux eaux résiduaires industrielles et au recyclage des eaux d'immeubles. l'eau, l'industrie et les nuisances., 74, (1983), 35-38
- [13] El Aamrani F.Z., Kumar A., Beyer L., Florido A., Sastre A.M, Mechanistic study of active transport of silver (I) using sulfur containing novel carriers across a liquid membrane, Journal of membrane science.,152, (1999) 263-275.

- [14] Guyon F., Parthasarathy N., Buffle J, Mechanism and kinetics of Cu(II) transport through diaza-crown-ether-fatty acid supported liquid membrane, *Analytical Chemistry*, 71, (1999), 819-826.
- [15] Ilias S., Schimmel K.A., Yezek P.M., , Nondispersive liquid-liquid extraction of copper and zinc from an aqueous solution by dehpa and lix 984 in a hollow fiber membrane module. *Separation Science and Technology*, 34, (1999),1007-1019.
- [16] Sastre A. M., Madi A., Alguacil F.J, Facilitated supported liquid-membrane transport of gold(I) using LIX 79 in cumene, *Journal of Membrane Science*, 166, (2000), 213-219.
- [17] Kumar A., Haddad R., Benzal G., Ninou R., Sastre A.M., , Use of modified membrane carrier system for recovery of gold cyanide from alkaline cyanide media using hollow fiber supported liquid membranes: feasibility studies and mass transfer modeling, *Journal of membrane Science*, 174, (2000),17-30.
- [18] Kumbasar R.A., Tutkun O, Separation of cobalt and nickel from acidic leach solutions by emulsion liquid membranes using Alamine 300 (TOA) as a mobile carrier, *Desalination*, 224, (2008), 201-208.
- [19] Resina M., macanas J., Fontas C., Palet C., Munoz M, comparative study of the selective transport of Zn/Cd and Pt/Pd couples with activated composite membranes and hybrid membranes, *Desalination*, 240, (2009),316-325.
- [20] Tor A., Arslan G., Muslu H., Celiktas A., Cengeloglu Y., Ersoz M., , Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *Journal of Membrane Science*, 329, (2009),169-174.
- [21] Sugiura M., Kikkawa M., Urita S, Effect of plasticizer on carrier mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes. *Separation Science and Technology*, 22, (1987), 2263-2268.
- [22] Arous O., Kerdjoudj H., Seta P, Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *Journal of Membrane Science*, 241, (2004 a), 177-185.
- [23] Gherrou A., Kerdjoudj H., Molinari R., Seta P., Drioli E, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver (I), copper (II) and gold (III), *Journal of Membrane Science*, 228, (2004),149-157.
- [24] Arous O., Amara M., Trari M., Bouguelia A., Kerdjoudj H, Cadmium (II) and lead (II) transport in a polymer inclusion membrane using tributyl phosphate as mobile carrier and CuFeO₂ as a polarized photo electrode, *Journal of Hazardous Material*, 180, (2010), 493-498.

[25] Yahia Cherif, O. Arous, M. Amara, S. Omeiri, H. Kerdjoudj, M. Trari, Synthesis of modified polymer inclusion membranes for photo-electrodeposition of cadmium using polarized electrodes, *Journal of Hazardous Material.*, 227, (2012), 386-393.

***Chapitre I : Généralités
sur la pollution des
eaux***

CHAPITRE I : Généralités sur la pollution des eaux

I.1. Définition de la pollution des eaux:

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles provoquées par l'homme et ses activités [1]. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre

I.2. Classification des différentes pollutions

On peut classer la pollution en trois catégories

➤ *Pollution physique* [2]

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par les usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires,

➤ *Pollution chimique*

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables. Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories ; les substances chimique dites « indésirables », les pesticides et produits apparentés, les substances toxiques, les détergents et les colorants et autres éléments toxiques [3].

➤ *Pollution biologique*

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescence planctoniques, ...etc.). La grande majorité de ces microorganismes nocifs, susceptibles d'engendrer des infections humaines redoutables, diffusent dans l'environnement hydrique par l'intermédiaire de souillures fécales humaines ou animales [4].

I.3. Types de polluants

Les trois quarts de la pollution des eaux proviennent de l'homme. Les produits chimiques issus de l'agriculture et de l'industrie sont emportés par les eaux usées jusqu'à la mer et s'y

accumulent. Certains milieux sont gravement contaminés par les déchets industriels et les métaux lourds. Comme pour les rivières, il existe un danger sérieux d'eutrophisation. La contamination de l'eau de consommation par les eaux usées pose un grave problème. Les bactéries et virus qu'elles contiennent peuvent subsister pendant plusieurs mois, faisant courir de grand risques aux consommateurs: diarrhées, vomissements, maladies cutanées et respiratoires, gastro-entérites, dysenteries et hépatite A. On distingue actuellement plusieurs types de polluants:

I.3.1. Pollution des eaux par les hydrocarbures

Provenant des industries pétrolières et des transports, qui sont des substances peu solubles dans l'eau et difficilement biodégradables, leur densité inférieure à l'eau les fait surnager. En surface, ils forment un film qui perturbe les échanges gazeux avec l'atmosphère [5].

I.3.2. Pollution des eaux par les rejets urbains

Cette pollution est provoquée par les eaux usées d'origine domestique et industrielle. Pendant la saison estivale, on constate sur les côtes nord-Méditerranéennes une augmentation de la pollution des eaux par des matières organiques fermentescibles d'autant plus que les stations d'épurations sont saturées.

I.3.3. Pollution par les métaux lourds [6]

I.3.3.1. Pollution des eaux par le plomb

L'origine de cette pollution due à des émissions provenant des activités humaines est dangereuse. Essentiellement, elle a pour origine les fonderies de la métallurgie et les incinérations d'ordures. Les conséquences d'une pollution par le plomb ont un gros impact sur la santé humaine.

I.3.3.2. Pollution des eaux par le mercure

En 1983, le mercure était au palmarès des pollutions par les métaux lourds. Il est présent à l'état naturel dans certains minerais et dans les émanations volcaniques; avec les pluies et les lessivages, il se retrouve dans les eaux à un taux moyen de 0,5 mg/L à 3 mg/L.

I.3.3.3. Pollution des eaux par l'arsenic

A l'état naturel, les émissions volcaniques entretiennent 90% des rejets d'arsenic. Il se trouve également dans presque tous les sulfures métalliques naturels. Les émissions, dues à l'activité humaine, proviennent du brûlage de charbon et de fuel qui rejettent une quantité non

négligeable dans l'environnement. Toute émission comprise, la décharge totale d'arsenic est de 35,3 millions de kg dans l'eau.

I.3.3.4. Pollution des eaux par le cadmium

A l'état naturel, il est presque toujours associé à d'autres métaux (zinc et plomb). Sa concentration naturelle dans les eaux est de l'ordre du microgramme par litre. Les risques de contamination due à l'activité humaine sont essentiellement les mines, les rejets industriels et les eaux usées urbaines, les engrais phosphatés et les insecticides.

I.4. Origines de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution urbaines, domestique, agricole et pollution industrielle.

➤ *Pollution domestique*

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidanges, matières fécales, etc.).

➤ *Pollution urbaine*

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces qui sont à l'origine de la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industrielles rejetés par des petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité.

Le « tout à l'égout » est une expression significative, elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

➤ *Pollution agricole*

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables des rejets de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates qui se transforment en nitrites.

➤ *Pollution industrielle:*

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et inorganique très toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser directement des déchets et pour faire refroidir leurs machines (industrie alimentaire, industrie agricole, tannerie et textile, papeterie, industrie minière, industrie pharmaceutique, industrie chimique et pétrochimique).

Ce type de pollution peut avoir un effet néfaste sur les organismes vivants et peut causer l'accumulation des certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux lourds, éléments radioactifs, tensioactifs, pesticides, etc...). La pollution industrielle handicape fortement le pouvoir d'autoépuration de l'eau.

L'impact des rejets industriels sur la qualité de l'eau est fonction de leur affinité avec l'oxygène, la quantité de solides en suspension et des teneurs en substances organiques et inorganiques; dans le meilleur des cas, une première étape d'épuration se fait sur le site même de production, le reste des eaux usées étant ensuite dirigées vers les systèmes de traitement municipaux. Malheureusement, pour de nombreuses unités de production, les eaux usées retournent dans un cours d'eau sans traitement préalable, ou insuffisamment assainies.

Généralement, les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres. En effet, un rejet n'est jamais une source unique et un égout rejette des déchets de différentes natures.

I.5. La pollution en Algérie:

Le développement socioéconomique d'un pays ou d'une région est un objectif primordial de tout gouvernant. Hélas, cela affecte inévitablement les ressources en eau tant sur le plan de la qualité (pollution domestique et industrielle) que sur celui de la quantité (augmentation de la consommation). L'Algérie, comptant plus de 40 millions d'habitants et se trouvant dans une région semi-aride, est un des pays du bassin méditerranéen qui souffrent de la pénurie d'eau. La pluviométrie y est irrégulière et sa distribution hétérogène. Si la région de Collo (Est) reçoit plus de 2000mm/an, les régions de l'Ouest marquent moins de 400mm/an alors que le Sahara (trois quarts de la superficie du pays) reçoit moins de 100mm/an. Les écoulements y sont ainsi caractérisés par une irrégularité saisonnière et interannuelle importante et par une violence et une rapidité des crues.

La gravité des problèmes d'envasement des barrages, les changements climatiques, l'exploitation irrationnelle et la pollution font que la quantité d'eau utilement mobilisée est beaucoup plus réduite. L'Algérie est parmi les pays qui sont touchés par le stress hydrique et s'il n'y aura pas de démarches réelles et plus efficaces, elle souffrira encore plus à l'horizon 2020/2025.

➤ **Etat de la pollution dans la baie d'Alger**

La baie d'Alger est soumise aux perturbations anthropiques de différentes origines causées par une population humaine de plus de 4,3 millions d'habitants qui vivent dans la métropole d'Alger. En outre, près de 1000 entreprises exercent dans différents domaines et se partagent cette baie : métallurgie, construction, pétrochimie, production pharmaceutique, industries mécaniques, électriques et électroniques, alimentation, production de papier, etc. [7], (**tableau I.1**). Deux oueds se jettent dans la baie d'Alger, l'oued El Hamiz et l'oued El Harrach. Ce dernier draine les eaux usées domestiques et industrielles surtout de la ville d'Alger qui ne sont traitées qu'à 8% et sont déversées directement dans la baie [7]. Selon M. YOSHIDA, conseiller supérieur à l'Agence de coopération internationale japonaise (JICA), la mauvaise qualité de l'eau de l'oued El Harrach dépasse de 400 fois les normes établies par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

Tableau I.1: Quelques activités polluantes dans la baie d'Alger [7]

Zone industrielle	Unité industrielle	Nature de l'activité
Port d'Alger	COGRAL Filiale ENCG HRSA/UP5	Raffinage des huiles et fabrication de savon
	Centrale thermique	Production d'électricité
	COGRAL RSA/UP6	Production d'huile et de savon
Oued El Harrach	Parfumerie et Cosmétique de l'Oasis	Fabrication de parfum et cosmétique
	EPBH	Fabrication de boissons gazeuses et bières
	ENPC TP1G	Transformation de plastique
Oued Smar	EN PEC	Fabrication d'accumulateurs de démarrage de plomb
	SIAD	Production de détergents
	Complexe de levure ERIAD	Production de levure
	ENAP	peinture, vernis, diluants et colles
	Arômes d'Algérie	Émulsion 10t, Essences 3t/an, Arômes 2t/an

La cimenterie de Rais Hamidou, héritage colonial datant de 1911, continue de constituer une source de pollution importante pour les citoyens d'Alger. C'est, en effet, par voie éolienne (fumées) (**Figure I.1**) et voie d'effluents toxiques, que les rejets de la cimenterie, généralement des poussières, des oxydes de soufre, des oxydes de carbone, de l'acide fluorhydrique, des éléments en traces métalliques, du fluor, et des chlorures, se retrouvent en mer.



Figure I.1: Cimenterie de Rais Hamidou

Le port d'Alger constitue une source inépuisable de pollution qui, au-delà de son activité portuaire même, reçoit un grand nombre d'égouts (24 égouts) qui drainent les eaux usées de la ville d'Alger et dont l'influence est étalée dans l'espace et le temps (permanente). De plus, des pollutions ponctuelles très localisées sont engendrées par les navires en rade dans la baie [8].

La station de dessalement de l'eau de mer d'El-Hamma (Alger) présente un danger sur l'écosystème marin dans la baie. Des activités intensives de dessalement d'eau de mer provoquent le développement de saumures qui entraînent la destruction de précieuses régions côtières [9].

Les apports des émissaires urbains situés dans le secteur de Hussein-Dey ont eux aussi une forte influence sur la qualité du milieu marin de la baie [8].

En 2004, la baignade a été interdite au niveau de 46 plages dans la baie. L'écosystème marin a été gravement touché par la pollution, et une diminution de la biodiversité de 14% pour les espèces de grand intérêt écologique a été signalée [7].

À partir de ces exemples, on peut conclure que la baie d'Alger est un milieu pollué ou du moins perturbé [10].

I.6. Les procédés de dépollution

I.6.1. Les procédés physiques

I.6.1.1. Les techniques membranaires

Au cours de l'histoire du traitement de l'eau, les techniques de filtration ont évolué dans le sens de la mise au point des procédés permettant une filtration de plus en plus fine : de la filtration sur gravier des temps les plus anciens aux cartouches en céramique poreuse stérilisantes mises au point par Pasteur et Chamberland[11] au siècle dernier puis réapparues sur le marché, après la seconde guerre mondiale, sous la forme de cartouches bobinées. La mise au point très récente des techniques séparatives mettant en jeu des membranes a curieusement commencé par les membranes les plus fines d'osmose inverse (OI). Ce n'est qu'au cours de la dernière décennie que sont apparues des membranes moins fines d'ultrafiltration (UF), puis très récemment de nanofiltration (NF).

I.6.1.2. L'adsorption

- **Définition**

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (l'adsorbant). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface [12-13].

Les adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [14].

- **Adsorbants**

- a) Charbons actifs**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de

carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de micro-cristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur [15].

b) Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Les zéolithes se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire [16]. Les zéolithes ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe les hydrocarbures [15]. Les ions contenus dans les zéolithes peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolithes pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

c) Gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel [15].

d) Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques [15].

e) Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [15,17].

f) Argiles

Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

g) Résines macromoléculaires

Elles ont des surfaces spécifiques comprises entre 350 et 500 m^2/g leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).

h) Bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement.

I.6.2. Procédés physico-chimiques**➤ La coagulation-floculation:****• Principe**

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent d'accélérer la décantation gravitaire des particules en suspension dans l'eau. Ce processus est utilisé lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour

obtenir une décantation efficace [18]. Une partie importante de ces solides non décantables peut être colloïdale. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes les autres et les empêche de former des masses plus lourdes, appelées des floes, et rend difficile leur décantation. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par filtration et/ou décantation. Ce procédé est fréquemment utilisé en traitement primaire dans les stations d'épuration, assurant notamment le traitement de la DCO colloïdale. Elle utilise généralement des polymères sous forme de produits commerciaux.

- **Coagulants usuels :** Les coagulants usuels sont :

- Sulfate d'aluminium hydraté (appelé communément alun) : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; dosages moyens 15 à 40 mg/l, chaque ppm d'alun produit 0.26 ppm de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et consomme 0.5 ppm d'alcalinité ;

- Chlorure ferrique : FeCl_3 ; moins sensible que l'alun au contrôle du pH, et meilleur dans le traitement de la couleur ; chaque ppm de FeCl_3 produit 0.66 ppm de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et consomme 0.9 ppm d'alcalinité ;

- Poly-alumino-silico-sulfate (PASS): $\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{SO}_4)_c (\text{SiO}_x)_4$;

- Aluminate de Sodium: NaAlO_2 .

- **Floculants usuels:** Plusieurs floculants sont utilisés pour faciliter la floculation:

- Poly-électrolytes : Polymères de très haut poids moléculaire, qui donnent du corps et de la résistance aux flocons. Les dosages usuels sont de 0.05 à 0.5 mg/l ;

- Silice activée : Silice activée par aluminate de sodium, qui alourdit les flocons et agit aussi comme adsorbant pour certains micropolluants. Les dosages usuels sont de 0.5 à 4 mg/l SiO_2 .

I.6.3. Les procédés chimiques

Les eaux usées bio-récalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en

procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, afin de réduire les coûts de traitement.

I.6.3.1. L'incinération

L'incinération est l'une des techniques de gestion des déchets ménagers, agricoles ou industriels. Une usine d'incinération des déchets ménagers comporte un four et une chambre de postcombustion. Dans le four, les déchets subissent une décomposition par la chaleur (pyrolyse) qui produit des gaz combustibles. Ceux-ci sont ensuite brûlés à des températures de 800 à 900 °C dans la chambre de postcombustion. Ce procédé permet de traiter de grandes quantités de déchets. De plus, l'énergie libérée peut être récupérée à la sortie du four, grâce à un échangeur de chaleur dans lequel circule de l'eau ou de la vapeur surchauffée, et servir au chauffage (5 à 7 t de déchets permettent d'obtenir une énergie équivalente à celle fournie par 1 t de fioul), ou à la production d'énergie électrique ou d'électricité et de chaleur (cogénération). Toutefois, les fumées d'incinération des déchets sont très toxiques. Elles doivent être filtrées et leurs propriétés acides neutralisées avant leur rejet dans l'atmosphère. Bien que les usines d'incinération soient soumises à l'obligation de respecter des normes de pollution sévères, l'incinération est la technique de gestion des déchets la plus contestée par les défenseurs de l'environnement ; certaines des substances rejetées dans l'atmosphère auraient aussi des effets néfastes sur la santé des riverains.

I.6.3.2. L'oxydation par voie humide

L'oxydation en voie humide (OVH) implique l'oxydation en phase liquide des polluants à des températures élevées (125 – 320°C) sous des hautes pressions (5 – 200 bar) d'une source gazeuse d'oxygène (généralement de l'air). Les pressions élevées sont nécessaires pour maintenir l'eau à l'état liquide. La haute pression sert aussi à assurer la quantité de l'oxygène pour oxyder totalement les polluants, et elle favorise également la solubilité de l'oxygène (loi d'Henri). L'OVH est la méthode la plus efficace pour les effluents concentrés (contenant des matières organiques en dissolution ou en suspension), ayant une teneur en matières sèches comprise entre 1 et 15%, avec une DCO comprise entre 10-200 g_{O2} L⁻¹.

Du point de vue écologique, ce procédé est satisfaisant puisque les produits finaux sont non toxiques : le carbone organique est minéralisé en CO_2 ou oxydé en acides à chaînes courtes ou converti en composés moins toxiques et biodégradables ; l'azote est converti en NH_4^+ , NO_3^- en phase liquide ou N_2 en phase gaz ; les halogènes et le soufre dans l'effluent sont convertis en halogénures et en sulfates minéraux. L'oxydabilité est principalement fonction de la température, la pression, la pression partielle d'oxygène et le temps de séjour

I.6.3.3. les procédés d'oxydation avancée

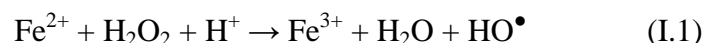
Lorsqu'il est souhaitable d'avoir un traitement capable de minéraliser des composés récalcitrants, les procédés d'oxydation avancés AOPs (Advanced Oxidation Processes) apportent une solution. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques et non biodégradables. Ces procédés reposent sur la production de radicaux libres non sélectifs et très réactifs tels que $^\circ\text{OH}$ (hydroxyle), HO_3° , HO_4° , et O_2^- (superoxide). Parmi ceux-ci, l'hydroxyle est l'un des agents d'oxydation les plus efficaces avec un potentiel d'oxydation de 2,7 V/ENH [19]. Ces radicaux sont produits au moyen des POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits et colorants [20,21].

Les radicaux hydroxyles sont des oxydants:

- Non toxiques
- Non corrosifs pour les équipements
- Simples de leurs manipulations.

a. Procédés fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Il s'agit d'une combinaison entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et le fer ferreux Fe^{2+} . Le radical hydroxyle HO^\bullet est l'espèce oxydante de la réaction ci-dessous, appelée réaction de Fenton (équation II.1):



Le réactif de Fenton est un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique tel que des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [22,23]. Les caractéristiques attractives de ce procédé pour le traitement des composés organiques sont:

- des réactifs simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- des produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisant pas de pollution supplémentaire.

Mais le réactif fenton, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui mène à approvisionner le milieu de manière continu en peroxyde d'hydrogène entraînant une augmentation des de traitement.

b. Ozonation (O₃)

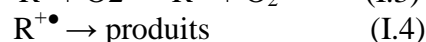
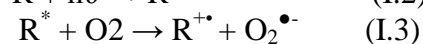
L'ozone, oxydant puissant ($E^\circ = 2.07 \text{ V}$), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles, en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène. L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [24,25].

c. Procède photochimique homogène UV

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement [26] (généralement des lampes à haute pression de mercure) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [27]. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante.

d. Photodissociation directe (UV)

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250 \text{ nm}$). Pour ce faire, les polluants sont excités par la lumière, afin de réagir avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits comme c'est montrer dans les équations (II.2, II.3 et II.4).

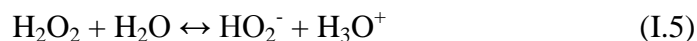


Les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance sont les principales raisons pour lesquelles la photolyse directe est abandonnée.

e. Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente

lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO_2^-) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H_2O_2).



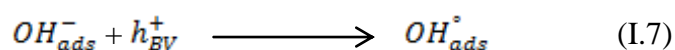
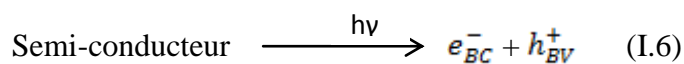
Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV.

f. Photo-catalyse hétérogène (TiO_2/UV)

Au cours de quinzaine dernières années, les procédés photo-catalytiques ont offert une grande diversité des applications dans différents domaines. L'utilisation de semi-conducteurs à large gap (3.02 eV rutile; 3.2 eV anatase TiO_2) en photo-catalyse est devenue une technologie de plus en plus attractives pour le traitement de polluants nocifs, essentiellement en raison de leurs capacités à dégrader les divers produits inorganiques et organiques en phase liquide et gazeuse. Différents oxydes ont été utilisés (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , ...etc).

- **Le principe de la photo-catalyse**

La photo-catalyse est une technique d'oxydation avancée très efficace consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur. Ce matériau subit une excitation qui permet à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction suivant la réaction suivante:



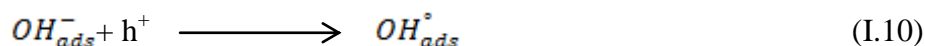
Le trou h^+ formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH° très oxydants. En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2) car il est thermodynamiquement stable, non toxique et économique. Il peut être utilisé sous forme de poudre dans l'eau ou déposé sur support (fibres de verre, tissus, plaques,...). L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques [28].

Le processus photo-catalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieur à 400 nm. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-) :



Les indices BC, BV et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

Les trous h^+ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations II.9, II.10 et II.11) en formant des radicaux hydroxyles et R° :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes :



I.6.4. Les procédés électrochimiques

Les méthodes électrochimiques étaient utilisées pour le plaquage des ions métalliques sur une surface cathodique et la récupération des métaux à l'état de métal élémentaire. Les procédés électrochimiques n'ont pas été largement appliqués en traitement des eaux du fait des investissements relativement importants et l'approvisionnement en électricité. Cependant, avec les règles strictes de l'environnement concernant le rejet des eaux usées, les technologies électrochimiques ont retrouvé leur importance dans le monde entier eu cours des deux dernières décennies. Dans ce type de procédé on reconnaît : L'électrocoagulation (EC), électroflotation (EF) et l'électrodéposition (Ed).

I.6.5. Procédés biologiques

Les traitements biologiques aérobies et anaérobies sont reconnus comme des méthodes efficaces de traitement de la plupart des eaux usées industrielles, en particulier pour les effluents de distillerie. L'utilisation des micro-organismes (des bactéries ou des champignons) fait actuellement l'objet d'une attention croissante pour la décoloration et la minéralisation des effluents [29]. On distingue deux catégories de traitements biologiques:

I.6.5.1. Traitement aérobie

Le traitement aérobie est utilisé pour l'élimination des composés organiques dans les eaux usées par des bactéries en utilisant l'oxygène fourni par une source externe [30]. Elle

sert à dégrader la matière organique (carbone) en CO_2 , H_2O et biomasse ou nitrifier l'azote (NH_4^+ en NO_3^-). Le processus le plus utilisé est celui aux boues activées. Les micro-organismes présents dans les eaux usées se développent lors du traitement grâce à la présence d'éléments nutritifs comme le carbone (le plus important), l'oxygène, l'azote, le phosphore. Ce processus se limite à des concentrations basses en polluant. Ainsi, l'élimination de la couleur est souvent insatisfaisante.

I.6.5.2. Traitement anaérobie

Les procédés biologiques anaérobies sont préférables. La décomposition anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et crée beaucoup moins de biomasse que le processus aérobie. De plus, la digestion anaérobie peut convertir les composés organiques en biogaz qui peut être valorisé en énergie. Il y a trois étapes fondamentales dans le traitement anaérobie. La première étape est la production de dioxyde de carbone et des acides organiques par fermentation. La deuxième étape est le métabolisme des acides organiques, hydrogène, dioxyde de carbone et autres acides organiques. La troisième étape utilise les produits des étapes précédentes pour produire du méthane, du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'acide acétique. La stabilité du processus anaérobie est difficile à maintenir car un équilibre favorable à plusieurs populations microbiennes sont nécessaires

En définitif, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention est donc essentielle et repose sur les aspects suivants:

- l'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes.
- L'aspect sanitaire comporte en particulier le contrôle technique des installations
- L'aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

Références bibliographiques

- [1] GAID. A. E. K, "Épuration des eaux urbaines. Tome 1, OPU, Alger , Ed, office des publications universitaires. 1984.
- [2] Galaf F., Ghannam S., 2003. Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin. Mémoire d'ingénieur en agronomie, option halieutique. IAVH II. Maroc. 39p.
- [3] Mustapha Bouziani « l'eau de la pénurie aux maladies » .Ed IBN-KHALDOUN septembre 2000 Alger.
- [4] Ansoia G, Fernfindez C, Luis E, 1995, Removal of organic matter and nutrients from urban wastewater by using an experimental emergent aquatic macrophyte system, faculty of biology, university of Leon, Spain, Elsevier ecological engineering.
- [5] Encyclopedia,(1995) . Industrial chemistry, Water in Ull man's, Wiley-VCH Verlags, vol.8.épuration. Techniques, Sciences et Méthodes, 2 : 81-118.
- [6] Belabed Bourhane- Eddine, La pollution par les métaux lourds dans la région D'Annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques », (2010), thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- [7] Programme d'aménagement côtier algérois (PAC), (2005). Protection des sites sensibles naturels marins du secteur Cap Djinet au Mont Chenoua Actions pilotes, plan d'action et recommandations.
- [8] Agence pour la promotion et la protection du Littoral Algérois (A.P.P.L) (2010).
- [9] Lounis, B et Belhadj Aissa, A. (2005), Pollution signature of water quality using remote sensing data, au 25th EARS el Symposium, Global developments in Environmental Earth observation from Space, 6-11 June (2005), Porto, Portugal.
- [10] Grimes, S. (2005), Projet régional pour le développement d'aires protégées marines et côtières dans la région méditerranéenne (Projet Med MPA). Plan de gestion de l'aire marine du Parc National d'El Kala (Wilaya d'El Tarf).
- [11] Farida Harrlekas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie du textile, (2008), thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- [12] Chitour C.E, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2^{ème} édition, Alger, (1981).
- [13] Huchon R, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote, (2006). Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon.
- [14] Harker J.H., Richardson J.F., Backhurst J.F, Chemical engineering vol 2: Particule technology and separation processes, 5^{ème} édition, Edition Butter worth Heinemann,(2002).

- [15] Coulson J.M., Richardson J.F, Chemical Engineering, vol 3, 2nd Edition, (1979).
- [16] Koller E, Génie chimique aide-mémoire, 2^{ème} édition DUNOD, Paris,(2004).
- [17] Kasprzyk-Hordern B, Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment, Journal of Advances in Colloid and Interface Science., 110, (2004),19 – 48.
- [18] Desjardins R, le traitement des eaux , 2 e édition revue et améliorée, Montréal,(1990).
- [19] Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O⁻) in aqueous solution. Journal of physical chemistry., 17,(1988), 513-759.
- [20] Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, Journal of Water Research., 35, (2001), 387-396.
- [21] Goi A., Trapido M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols : a comparative study. Chemosphere., 46, (2002), 913-922.
- [22] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, Journal of Water Research., 35,(2001), 1338-1343.
- [23] DE Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, Journal of Chemosphere., 45, (2001), 85-90
- [24] Hoigné J., Bader H. Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, Journal of Progress in Water Technology., 10, (1978), 657-671.
- [25] Hoigné J., Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, Journal of Water Research., 17, (1983), 173-183.
- [26] Wan B.H, Wong K.M, Mok C.Y, Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution, Journal of Agricultural and Food Chemistry., 42, (1994), 2625-2630.
- [27] Kochany J, Maguire R.J, Sunlight photodegradation of metolachlor in water. Journal of Agricultural and Food Chemistry.,42, (1994), 406-412.
- [28] LE Phuong Thu , Oxydation en voie humide des effluents des distilleries d'alcool à partir de canne à sucre en présence de catalyseurs Ru et Pt supportés sur TiO₂ et ZrO₂, (2013), thèse doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1.
- [29] A. P. Thakkar, V. S. Dhamankar, B. P. Kapadnis, Biocatalytic decolourisation of molasses by Phanerochaete chrysosporium, Bioresource Technology., 97,(2006), 1377.
- [30] Le Roux H., Glasser L ., Transferable potentiels for Ti-O system, Journal of Materials Chemistry., 7, (1997) ,843-851.

***Chapitre II : Généralités
sur les procédés
membranaires***

CHAPITRE II : Généralités sur les procédés membranaires

II.1. Introduction

Les procédés conventionnels de séparation utilisés en hydrométallurgie comme la précipitation sélective, l'échange d'ions sur résine ou l'extraction liquide - liquide [1-2] commencent à être sérieusement concurrencés par un nouveau groupe de procédés utilisant des membranes synthétiques agissant comme paroi semi-perméable (ultrafiltration, osmose inverse, dialyse ionique croisée, électrodialyse, ...etc.) [3-4].

Bien que l'extraction par solvant puisse être réalisée en continu, les pertes en réactifs dues à l'entraînement ou à la solubilité sont souvent importantes. De ce fait, l'immobilisation de la phase organique sur un support hydrophobe présente l'intérêt de les réduire considérablement.

La membrane constitue l'élément essentiel du procédé. Au sens large du terme, elle peut être définie comme une interphase séparant deux milieux liquides ou gazeux permettant de contrôler de manière spécifique le transfert des constituants d'un milieu à un autre. Les procédés membranaires se distinguent par le type de membranes utilisées et la nature de la force motrice qui assure le transfert.

Les procédés membranaires procurent des avantages certains par rapport à leurs concurrents :

- Ils n'entraînent pas de transformation de phase donc peu consommateurs d'énergie.
- Ils ne nécessitent ni régénération ni ajout de réactifs.
- Ils permettent une conception modulaire et automatisée des installations.

Les principaux inconvénients sont liés à la faible cinétique de transfert et à la durée de vie limitée des membranes.

La perm-sélectivité des membranes a été découverte dès le XVIII^{ème} siècle. Cependant le développement industriel des techniques à membrane ne date qu'à partir des années 1960 pour la dialyse et 1970 pour les techniques baro-membranaires. Certes, la technique de dialyse simple a permis les premières séparations sélectives de composés dissous mais ce sont les techniques gérées par un gradient de pression (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse) qui ont connu un développement industriel de manière très rapide.

II.2. Définition d'une membrane: [5]

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, perm-sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare. La perméabilité sélective ou la perm-sélectivité correspond à l'ensemble des taux de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution. La **figure II.1** résume le processus de la séparation sélective par membrane.

De nombreux polymères sont utilisés pour fabriquer des membranes, parmi lesquels l'acétate de cellulose (CA), la poly(sulfone) (PSu), la poly(éther sulfone) (PES), le poly(acrylonitrile) (PAN), le poly(éthylène) (PE), le poly(propylène) (PP), le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), le poly(fluorure de vinylidène) (PvDF) et le poly(chlorure de vinyle) (PVC). Cette grande variété de polymères, qui définit la nature chimique de la membrane, associée à de multiples géométries membranaires, permet de fabriquer des membranes aux propriétés différentes et capables de couvrir des besoins variés dans plusieurs de domaines d'utilisations.

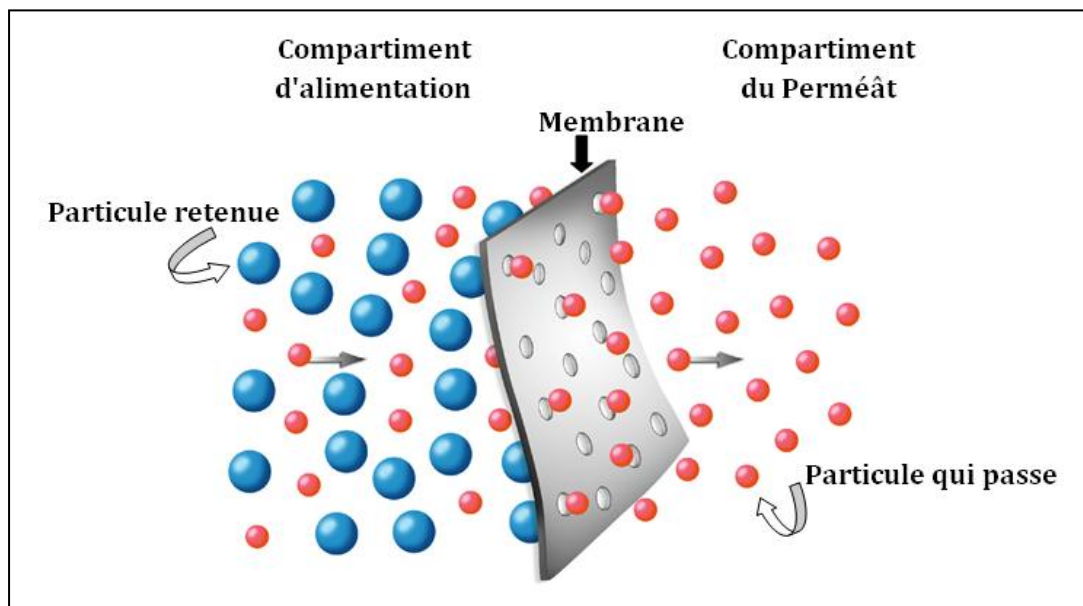


Figure II.1 : Procédé de séparation à travers une membrane sélective.

II.3. Classification des membranes:

Il existe une grande diversité des membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie :

II.3.1. Classification des membranes selon le mécanisme de séparation:**II.3.1.1. Membranes Poreuses :** Les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

Micropores : diamètres inférieurs à 2 nm.

Méso-pores : diamètres compris entre 2 et 50 nm.

Macropores : diamètres supérieurs à 50 nm.

II.3.1.2. Membranes denses (Non-poreuses) : Utilisées dans la perméation des gaz, la pervaporation, l'osmose inverse, elles sont considérées comme des matériaux denses où la diffusion a lieu dans un volume libre situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane.

II.3.2. Classification des membranes selon leur morphologie:

II.3.2.1. Membranes Symétriques : dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur (**figure II.2a**). Étant donné que la résistance intrinsèque d'une membrane est proportionnelle à son épaisseur, il est donc nécessaire qu'une membrane symétrique soit la plus fine possible.

II.3.2.2. Membranes asymétriques (ou anisotropes): dont la structure varie d'une couche à l'autre. Celles-ci présentent une structure hétérogène (**figure II.2b**). On peut avoir des membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant l'épaisseur ou bien des membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites).

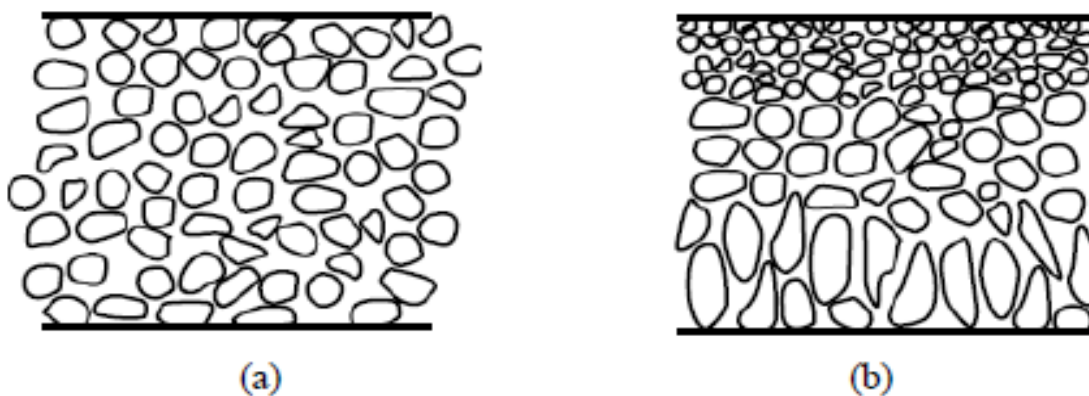


Figure II.2 : Représentation schématique des différentes structures membranaires

(a) Membrane symétrique, (b) Membrane asymétrique.

II.3.3. Classification des membranes selon la géométrie:

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

II.3.3.1. 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 II.3**).

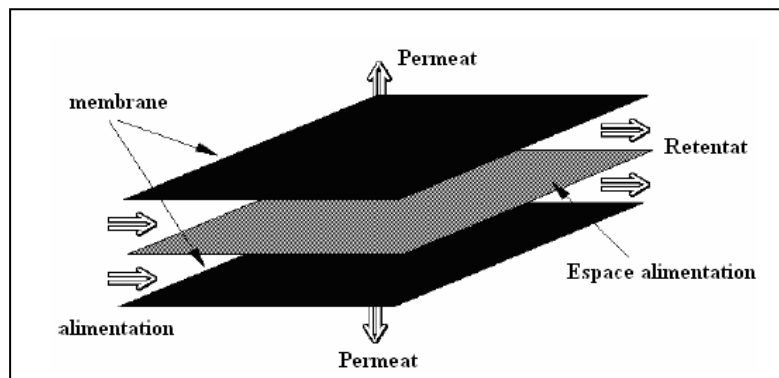


Figure II.3: Module plan [6].

II.3.3.2. Membranes Tubulaires (ayant le 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 II.4**).

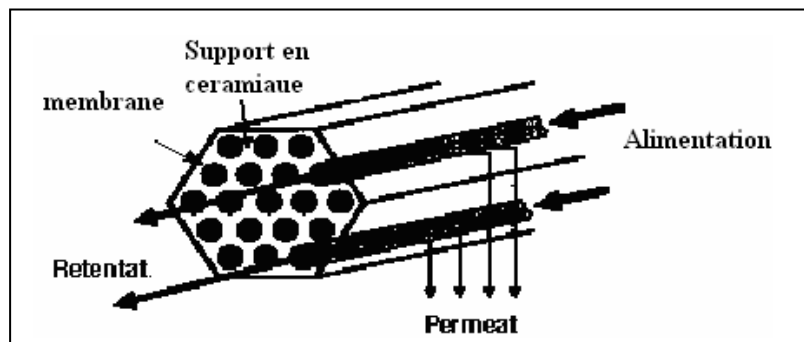


Figure II.4: Module tubulaire [6].

II.3.3.3. Membranes Creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm) : Ces fibres cylindriques creuses de taille d'un cheveu sont assemblées en faisceau, dans ce cas le module se présente comme une extrapolation du module tubulaire vers des diamètres plus fin ou ultrafins (**figure II.5**).

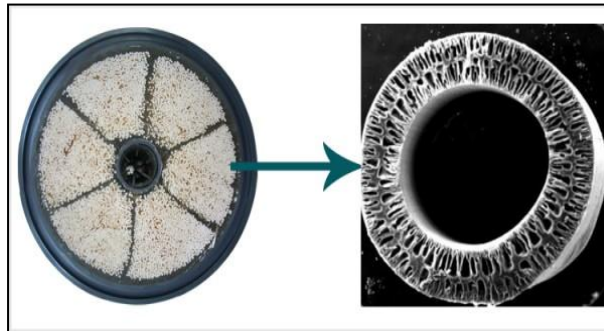


Figure II.5 : Module fibre creuse [6]

II.3.3.4. 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 (**figure II.6**). Le retentât circule dans la grille grossière alors que le perméat est acheminé par la grille fine jusqu' au tube central.

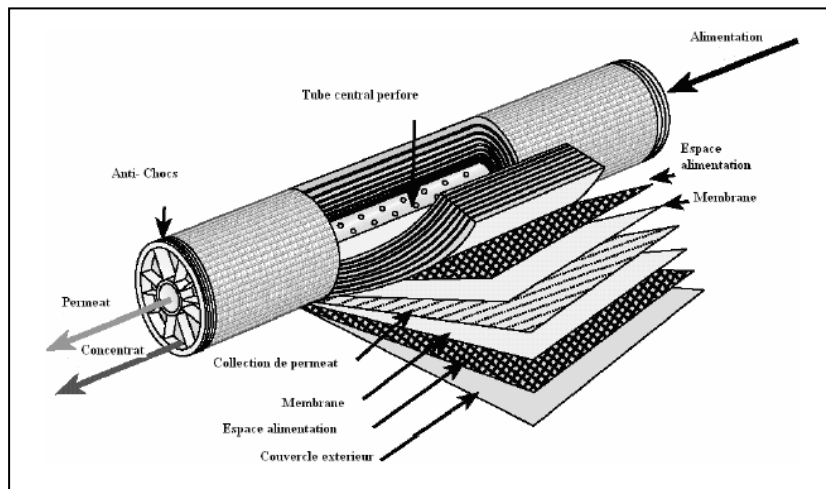


Figure II.6: Module spirale [6].

II.4. Types de membranes chargées

Les membranes chargées ou échangeuses d'ions sont devenues très prometteuses suite à leur utilisation dans divers domaines. Cette catégorie de membranes est considérée comme un type spécial de membrane consistant à un gel dense portant une charge positive ou négative.

II.4.1. Les membranes homopolaires

Elles comportent des groupes fonctionnels ionisés de signe identique. Dans ce type on distingue :

- Les membranes échangeuses d'anions (MEA), qui sont perméables aux anions et imperméables aux cations. Elles contiennent exclusivement des groupements chargés positivement. Les MEA peuvent, malgré tout, présenter, en milieu fortement acide, une fuite importante en protons. Cette fuite est partiellement due à la très faible taille des protons.
- Les membranes échangeuses de cations (MEC), qui sont perméables aux cations et imperméables aux anions. Elles contiennent exclusivement des groupements chargés négativement.

II.4.2. Les membranes bipolaires

Elles sont constituées de deux matériaux échangeurs d'ions de polarités différentes. Une des faces est perméable aux anions, alors que l'autre est perméable aux cations séparés par une jonction hydrophile [7]. Sous l'effet d'un champ électrique ces membrane on la propriété de dissocier l'eau dans la jonction [8].

II.4.3. Les membranes amphotères

Le matériau comporte simultanément des groupements fonctionnels de signe opposés.

II.4.4. Les membranes mosaïques

Elles sont constituées de plages juxtaposées de sites chargés positivement et négativement placées côte à côte et perpendiculairement à la surface de la membrane [8].

II.4.5. Les membranes perfluorées

Les premières membranes échangeuses d'ions perfluorés sulfonique ont été développées à la fin des années 60 au sein de la firme Du Pont de Nemours (USA). Ces membranes connus sous le nom de Nafion®, sont formées d'un squelette principal polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec des groupes d'éthers perfluoro-vinyls terminés par un groupe fonctionnel sulfonates ou carboxylate (**Figure II.7**).

Ce type de membrane est connu pour divers propriétés :

- Chimiques : absence de réaction même avec les éléments les plus corrosifs (HF, H₂SO₄, HCl, O₂, Cl₂ ...).
- Thermiques : elle peut fonctionner à des températures supérieurs a 100C°.
- Mécaniques : elle peut fonctionner à des pressions supérieures à 20 bars.

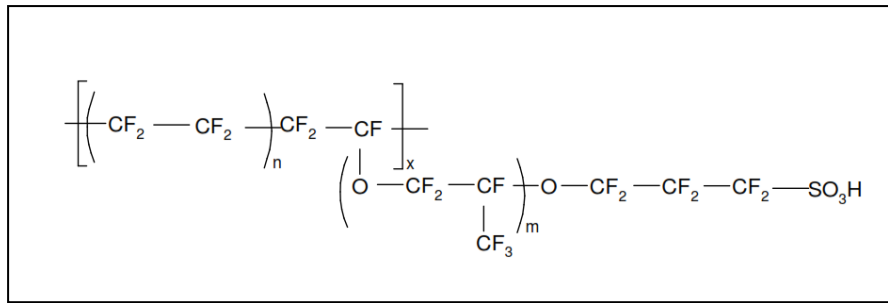


Figure. II.7 : Formule chimique du Nafion® [9]

II.5. Techniques d'élaboration des membranes

- Elaboration par voie chimique

Elle est mise en œuvre sur un polymère contenant déjà des noyaux aromatiques que l'on fonctionnalise par voie chimique.

- Elaboration par voie radiochimique

Elle consiste généralement au greffage, sous l'influence d'un rayonnement (gamma, X ou électronique), d'un composé aromatique sur un support inerte.

- Elaboration par voie photochimique

Cette technique nécessite la présence de fonctions photosensibles dans le polymère afin de provoquer la propagation des chaînes polymériques linéaires ou ramifiées.

Les conditions de fabrication et le choix des polymères déterminent le conditionnement d'une membrane. Voici une description sommaire des méthodes les plus couramment rencontrées. [5]

II.5.1. Agglomération

La fabrication d'une membrane par agglomération consiste à presser, à température élevée, une poudre composée de particules d'une taille donnée de façon à ce qu'elles s'agglomèrent. La température requise dépend du matériau utilisé [5].

II.5.2. Étirement

Cette méthode consiste à étirer, perpendiculairement à la direction de l'extrusion, un film fait d'un polymère semi-cristallin [5].

II.5.3. Lixiviation

La lixiviation consiste à retirer d'un film, contenant plusieurs composés, un des composés afin de rendre le film poreux; l'enlèvement du composé est réalisé à l'aide d'un acide ou d'une base [5].

II.5.4. Inversion de phase

Lors de la préparation des membranes organique par cette méthode d'inversion de phase, un polymère initialement dissous dans un solvant est précipité par un procédé contrôlé. À une certaine étape lors du démixage, une des phases liquides (la phase la plus concentrée en polymère), se solidifie pour aboutir à la formation d'une matrice solide [5].

Plusieurs manières de cette technique sont possibles:

a. Précipitation par évaporation du solvant

Un film d'une solution qui contient un polymère et un solvant est étendu sur un support et placé dans une atmosphère inerte. La formation de la membrane survient lorsqu'il y a solidification du polymère suite à l'évaporation du solvant.

b. Précipitation à partir de la phase vapeur

Un film d'une solution, qui contient un polymère et un solvant, est placé dans une atmosphère constituée de la vapeur saturée d'un non-solvant avec le solvant de la solution. Le non-solvant est une substance dans laquelle le polymère est insoluble. Puisque l'atmosphère est saturée en solvant, le solvant présent dans le film ne peut s'évaporer. Cependant, comme il n'y a pas de non-solvant dans le film, celui-ci diffuse à travers le film et provoque éventuellement la précipitation du polymère et ainsi la formation de la membrane.

c. Précipitation par évaporation contrôlée

Dans cette méthode, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non-solvant. Comme le solvant est plus volatil que le non-solvant, son évaporation provoque une augmentation des concentrations en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane.

d. Précipitation thermique

Une solution qui contient un polymère dissous est refroidie, ce qui provoque une séparation de phase et la formation de la membrane.

e. Précipitation par immersion

Une solution qui contient un polymère, un solvant et dans certains cas un non-solvant, est étendue sur un support. Elle est par la suite immergée dans un bain de coagulation qui contient un non-solvant. La formation de la membrane survient lorsque le solvant quitte le film de solution vers le bain de coagulation et cause ainsi la précipitation du polymère. Le transfert du solvant du film vers le bain de coagulation a lieu car le solvant est très soluble dans le non-solvant.

Parmi les différentes variantes de la méthode d'inversion de phase, la précipitation par immersion est celle qui est le plus couramment appliquée.

II.6. Procédés de séparation membranaires

Les procédés membranaires se distinguent par le type de membranes utilisées et 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.

II.6.1. Procédés électro-membranaire

II.6.1.1. Electrodialyse conventionnelle

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est perméable. L'électrodialyse désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable sous l'effet d'un champ électrique.

Les membranes cationiques (perméables aux cations) MEC et les membranes anioniques (perméables aux anions) MEA sont disposées parallèlement et de manière alternée. Sous l'action du champ électrique appliqué à l'aide d'une anode et d'une cathode, les MEC bloquent les anions et laissent passer les cations, tandis que les MEA bloquent les cations et laissent passer des anions. Il se crée alors, des compartiments de concentration (concentrât) et d'autres de dilution (diluât). Les solutions sont renouvelées dans les compartiments par une circulation parallèle au plan des membranes.

L'injection du courant dans le système est assurée par deux électrodes parallèles au plan des membranes et placées aux extrémités de l'électro-dialyseur. Le tout est schématisé dans la

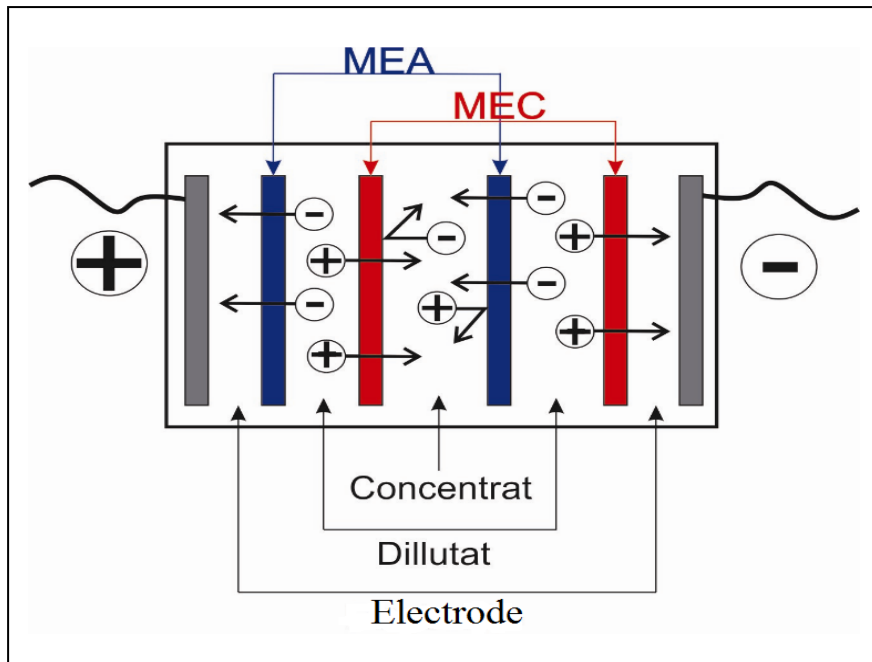


Figure II.8 : Principe de l'électrodialyse conventionnelle [10]

II.6.1.2. Electrolyse à membrane bipolaire

Les membranes bipolaires comme on l'a dit au préalable sont constituées d'une face perméable aux anions et d'une face perméable aux cations [7]. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau présente au cœur de la membrane est dissociée en ions H^+ et OH^- générés respectivement par les faces cationiques et anioniques [11]. On peut ainsi dissocier un sel en l'acide et la base correspondante. Le principe du procédé est illustré dans la (Figure II.9) :

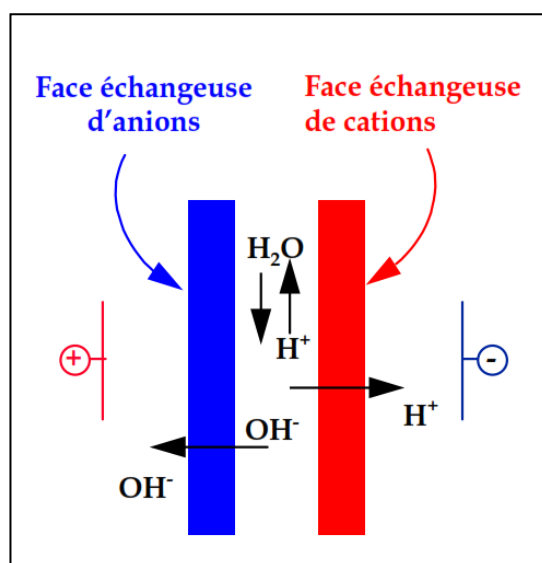


Figure II.9 : Principe de l'électrodialyse à membrane bipolaire

Les applications de ce type de membrane sont diverses [12-13] :

- Production d'acides inorganiques spéciaux
- Ajustement du pH dans les procédés chimiques
- Récupération de NaOH/H₂SO₄ de déchets de sulfate de sodium
- Production de HCl et NaOH.
- Conversion de sels en base tels que KOH, NaOH, NH₄OH, etc.

II.6.1.3. Electrolyse à membranes : électro-électrodialyse

Cette technique comporte deux phénomènes importants qui sont la migration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable et des réactions aux électrodes qui sont propre à deux techniques différentes qui sont l'électrodialyse et l'électrolyse respectivement [14]. Parmi les exemples d'application de cette technique est le procédé chlore-soude à partir de solutions de NaCl concentrées. (Figure II.10) illustre le principe de fonctionnement du procédé.

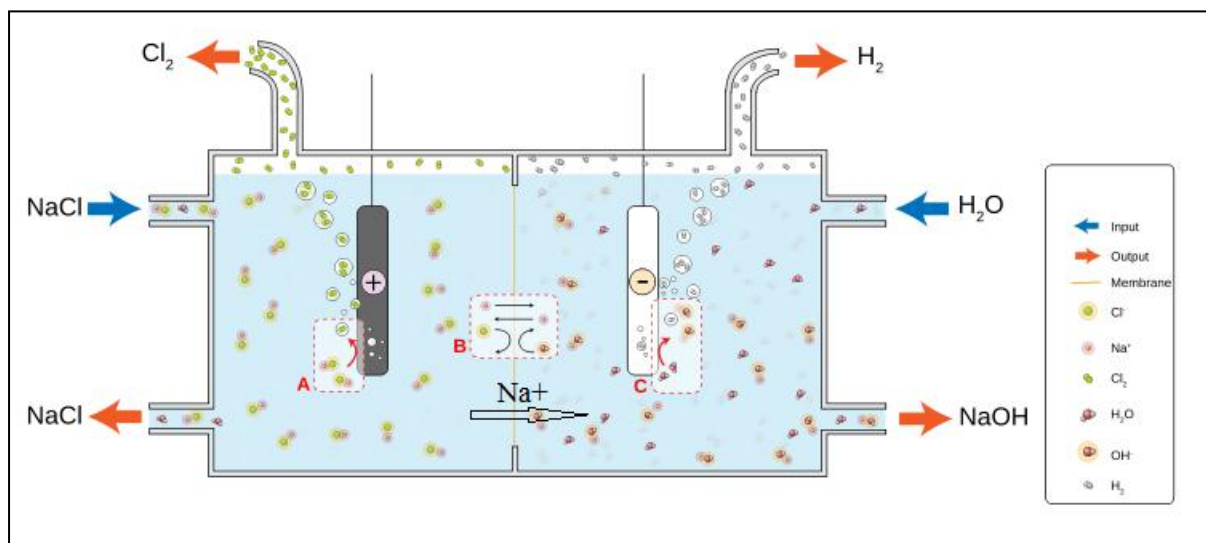


Figure II.10 : Principe de l'électro-électrodialyse

II.6.1.4. Electro-désionisation

C'est un procédé qui combine une technologie à membrane semi-perméable avec un média d'échangeur d'ion pour fournir un procédé de déminéralisation à grande efficacité. Elle emploie le courant électrique, des membranes spécialement préparées qui sont semi-perméables envers les ions en se basant sur leur charge, et la capacité à réduire les ions en se basant sur leurs charges. Grâce à l'électrodialyse, un potentiel électrique transporte et isole des

espèces aqueuses chargées. Cette technique est souvent utilisée pour obtenir de l'eau ultra pure. La (Figure II.11) représente le principe de l'électro-désionisation pour la production de l'eau pure. la figure suivante illustre le principe du procédé :

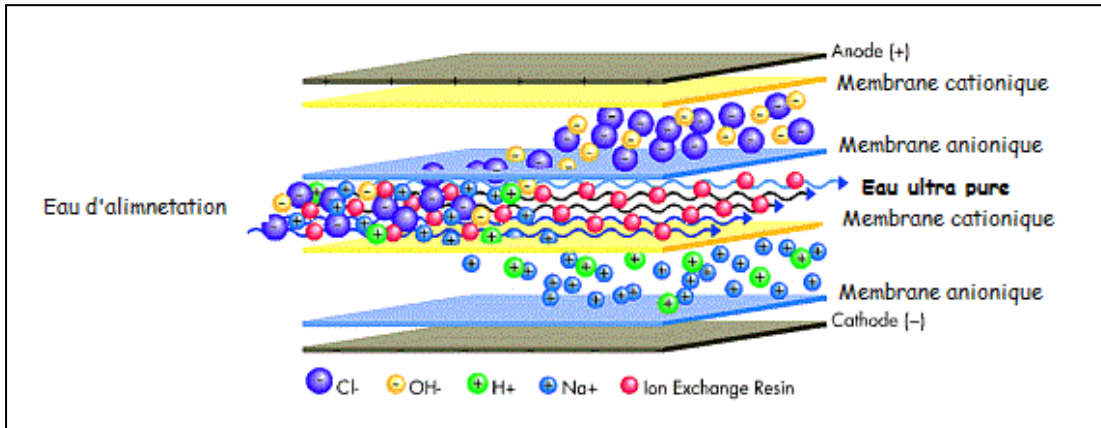


Figure II.11 : Principe de l'Electro-désionisation

II.6.2. Procédés utilisant un gradient de pression

II.6.2.1. Osmose inverse

Il utilise des membranes dense qui laisse passer que le solvant et arrête tous les sels, dans l'osmose l'eau se déplace du côté le moins concentré vers le plus concentré et la force qui le déplace et appelé pression osmotique. Dans l'osmose inverse on applique une pression supérieur à l'osmotique du coté le plus concentré et le flux se déplacera dans le sens inverse c'est-à-dire de la solution la plus concentré vers la moins concentré. La pression osmotique et autant plus importante que la concentration est élevée (Figure II.12).

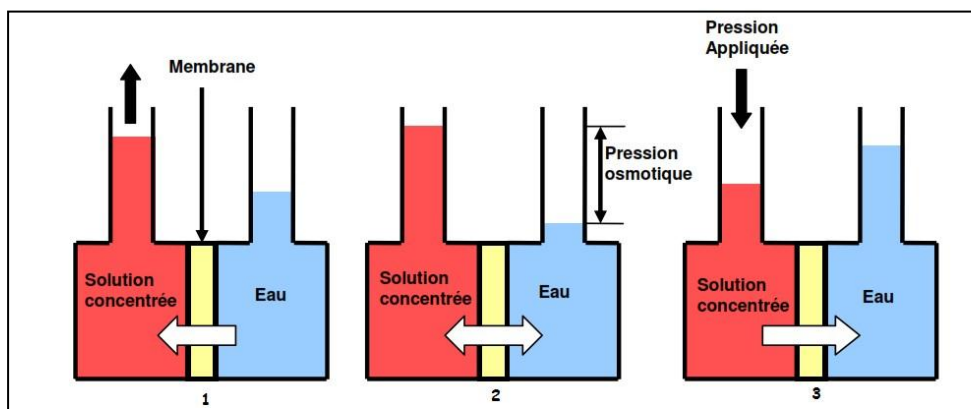


Figure II.12 : Représentation schématique du phénomène d'osmose

1- Le phénomène d'osmose entraîne le flux d'eau du compartiment diluée vers le compartiment concentré.

2- La pression osmotique et la pression requise pour inverser le flux d'eau sont à l'équilibre.

3- En appliquant une pression par le bilé d'un piston, supérieure à la pression osmotique, le flux d'eau est inversé, l'eau migre vers le compartiment diluée.

II.6.2.2. La nanofiltration

Ce procédé se situe entre l'osmose inverse et l'ultra filtration. Il permet la séparation de composé ayant une taille avoisinant le nanomètre (1 à 10 nm). Les sels ionisés monovalents et les composé organique non ionisé de masse molaire inférieur a environ 200-250 g/mole traversent ce type de membrane. Tandis que les sels ionisé multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composé organique non ionisé de masse molaire supérieure à 250 g/mole sont, par contre, fortement retenus en amont du séparateur. Le principe est représenté dans la (Figure II.13) :

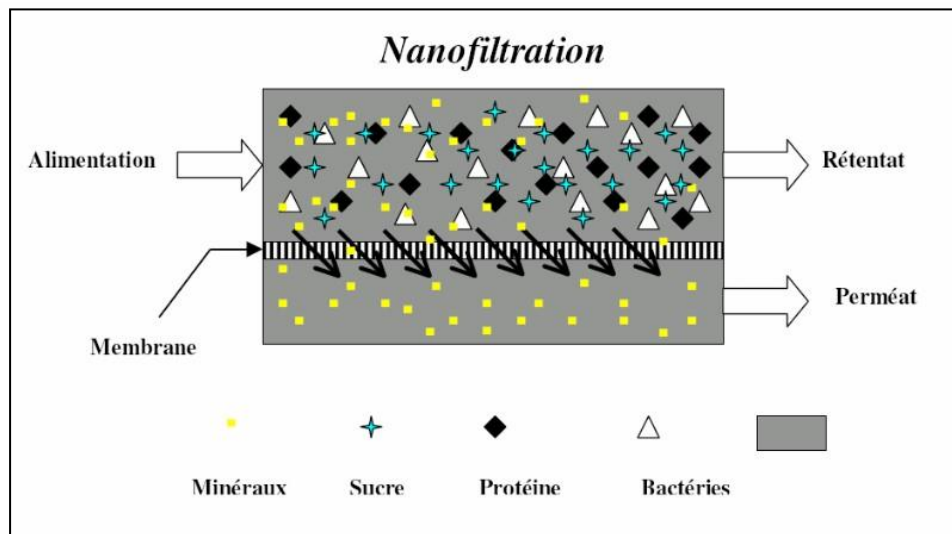


Figure II.13 : Principe de la Nanofiltration

II.6.2.3. L'ultrafiltration

Il est située entre la nanofiltration et la microfiltration, et utilise des membranes de taille de pores comprises entre 10 à 100nm .La force motrice de séparation est une différence de pression de part et d'autre de la membrane.

La membrane laisse passer les petites molécules (eau, sels) et arrête les molécules de masse molaire élevé (polymères, protéines, colloïdes).

II.6.2.4. La microfiltration

Elle met en œuvre des membranes de taille de pores compris entre 0,1 à 10 μ m. Elle permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries, et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur de plus grosses particules obtenus par complexations, précipitation ou floculation.

II.6.3. Procédés utilisant un gradient de température :

La plupart des procédés membranaires sont iso-thermiques. Quand la membrane sépare deux phases maintenues à deux températures différentes, il se produit alors un transfert de chaleur de la face à haute température vers la face à basse température. En plus de ce flux de chaleur, il peut se produire un transfert de matière.

II.6.3.1. Thermo-osmose ou thermo-diffusion:

Il s'agit d'un procédé hybride combinant à la fois le procédé de distillation et un procédé à membrane. La membrane n'a pas le même rôle de séparation que dans le cas de l'osmose inverse par exemple. La force de transfert est la différence de pressions partielles de vapeur d'eau entre les deux côtés de la membrane et non pas la pression totale. Cette technique est essentiellement prévue pour le dessalement d'eau de mer.

Le principe de ce procédé est le suivant : le gradient de pression de vapeur est créé par le chauffage de l'eau salée côté alimentation ce qui entraîne l'augmentation de sa pression de vapeur et son évaporation au voisinage de la membrane. Seule la vapeur d'eau peut traverser la membrane du fait que celle-ci soit hydrophobe ; le liquide ne peut pas pénétrer à l'intérieur des pores. La membrane sert donc uniquement de support à l'interface liquide-gaz. La vapeur d'eau qui a traversé la membrane est condensée par divers procédés possibles puis recueillie à l'état liquide. La **Figure II.14** illustre le principe de la distillation à membrane :

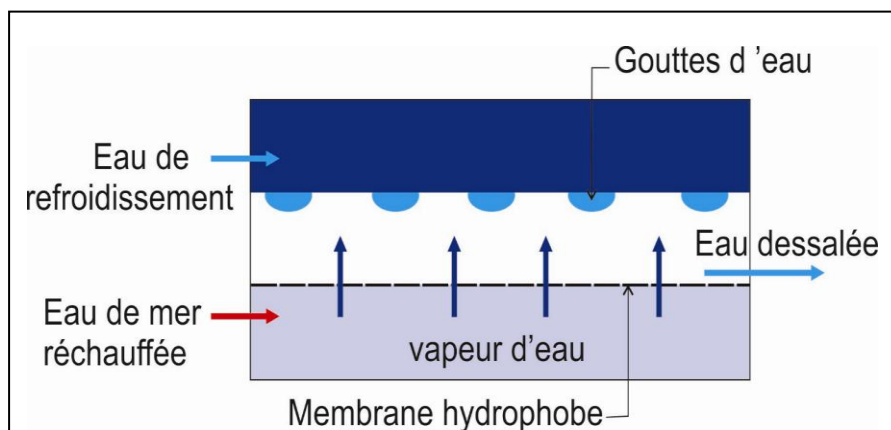


Figure II.14 : Principe de la Distillation à membrane

II.6.3.2. La pervaporation :

La pervaporation est un procédé de séparation membranaire appliqué pour la séparation des mélanges liquides. Les membranes polymériques utilisées en pervaporation sont denses (absence de pores dans la couche active). Les premières membranes utilisées dans ce type de procédé étaient constituées d'une seule couche épaisse de polymère. Le développement technologique et l'amélioration de la qualité des membranes anisotrope « asymétrique » ont accéléré la recherche dans le domaine de la pervaporation.

L'évaporation d'un mélange liquide à travers une membrane dense conduit au passage d'une vapeur, dans le compartiment aval, de composition généralement différente de celle de la charge dont elle est issue. Le transfert de matière est entretenu en maintenant le compartiment aval sous faible pression par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide (**figure II.15**).

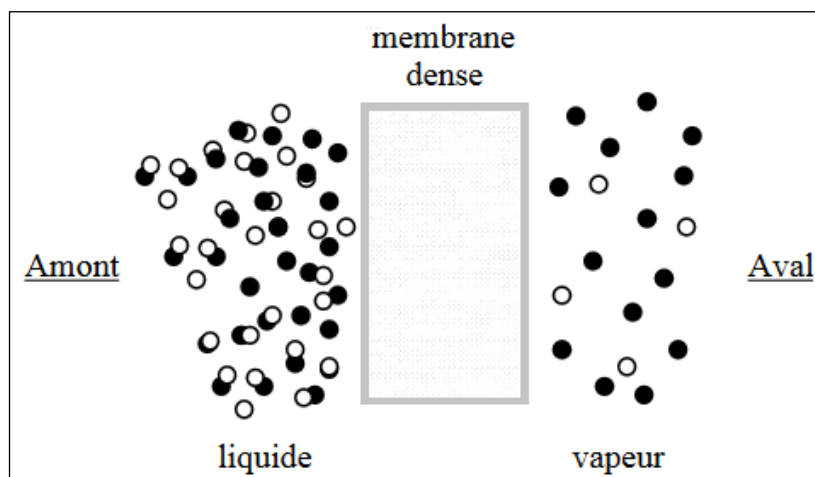


Figure II.15 : Schéma représentatif de la pervaporation.

Il s'agit donc d'un procédé dans lequel les espèces transférées subissent un changement d'état (vaporisation). Mais, à la différence de la simple évaporation qui se produit en distillation, l'interposition de la membrane modifie la composition de la charge à travers l'intervention de deux processus complémentaires. Tout d'abord, il se produit une inégale sorption des espèces à la face amont en contact avec le liquide ; ce qui revient à modifier la composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. Suite à ce facteur d'ordre thermodynamique, un deuxième facteur, d'ordre cinétique, intervient pour modifier la composition du mélange transféré ; il s'agit de l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité).

II.6.4. Procédés utilisant un gradient de concentration

II.6.4.1. Dialyse simple

C'est un procédé de séparation par membrane des molécules ou des ions en solution. Cette technique utilise le gradient de concentration pour que les espèces chimiques ou les ions puissent traverser la membrane semi-perméable. La principale application de la dialyse est dans le domaine médical pour traiter les patient qui le rein a cessé de fonctionner temporairement (insuffisance rénale aiguë) ou définitivement (insuffisance rénale chronique au stade terminal).

II.6.4.2. Dialyse ionique croisée

Les membranes mises en œuvre pour la dialyse ionique croisée (appelé également dialyse de DONNAN) sont supposées être les plus permselectives possible. Dans les cas les plus simples, les contre-ions, de natures différentes, sont disposés de part et d'autre de la membrane dans les compartiments 1 et 2. Le système évolue de manière à réaliser l'égalité des potentiels électrochimiques des contre-ions dans les deux phases aqueuses, ce qui conduit à un échange entre les contre-ions. Les flux des ions migrant à travers la membrane doivent vérifier la condition de courant nul :

$$\sum_i Z_i J_i = 0 \quad \text{II.1}$$

Ce qui signifie que si les ions ont la même valence, les flux ioniques individuels des deux contre-ions sont égaux et de signes opposés. Dans le cas contraire, où les ions n'ont pas la même valence, les flux sont différents et il est possible d'extraire ou de concentrer l'un des électrolytes. Le principe est schématisé dans la (**Figure II.16**) :

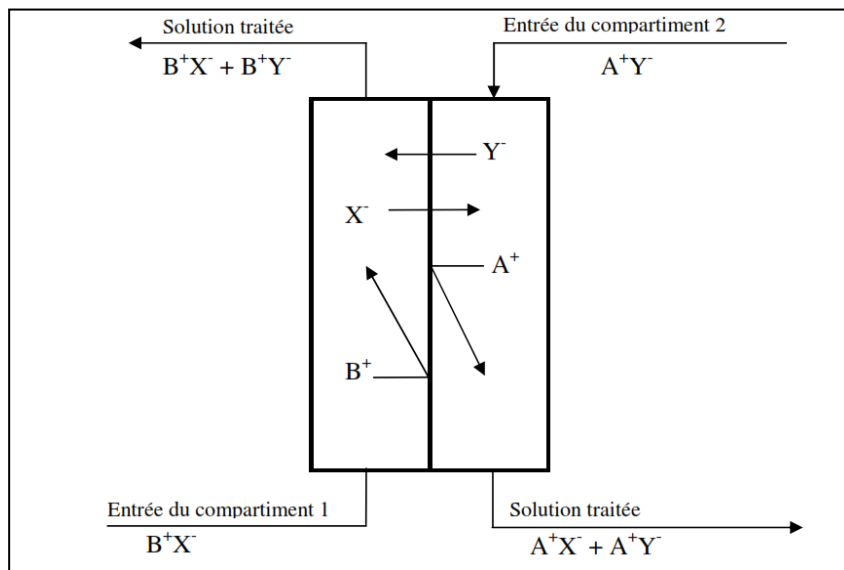


Figure II.16 : Principe de la dialyse de Donnan

Actuellement, la DIC n'est exploitée que comme une technique de pré-concentration avant analyse : dosages électrochimiques, absorption atomique et surtout chromatographie ionique.

II.7. Propriétés des membranes

II.7.1. La perm-sélectivité

La sélectivité d'une membrane dépend de sa nature, structure, l'environnement chimique à proximité et des propriétés de la substance à séparer. Elle s'exprime par un taux de rétention inscrit comme (TR) ou par un facteur de sélectivité [15] :

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \quad \text{II.2}$$

C_{SP} : concentration d'un soluté dans le perméat.

C_{SA} : concentrations d'un soluté dans l'alimentation.

Il y a deux valeurs particulières du TR à prendre en considération (valeurs exprimées en pourcentages) :

- $TR=0\%$ implique que le soluté passe directement à travers la membrane ;
- $TR=100\%$ implique que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite perm-sélectives si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en bloquant les co-ions. La perm-sélectivité d'une même membrane varie en fonction de la nature des solutions et de

leurs concentrations. La perm-sélectivité d'une membrane envers un ion donné peut être quantifiée par le nombre de transport, qui est défini comme étant la fraction du courant transportée par l'ion.

II.7.2. La Résistance électrique

Dans les procédés électro-membranaires, la résistance électrique de la membrane est un paramètre important ou elle doit être la plus faible possible afin d'éviter des chutes ohmiques élevées. Elle dépend de la nature des ions qui transportent le courant, nature du matériau polymère, de sa teneur en eau, de son degré de réticulation et de la concentration de la solution ou la membrane est équilibrée. Pour comparer des membranes, il est indispensable de le faire les mesure de conductivité dans des conditions quasi identiques.

II.7.3. La Diffusion et l'auto-diffusion

On parle de phénomène de diffusion, lorsque des ions traversent une membrane échangeuse d'ions en l'absence de courant électrique. Ce dernier est dû à une différence de concentration de l'électrolyte de part et d'autre la membrane. Les ions migrent du milieu le plus vers le moins concentré, et lorsque les solutions sont identiques on parle la de flux d'auto- diffusion.

II.7.4. Taux de conversion

Il représente la fraction d'un réactif qui réagit lors d'une réaction chimique. Le taux de conversion X pour un réactif i s'exprime pour un système fermé (cas d'un gradient de concentration) selon la formule mathématique suivante :

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} \quad \text{II.3}$$

Où : n : est la quantité de matière (moles).

0 : état initial.

t : état dans un temps donné

Dans le cas d'un système continu, par exemple une cuve agitée ou un réacteur tubulaire, le taux de conversion s'exprime de la même manière, à une différence près, les quantités n doivent être remplacées par des débits molaires.

Il ne faut surtout pas confondre taux de conversion avec rendement, car il nous donne juste les proportions de réactifs disparus, mais non pas les quantités de produit formé qui, elles, dépendent de la sélectivité.

II.7.5. Le seuil de coupure d'une membrane

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90 % des solutés sont retenus par la membrane [7]. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Celui-ci se mesure en g/mol ou en Dalton (1 Da = 1 g/mole). Le SC est une façon pratique de caractériser les membranes, mais pas tout à fait rigoureuse d'un point de vue scientifique, car il dépend aussi des caractéristiques du soluté ainsi que des conditions d'opération. Aussi le seuil de coupure doit-il être défini par rapport à un soluté donné.

II.7.6. Le colmatage et le nettoyage chimique des membranes

II.7.6.1. Les différents types de colmatage

Le colmatage, inhérent à tous les procédés de filtrations membranaires, résulte de l'accumulation des objets filtrés en surface de la membrane ou dans ses pores. Il se caractérise par une diminution de la perméabilité entraînant une baisse de productivité. Il existe quatre types de colmatage, qui peuvent être concomitants:

- Le colmatage par adsorption, caractérisé par l'adsorption de molécules (protéines, matière organique naturelle, ...) qui créent des liaisons fortes avec la membrane. Il peut avoir lieu en dehors des phases de filtration.
- La capture de particules, qui intervient lors de la filtration uniquement, et qui se caractérise par le blocage de particules dans les pores de la membrane par effet stérique sous l'effet de la force motrice.
- La formation de dépôt par accumulation d'objets. Cela peut se traduire par un changement d'état des fluides lorsque la concentration en objets dépasse une concentration critique. Il intervient notamment lors de la filtration d'objets capables de gélifier lorsqu'ils dépassent une concentration critique de gélification (certains polymères hydrosolubles par exemple). On observe alors la formation d'un gel physique dense en surface de la membrane qui augmente la résistance au transfert des fluides. Il peut avoir lieu, en osmose inverse, lors de l'accumulation de sels qui cristallisent en surface de la membrane.

- La création de bio-films, qui intervient lorsque des bactéries se développent à la surface de la membrane sous l'effet de conditions favorables à leur développement (température notamment), et en particulier dans les zones de faibles convections. Les bactéries sécrètent des exo polymères (EPS) qui forment un film peu perméable recouvrant la surface de la membrane.

Pour limiter les effets du colmatage, outre le choix d'une membrane et de paramètres de fonctionnement adaptés aux conditions d'utilisation, il est possible d'effectuer des actions en ligne entre deux filtrations.

Pour limiter les effets du colmatage dit réversible, on effectue généralement un rétro-lavage. Il consiste à envoyer de l'eau propre dans le sens inverse de celui de la filtration, décollant ainsi les objets déposés en surface des membranes.

Dans le cas de colmatages irréversibles (adsorption, bio-films), c'est-à-dire résistants aux rétro-lavages, il est nécessaire d'utiliser des produits chimiques pour limiter les effets du colmatage.

II.7.6.2. Le nettoyage chimique des membranes

Les solutions chimiques de nettoyage des membranes sont directement liées au type de colmatage irréversible mis en jeu [16]. Il existe trois types principaux de solutions:

- Les solutions basiques, particulièrement efficaces pour détruire les protéines adsorbées.
- Les solutions acides utilisées dans le cas de colmatage par des composés minéraux.
- Les solutions chlorées (hypochlorite de sodium), dont le pH est basique (pH 8 à 12 ;

A pH acide ($1 < \text{pH} < 6$), l'espèce HClO prédomine, alors qu'à pH basique, c'est ClO^- qui est présente majoritairement), qui permettent de lutter contre le développement bactérien. Ces solutions servent à désinfecter les membranes.

Les différents types de colmatage étant concomitants, on effectue généralement des lavages chimiques successifs en utilisant ces trois solutions, avant de faire un dernier rinçage à l'eau propre pour neutraliser les produits chimiques utilisés.

II.7.6.3. Le vieillissement chimique des membranes

L'utilisation des produits chimiques pour laver les membranes provoque leur vieillissement chimique. On observe une dégradation des polymères constitutifs des

membranes mais aussi de leurs additifs (en particulier les additifs polymères). Généralement, les attaques chimiques modifient la chaîne carbonée principale des polymères (rupture de chaîne ou réticulation) et/ou ses fonctions chimiques (substitution). Les mécanismes mis en jeu dépendent de la nature des solutions chimiques et de la nature du polymère.

La dégradation du polymère constitutif et des additifs de la membrane entraînent des modifications des propriétés macroscopiques de la membrane. Dans son travail de thèse, Ettiari a observé une fragilisation des membranes planes d'osmose inverse en polyamide après dégradation chimique par une solution d'hypochlorite de sodium [17]. Pellegrin *et al.* [18] observent une diminution de la résistance mécanique de fibres creuses en poly(éther sulfone) (PES) contenant de la PVP avec une diminution d'allongement à la rupture après trempage dans une solution d'hypochlorite de sodium. Rouaix *et al.* [19] ont mesuré une augmentation de la perméabilité et une diminution de la sélectivité de membranes en PSu contenant de la PVP après dégradation dans des solutions d'hypochlorite de sodium. La perte de performances résulte ici d'une dégradation combinée de la PSL et de la PVP. Une membrane durable doit être résistante chimiquement, fixant des objectifs en termes de polymères et d'additifs à utiliser.

On peut donc augmenter la durée de vie des membranes de deux manières:

- Utiliser des membranes moins colmatantes, ce qui impliquerait une baisse de la fréquence des lavages chimiques.
- Utiliser des polymères constitutifs et des additifs plus résistants chimiquement vis-à-vis des solutions de lavages chimiques.

II.8. Les membranes liquides

Parmi les procédés membranaires mis au point ces dernières décennies, les membranes liquides paraissent très intéressantes pour le traitement de solutions hydrométallurgiques diluées, elles permettent de combiner à la fois, les avantages de l'extraction liquide-liquide et ceux des autres procédés membranaires (dialyse de Donnan, ultrafiltration, électrodialyse, l'osmose inverse, etc). Elles opèrent en même temps, une séparation et une concentration avec une consommation faible d'énergie et de faible coût de réalisation [20-21].

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau qui sépare deux milieux aqueux (**figure II.17**). Elle permet la migration d'un soluté contenu dans la phase d'alimentation (phase I) vers la phase réceptrice (phase II) par diffusion sous l'effet d'un

gradient de concentration. A cause de leur nature liquide, ces membranes présentent certaines caractéristiques physico-chimiques qui leur sont propres.

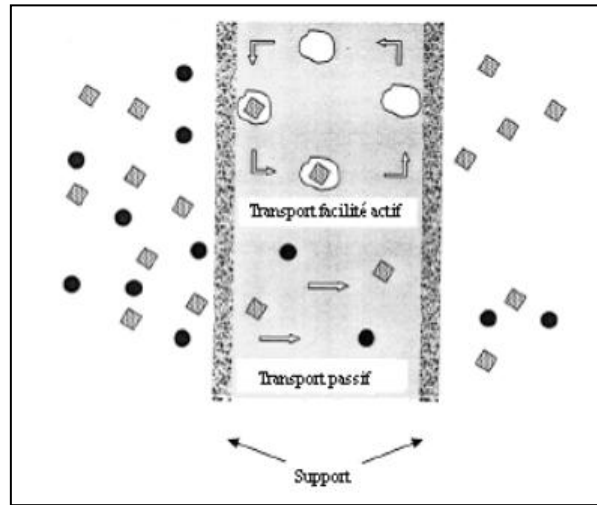


Figure II.17: transport facilité actif et transport passif à travers une membrane liquide.

II.8.1. Différents types de membranes liquides

Les membranes liquides se présentent sous différentes catégories :

- Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)
- Les membranes liquides émulsionnées (MLE)
- Les membranes liquides supportées (MLS)
- Les membranes polymères à inclusion (MPI)

II.8.1.1. Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)

La cellule de transfert de matière la plus simple est le pont de Schulmann, représenté sur la **figure II.18a** [22]. Ce dispositif expérimental est constitué d'un tube en forme de U dans lequel on place les trois phases en contact, une solution organique et deux solutions aqueuses. Burgard et al. [23] ont modifié ce système en utilisant un cylindre tournant (**figure II.18b**) qui nécessite une phase membranaire (extractant) plus importante comparée à celle de la phase source et réceptrice. Ce type de membrane est très utilisé à l'échelle du laboratoire.

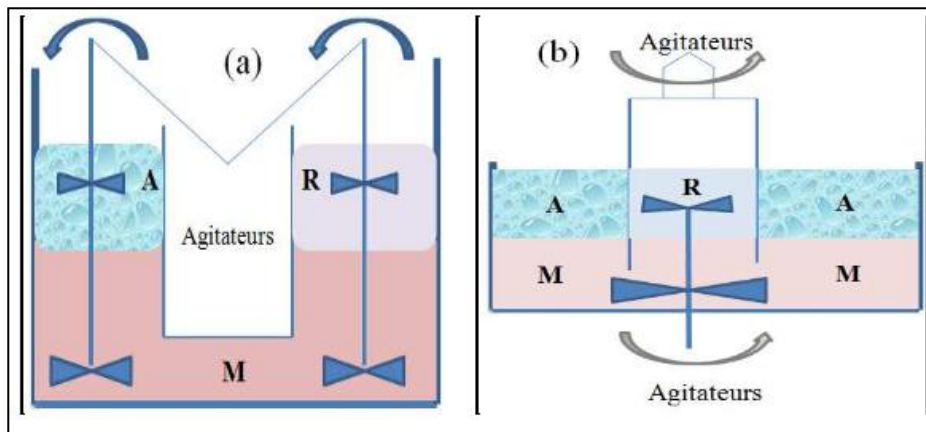


Figure II.18 : Dispositif de mise en œuvre de membrane liquide épaisse : (a) cellule de type pont de Schulmann (tube en U), (b) Contacteur de type cylindre rotatif.

A : alimentation, M : membrane, R : réception.

Ce type de membranes a été utilisé pour le transport des cations métalliques tels que le cuivre [24-25], le mercure [26-27], le palladium [29] et les métaux alcalins [30]. Les membranes liquides en volume ont été aussi utilisées très récemment pour l'étude de la cinétique et de la sélectivité du transport des acides aminés en utilisant l'acide di(2-éthylhexyle) phosphorique (D2EHPA) comme transporteur dissout dans le kérosène [31].

II.8.1.2. membranes liquides émulsionnées

Le principe de ce type de membrane est la formation d'une émulsion entre deux solutions non miscibles, une solution aqueuse et un liquide organique, qui est favorisé par une réduction de la tensio-activité interfaciale entre ces deux liquides non miscibles. L'ajout d'un tensioactif au système permet d'obtenir une émulsion eau dans huile qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique (**figure II.19**).

Ce type de membrane est appliqué dans le cas des polluants organiques ou inorganiques, des mélanges de polluants, des métaux ferreux et non ferreux, des métaux alcalins, des éléments radioactifs et des terres rares. Cette méthode est particulièrement applicable à la séparation de métaux lourds.

Strzelbicki et Charewicz [32] ont pu séparer les cations Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} en utilisant le di-(2-éthylhexyl) phosphorique acide (D2EHPA) comme extractant, l'acide laurique, l'acide caprylique, le LIX 70, le Kelex 100 et le sorbitan-mono-oléate comme surfactant.

Kumbasar [33], pour sa part, a étudié le transport et la séparation du cadmium des métaux (Zn, Fe, Pb, Al, Cu, Co, Ni) en utilisant le tri-n-octylamine (TOA) comme extractant et le Span 80 comme surfactant.

Le problème majeur qui se rencontre lors de la mise en œuvre de procédés industriels utilisant ce type de membrane est la difficulté de contrôle de la stabilité de l'émulsion, ce qui revient à pouvoir contrôler plusieurs paramètres en même temps, tels que les forces ioniques et le pH.

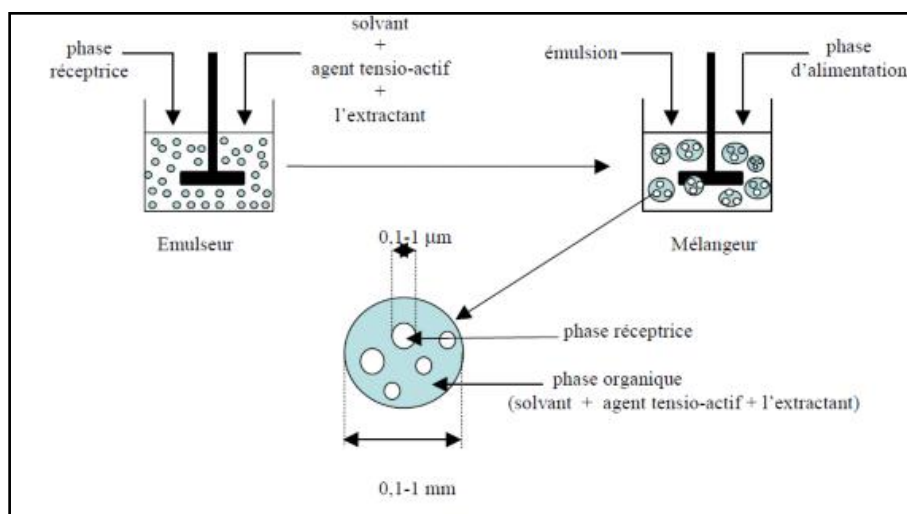


Figure II.19. Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée

II.8.1.3. Membranes liquides supportées

Dans ce type de membranes, on imprègne des pores fins d'un solide poreux inerte avec un liquide organique contenant un extractant (**figure II.20**). La phase organique est maintenue par capillarité dans le support ce qui exige l'utilisation de ligands très lipophiles pour ces systèmes. L'avantage de ce système est la possibilité d'utiliser une très faible quantité de transporteur d'où un gain du montant global de l'opération.

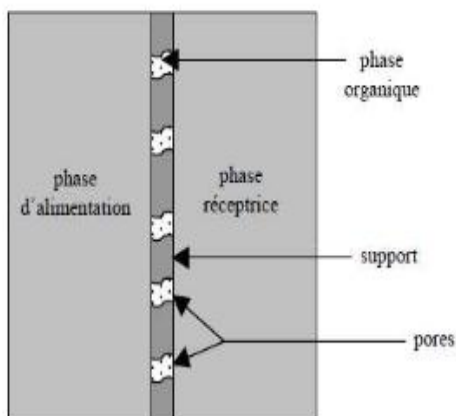


Figure II.20: Exemple de membrane liquide supportée.

Les MLS présentent plusieurs avantages entre autres :

- Faible consommation du solvant organique et de l'extractant
- Facile régénération de l'extractant.
- Sélectivité élevée.
- Faible consommation d'énergie ;
- Traitement de solutions diluées.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la séparation et de la récupération des métaux par ces membranes. Citons, en particulier, la récupération du cadmium (II) par le D2EHPA [34], l'extraction de Au(I) sous forme d'espèces cyanurées ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) en utilisant le LIX 79 [35]. Ces membranes ont été également appliquées au transport du rhodium (III) en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur [36].

II.8.2. Différents types de transport à travers les membranes liquides

II.8.2.1. transport simple (passif)

La membrane est un solvant simple, sans complexant et le transport dépend de la solubilité du soluté dans la membrane (**figure II.21a**).

II.8.2.2. transport facilité simple

La membrane contient un agent extractant et la phase d'alimentation ne renferme qu'une seule espèce chimique. Le transporteur réagit réversiblement et sélectivement avec le soluté. Le complexe formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce est libérée dans la phase réceptrice (**figure II.21b**).

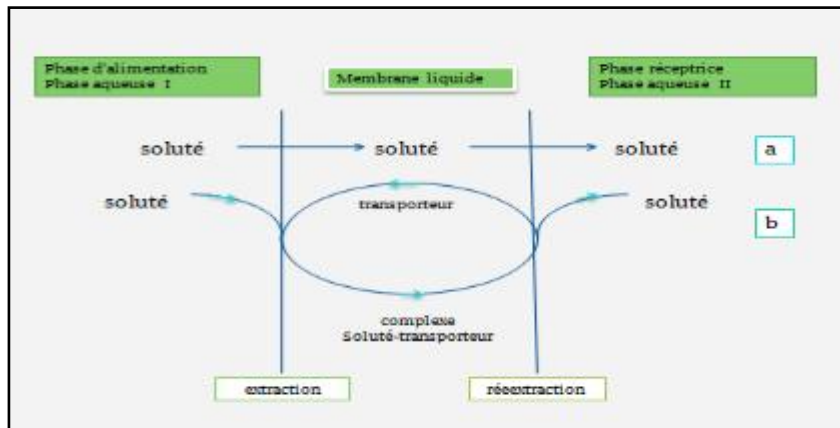


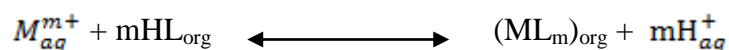
Figure II.21 : Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide. a) transport simple ; b) transport facilité.

II.8.2.3. Transport couplé

Dans le cas où le transport du soluté dépend du transfert de plusieurs espèces, qui sont capables de former un complexe dans la phase membranaire, le mécanisme est un transfert couplé. Le transfert couplé peut être un contre-transport ou un co-transport.

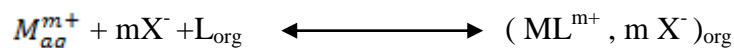
➤ Le contre transport (la pompe à pH)

Dans le contre transport, le soluté traverse la membrane dans le sens contraire de l'autre espèce. Ceci n'est observable que si la membrane contient un transporteur acide HL. Le transport du cation se fait par échange cation-proton suivant l'équilibre:



➤ Le co-transport

Dans le co-transport, le soluté est accompagné par une autre espèce qui migre dans le même sens. L'équilibre suivant est réalisé:



Ce type de transport s'applique aux ligands basiques ou neutres, le soluté est accompagné par un anion. La paire d'ions est complexée et extraite réversiblement par un extractant.

La **figure II.22** représente le mécanisme de séparation des ions à travers les membranes MLS par le transport couplé (contre transport et co-transport respectivement) étudié par Kocherginsky et al [37].

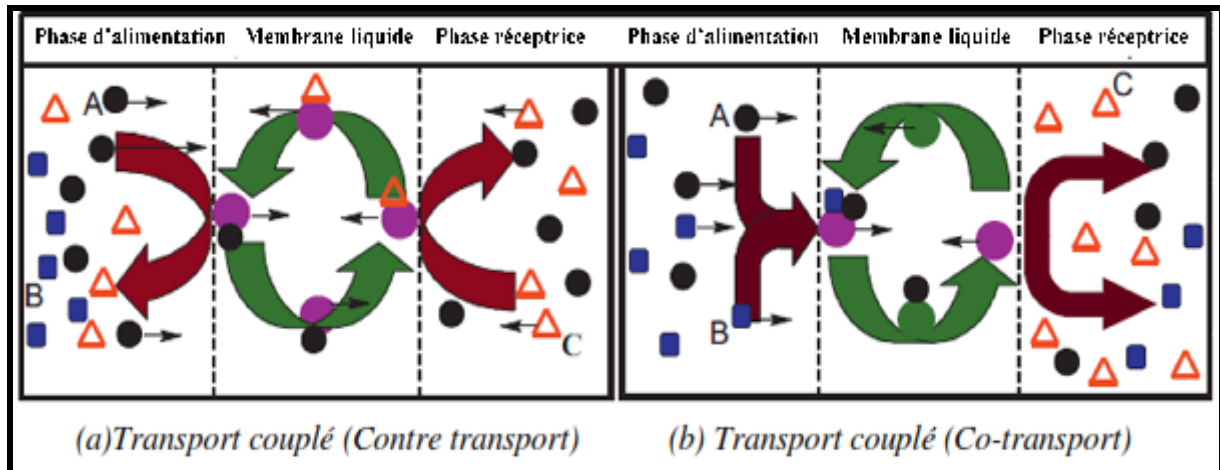


Figure II.22 : Transport couplé facilité des ions par la membrane liquide.

A (●) métal; B (■) Anion X^- (contre ion); C (Δ) les ions H^+

Le transport par diffusion à travers une membrane implique au minimum un système à trois phases et s'accompagne du franchissement de deux interfaces. Le transport d'une mole de matière depuis l'amont vers l'aval se décompose donc en trois étapes :

- a. complexation à l'interface amont selon un équilibre thermodynamique;
- b. Diffusion transmembranaire;
- c. Décomplexation à partir de l'interface aval, selon un nouvel équilibre.

Les étapes complexation (première interface) et décomplexation (deuxième interface) étant considérées comme des réactions instantanées dont la cinétique est extrêmement rapide devant la diffusion, seule l'étape intermédiaire obéit à la loi de Fick:

$$J = -D(dc/dx)$$

Cette équation montre que le flux de soluté est le produit du gradient de concentration qui existe dans la membrane d'abscisse x et qui représente la force motrice du processus, et du coefficient de diffusion (D) du soluté.

II.8.3. Stabilité des membranes liquides supportées

Le transport des métaux par les MLS est une technique très avantageuse, mais qui souffre du problème d'instabilité ce qui a empêché leurs utilisations à l'échelle industrielle.

Parmi les principales causes d'instabilité des MLS on peut citer:

- La solubilité du transporteur et du solvant dans les deux phases aqueuses [38-39].

- L'émulsion de la phase organique dans les deux phases aqueuses induite par les forces d'agitation [40-41].
- La précipitation des agents complexant aux interfaces liquides qui entraînent le blocage des pores de la membrane [42-43].
- La présence de pression osmotique sur la membrane.
- La diminution de la tension interfaciale par l'ajout du transporteur.

Pour y remédier à ces problèmes, plusieurs solutions ont été proposées :

- Ré-imprégnation des supports membranaires avec les liquides membranaires et leur approvisionnement en continu avec ces liquides [44-45]. Teramoto et al. ont régénéré des MLS dégradées en configuration de fibres creuses en ré-imprégnant simplement ces fibres avec la solution membranaire originale [46].
- Gélification de la solution organique à la surface de la membrane par la technique de polymérisation par plasma [47].
- La mouillabilité du support membranaire par la phase organique est un facteur important pour la stabilité de la membrane.
- Le support et les constituants de la phase organique doivent être sélectionnés avec beaucoup de soin de sorte à minimiser la tendance de la phase organique à quitter les pores du support peu de temps après le début du fonctionnement [48].

Le moyen le plus utilisé ces dernières années, pour surmonter les problèmes d'instabilité des MLS, est la conception de nouvelles membranes d'affinité stables dites membranes polymères à inclusion (MPI). Ces membranes présentent une efficacité comparable aux membranes liquides supportées et une stabilité nettement plus accrue que les MLS.

II.9. Les membranes polymères plastifiées

Actuellement les procédés membranaires se développent très rapidement suite à leurs nombreux avantages et leurs diverses applications. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la séparation et de la valorisation des ions métalliques en utilisant les différentes techniques membranaires.

La perte et le passage de la phase organique vers les phases aqueuses est la principale raison de l'instabilité des membranes liquides supportées, ainsi leur durée de vie limitée qui a sévèrement réduit les possibilités de leurs applications à l'échelle industrielle.

Afin de contrebalancer cet inconvénient majeur, un intérêt particulier a été porté au développement des membranes polymères plastifiées.

Une membrane polymère plastifiée est un système constitué essentiellement d'un transporteur piégé dans une matrice polymère plastifié à l'aide d'un plastifiant approprié.

II.9.1. Composition d'une membrane polymère à inclusion

Les membranes polymères à inclusion (MPI) sont composées d'un polymère de base, un plastifiant pour fournir l'élasticité et un transporteur pour assurer le transport facilité des espèces chimiques à séparer.

L'utilisation des polymères pour l'élaboration de nouvelles membranes permselectives en substitution des membranes commerciales a été l'objet de plusieurs travaux de recherche durant cette dernière décennie. La majorité de ces travaux se sont basés sur la synthèse de nouvelles membranes organiques à base du polymère triacétate de cellulose, leur mise en œuvre et leur étude physico-chimique des techniques de séparation utilisant de nouveaux matériaux polymériques ont été largement étudiés.

- **Polymère de base**

Les polymères qui forment le squelette d'une MPI sont généralement des thermoplastiques [49]. Ils sont constitués de monomères linéaires et comme il n'y a pas de liaisons transversales entre ces brins, ils peuvent être dissous dans un solvant organique approprié, où les monomères se séparent. La résistance mécanique du film membranaire thermoplastique est une combinaison de forces intermoléculaires et le processus d'enchevêtrement [50].

Le triacétate de cellulose (TAC) et le polychlorure de vinyle (PVC) sont parmi les polymères de base les plus utilisés dans la préparation des MPI, car ils fournissent une grande résistance mécanique aux membranes et sont compatibles avec la plupart des transporteurs. Néanmoins, seules quelques études ont été récemment portées sur l'effet de leurs propriétés sur la performance de MPI.

Le TAC est un polymère polaire ayant un nombre de groupes hydroxyle et acétyle qui sont capables de développer des interactions de type liaisons hydrogènes hautement orientées. En revanche, le groupe fonctionnel C-Cl dans le PVC est relativement polaire et des forces de dispersion non spécifiques dominent les interactions intermoléculaires. Par conséquent, le PVC est un polymère amorphe avec un faible degré de cristallinité en le comparant avec le

TAC qui est souvent hautement cristallin [51]. En outre, le TAC peut être légèrement hydraté [52], alors que le PVC ne l'est pratiquement pas. Cette hydratation caractéristique de TAC et d'autres dérivés de la cellulose qui les rend sujettes à l'hydrolyse, en particulier dans un environnement acide [53-54]. La polarité et la nature cristalline du polymère TAC peuvent le rendre incompatible avec des concentrations élevées de transporteurs non polaires hydrophobes. Cependant, il est à noter que l'excellente résistance mécanique du TAC est le plus souvent attribuée à son domaine cristallin [51]. En outre, les polymères à base de cellulose sont très infusibles [51], ce qui les rend particulièrement utiles pour les applications utilisant des MPI.

Fantàs et al. [55] ont étudié des MPP à base de PVC et TAC comme polymères de base contenant Aliquat336 en tant que transporteur et le 2-nitrophenyle octyle éther (NPOE) comme plastifiant pour la pré-concentration de Cr (VI). Les résultats ont révélé que la matrice polymère n'a pas affecté l'extraction de Cr (VI), du moment que l'efficacité d'extraction est la même (75%) pour les deux polymères.

Kebiche-senhadji et al. [56] ont comparé des MPI contenant Aliquat336 et TAC ou PVC avec trois masses moléculaires différentes pour l'extraction de Cr (VI). Les résultats ont révélé que la nature du polymère de base a eu une faible influence sur l'efficacité du transport. Les meilleurs rendements d'extraction ont été obtenus avec des membranes à base de PVC avec la masse moléculaire la plus faible (43 000 g/mol).

Upitis et al. [57] ont testé des MPI en utilisant le PVC comme polymère avec une large gamme de masse moléculaire moyenne. Aliquat336 a été sélectionné pour l'extraction de Cu (II) et Cd (II). Les auteurs ont observé que le PVC avec la masse moléculaire moyenne la plus élevée (233 000 g/mol) était très peu soluble dans du tétrahydrofurane (contenant l'Aliquat336) pendant la préparation de la membrane. En outre, des membranes préparées avec le PVC avaient une perte de masse de 25,7% par rapport aux membranes préparées avec du PVC à petit poids moléculaire. Des membranes similaires très performantes pour l'extraction du Cadmium ont été obtenues pour tous les PVC utilisés, bien que l'équilibre a été atteint après 3,5 h pour les membranes contenant du PVC avec la masse moléculaire la plus élevée par rapport à 8h pour les autres types de PVC.

M. O'Rourke et al. [58] ont utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour estimer les constantes diélectriques (statiques) des polymères de base tels que le PVC, le TAC

et le polystyrène (PS). Les MPI ont été élaborées en utilisant différentes quantités de polymères, l'Aliquat336 comme transporteur et le trisbutoxyéthylphosphate (TBEP), le dioctylsébecate (DOS) et le 2-nitrophényloctyléther (NPOE) comme plastifiants. Les données d'EIS rapportées sont en cohérence avec un seuil de percolation avec les constantes diélectriques à des concentrations élevées d'Aliquat336, ce qui illustre l'aptitude de la technique EIS pour la percolation membranaire. En plus du TAC, PVC et PS, plusieurs autres polymères de base ont été également testés.

Ocampo et al. [59] ont testé le propionate d'acétate de cellulose, butyrate d'acétate de cellulose et le phtalate d'acétate de cellulose pour la préparation des MPI en utilisant le DNNS et le DNNDS comme transporteurs. Cependant, aucune membrane ne pourrait être obtenue lorsque le DNNS et le DNNDS ont été utilisés simultanément.

L'acétate de cellulose (AC), à la différence du TAC, a été utilisé avec succès sans plastifiant pour élaborer des MPP avec des transporteurs macrocycliques de la famille des calixarènes: calix [4] résorcinarènes [60] et calix [4] pyrrole [61].

Le PVDF est un polymère fluoré thermoplastique pur qui a été également testé en tant que polymère de base dans les MPI pour le transport de Cr (VI) en utilisant Cyphos IL104 comme transporteur [62] ou en tant que support inerte de la membrane pour des MPP à base de PVC [63]. Ses propriétés, potentiellement intéressantes, telles que l'hydrophobicité, la bonne résistance chimique et l'excellente stabilité thermique et mécanique, font que le PVDF est un bon polymère de base dans la synthèse des MPI.

Des membranes polymères ont été préparées à partir de mélanges de poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) / acétate de cellulose (AC) par la méthode d'inversion de phase induite par immersion et précipitation. Les résultats ont montré que la membrane préparée à partir du rapport AC/PVDF de 30/70 a montré une augmentation de la taille des pores de la membrane. Cependant, la membrane élaborée avec un rapport AC/PVDF de 20/80 a présenté le plus haut flux et a été sélectionnée comme la membrane optimale [64].

Des MPI contenant 70% (en poids) de PVDF-HFP, comme polymère de base et 30% (en poids) d'Aliquat336 en tant que transporteur ont été préparées par les techniques d'évaporation du solvant (solvent evaporation casting) et d'inversion de phase à partir des solutions des composants de la membrane dissouts dans du tétrahydrofurane (THF) et le N, N-diméthylformamide. Ces MPI ont été comparées en termes de leur capacité à extraire

l'anion thiocyanate comme une espèce chimique ciblée. Les résultats obtenus dans cette étude indiquent que l'utilisation de PVDF-HFP comme polymère de base dans les MPI améliore leur performance par rapport aux MPP avec des polymères traditionnellement utilisés tels que le PVC et TAC [65].

S. Benkhaya et A. El Harfi [66] ont synthétisé une membrane asymétrique obtenue à l'aide d'un mélange de Polymères/solvant et non solvant dont le rapport massique en polymère est PSL/PEI (5/0.1). Cette membrane présente aussi des propriétés mécaniques et hydrodynamiques intéressantes. En effet, le débit de la membrane obtenue est de 16000l/jm² pour une pression 20cmHg et le pouvoir de décoloration peut atteindre 71.2% pour le rouge de cibacrone et 85.36% pour l'indigo.

- **Plastifiant**

Les chaînes moléculaires individuelles dans les MPI sont maintenues stables grâce à une combinaison de différents types de forces attractives. Parmi celles-ci, les forces de Van Der Waals qui sont abondantes mais sont faibles et non spécifiques, tandis que des interactions polaires sont beaucoup plus fortes, mais elles peuvent se produire uniquement dans les centres polaires de la molécule [67]. Celui-ci se traduit souvent par une couche mince non flexible rigide avec une structure tridimensionnelle à l'intérieur de sa matrice polymère [51,67]. Cette rigidité de la structure tridimensionnelle est cependant défavorable pour un flux de diffusion de la matière à l'intérieur de la matrice du polymère [51]. Par conséquent, les plastifiants sont souvent utilisés pour augmenter l'affinité avec les espèces métalliques, les flux ainsi que la malléabilité et la souplesse de la membrane. Le rôle d'un agent plastifiant est de pénétrer entre les molécules du polymère et de "neutraliser" les groupes polaires du polymère avec ses propres groupes polaires ou pour augmenter simplement la distance entre les molécules de polymère et par conséquent de réduire la puissance des forces intermoléculaires [67].

Bien qu'il existe un grand nombre de plastifiants disponibles dans le commerce, peu d'entre eux ont été testés pour des applications dans les MPI. Parmi eux, le 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE) et le 2-nitrophényl pentyl éther (2-NPPE) ont été utilisés dans la majorité des études réussies.

Les plastifiants sont généralement des composés organiques contenant une chaîne d'alkyle hydrophobe avec un ou plusieurs groupements polaires hautement solvatants. La première régit la compatibilité du plastifiant avec la membrane alors que le second développe

des interactions avec les groupements polaires du polymère de base et donc les neutraliser. Par conséquent, un équilibre entre les parties polaires et non polaires de la molécule du plastifiant est un facteur important comme il a été illustré dans une étude antérieure par Sugiura [68].

Des efforts considérables ont été réalisés pour élucider l'influence du plastifiant sur la performance de la membrane. Les résultats présentés dans ces études soulignent le rôle essentiel du plastifiant comme un élément clé de la MPI. Il est à noter que plusieurs extractants tels que les sels d'ammonium quaternaires et les esters d'acide phosphorique peuvent également jouer le rôle d'un plastifiant. Par conséquent, dans ce cas, l'ajout d'un plastifiant ne peut être nécessaire [69-73].

Des membranes à base de D₂EHPA/TAC contenant différents plastifiants ont été étudiées par plusieurs auteurs pour leur capacité à transporter des ions métalliques (par exemple, Fe (III) [74], Cr (III) [75] et les gaz [76] en utilisant le NPOE comme plastifiant, Pb (II) [77] et In (III) [78] avec le TBEP comme plastifiant; et Cr (III) / Cr (VI) [79] avec Aliquat336 comme plastifiant). Des membranes polymères plastifiées MPP contenant le 2-nitrophényle octyle éther (NPOE) comme plastifiant, LIX 84 I comme transporteur et le PVC en tant que polymère de base ont été préparées pour transporter Cu (II) à partir de solutions d'ammoniac. Les résultats obtenus ont montré que les rendements d'extraction et de rétro-extraction de Cu (II) dans les MPP pourraient être significativement améliorés par addition de 30% (en poids) de NPOE [80].

- **Transporteur**

Le transport à travers les MPP se fait grâce à un extractant qui joue le rôle d'un agent complexant ou d'un échangeur d'ions. Le complexe ou la paire d'ions formée entre l'ion métallique et le transporteur est solubilisé dans la membrane, ce qui facilite le transport des ions métalliques. Les classes les plus connues des réactifs d'extraction à savoir basiques, acides et chélatantes, neutres ou chargées et aliphatiques ou cycliques ont tous été étudiés dans les MPI.

Les phénomènes de transport actuels dans les MPI sont toutefois relativement complexes et peuvent être fortement influencés par les propriétés physico-chimiques de l'extractant et le soluté ciblé, mais aussi par la composition chimique de la phase membranaire, ainsi que la nature des deux phases d'alimentation et de réception. Bien que plusieurs articles spécialisés

aient discuté de l'importance de ces propriétés physico-chimiques [81-84], plus d'effort et de réflexion dans le domaine de la recherche sont encore nécessaires pour élucider les relations complexes entre ces facteurs et par conséquent leur effet sur la perméabilité et la sélectivité de la membrane. La compréhension de ces relations est particulièrement importante étant donné la diversité des extractants étudiés qui ont des différences significatives dans leurs propriétés physico-chimiques et les modes de transport.

Il est à noter que bien qu'il existe un certain nombre de transporteurs commerciaux disponibles, la synthèse de nouveaux complexants spécifiques est toujours d'actualité. Des transporteurs basiques, acides et solvatants sont des réactifs communs dans l'extraction par solvant et ont été abondamment étudiés et utilisés à grande échelle industrielle dans de nombreuses applications en hydrométallurgie [85-87].

Des composés macrocycliques (éthers-couronnes) et macro-bicycliques (cryptands) ont eu également un intérêt particulier pour de nombreux chercheurs pour la préparation des MPI en raison de leur force spécifique de complexation qui se traduit souvent par une excellente sélectivité de séparation [87]. Ils peuvent, cependant, être très coûteux pour les applications à grande échelle et de leurs incidences sur l'environnement ainsi que de nombreuses autres caractéristiques demeurent inconnues à ce stade. Les transporteurs de ce groupe ont été utilisés dans près de la moitié des articles en PIM signalés à ce jour dans la littérature. En outre, les éthers-couronnes et les cryptands, contrairement à d'autres transporteurs ont été sélectionnés, pour être utiles dans la séparation des métaux alcalins et alcalineux-terreux.

Walkowiak et al. [88] ont étudié le transport des cations métalliques alcalins à travers les MPI contenant un acide alkyl-dibenzo-16-couronne-5-oxyacétique. Un flux maximal a été trouvé lorsque le groupement latéral alkyle contient neuf atomes de carbone avec une efficacité de transport nettement plus faible lorsque la chaîne alkyle est plus longue [89].

Dans une autre étude, Aguilar et al. [82] ont montré que la sélectivité de la membrane et l'efficacité des transports pourraient être optimisés par la conception d'un extractant macrocyclique avec une combinaison judicieuse de la taille de la cavité et des groupes substituants.

La comparaison du transport facilité de Ag (I) et Cu (II) a été rapportée par Arous et al. [90] en utilisant une série de polyéthers macrocycliques dans des MPI à base de TAC/NPOE. Les expériences de transport ont montré un flux sept fois plus élevé pour les MPI en comparant

aux MLS analogues. Des études similaires [91,92] ont été rapportées sur l'utilisation de l'éther-couronne (18-couronne-6) dans des membranes à base de TAC/NPOE pour le transport de Ag (I), Cu (II) et Au (III). Ces études visaient à fournir une compréhension des facteurs qui contrôlaient les propriétés de la membrane.

Une membrane à base de TAC plastifiée par le NPPE en incorporant le 1-décyle-2-méthylimidazole comme transporteur a été utilisée avec succès pour la séparation de 92% de la quantité initiale de Cu (II) par rapport à d'autres métaux (Zn (II), Co (II) et Ni (II)) [93].

II.9.2. Mécanisme de transport dans les MPI

Le mécanisme de transport d'ions métalliques à travers une membrane polymère plastifiée est de plusieurs types :

- Le transport est contrôlé par la diffusion classique du complexe métal-transporteur observée dans les MLS [94-95].
- Le transport est assuré par saut de ces ions métalliques d'un site à l'autre (fixed site jumping) [96] comme le montre la **figure II.23**.
- White et al. [97] ont proposé un nouveau mécanisme contrôlé par saut des sites mobiles (mobile-site jumping).

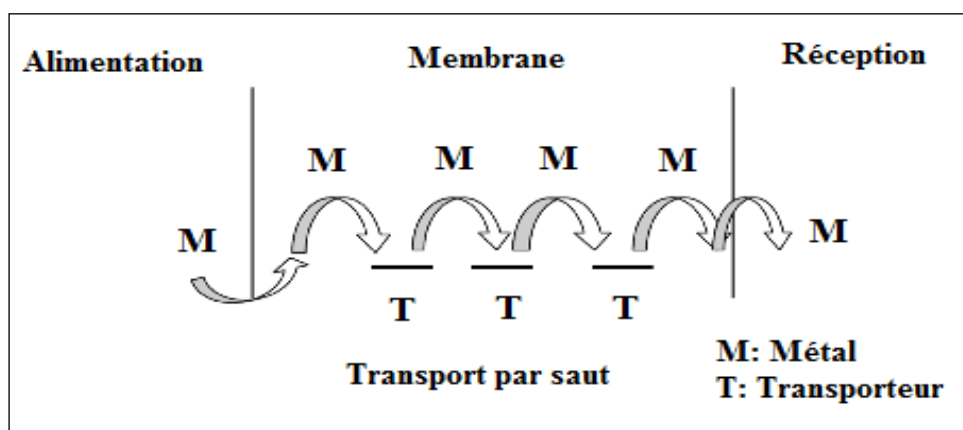


Figure II.23 : mécanismes de transport à travers une membrane MPP.

La **figure II.24** schématise le mécanisme proposé par Claudia et al [98-99] pour le transport des ions métalliques (Cd(II) et Pt (IV)) dans un milieu chlorure à travers la membrane MPP à base de TAC, contenant l'Aliquat336 et lasalocid A comme transporteurs respectifs de ces deux ions. Ces auteurs ont montré que lorsque la concentration en transporteur augmente, des micro-domaines liquides (où des molécules de complexants deviennent solvatées par le plastifiant) coalescent pour former une sorte de réseaux de chemins continus qui arrivent à

joindre les deux interfaces de la membrane. Un flux significatif n'est obtenu que lorsque ce réseau de chemins de transport est bien établi et que leur nombre est élevé. Plus les chemins de transport du complexe métal-complexant à travers la MPI sont courts et bien organisés plus le flux de transport est important.

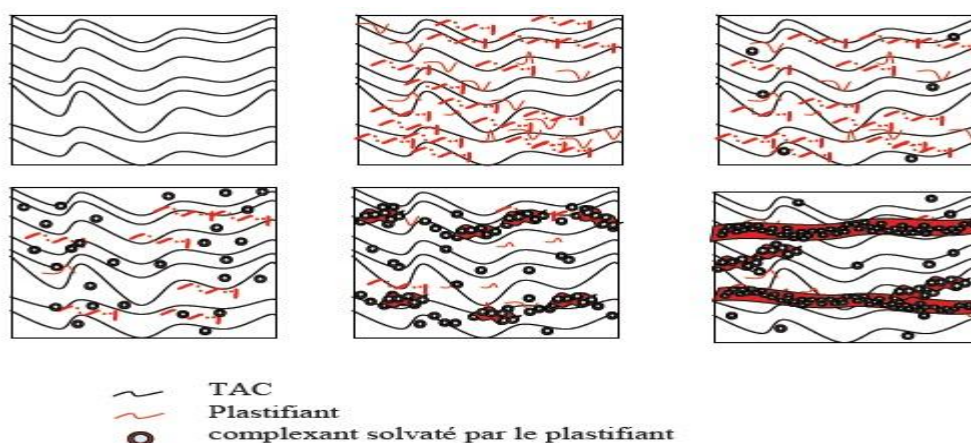


Figure II.24: Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaines liquides.

Arous et al. [100] ont développé de nouvelles MPI utilisées pour le transport des ions Pb(II) et Cd(II) en utilisant le TAC comme polymère de base, le tributyle phosphate (TBP) comme transporteur et le NPOE ou le TEHP comme plastifiants. Les mêmes auteurs ont également élaboré des MPP constituées du TAC, du NPOE et du trioctyle phosphine oxyde (TOPO) comme transporteur spécifique de l'uranium et du molybdène [101].

L'amélioration des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des membranes a été réalisée, par la suite, en synthétisant une nouvelle série de membranes organiques à base de plusieurs polymères tels que : le poly4-vinyle pyridine (P4VP), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le polyéthylène glycol (PEG) et le poly chlorure de vinyle (PVC). Une étude des différents paramètres influençant la séparation et la récupération des métaux toxiques en utilisant les membranes synthétiques en les comparant avec des membranes commerciales à base du polypropylène a été effectuée [102].

Afin d'améliorer la sélectivité et l'efficacité de ces techniques, l'association synergique entre la séparation par membrane échangeuse d'ions et l'énergie solaire à travers la photo électrochimie a été mise en œuvre.

La première combinaison de ce nouveau procédé a été réalisée en utilisant une membrane synthétique afin de déposer le cadmium et/ou le plomb par voie photo-électrochimique en utilisant une électrode semi-conductrice synthétique de type « p -CuFeO₂ ». L'étude du transport des cations à travers ce nouveau procédé hybride a été comparée avec celle utilisant des membranes commerciales échangeuses de cations. Les résultats obtenus ont montré que les membranes synthétisées sont beaucoup plus performantes que les membranes commerciales.

Dernièrement, Yahia Chérif et al. [103-104] ont développé une nouvelle classe de membranes polymériques plastifiées (MPP) pour la séparation de cations. Les membranes synthétisées sont constituées du triacétate de cellulose (TAC) modifiée par des poly-électrolytes (acide polyphosphorique, le polyvinylpyrrolidone, le polyacide acrylique, le polyvinyle alcool et le poly-anetholsulfonique acide) en utilisant du 2-hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) incorporé dans le squelette polymérique en tant que transporteur et le tris-éthylhexyle phosphate (TEHP) ou la glycérine comme plastifiants. Les résultats photo-catalytique ont prouvé que le système combiné n -WO₃/membranes/ p -CuFeO₂ améliore considérablement le transfert des électrons vers la delafossite CuFeO₂ d'où l'augmentation de la photo-réduction du cadmium.

Hamane et al. [105] ont étudié la combinaison entre l'adsorption, les membranes polymériques et la photo-catalyse afin de récupérer les ions Pb²⁺. Le semi-conducteur p -CuCrO₂ est placé à côté de la membrane cationique alors que le semi-conducteur n -Sr₂Fe₂O₅ est placé à côté de la membrane anionique. Les membranes synthétisées sont constituées du TAC modifiées par des poly-électrolytes (PEI, PVA) et plastifiées par le 2-nitrophényle pentyle éther (NPPE).

La photo-électrodialyse a indiqué que le système combiné p -CuCrO₂/membranes/ n -Sr₂Fe₂O₅ améliore considérablement le flux de diffusion de Pb²⁺ où la photo-réduction de ces ions passe de 35% sous lumière artificielle à 86% sous la lumière solaire.

Références bibliographiques:

- [1] F.Aulas , M. Rumeau, M.Renaud et B.Tyburce, Application de l'ultrafiltration à la récupération de cations métalliques en solution, Informations Chimie., 204, (1980), 145-151.
- [2] A. Maurel, Techniques de l'ingénieur, Tome I., Techniques séparatives à membranes Considérations théoriques ,(1993), 1-2850.
- [3] J.P. Brun, Procédés de séparation par membranes, Ed masson, (1989).
- [4] P.R. Danesi, Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, Separation Science and Technology, 19., (1984), 857.
- [5] M.V.H. Mulder, Basic Principles of membrane Technology, Kluwer Academic Publisher., (1991), 270.
- [6] Wagner Jorgen, Membrane filtration Handbook: Practical Tips and Hints, Edition Osmonics, (2001).
- [7] F.G. WILHELM, Thèse à l'Université de twente (Pays-Bas), Bipolar membrane Electrodialysis (2001).
- [8] H. Strathmann, Ion Exchange Membrane Separation Processes, Membrane Science and Technology, Series 9, Elsevier, (2004).
- [9] P. J. James, T. J. Mc Master, J. M. Newton, M. J. Miles; In situ rehydration of perfluorosulphonate ion-exchange membrane studied by AFM, Polymer., 41, (2000), 4223.
- [10] E. A. Bribiesca, Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle, mémoire de Maîtrise en Sciences et Technologie des Aliments, Université Laval, Canada, (2005).
- [11] N. Drouiche, H. Grib, N. Abdi, H. Lounici, A. Pauss, N. Mameri, Electrodialysis with bipolar membrane for regeneration of a spent activated carbon ,Journal of Hazardous Materials., 170, (2009), 197–202.
- [12] S. Graillon, Thèse de l'Université de Montpellier II France (1996).
- [13] K. N. Mani, F.P. Chlanda, C.H. Byszewski, Aquatech membrane technology for recovery of acid/basevalue for salt streams, Desalination., 68, (1988), 149.
- [14] A.T. Cherif, E. Dauverchain, C. Gavach, Information Chimie ., 311, (1989), 165-169.
- [15] M. Pontié, Les techniques séparatives à membrane.Théorie applications et perspectives, Paris Union Internationale pour les applications de l'électricité, (2001), 212.
- [16] Murielle RABILLER-BAUDRY, "Nettoyage et dé-colmatage des membranes de filtration" Les techniques de l'ingénieur J 2 797, pages 1-15.

- [17] A. Etti, "Vieillessement chimique de membranes d'osmose inverse", Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, (2011).
- [18] Pellegrin B, Causserand C., Gaudichet-Maurin E., Prulho R., Rivaton A., Gardette J.-L., Therias S., Ageing and Characterization of PES UF Membranes Exposed to Hypochlorite, Poster, 6th IWA MTC, Aachen, (2011).
- [19] S. Rouaix, C. Causserand, P. Aimar, "Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties", *Journal of Membrane Science.*, 277, (2006), 137–147.
- [20] J.A. Jonsson et L. Mathiasson, liquide membrane extraction in analytical sample preparation, *TrAC Trends in Analytical Chemistry.*, 18, (1999), 325-334.
- [21] F.J. Alguacil, A.G. Coedo, M.T. Dorado, I. Padilla, Phosphine oxide mediated transport modelling of mass transfer in supported liquid membrane transport of gold (III) using Cyanex 923, *Chemical Engineering Science.*, 56, (2001), 3115-3122.
- [22] J.P. Behr, M. Kirch, J. M. Lehn, Carrier-mediated transport through bulk liquid membranes: dependence of transport rates and selectivity on carrier properties in a diffusion-limited process, *Journal of the American Chemical Society.*, 107, (1985), 241.
- [23] M. Burgard, L. Jurdy, H.S. Park, R. Heimbürger, , Liquid-liquid extraction and liquid membranes: an analysis of transport rates of potassium and rubidium salts through a liquid membrane containing dibenzo 18 crown 6, *Nouveau Journal de Chimie.*, 7, (1983), 575.
- [24] M. Szpakowska, O.B. Nagy, Influence of physico-chemical control and of membrane composition on the coupled transport of copper(II) ions through bulk liquid membranes *Journal of Membrane Science.*, 168, (2000), 183-186.
- [25] A. Safavi, F. Peiravian, E. Shams, A selective uphill transport of copper through bulk liquid membrane using Janus Green as an anion carrier, *Separation and Purification Technology.*, 26, (2002), 221.
- [26] A. Safavi, E. Shams, Selective and efficient transport of Hg(II) through bulk liquid membrane using methyl red as carrier, *Journal of Membrane Science.*, 144, (1998), 37.
- [27] M. Shamsipur, M.H. Mashhadizadeh, G. Azimi, Highly selective and efficient transport of mercury(II) ions across a bulk liquid membrane containing tetrathia-12-crown-4 as a specific ion carrier, *Separation and Purification Technology.*, 27, (2002), 155.
- [28] N. Alizadeh, S. Salimi, A. Jabbari, Transport study of palladium through a bulk liquid membrane using hexadecylpyridinium as carrier, *Separation and Purification Technology.*, 28, (2002), 173

- [29] R.A. Bartsch, E.G. Jeon, W. Walkowiak, W. Apostoluk, Effect of solvent in competitive alkali metal cation transport across bulkliquid membranes by a lipophilic lariat ether carboxylic acid carrier, *Journal of Membrane Science.*, 159,(1999), 123.
- [30] M. Ma, B. Chen, X. Luo, H. Tan, D. He, Q. Xie, S. Yao, Study on the transport selectivity and kinetics of amino acids through di (2- ethylhexyl) phosphoric acid-kerosene bulk liquid membrane, *Journal of Membrane Science.*, 234,(2004),101.
- [31] N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden, R. W. M. lai, Liquid membrane processes for copper extraction, *Hydrometallurgy.*, 9, (1982), 277.
- [32] J. Strzelbicki et W. Charewicz, The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from multicomponent aqueous solutions, *Hydrometallurgy.*, 5, (1980), 143-254.
- [33] A. Kumbasar, extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant, *Hydrometallurgy.*, 95, (2009), 290-296.
- [34] J. Marchese, M. Campderros, mass transfer of cadmium ions in a hollow-fiber module by pertraction, *Desalination.*, 164,(2004), 141-149.
- [35] A. kumar, R. Haddad, G. Benzal, R. Ninou, A. M. Sastre, use of modified membrane carrier system for recovery of gold cyanide from alkaline cyanide media using hollow fiber supported liquid membranes: feasibility studies and mass transfer modeling, *Journal of Membrane Science.*, 174, (2000), 17-30.
- [36] C. Fantas, C. Palet, V. Salvado, M. Hidalgo, A hollow fiber supported liquid membranes based on Aliquat 336 as a carrier for rhodium (III) transport and preconcentration, *Journal of Membrane Science.*, 178(1-2), (2000), 131-139.
- [37] N.M Kocherginsky, Q. Yang, L. Seelam, Recent advances in supported liquid membrane technology, *Separation and purification technology.*,53,(2007),171.
- [38] F. F. Zha, A. G. fane, C. J. D. Fell, Instability mechanisms of supported liquid membranes under an osmotic pressure gradient, *Journal of Membrane Science.*, 107,(1995), 59-74.
- [39] C. fabiani, M. Merigiola, G. Scibona, A.M. castagnola, Degradation of supported liquid membranes under an osmotic pressure gradient, *Journal of Membrane Science.*, 30, (1987), 97-104.

- [40] A. M. Neplenbrock, D. Bargeman, C. A. Smolders, mechanism of supported liquid membrane degradation-emulsion formation, *Journal of Membrane Science.*, 67,(1992), 133-148.
- [41] F. F. Zha, A. G. Fane, C. J. D. Fell, Effect of surface tension gradient on stability of supported liquid membranes, *Journal of Membrane Science.*, 107, (1995), 75-86.
- [42] J. F. Dozol, J. Casas et A. Sastre, stability of flat sheet supported liquid membranes in the transport of radionuclides from reprocessing concentrate solutions, *Journal of Membrane Science.*, 82 ,(1993), 237-246.
- [43] R. Chiarizia, Stability of supported liquid membranes containing long-chain aliphatic amines as carriers, *Journal of Membrane Science.*, 55, (1991), 65-77.
- [44] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, P. G. Rickert, K. M. Hodgson, Application of supported liquid membranes for removal of uranium from groundwater, *Separation Science and Technology.*, 25, (1990), 1571-1586.
- [45] R. Molinari, L. Bartolo, E. Drioli, Coupled transport of amino acids through a supported liquid membrane. Experimental optimization, *Journal of membrane science.*, 73, (1992), 203-215.
- [46] M. Teramoto, H. Tanimoto, Mechanism of copper permeation through hollow fiber liquid membrane., *Separation Science and Technology.*, 18, (1983), 871-892.
- [47] A. M. Neplenbrock, D. Bargeman et C.A. Smolders, Supported liquid membranes: stabilization by gelation, *Journal of Membrane Science.*, 67, (1992), 149-165.
- [48] P. Deblay, S. Delepine, M. Minier, H. Renon, *Separation and Science Technology.*, 26, (1991), 97.
- [49] F.W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., Wiley, New York, (1984).
- [50] R.P. Wool, Polymer entanglements, *Macromolecules.*, 26,(1993), 1564–1569.
- [51] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, (1953).
- [52] D.A. Lannon, E.J. Hoskins, Effect of plasticizers, fillers, and other additives on physical properties, in: P.D. Ritchie (Ed.), *Physics of Plastics*, Iliffe Books Ltd., London, (1965).
- [53] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science.*, 229,(2004),87–93.

- [54] T.G. Levitskaia, J.D. Lamb, K.L. Fox, B.A. Moyer, Selective carrier mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures, *Radiochimica Acta.*, 90,(2002), 43–52.
- [55] C.Fontas, I.Queralt, M.Hidalgo, Novel and selective procedure for Cr (VI) determination by X-rayfluorescence analysis after membrane concentration, *SpectrochimicaActa,PartB.*,61, (2006), 407–413.
- [56] O.Kebiche-Senhadji, S.Tingry, P.Seta,M.Benamor, Selective extraction of Cr (VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat336) as carrier, *Desalination.*, 258,(2010),59–65.
- [57] A. Uptis, J. Peterson, C. Lukey, L.D. Nghiem, Metallic ion extraction using polymer inclusion membranes(PIMs):optimizing physical strength and extraction rate, *Desalination and WaterTreatment.*,6,(2009),41–47.
- [58] Michelle O'Rourke, Noel Duffy, Roland De Marco and Ian Potter, Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Simple Method for the Characterization of Polymer Inclusion Membranes Containing Aliquat 336,*Membranes.*, 1,(2011), 132-148.
- [59] A.L.Ocampo,J.C.Aguilar,E.R.D.Miguel,M.Monroy,P.Roquero,J.deGyves, Novel proton-conductingpolymerinclusionmembranes, *Journal of Membrane Science.*,326,(2009), 382–387
- [60]N.Benosmane,B.Guedioura,S.M.Hamdi,M.Hamdi,B.Boutemur,Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calyx [4] resorcinarenes as carriers, *Materials Science and Engineering.*, 30,(2010),860–867.
- [61] A.J.M. Valente, A. Jimenez, A.C. Simoes, H.D. Burrows, A.Y. Polishchuk, V.M.M. Lobo, Transport of solutes through calyx [4] pyrrole containing cellulose acetate films, *European Polymer Journal*,43, (2007), 2433–2442.
- [62] L. Guo, Y.H. Liu, C. Zhang, J. Chen., Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and CyphosIL104 carrier for Cr(VI) transport, *Journal of Membrane Science*,372, (2011),314–321.
- [63] M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, Separationof1-butanol by pervaporation using polymer inclusion membranes containing ionic liquids, *Solvent Extraction Research and Development, Japan.*,18, (2011), 75–83.
- [64] Mohammad Hossein Razzaghi, Aliakbar Safekordi, Maryam Tavakolmoghadam Fatemeh Rekabdar, Mahmood Hemmati, Morphological and separation performance study of PVDF/CA blend membranes, *journal of membrane science.*, 470, (2014), 547–557.

- [65] Yukie O'Bryan a, Robert W. Cattralla , Yen B. Truong b , Ilias L. Kyrtzis b , Spas D. Kolev. The use of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for the preparation of polymer inclusion membranes. Application to the extraction of thiocyanate, *Journal of Membrane Science.*, 510, (2016), 481–488.
- [66] Said Benkhaya and Ahmed El Harfi, Synthesis of a new asymmetric membrane and semi prior based on a mixture of polysulfone (PSU) and polyether imide (PEI) : Application to the removal of coloring solution, *International Journal of Innovation and Applied Studies.*, 10, (2015), 285-294.
- [67] J.K. Sears, J.R. Darby, *Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 1982, p. 1174
- [68] M. Sugiura, Effect of polyoxyethylen-*n*-alkyl ethers on carrier mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Separation and Science Technology.*, 27, (1992), 269–276.
- [69] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *Journal of Membrane Science.*, 176, (2000), 105–111.
- [70] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *Journal of Membrane Science.*, 138, (1998) 279–285.
- [71] R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development.*, 6, (1967), 231–237.
- [72] H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki, Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *Journal of Membrane Science.*, 7, (1980), 11–19.
- [73] S.D. Kolev, R.W. Cattrall, R. Paimin, I.D. Potter, Y. Sakai, Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes, *Analytica Chimica Acta.*, 413, (2000), 241–246.
- [74] B. Pospiech, W. Walkowiak, Studies on iron(III) removal from chloride aqueous solutions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *Physicochemical Problems of Mineral Processing.*, (2010), 195–204.

- [75] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktas, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *Journal of Membrane Science.*, 329,(2009), 169–174.
- [76] O. Kebiche-Senhadji, S. Bey, G. Clarizia, L. Mansouri, M. Benamor, Gas permeation behavior of CTA polymer inclusion membrane (PIM) containing an acidic carrier for metal recovery (DEHPA), *Separation and Purification Technology.*, 80 , (2011),38-34.
- [77] G. Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-Flores, E.R.D. Miguel, M. Muhammed, J. deGyves, Transport characterization of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier, *Journal of Membrane Science.*, 250,(2005), 247–257.
- [78] E.R. de San, M. Miguel, J.C. Monroy-Barreto, A.L. Aguilar, J. de GyvesOcampo, Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components, *Journal of Membrane Science.*, 379, (2011), 416–425.
- [79] J. Konczyk, C. Kozlowski, W. Walkowiak, Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336, *Desalination.*, 263,(2010), 211–216.
- [80] Duo Wang, Jiugang Hu n , Ya Li, Mingbo Fu, Dabiao Liu, Qiyuan Chen. Evidence on the 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) facilitating Copper (II) transport through polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science.*,501,(2016),228–235.
- [81] A.Y. Nazarenko, J.D. Lamb, Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkyl naphthalenesulfonic acid, *Journal of Inclusion Phenomena.*, 29.,(1997),247–258.
- [82] J.C. Aguilar, E.R.D.S. Miguel, J.D. Gyves, R.A. Bartsch, M. Kim, Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb²⁺ extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta.*, 54,(2001),1195–1204.
- [83] W. Walkowiak, R.A. Bartsch, C. Kozlowski, J. Gega, W.A. Charewicz, B. Amiri-Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.*, 246,(2000),643–650.
- [84] C. Kozlowski, W. Apostoluk, W. Walkowiak, A. Kita, Removal of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii.*, 36,(2002), 115–122.

- [85] M. Cox, Solvent extraction in hydrometallurgy, in: J. Rydberg, et al. (Eds.), Solvent Extraction Principles and Practice, Merce Dekker, Inc., New York, (2004).
- [86] G.W. Stevens, J.M. Perera, F. Grieser, Interfacial aspects of metal ion extraction in liquid–liquid systems, *Reviews in Chemical Engineering.*, 17,(2001), 87–110.
- [87] G.W. Stevens, J.M. Perera, F. Grieser, Metal ion extraction, *Current Opinion Colloid and Interface Science.*, 2,(1997), 629–634.
- [88] W. Walkowiak, M. Ulewicz, C.A. Kozlowski, Application of macrocyclecompounds for metal ions removal and separation—a review, *ARS SeparatoriaActa.*, 1,(2002), 87–98.
- [89] W. Walkowiak, R.A. Bartsch, C. Kozlowski, J. Gega, W.A. Charewicz, B. Amiri-Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.*, 246,(2000),643–650.
- [90] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *Journal of Membrane Science.*, 241,(2004),177–185.
- [91] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Material Science andEngineering.*, C 25,(2005),436–443.
- [92] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *Journal of Membrane Science.*, 228,(2004),149–157.
- [93] M. Ulewicz, E. Radzimska-Lenarcik, Application of supported and polymer membrane with 1 decyl-2-methylimidazole for separation of transition metal ions, *Physicochemical Problems of MineralProcessing.*,48,(2012),91–102.
- [94] S. P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matasuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, *Journal of Membrane Science.*, 244,(2004),251.
- [95] T.A. Munro and B.D. Smith, Facilitated transport of amino acids by fixed-site jumping *Chemical Communication.*, 22,(1997),2167.
- [96] J. A. Riggs and B.D. Smith, Evidence for Fixed-Site Jumping Transport Mechanism *Journal of the American chemical society.*, 119 ,(1997), 2765.
- [97] K.M. White, B.D. Smith, P.J. Duggan, S.L. Sheahan, E. M. Tyndall, Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *Journal of Membrane science.* 194,(2001),165.

- [98] C. Fontas, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P. Roy, K. Steenkeste, M.P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, and P. Seta, Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised *Journal of membrane science.*,290, (2007), 62
- [99] C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM) *Journal of Membrane Science.*, 263, (2005), 96.
- [100] O. Arous, M. Amara, M. Trari, A. Bouguelia, H. Kerdjoudj, Cadmium (II) and lead (II) transport in a polymer inclusion membrane using tributyl phosphate as mobile carrier and CuFeO as a polarized photo electrode, *Journal of Hazardous Material.*, 180,(2010), 493–498.
- [101] N. Bayou, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, Elaboration and characterization of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphineoxyde (TOPO): application to the transport of uranium and molybdenum ions, *Comptes Rendus Chimie.*, 13,(2010), 1370–1376.
- [102] F. Smail, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj. Competitive transport across polymeric membranes. Study of complexation and separation ions, *Comptes rendus chimie.* ,16, (2013), 605-612.
- [103] A. Yahia Cherif, O. Arous, M. Amara and H. Kerdjoudj. Cellulose triacetate/poly-electrolytes membranes. Synthesis and Characterizations, *Topics in Chemistry and Material Science.*,6, (2011), 98.
- [104] A. Yahia Cherif, O. Arous, S. Omeiri, M. Amara, H. Kerdjoudj and M. Trari. Synthesis of modified polymer inclusion membranes for photo-electrodeposition of cadmium using polarized electrodes, *Journal of Hazardous Materials.*, 227.,(2012), 386-393.
- [105] D. Hamane, O. Arous, F. Kaouah, M. Trari, H. Kerdjoudj and Z. Bendjama. Adsorption/photo electro dialysis combination system for Pb^{2+} removal using bentonite/membrane/semiconductor, *Journal of Environmental Chemical Engineering* .,3, (2015) ,60-69.

***Chapitre III : Matériel et
méthodes
expérimentales***

Chapitre III: Matériel et méthodes

Ce chapitre est réservé à la partie "matériel et méthodes" avec une brève description des différentes techniques de caractérisation des matériaux élaborés. Nous présenterons en premier lieu la méthode de synthèse des différentes membranes polymériques. La deuxième partie traitera les différentes techniques de caractérisation afin de déterminer la morphologie, la structure, les propriétés électriques et électrochimiques des différentes membranes synthétisées.

III.1. Les produits chimiques:

Les produits et les réactifs chimiques commerciaux ont été utilisés sans purification préalable.

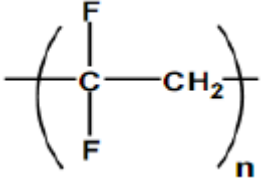
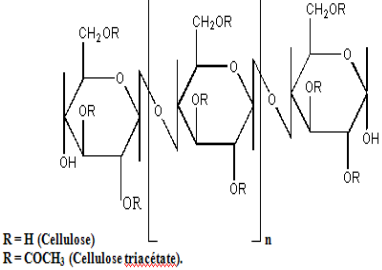
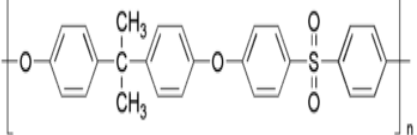
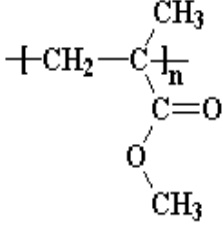
III.1.1. Les polymères:

Les polymères utilisés au cours de notre travail sont :

- le Poly (vinylidènefluorure) (**PVDF**) : est un polymère du fluorure de vinylidène.
- le Triacétate de Cellulose (**TAC**) : c'est un polymère avec des groupements hydroxyle et acétate qui sont capables de former des liaisons hydrogènes fortement orientées.
- Le poly-méthacrylate de méthyle (**PMMA**) : obtenu par polyaddition dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MMA).
- Le polysulfone (**PSu**) : Ce polymère est synthétisé par réaction entre un diphénol et du bis(4-chlorophényl)sulfone, formant un éther-oxyde par élimination de chlorure de sodium.

Le tableau III.1 rassemble les structures chimiques et quelques caractéristiques des polymères utilisés.

Tableau III.1 : Propriétés physiques des quatre polymères utilisés

Polymère	Structure	Tg (°C)	Caractérisation	Marque
PVDF		-35	graines de couleur blanche Mm=530000 g/mole fluoro-polymère thermoplastique semi cristallin	SIGMA ALDRICH
TAC		282	graines de couleur blanche Mm=75000 Degré de cristallinité élevé, thermoplastique, polaire.	FLUKA
PSL		185	perles transparentes, aspect brillant Mm= 22000 g/mol. Thermoplastique	SIGMA ALDRICH
PMMA		118	Poudre blanche, Mm=15000 g/mol	SIGMA ALDRICH

III.1.2. Les plastifiants:

Le plastifiant est utilisé pour donner au polymère les propriétés mécaniques requises. Il doit présenter une viscosité moyenne qui assure la solubilité et la mobilité du transporteur.

Nous avons utilisé au cours de ce travail deux plastifiants :

- Le tris (2-éthyle hexyle) phosphate (TEHP): C'est un liquide jaune clair et très peu visqueux, il fait partie de la famille des tri-alkyles phosphate.

- Le 2-nitrophényl octyl éther (NPOE) : C'est un liquide peu visqueux et transparent.

La **figure III.1** donne les structures chimiques de ces deux composés.

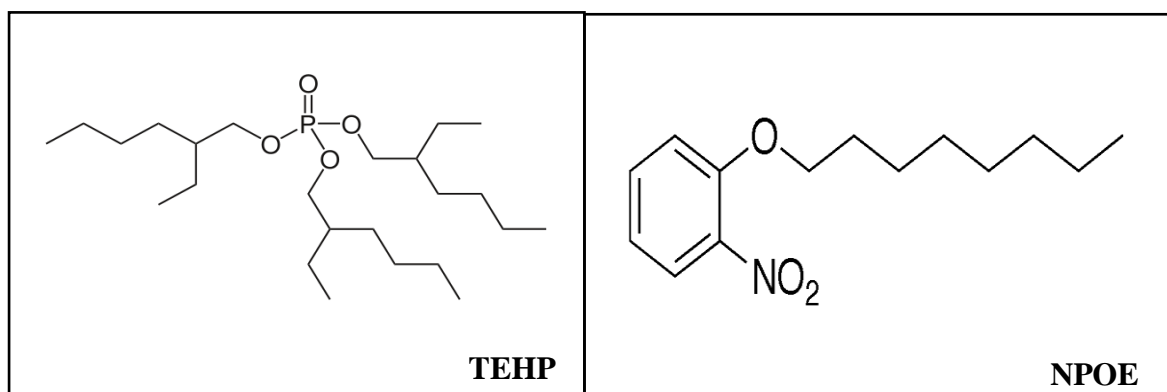


Figure III.1: Formule chimique des deux plastifiants

Le tableau III.2 résume les propriétés physiques du TEHP et du NPOE respectivement.

Tableau III.2: Propriétés physiques du TEHP et du NPOE

Plastifiant	Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm ³) (à 20 °C)	Indice de Réfraction (à 20 °C)	Viscosité (mPa.s)	Fournisseur
TEHP	434.63	220	0.924	1.4426	10.2	SIGMA ALDRICH
NPOE	251.33	197	1.041	1.508	12.8	FLUKA

III.1.3. Les extractants:

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction : il se doit d'extraire bien (aspect thermodynamique) et vite (aspect cinétique) et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté. Les extractants choisis pour notre travail sont :

- L'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA) : c'est un liquide très peu visqueux incolore, c'est un acide échangeur de cations, très soluble dans les solvants

organiques. C'est un extractant qui convient parfaitement à la récupération des cations métalliques comme le Pb (II), Cd (II) et le Zn (II) [1,2].

- L'Oxyde de trioctylphosphine (TOPO): se présente sous forme de cristaux blancs. C'est un produit très soluble dans plusieurs solvants organiques (chloroforme, cyclohexane, éthanol, toluène, benzène et autres) du fait que ses substituants alkyls sont longs, mais par contre très peu solubles dans l'eau [3].

La **figure III.2** donne les structures chimiques de ces deux composés.

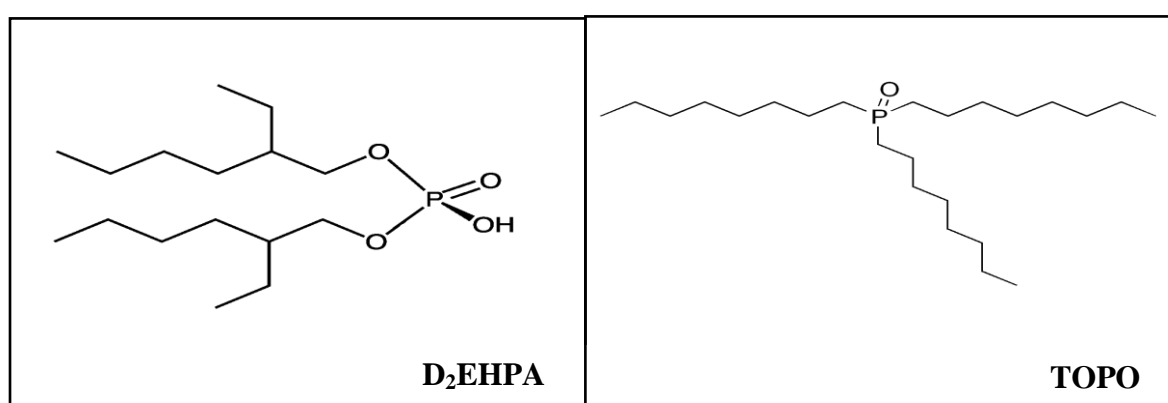


Figure III.2: Formule chimique des deux extractants

Le tableau III.3 résume les propriétés physiques des extractants D2EHPA et TOPO respectivement.

Tableau III.3: Propriétés physiques du D2EHPA et du TOPO

Extractant	Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm ³) (25°C)	Indice de Réfraction (25°C)	Viscosité (mPa.s) (20°C)
D2EHPA	322.42	-	155	0.965	1.4418	0.56
TOPO	386.65	201	-	0.88	-	-

III.1.4. Les Solvants:

Il sert à dissoudre le polymère de base et le transporteur. Afin d'éviter toute réaction dans la membrane le solvant doit être inerte, parfaitement non miscible à l'eau et miscible avec le plastifiant, et de tension interfaciale suffisamment élevée [4-5].

Les solvants utilisés pour la préparation des différentes membranes sont :

- Le DMF : est un amide dérivé de l'acide formique et de la diméthyle amine ce liquide incolore C'est un solvant aprotique polaire.
- Le DMAC : Est un liquide incolore, polaire, hygroscopique. C'est un bon solvant pour une large gamme de composés organiques et inorganiques.
- THF : C'est un composé organique hétérocyclique. C'est un des éthers les plus polaires c'est un liquide incolore.
- Chloroforme est un composé chimique organochloré de formule brute CHCl_3 c'est un liquide incolore.

La **figure III.3** donne les structures chimiques de ces quatre composés

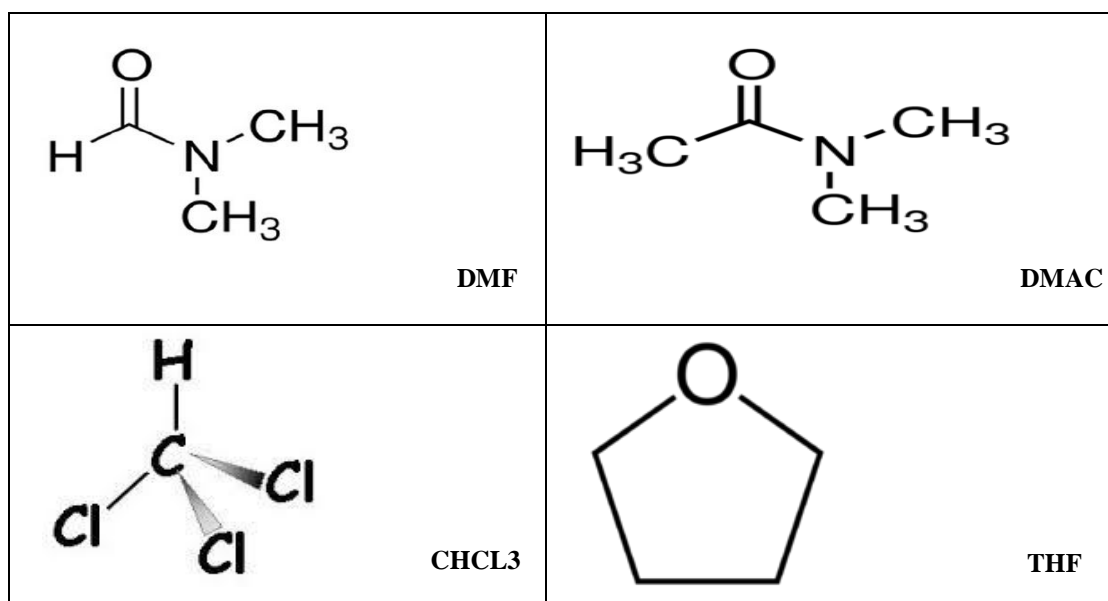


Figure III.3 : Structure développée des quatre solvants.

Le tableau II.4 regroupe les propriétés physiques des différents solvants.

Tableau III.4 : Propriétés Physiques des quatre solvants utilisés

Solvant	Masse Molaire (g.mol⁻¹)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm³) (à 20°C)	Indice de Réfraction (à 20°C)	Viscosité (mPa.s)	Fournisseur
DMF	73.99	153	0.948	1.4305	0.92	SIGMA ALDRICH
DMAC	87.12	164-166	0.937	1.3475-1.439	0.945	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Chloroforme	119	61.1	1.479-1.483	1.442	0.58	CARLO ERBA
THF	72.11	66	0.889	1.4050	0.48 (25°C)	SIGMA ALDRICH

III.1.5. Les sels métalliques :

Nous avons choisis les ions métalliques du nickel, plomb, zinc et du cuivre pour ce travail, en raison de leur utilisation et leur impact sur l'environnement et la santé. Nous allons donc présenter un aperçu sur ces espèces en lien avec leur utilisation ainsi que leurs effets toxiques.

III.1.5.1. Le nickel

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Associé au fer, il entre dans la composition du noyau de la terre, on le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfurés.

Le nickel fait partie de la triade du fer et occupe le huitième groupe des éléments de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71 g/mole.

C'est un métal de couleur blanche argentée, très brillant après polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles de fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome.

La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété des ligands mono et poly denté, susceptibles de former des complexes avec le métal oxydé. Les états d'oxydation du

nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 à degré 4. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré 2.

L'exposition chronique au nickel constitue un facteur de risque de cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux des maladies professionnelles.

III.1.5.2. Le plomb

Le plomb est l'élément chimique de numéro atomique 82, de symbole Pb. C'est un membre du groupe des cristallogènes.

Le plomb est un métal gris bleuâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, malléable. C'est un élément toxique et mutagène [6], sans valeur connue d'oligoélément.

Le plomb est un contaminant de l'environnement, toxique dès les faibles doses. Les maladies et symptômes qu'il provoque chez l'homme ou l'animal sont regroupés sous le nom de « saturnisme ».

III.1.5.3. Le zinc

Le zinc est un élément chimique de couleur bleu-gris, de symbole Zn et de numéro atomique 30. La forme minérale la plus commune du zinc est la sphalérite (ZnS), qui est souvent associé aux sulfures de certains autres éléments tels que le plomb, le cadmium et le fer [7]. On peut le trouver sous d'autres formes telles que la smithsonite ($ZnCO_3$), l'hémimorphite ($Zn_4[(OH)_2Si_2O_7]H_2O$), ou l'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$).

Le zinc est un élément qui rentre dans la composition de plusieurs produits industriels (pigments, peintures, caoutchouc, piles, produits pharmaceutiques, insecticides, etc). Il est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion et entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze).

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol et il est essentiel pour la santé de l'homme. Mais le rejet dans la nature de quantités importantes du zinc, engendré par les activités humaines, peut provoquer des problèmes de santé graves et constituer une menace pour les bétails et pour les plantes.

III.1.5.4. Le cuivre

Le cuivre est l'élément chimique de numéro atomique 29, de symbole Cu. Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre à faible dose est essentiel au développement de toute forme de vie. Il est majoritairement utilisé par l'homme sous forme de métal. Il présente sur ses surfaces fraîches une teinte ou un éclat métallique rose saumon : ce «

métal rouge » apprécié en orfèvrerie et en bijouterie, par exemple comme support de pièces émaillés ou émaux rares, était dédié à la déesse de la beauté Aphrodite et aux artistes. Métal ductile, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages.

Le cuivre et surtout ses sels solubles sont reconnus toxiques et vénéneux à doses conséquentes ou fortes. À très faible dose, il s'agit d'un oligo-élément bien connu. Le corps humain contient environ 150 mg de cuivre sous diverses formes, et les besoins quotidiens sont de l'ordre de 2 mg pour une personne de 75 kg.

Pour l'homme, le cuivre ingéré à très haute dose, en particulier sous ses formes oxydées (oxyde cuivreux, oxyde cuivrique) ou sous des formes souvent chroniques de poussières peut se révéler nocif. Quelques cas d'exposition prolongée au cuivre ayant entraîné des désordres sur la santé ont été observés.

Dans toutes les expériences de transport, les solutions aqueuses ont été préparées à partir des sels des nitrates de Cu, Zn, Ni et Pb. L'acide utilisé dans le transport à travers les membranes constituées de D₂EHPA est le HNO₃. Le tableau suivant résume l'origine et certaines caractéristiques de ces produits chimiques.

Tableau III.5 : caractéristiques des sels métalliques et l'acide utilisés

Composé	Masse molaire (g/mole)	Pureté (%)	Fournisseur
Ni(NO₃)₂.6H₂O	290.81	98.0	FLUKA
Zn(NO₃)₂.6H₂O	297.48	98	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Pb(NO₃)₂	331.2	99	CARLO ERBA
CuSO₄.5H₂O	249.68	98-102	CARLO ERBA
HNO₃	63.01	≥ 65	SIGMA ALDRICH

III.2. Elaboration des membranes

III.2.1. Membranes à base de PVDF

Ces membranes ont été préparées par la méthode d'inversion de phase (thermally induced phase separation (TIPS)). Le tableau suivant résume la composition ainsi que la méthode de préparation des différentes membranes élaborées.

Tableau III.6 : Composition et méthode de préparation des membranes à base de PVDF

Membrane	Composition
(1)	0.5g PVDF + 20 ml DMF + agitation à 60°C pendant 2 heures
(2)	0.5g PVDF + 0.25g CTA + 20 ml DMAC + agitation à 60°C pendant 2 heures
(3)	0.5g PVDF + 0.25g CTA+20 ml DMAC + agitation à 60°C + 0.1 ml TEHP + agitation pendant 2heures
(4)	0.5g PVDF + 0.25g CTA + 20 ml DMAC + agitation à 60°C + 0.1 ml TEHP + 0.1 ml D2EHPA + agitation pendant 2heures

Les solutions préparées ont été coulées dans des boîtes de pétri de 9 cm de diamètre, et les films membranaires ont été formés après évaporation du solvant dans une étuve à 80 °C. Les membranes formées sont ensuite enlevées en rajoutant quelques gouttes d'eau distillée, puis séchées avec un papier absorbant.

III.2.2. Membranes à base de Polysulfone

Le tableau suivant résume la composition ainsi que la méthode de préparation des différentes membranes élaborées.

Tableau III.7 : composition et méthode de préparation des membranes à base de PSu

Membrane	Composition
(5)	0.5g PSu + 20ml THF + agitation pendant 4 heures
(6)	0.75g PSu + 0.25g PMMA+20 ml THF+ agitation pendant 4 heures
(7)	0.25g CTA + 20 ml CHCl ₃ + agitation pendant 4 heures + évaporation jusqu'à obtention d'un film 0.25g PSu + 20 ml THF + agitation pendant 4 heures. Cette solution a été coulée sur la première couche de CTA.

Ces membranes ont été préparées par la méthode d'évaporation du solvant, après dissolution complète des polymères, les solutions ont été versées dans une boîte de pétri d'un diamètre de 9 cm et et laissées s'évaporer lentement pendant au moins 24 heures. Les membranes formées sont ensuite enlevées en rajoutant quelques gouttes d'eau distillée, puis séchées avec un papier absorbant.

III.2.3. Membranes à base de PMMA

La même procédure a été utilisée pour la préparation des membranes à base du PMMA. Le tableau III.8 résume la composition ainsi que la méthode de préparation des différentes membranes élaborées à base du poly-méthacrylate de méthyle (PMMA).

Tableau III.8 : composition et méthode de préparation des membranes à base de PMMA

Membrane	Composition
(8)	0.5g PMMA + 20ml CHCl ₃ + agitation pendant 4 heures + 0.1 ml NPOE + 0.1 g TOPO + agitation pendant 2heures
(9)	0.5g PMMA + 20ml CHCl ₃ + agitation pendant 4 heures + 0.1 ml NPOE + 0.1 ml D2EHPA + agitation pendant 2heures

III.3. Technique d'analyse et de caractérisations

Les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour ce travail nous ont permis de caractériser les propriétés physico-chimiques et mécaniques des membranes plus spécifiquement, la structure et la morphologie ainsi que l'analyse quantitative des ions métalliques.

III.3.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (**Figure III.4**)

- Une source lumineuse ;
- 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 mesures utilisé (réflexion ou transmission) ;
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :
 - Pyroélectrique (généralant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri glycine Sulfate),
 - photoélectrique (généralant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le 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.

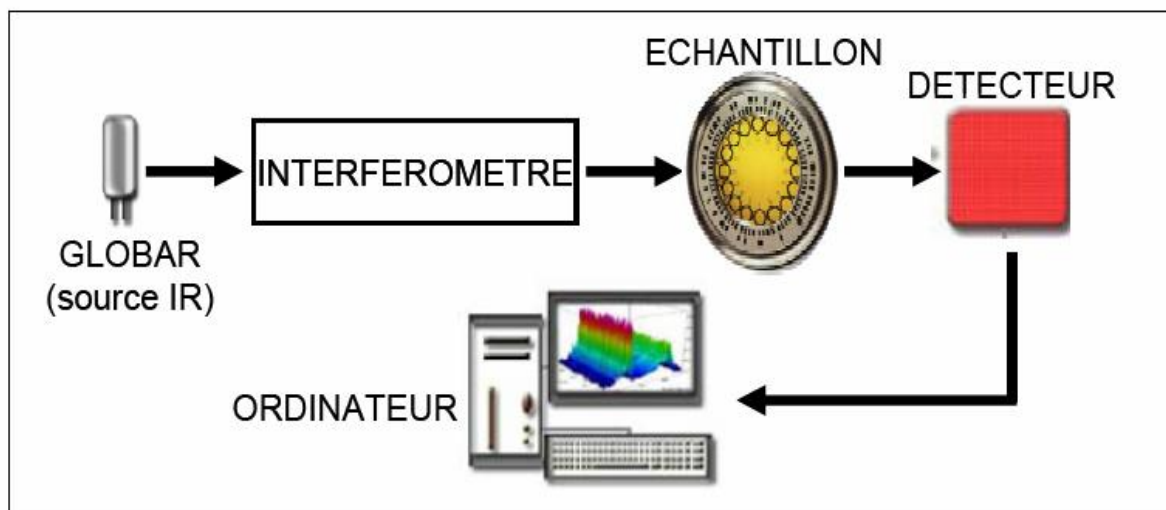


Figure III.4 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.

Les informations tirées des spectres FTIR sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : Les nombres d'onde auxquelles l'échantillon absorbe au maximum (pic), sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à un nombre d'onde donné est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons.

Les spectres Infra Rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Jasco FT/IR-4100. Les spectres ont été collectés dans le mode ATR de 4000 à 400 cm^{-1} après 32 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} .

III.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui exploite les interactions électrons-matière pour produire des images 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface d'échantillon.

L'analyse d'un matériau par le MEB consiste à balayer sa surface avec un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération de quelques KV. Le matériau bombardé émet des électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (**figure III.5**). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Le MEB (**figure III.5**) est principalement constitué de :

- Un canon à électron produisant le faisceau électronique.
- Un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages qui dirige et focalise le faisceau d'électron appelé colonne électronique.
- Différents détecteurs d'électrons.
- Une pompe à vide.
- Un tableau de contrôle.

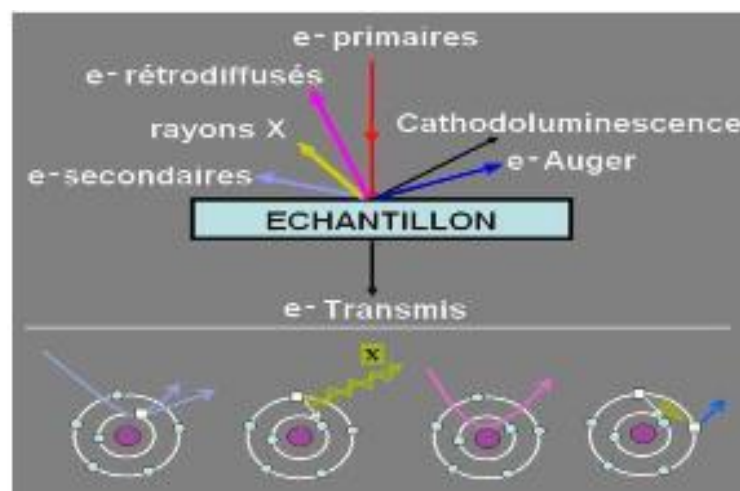


Figure III.5: Ensemble de radiations émises lors de l'interaction faisceau et échantillon.

Les micrographies électroniques à balayage (SEM) ont été recueillies avec un microscope à balayage Quanta 650 FEG (FEI). Les membranes ont été préalablement revêtues d'une mince couche d'or en utilisant un revêtement de pulvérisation cathodique (Polaron, modèle SC502).

III.3.3. Analyse Thermo Gravimétrique (ATG)

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée (dite aussi en mode programmé) dans une atmosphère déterminée. Elle permet aussi de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux « bruts de synthèse ».

Le dispositif expérimental dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la **figure III.6** se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données.

L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.

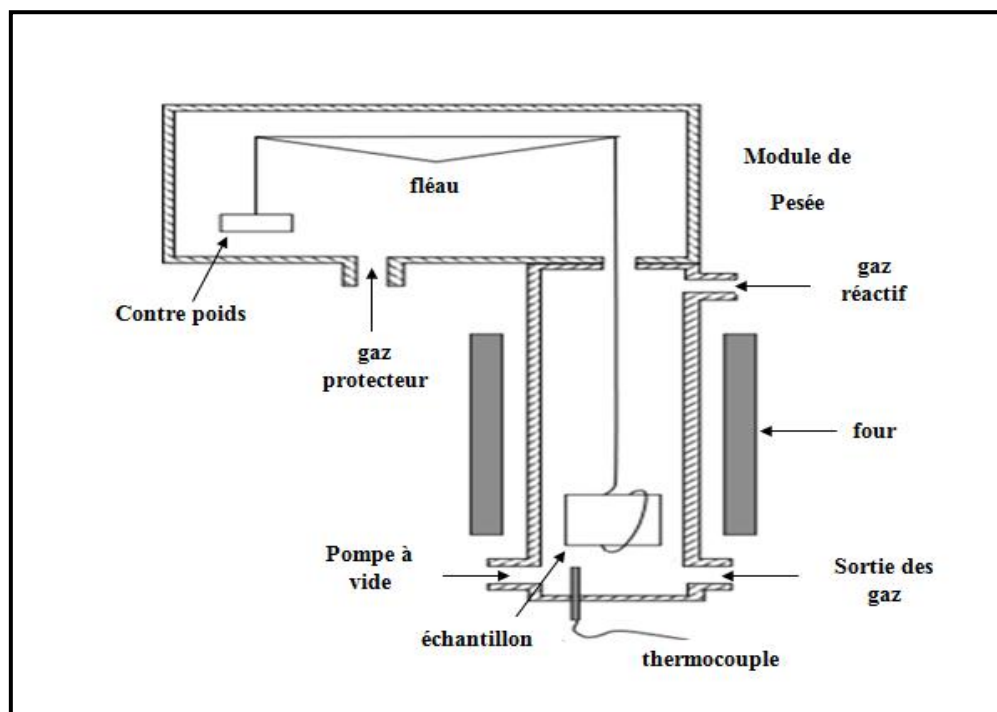


Figure III.6 : Schéma général d'un appareil d'Analyse Thermique Gravimétrique.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité thermique des différents polymères utilisés et des membranes élaborées par analyse thermogravimétrique (ATG). La comparaison des thermogrammes ATG des copolymères à ceux de leurs membranes nous a permis d'examiner le comportement des différents constituants au sein des mélanges et leur influence sur la stabilité thermique des membranes élaborées.

Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont été réalisées avec un appareil Mettler Toledo TGA / SDTA 851 dans une atmosphère d'azote de pureté élevée (99,99% de pureté minimale) et un débit de 50 ml min⁻¹. Des échantillons d'environ 4 mg ont été placés dans un creuset en oxyde d'aluminium et chauffés de 25 à 850 °C à 10 °C/min.

III.3.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle ACD (Differential Scanning Microscopy DSC) est une technique d'analyse thermique particulièrement adaptée aux matériaux polymères et plastiques. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet d'étudier les transitions de phase d'un échantillon (fusion, transition vitreuse, cristallisation, enthalpie ΔH , taux de réticulation et la capacité calorifique C_p [8,9]).

L'appareil de mesure de cette seconde mesure thermique est un DSC 822e Mettler Toledo, en utilisant des échantillons de 4 mg, sous atmosphère d'azote dans des cuves en aluminium. Les mesures ont été effectuées de 25 à 400 °C à une vitesse de chauffage de 5 °C / min.

III.3.5. Angle de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquidesolide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface en mesurant la mouillabilité du matériau par l'eau.

Lorsqu'une goutte de liquide, en général de l'eau ultra-pure, est déposée à l'aide d'une seringue sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ). Cet angle varie de 0 à 180 °C (**figure III.7**).

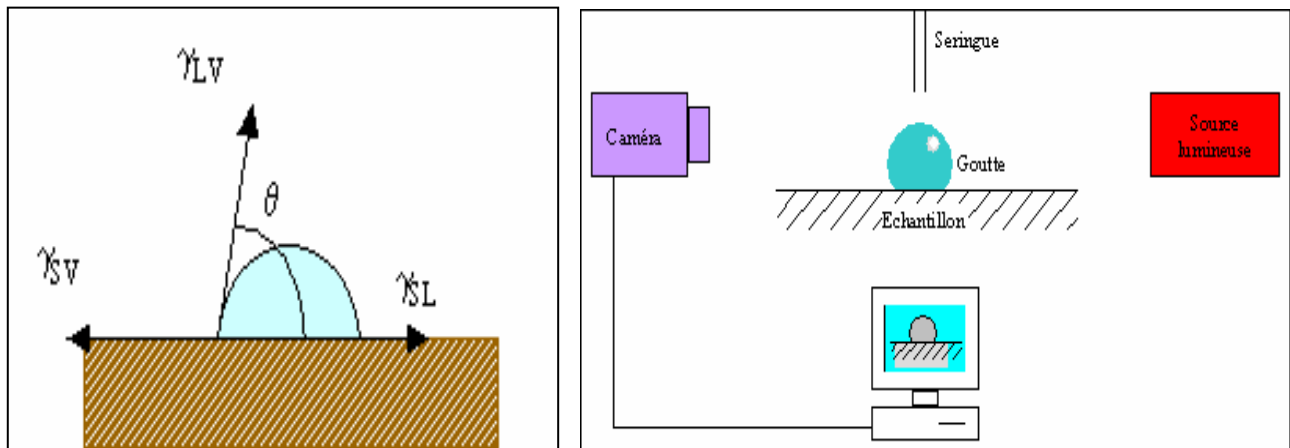


Figure III.7 : Schéma du principe de la mesure de l'angle de contact.

Les mesures d'angle de contact (goutte sessile en mode dynamique) ont été effectuées à température ambiante dans un dispositif Data Physics OCA20 en utilisant de l'eau ultrapure (des gouttes de 3 μL) comme liquide d'essai. Au moins trois mesures sur chaque échantillon ont été effectuées dans différents endroits de l'échantillon et l'angle de contact moyen a été calculé.

III.3.6. La teneur en eau (gonflement)

Etant donné que les membranes préparées seront destinées à des applications où elles seront en contact avec des solutions aqueuses ou à d'autres fluides, le comportement en gonflement de ces membranes présente une grande importance, notamment si on considère que dans certaines cas le gonflement a de majeur effet sur les propriétés, le rendement et les performances des membranes (l'ultrafiltration ; la déshydratation ; les emballages...etc.)

Pour mesurer la teneur en eau, les différentes membranes élaborées sont coupées 20mmx20mm et pesées à l'état sec et Immergées par la suite dans l'eau distillée à la température du laboratoire. Après 24 h, les membranes sont mises sur du papier absorbant pour éliminer l'excès d'eau puis pesées.

Expérimentalement, le taux de gonflement d'une membrane active exprime la quantité de solvant retenu par la membrane et est déterminé par la relation [10].

$$\frac{m_h - m_s}{m_h} \cdot 100$$

Où m_h est la masse de la membrane humide et m_s la masse de la membrane sèche

III.3.7. L'épaisseur

L'épaisseur des membranes élaborées ont été calculées en utilisant les images MEB des membranes présentant la coupe verticale (grossissement $\times 5000$) et ce le logiciel imageJ ou en utilisant un micromètre digital de type Fisher, où trois mesure de l'épaisseur ont été prises dans des endroits différents de la membrane et la valeur moyenne a été prise en considération.

III.3.8. La densité

La densité a été mesurée en pesant la même surface d'échantillons à l'état sec exprimée en rapport massique (mg) / surface (cm²).

III.3.9. Résistance mécanique

Des mesures mécaniques ont été effectuées sur des échantillons rectangulaires d'une surface de 30 x 10 mm et d'une épaisseur mesurée à l'aide du micromètre digital à l'aide d'une machine d'essai universelle AG-IS de Shimadzu en mode de traction à une vitesse d'essai de 1 mm min⁻¹ sur une cellule de charge de 500 N, et les mesures ont été réalisées jusqu'à la fracture de l'échantillon. Les paramètres mécaniques ont été obtenus comme la moyenne d'au moins trois échantillons. Le module de Young a été calculé à partir de la pente à l'étape linéaire initiale des courbes contrainte-déformation et la résistance à la traction a été déterminée à partir de la charge maximale.

III.3.10. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

Les ions métalliques étudiés ont été dosés par la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) qui est une technique permettant leur dosage à des concentrations de l'ordre de ppm. L'analyse des métaux dans les deux compartiments a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin Elmer A Analyst 700.

- **Principe de la technique [11]**

Lors du procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la concentration dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée (A). (**Figure III.8**)

Tel que : $A = \log (I_0/I) = \epsilon.l.c$

Avec : **I** : intensité après absorption par les atomes ;

I₀: intensité initiale de la source lumineuse ;

ε: absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$;

l : longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

c : concentration molaire de la solution en élément absorbant (en mol/L^{-1}).

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption. La cellule d'absorption est en fait une flamme générée par la combustion d'acétylène en présence d'oxygène. L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol et les place en travers du faisceau de la lampe à cathode creuse.

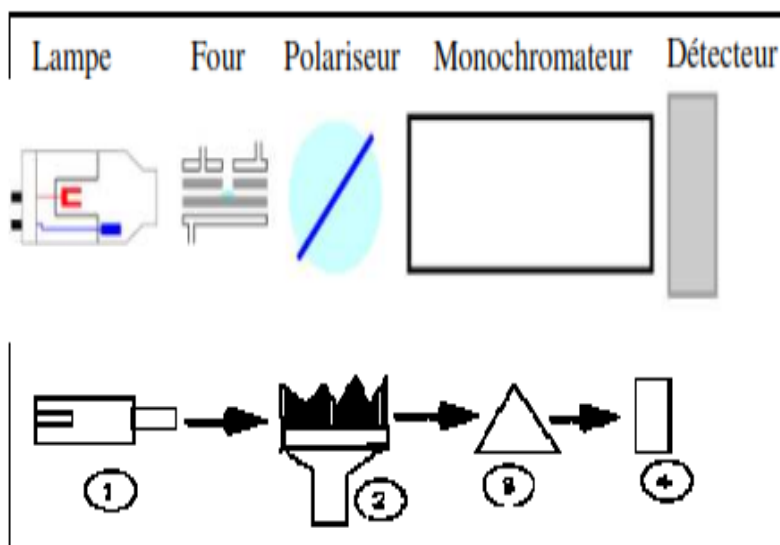


Figure III.8 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique

III.4. La cellule de transport

Les membranes élaborées ont été utilisées pour la purification de solutions aqueuses contenant différentes quantités de métaux lourds en utilisant la dialyse comme procédé de séparation membranaire. Cette cellule est constituée de deux compartiments en téflon avec

une capacité maximale de à 100 ml chacun: un compartiment d'alimentation ou amont (AM) qui contient la solution à traiter et l'autre compartiment contient la solution réceptrice nommé aval (AV). Ces deux réservoirs sont séparés par la membrane de surface active de 9.61 cm^2 placée, l'ensemble est serré par des tiges filetées.

La **figure III.9** montre en détail la partie essentielle de la cellule (la membrane):

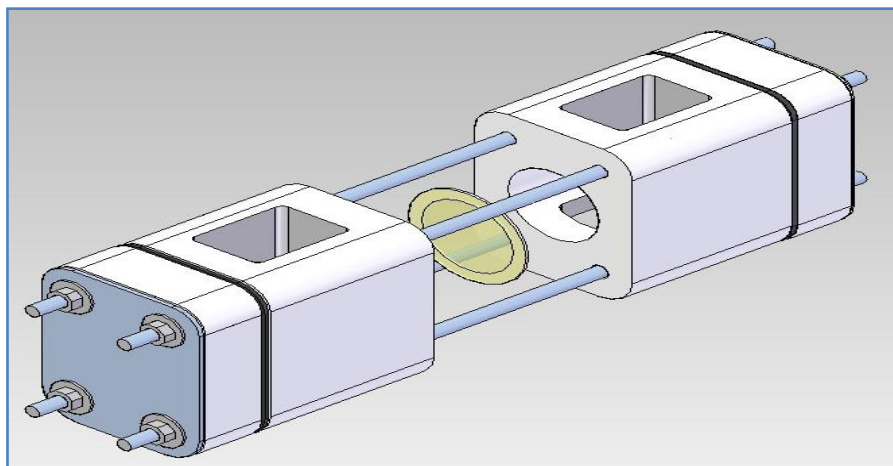


Figure III.9: Schéma de la cellule de transport utilisée.

Le dispositif est mis sous agitation durant un jour. Un prélèvement à chaque heure des solutions des deux compartiments est effectué pendant 24 heures de dialyse. Les échantillons sont alors analysés par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).

Références bibliographiques:

- [1] P. Zhang, T. Yohoyama, O. Itabashi, Y. Wakni, T.M. Suzuki, K. Inone, Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hybride secondary batterie, *Hydrometallurgy.*, 50, (1998),61-75.
- [2] C.A. Kozlowski, Facilitated transport of metal ions through composite and polymer inclusion membrane, *Desalination.*, 198,(2006),132-140.
- [3] R.B. Heslop, Robinson. *Chim.Inorg Ed.*, (1996),789.
- [4] J. Kawazaki, R. Egashira, T. Kawaiet L. Bayadzhiev, Recovery of erythromycin by a liquid membrane. *Journal of Membrane Science.*, 112, (1996), 209.
- [5] M.T. Tanigaki, M. Uedaand W. Eguchi, Facilitated Transport of Zinc Chloride through Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. Part 1.Transport Mechanism *Separation science and Technology.*, 23, (1988),1145-1159.
- [6] N. Ait Hamadouche, M. Slimani, Toxicité du plomb et fertilité [archive], *Toxicologie-clinique. Laboratoire de biochimie appliquée / département de biologie.*
- [7] U.S. Environmental protection Agency. Quality criteria for water Washington, DC.P;481.5.(1976).
- [8] V. A. Bershtein and V. M. Egorov, *Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology* (Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology), (1994).
- [9] G. W.H. Hohne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, 2^{ème}Ed (2003).
- [10] M. Amara, *Matériaux échangeurs d'ions: sélectivité et spécificité. Application à la séparation des ions*, Thèse de Doctorat, USTHB, (2003), Alger.
- [11] Maurice PINIA et COL (1979), *Spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'ANALYSE CHIMIQUE. Tome 1.* 2^{ème} édition.

Chapitres IV : Résultats et discussions

CHAPITRE IV: Résultats et discussions

IV.1. Caractérisations physico-chimiques et mécaniques des membranes polymères plastifiées

Plusieurs techniques d'analyses sont nécessaires pour l'étude et la caractérisation des polymères et des différentes membranes polymériques (FTIR, ATG, DSC, MEB) [1-4].

IV.1.1. Caractérisation par FTIR

L'Infrarouge à transformée de Fourier FTIR reste la technique la mieux adaptée pour de telles investigations [5-8] puisqu'elle permet de mettre en évidence les différents groupements au sein de chaque composé.

IV.1.1.1. Caractérisation des polymères utilisés par FTIR

IV.1.1.1.1. Caractérisation du polymère TAC par FTIR

Le spectre FTIR du TAC, représenté dans la **figure IV.1**, affiche principalement plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels de ce polymère.

- Une bande à 1729 cm^{-1} . Celle-ci est caractéristique des groupements C=O libres de l'ester.
- Une bande à 3445 cm^{-1} attribuée aux groupements hydroxyles OH du TAC.
- - Deux bandes situées aux alentours de 1270 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} caractérisant respectivement, les vibrations d'élongation des groupements (C-O-C) asymétriques et symétriques.

Les bandes relatives aux vibrations d'élongation de la liaison C-H symétriques et asymétriques sont facilement repérées dans ce spectre (2964 cm^{-1} , 2868 cm^{-1}).

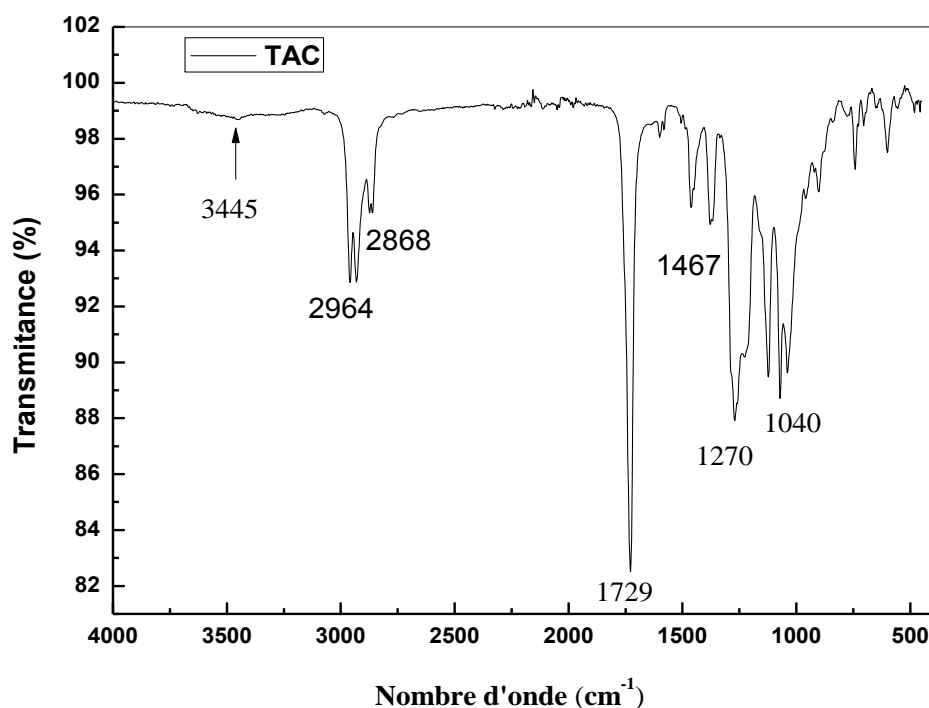


Figure IV.1 : Spectre FTIR du polymère triacétate de cellulose (TAC).

IV.1.1.1.2. Caractérisation du polymère PVDF par FTIR

La **figure IV.2** représente le spectre FTIR du PVDF. En plus des bandes relatives aux vibrations d'élongation des liaisons C-H asymétriques (2924 cm^{-1}) et symétriques aux environs de (2856 cm^{-1}), l'examen du spectre FTIR du PVDF a révélé l'existence de plusieurs bandes caractéristiques relatives aux groupements fonctionnels de ce polymère. La présence des groupements du fluore est mise en évidence par la bande de vibration propre aux groupements C-F située autour de 2359 cm^{-1} . Bandes à 1401 et 1173 cm^{-1} correspondent respectivement à la déformation angulaire des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CF}_2$ respectivement. Enfin, la bande détectée à 881 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation du lien C-C.

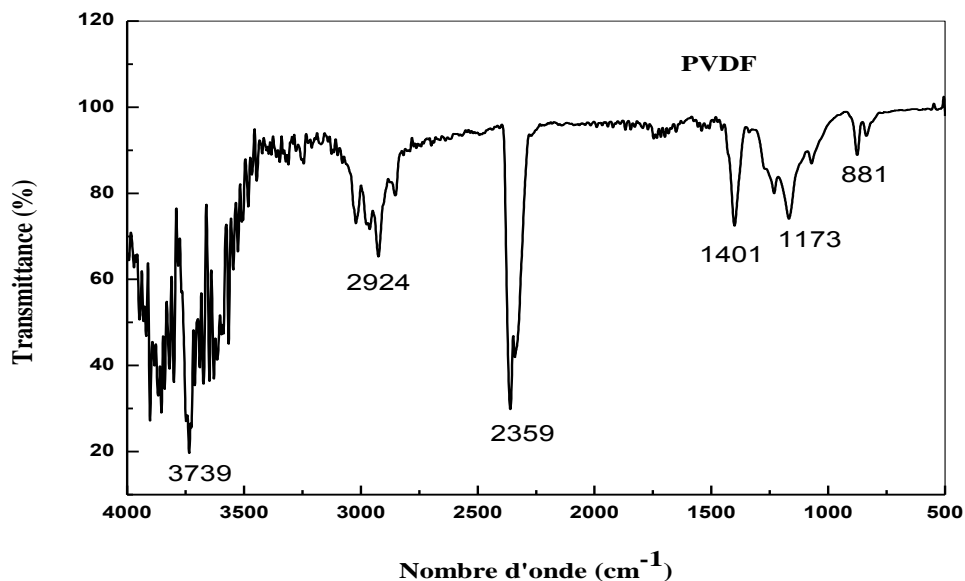


Figure IV.2 : Spectre FTIR du polymère (PVDF).

IV.1.1.1.3. Caractérisation du polymère PMMA par FTIR

La **figure IV.3** représente le spectre FTIR du PMMA. En plus des bandes relatives aux vibrations d'élongation des liaisons C-H asymétriques (2992 cm^{-1} et 2957 cm^{-1}) et symétriques aux environ de (2846 cm^{-1}), l'examen du spectre FTIR du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) a révélé l'existence de plusieurs bandes caractéristiques relatives aux groupements fonctionnels de ce polymère. La présence des groupements méthacrylates de méthyle est mise en évidence par la bande de vibration propre aux groupements carbonyles de la fonction ester située autour de 1733 cm^{-1} .

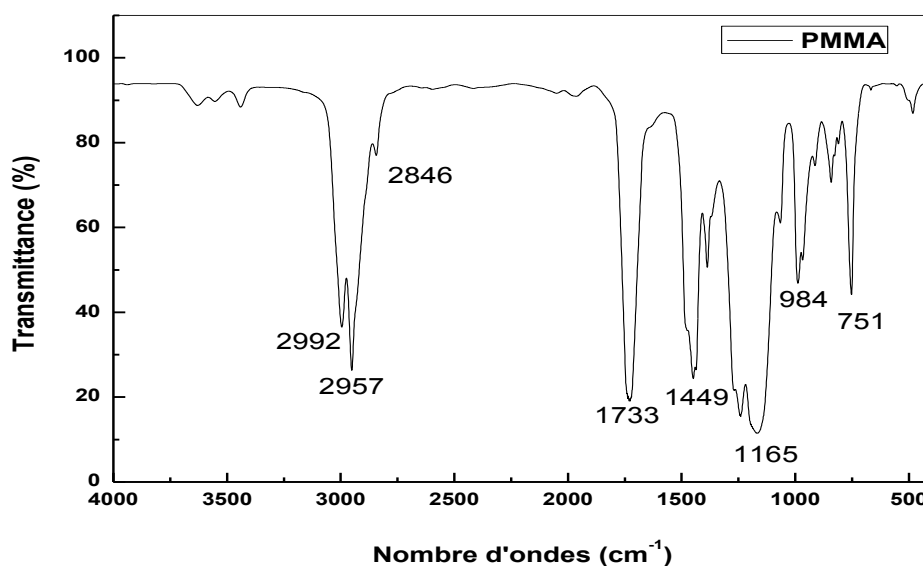


Figure IV.3 : Spectre FTIR du polymère (PMMA).

IV.1.1.1.4. Caractérisation du polymère PSL par FTIR

Le spectre FTIR du polysulfone (PSL), représenté dans la **figure IV.4**, affiche principalement plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels de ce polymère.

- Deux bandes relatives aux vibrations d'élongation de la liaison C-H symétriques et asymétriques sont facilement repérées dans ce spectre (3036 cm^{-1} et 2855 cm^{-1}).
- Une bande à 1580 cm^{-1} . Celle-ci est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=C.
- Une bande relative à la déformation angulaire des groupements $-\text{CH}_3$ localisée à 1485 cm^{-1} .
- Une bande relative à la déformation angulaire des groupements SO_2 localisée à 1371 cm^{-1} .
- Deux bandes situées aux alentours de 1231 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} caractérisant respectivement, les vibrations d'élongation des groupements (C-O-C) asymétriques et symétriques.
- Une bande située aux alentours de 1144 cm^{-1} caractérisant la vibration d'élongation de la liaison S=O.
- Une bande située aux alentours de 554 cm^{-1} caractérisant la vibration d'élongation de la liaison C-S.

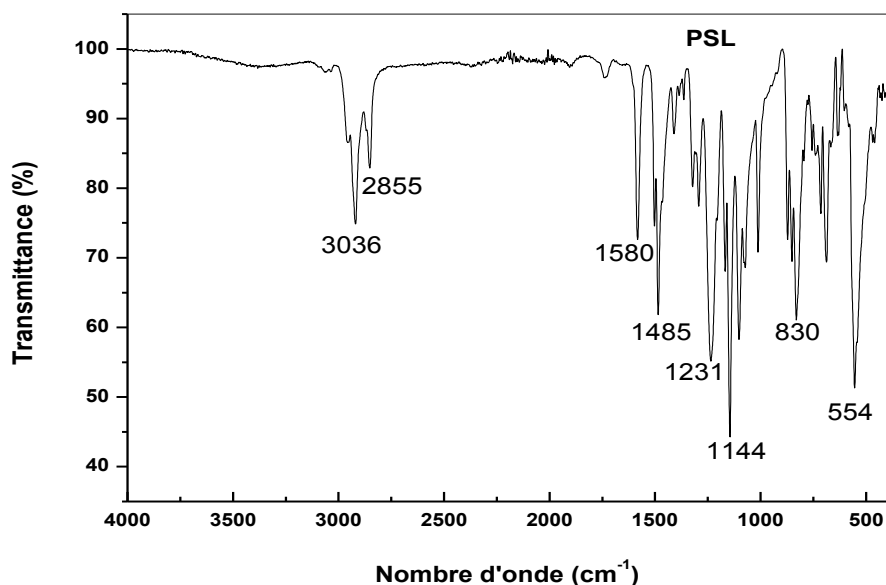


Figure IV.4 : Spectre FTIR du polymère (PSL).

IV.1.1.2. Caractérisation des membranes élaborées par FTIR

IV.1.1.2.1. Caractérisation par FTIR des membranes à base du polymère PVDF:

Les différentes membranes élaborées ont été caractérisées par spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR) afin de confirmer la présence de toutes les bandes

caractéristiques de chaque composé de la membrane. Les **figures IV.5-IV.7** représentent les spectres FTIR des différentes membranes synthétisées.

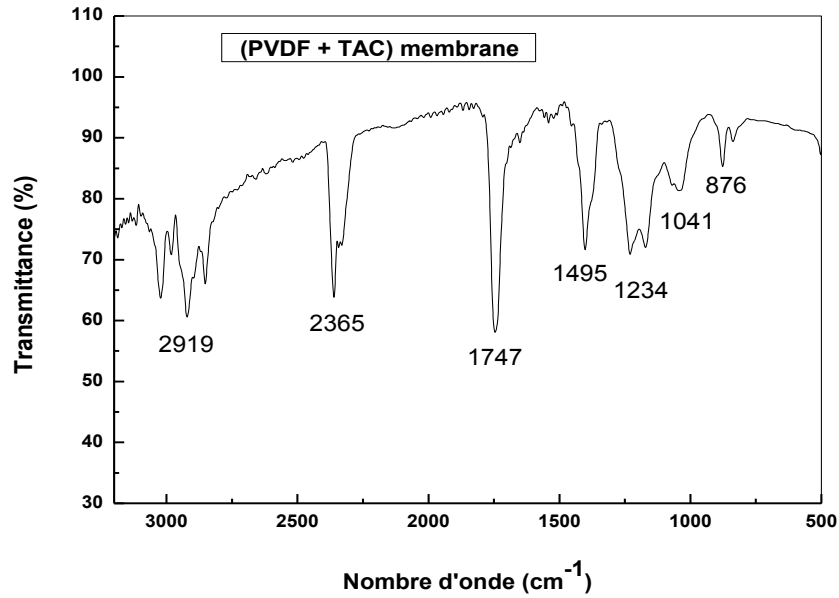


Figure IV.5 : Spectre FTIR de la membrane (PVDF + TAC).

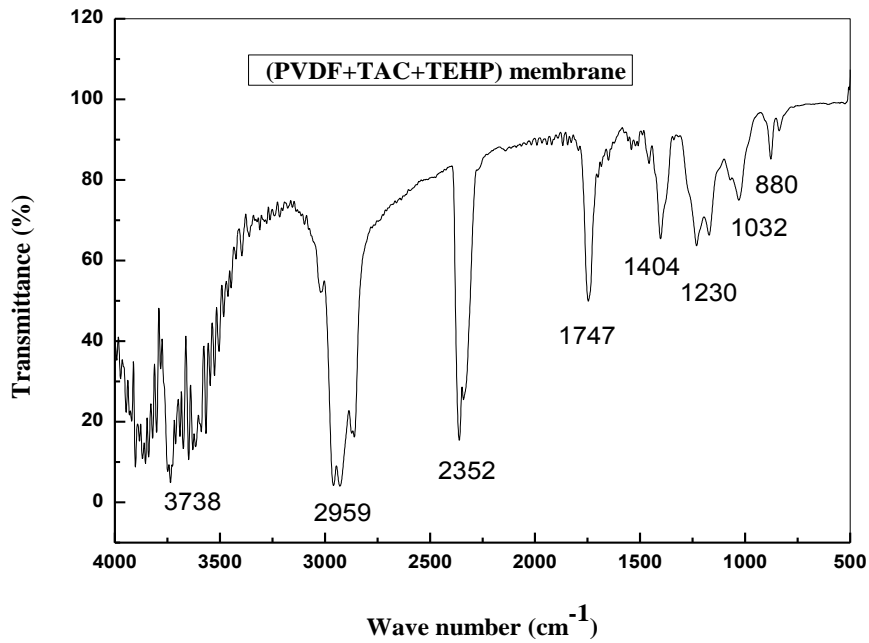


Figure IV.6 : Spectre FTIR de la membrane (PVDF + TAC + TEHP).

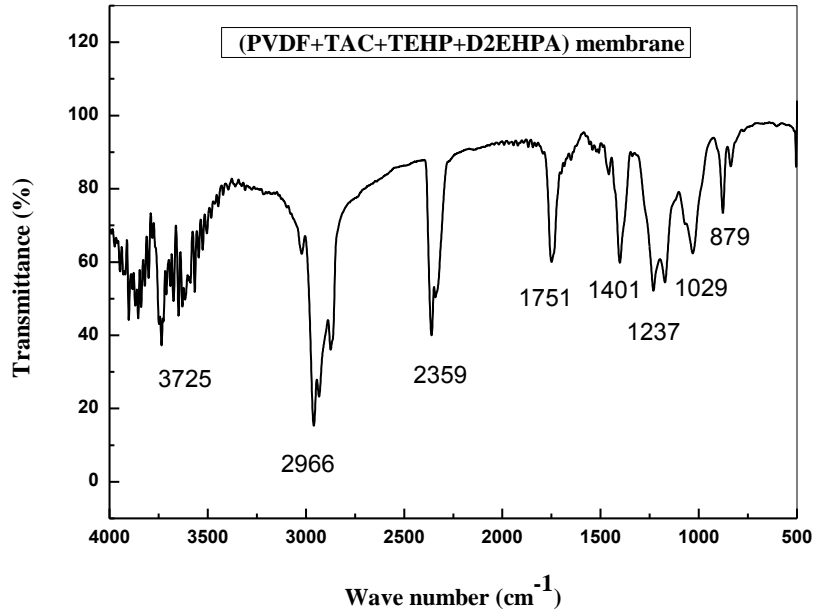


Figure IV.7 : Spectre FTIR de la membrane (PVDF + TAC + TEHP + D2EHPA).

Il est à noter qu'il est très difficile de discerner les bandes caractéristiques de chaque constituant, à partir des spectres FTIR globaux des membranes, à cause de la similitude de leurs groupements fonctionnels. Néanmoins, la présence de tous les groupements fonctionnels des différents constituants de chaque membrane (polymères, plastifiant et transporteur) est relevée dans chaque cas.

Tableau IV.1: Différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes des membranes à base du PVDF

Membrane	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupelement correspondant
PVDF	2924	C – H
	2359	C – F
	1401	–CH ₂
	1173	–CF ₂
TAC	1729	C=O
	1270	C–O–C asym
	1040	C–O–C sym
PVDF + TAC	Les mêmes bandes du PVDF et	
	1747	C=O (TAC)
	1234	C–O–C asym (TAC)
	1041	C–O–C sym (TAC)
PVDF + TAC + TEHP	Les mêmes bandes du PVDF et	
	1747	C=O (TAC)
	1230	C–O–C asym (TAC)
	1146	P–O–C (TEHP)
	1032	C–O–C sym (TAC)
PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA	Les mêmes bandes du PVDF et	
	1751	C=O (TAC)
	1237	C–O–C asym (TAC)
	1140	P–O–C (TEHP et D2EHPA)
	1029	C–O–C sym (TAC)

IV.1.1.2.2. Caractérisation par FTIR des membranes à base du polymère PSL:

Les spectres FTIR des membranes élaborées en mélangeant le PSL et le (TAC) ou le PSL plus le PMMA, représentés dans les **figures IV-8 et IV-9** respectivement, affichent pratiquement les mêmes bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels du polysulfone en plus des bandes situées aux alentours de 1727 cm^{-1} et 1730 cm^{-1} caractérisant la vibration d'élongation de la liaison C=O.

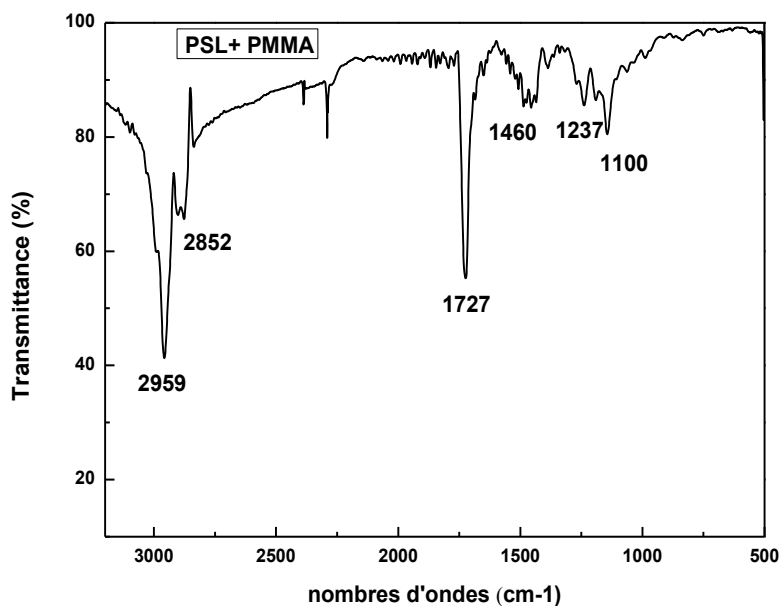


Figure IV.8 : Spectre FTIR de la membrane (PSL+ PMMA).

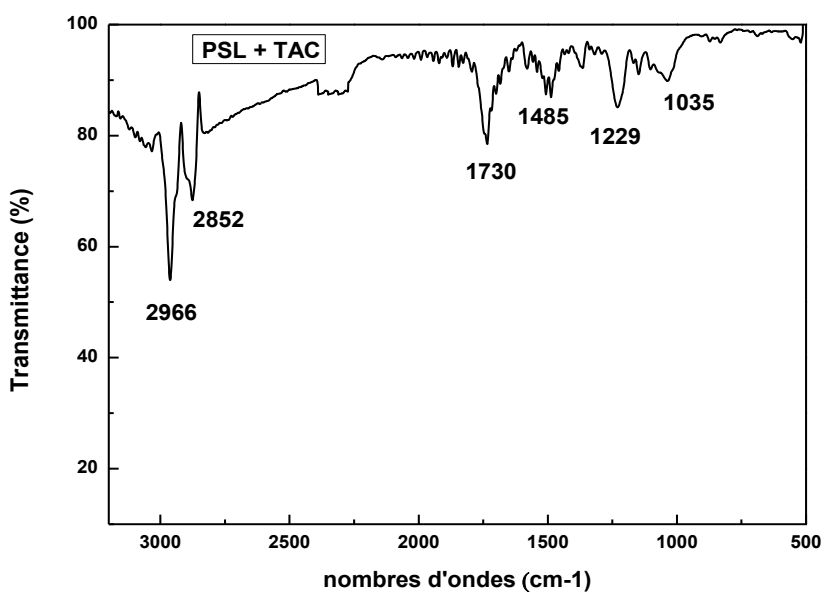


Figure IV.9 : Spectre FTIR de la membrane (PSL + TAC).

Le tableau IV.2 regroupe les différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes, obtenus à partir des figures qui représentent les spectres FTIR des différentes membranes préparées avec un ou deux polymères de base. Nous remarquons également la disparition des bandes aux environs de 830 cm^{-1} et 554 cm^{-1} .

Tableau IV.2: Différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes des membranes à base du PSL.

Membrane	Fréquence (cm^{-1})	Groupement correspondant
PSL	3036 2855 1580 1485 1371 1231 1040 1144 554	C-H sym C-H asym C=C -CH ₃ SO ₂ (C-O-C) asym (C-O-C) sym S=O C-S
PSL + TAC	Les mêmes bandes du PSL et 1730 Disparition des bandes 830 et 554	C=O (TAC)
PSL + PMMA	Les mêmes bandes du PSL et 1727 Disparition des bandes 830; 554 et 1580	C=O (PMMA)

IV.1.1.2..3. Caractérisation par FTIR des membranes à base du polymère PMMA:

Les spectres FTIR des membranes élaborées en mélangeant le PMMA, le NPOE et TOPO ou D2EHPA, représentés dans les **figures IV-10 et IV-11** respectivement, affichent pratiquement les mêmes bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels du poly-méthacrylate de méthyle en plus des bandes situées aux alentours de 1611 cm^{-1} et 1525 cm^{-1} caractérisant la vibration d'élongation de la liaison NO_2^- du NPOE et de la bande située à 1141 cm^{-1} relative à la vibration d'élongation de la liaison P=O .

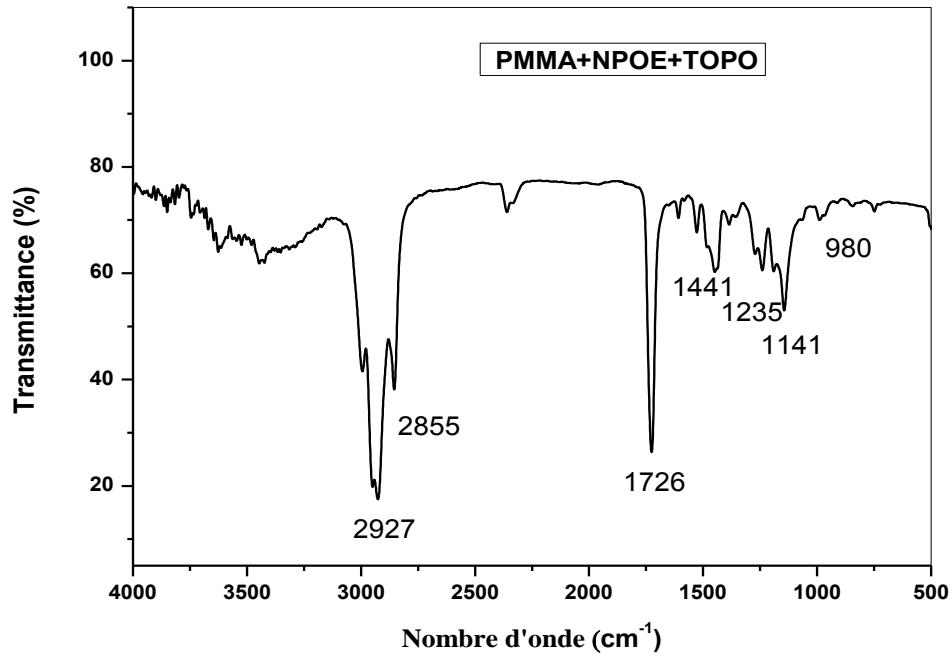


Figure IV.10 : Spectre FTIR de la membrane (PMMA + NPOE + TOPO).

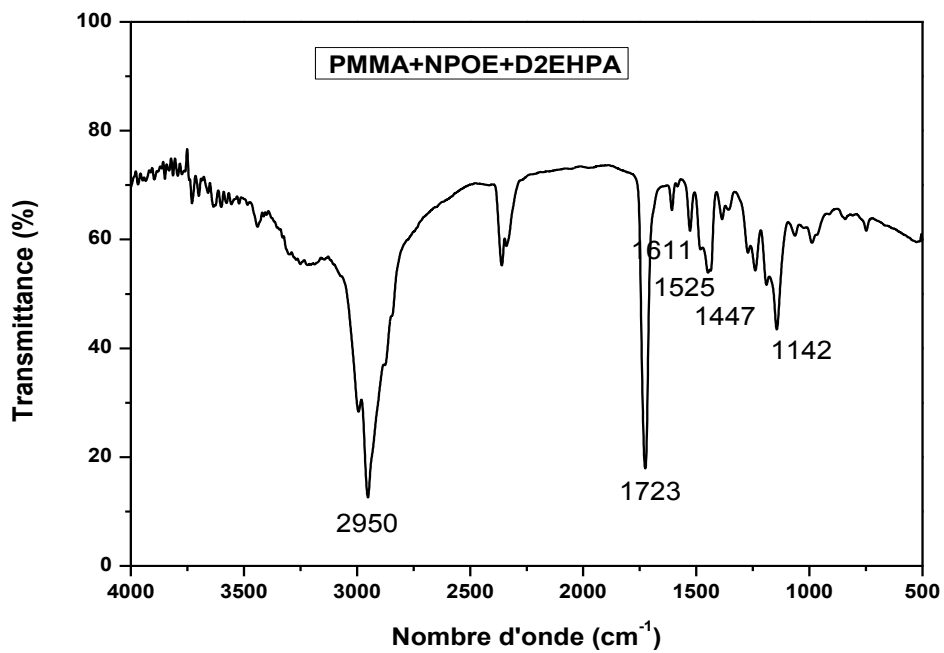


Figure IV.11 : Spectre FTIR de la membrane (PMMA + NPOE + D2EHPA).

Le tableau IV.3 regroupe les différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes, obtenus à partir des figures qui représentent les spectres FTIR des différentes membranes préparées avec le polymère de base PMMA.

Tableau IV.3: Différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes des membranes à base du PMMA.

Membrane	Fréquence (cm ⁻¹)	Groupelement correspondant
PMMA	2992	C-H sym
	2957	C-H asym
	1733	C=O
	1449	-CH ₃
	1165	(C-O-C)
PMMA + NPOE + TOPO	Les mêmes bandes du PMMA en plus des bandes 1611 et 1235	NO ₂ ⁻ (NPOE) P=O (TOPO)
PMMA + NPOE + D2EHPA	Les mêmes bandes du PMMA en plus des bandes 1608 et 1142	NO ₂ ⁻ (NPOE) P=O (D2EHPA)

IV.1.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'étude des propriétés thermiques des polymères et des membranes [9-14].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité thermique des différents polymères utilisés et des membranes élaborées par analyse thermogravimétrique (ATG). La comparaison des thermogrammes ATG des copolymères à ceux de leurs membranes nous permet d'examiner le comportement des différents constituants au sein des mélanges et leur influence sur la stabilité thermique des membranes élaborées.

IV.1.2.1. Etude de la stabilité thermique des différents polymères

IV.1.2.1.1. Polymère PVDF

La **figure IV.12** représente le tracé de la variation de la perte de masse en fonction de la température, du polymère basique PVDF sous forme de film.

Il apparaît que le processus de dégradation de ce polymère se fait en une seule étape essentielle. En effet, ce polymère perd 70 % de sa masse dans cette étape. Cette dégradation, allant de [430°C–480°C], est essentiellement attribuée à l'élimination des groupements fluorures existant au sein du polymère.

La température où la vitesse de dégradation est maximale se situe à 438°C.

Le processus de carbonisation des chaînes polymériques est également enregistré sur un intervalle de température [480°C–700°C]. Il est à noter qu'une masse résiduelle de 22 % a été relevée pour ce polymère.

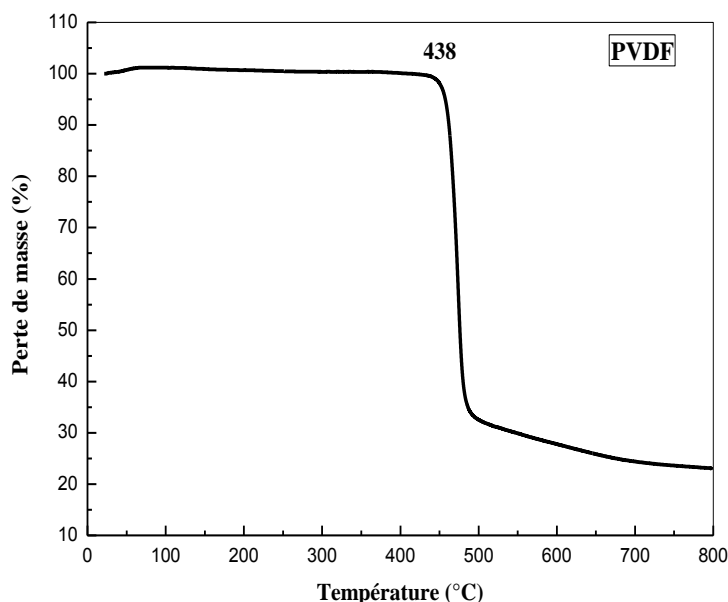


Figure IV.12: Variation de la perte de masse en fonction de la température du polymère commercial PVDF.

IV.1.2.1.2. Polymère TAC

La **figure IV.13**, illustrant l'évolution de la perte de masse en fonction de la température du polymère commercial TAC, permet de constater que le processus de dégradation suit une seule étape principale.

Il est à noter qu'une faible perte de masse d'environ (3%), enregistrée entre 30 - 150 °C, est attribuées à l'élimination des molécules d'eau adsorbées par les groupements hydrophiles de

ce polymère avant qu'une chute brutale de cette dernière ne soit observée dans un intervalle de température allant de 295 - 530 °C. En effet, ce polymère perd 81% de sa masse initiale lors de cette étape de dégradation déterminante.

La température où la vitesse de dégradation est maximale, déterminée à partir du maximum du pic de la courbe dTG en fonction de la température, correspondant à la dégradation principale du polymère, se situe à 372 °C. Notons que cette étape de dégradation prend fin à une température de 530°C avec un résidu d'environ 16 %.

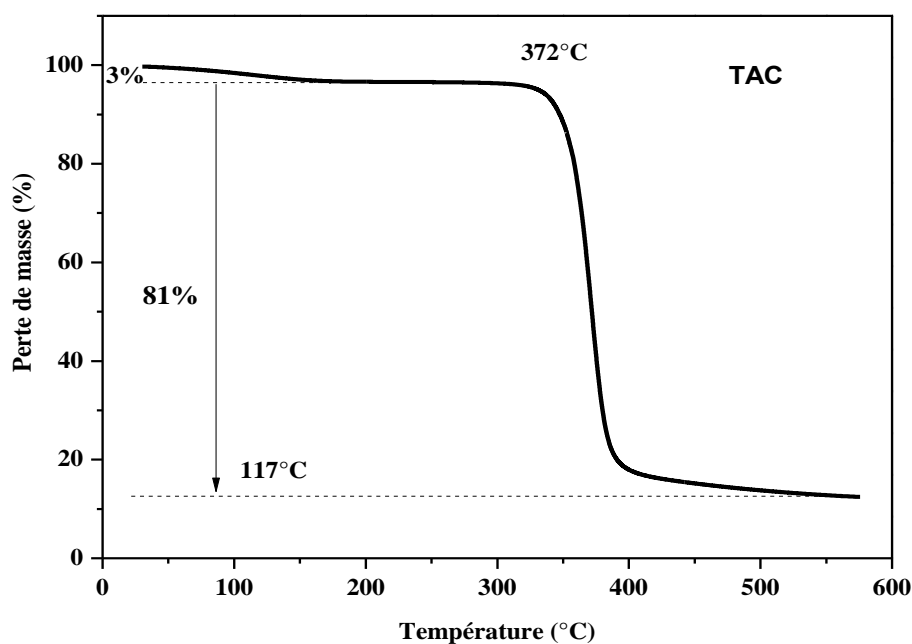


Figure IV.13: Variation de la perte de masse en fonction de la température du polymère commercial TAC.

IV.1.2.1.3. Polymère PMMA

La **figure IV.14** représente le tracé de la variation de la perte de masse en fonction de la température, du polymère basique PMMA sous forme de film.

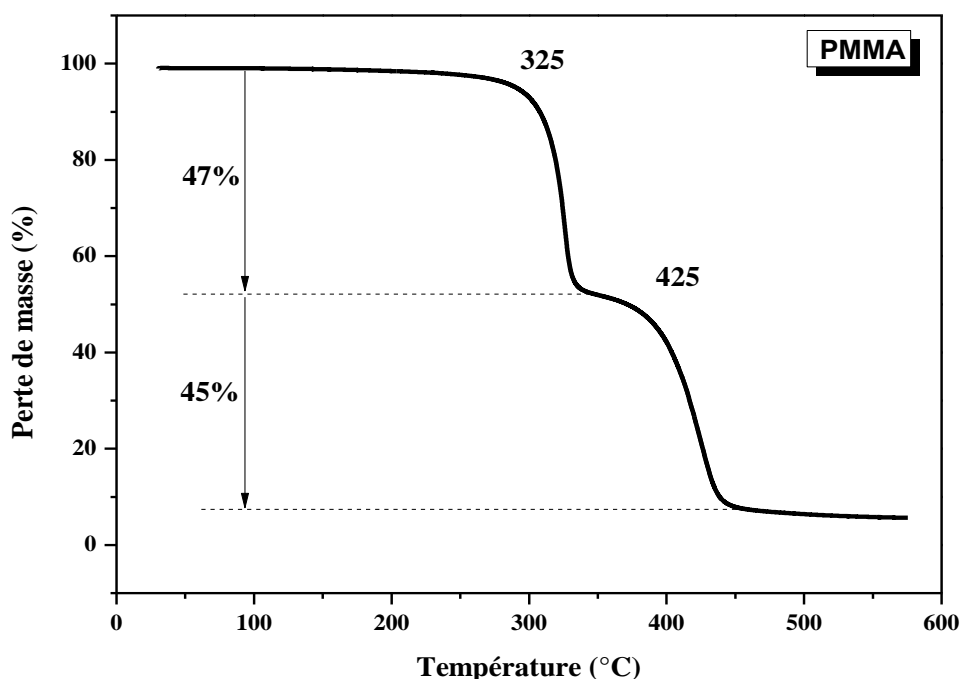


Figure IV.14 : Variation de la perte de masse en fonction de la température du polymère commercial PMMA.

Il apparaît que le processus de dégradation de ce polymère se fait en deux étapes essentielles. En effet, ce polymère perd 47 % de sa masse dans la première étape. Celle-ci, allant de [290°C–330°C], est essentiellement attribuée à l'élimination des groupements méthacrylates existant au sein du polymère et par conséquent, à la formation d'anhydrides cycliques obtenus par cyclisation intramoléculaire. La température où la vitesse de dégradation maximale correspondante se situe à 325°C. Des résultats similaires ont été rapportés par la littérature pour de nombreux poly-méthacrylate [15-21].

Une perte de masse d'environ 45 % est également enregistrée durant la deuxième étape avec un maximum aux alentours de 425 °C. Celle-ci, s'étalant sur un intervalle de température [370°C – 450°C], est attribuée au processus de carbonisation des chaînes polymériques. Il est à noter qu'une masse résiduelle de 8 % a été relevée pour ce polymère.

IV.1.2.1.4. Polymère PSL

La **figure IV.15**, illustrant l'évolution de la perte de masse en fonction de la température du polymère commercial PSL, permet de constater que le processus de dégradation suit deux étapes principales.

La première étape, allant de 150°C-300°C, présente une petite perte de masse autour de 157°C. Au cours de cette étape, la membrane perd uniquement 15% de sa masse initiale. Cette perte de masse correspond à la libération du solvant résiduel. Lors de la deuxième étape de dégradation qui se situe entre 425°C et 490°C, la membrane perd 85% de sa masse et présente un maximum de dégradation autour 474°C. Celle-ci correspond à la dégradation des chaînes polymériques.

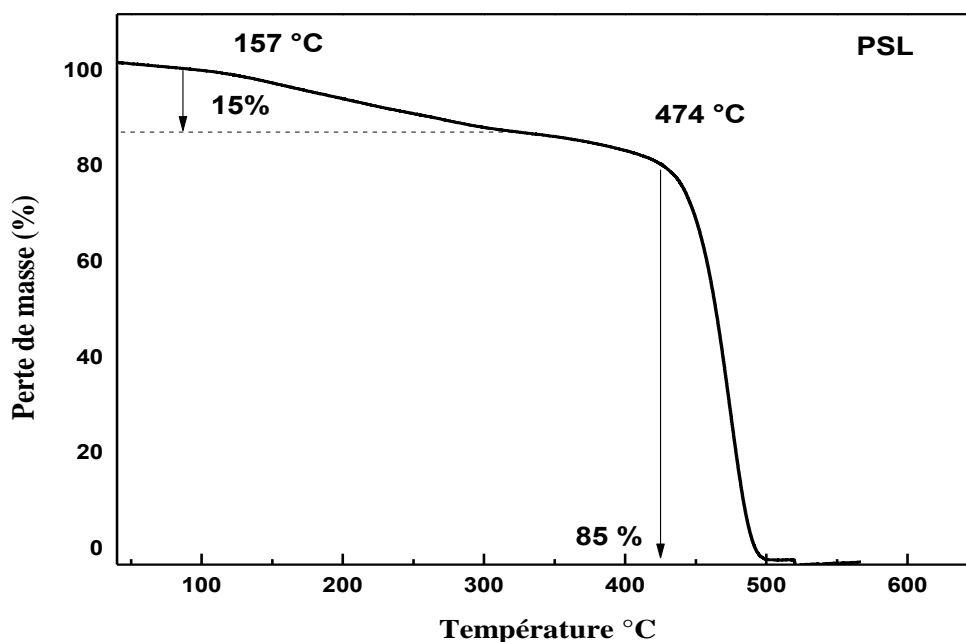


Figure IV.15 : Variation de la perte de masse en fonction de la température, du polymère commercial PSL.

IV.1.2.2. Etude des membranes:

IV.1.2.2.1. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PVDF + TAC):

La **figure IV.16**, illustrant l'évolution de la perte de masse et de sa dérivée première en fonction de la température de la membrane élaborée à partir d'un mélange de deux polymères le PVDF et le TAC, permet de constater que le processus de dégradation suit deux étapes principales.

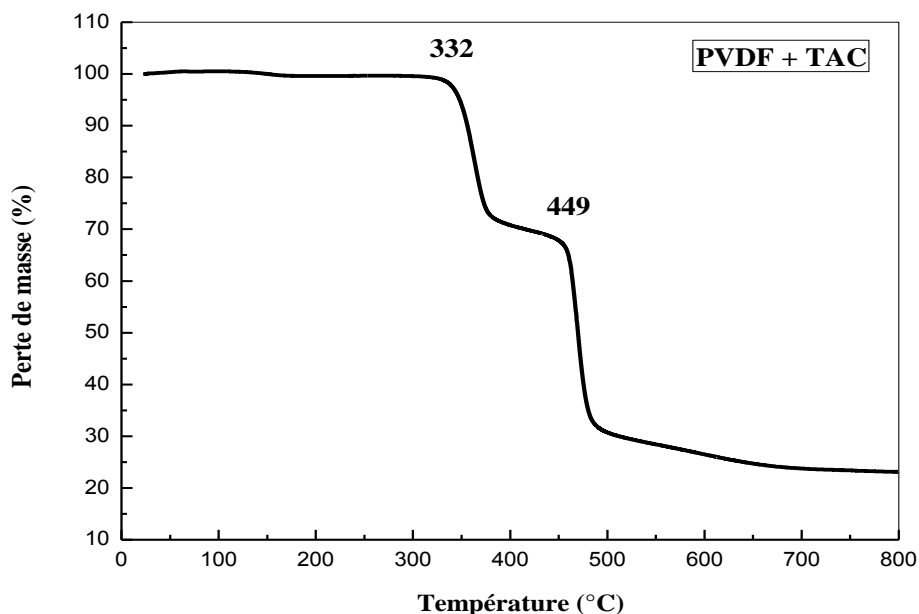


Figure IV.16: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PVDF + TAC).

A partir de la **figure IV.16**, nous remarquons que cette membrane, constituée du TAC et du PVDF, présente une très bonne stabilité thermique jusqu'à 330°C. En effet, une perte de masse d'environ (35%) est enregistrée lors de la première étape de dégradation qui s'étend sur un intervalle de température allant de 330°C à 360 °C avec une température de dégradation maximale autour de 332°C.

La deuxième étape de dégradation relative à cette membrane a lieu entre 445°C et 475°C. La température où la vitesse de dégradation serait maximale est de 449°C où la membrane perd pratiquement 45% de sa masse. Il est important de noter que l'ajout du TAC au sein des chaînes PVDF a pour effet de ralentir le processus de dégradation où le début de la dégradation du PVDF est passé de 438°C à 449°C (un gain thermique de 11°C).

IV.1.2.2.2. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PVDF + TAC + TEHP):

La **figure IV.17**, illustre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température de la membrane constituée des deux polymères (PVDF et TAC) et du plastifiant TEHP. Nous constatons clairement que le processus de dégradation suit trois étapes principales.

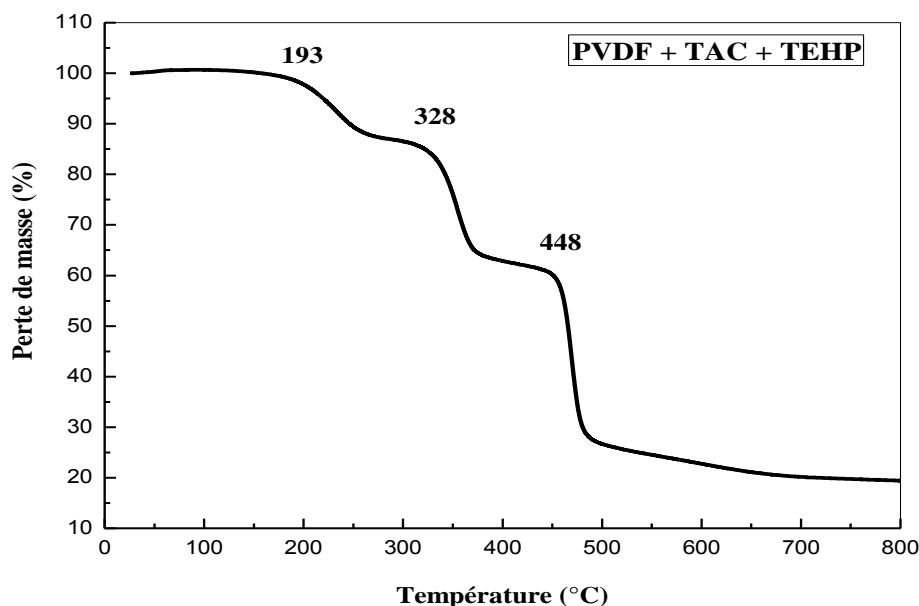


Figure IV.17: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PVDF + TAC + TEHP).

Il est à noter qu'une première perte de masse d'environ (15%), enregistrée entre 180 - 220 °C, est attribuées à l'évaporation du plastifiant TEHP. Une deuxième perte de masse d'environ (25%) est enregistrée avec une température de dégradation maximale autour de 328°C et qui s'étend sur un intervalle de température allant de 300°C à 350 °C. Cette étape de dégradation déterminante est relative à la dégradation du polymère TAC.

La dernière étape de dégradation de cette membrane (40%) a été détectée à 448°C. Cette perte de masse correspond à dégradation du polymère PVDF.

IV.1.2.2.3. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PVDF + TAC + TEHP + D2EHPA):

La **figure IV.18**, montre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température de la membrane constituée des deux polymères (PVDF et TAC), du plastifiant TEHP et du complexant (D2EHPA).

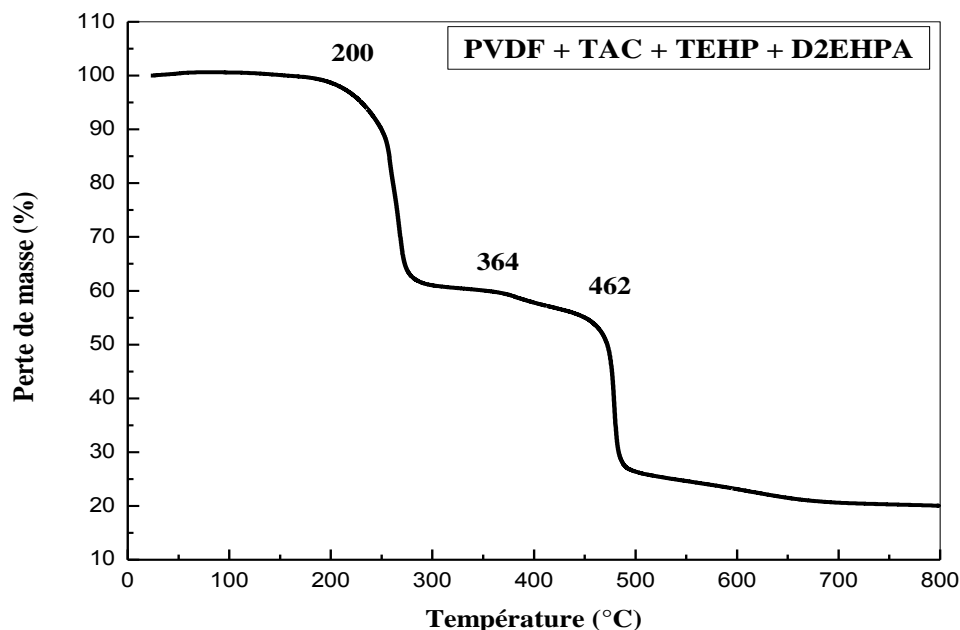


Figure IV.18: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PVDF + TAC + TEHP + D2EHPA).

A partir de cette figure, nous constatons que bien que la membrane élaborée soit constituée de quatre composés: deux polymères PVDF et TAC, du plastifiant TEHP et du complexant D2EHPA, son thermogramme ATG présente uniquement trois étapes de dégradation. Ceci rend bien compte de l'existence d'interactions entre les différents constituants de cette membrane.

Nous remarquons clairement que cette membrane se dégrade en trois étapes seulement :

La première étape, allant de 190°C-250°C, présente un maximum de dégradation autour de 200°C. Au cours de cette étape, la membrane perd ~40% de sa masse initiale. Cette perte de masse est probablement due à la vaporisation du mélange des deux liquides (TEHP et D2EHPA). Lors de la deuxième étape de dégradation qui se situe entre 350°C et 450°C, la membrane perd seulement 10%. Celle-ci est relative à la dégradation du polymère TAC. La dernière étape (35%) a été enregistrée à 462°C correspondant à la dégradation du PVDF laissant un résidu de 20%.

La **figure IV.19**, montre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température des quatre membranes à base du polymère PVDF.

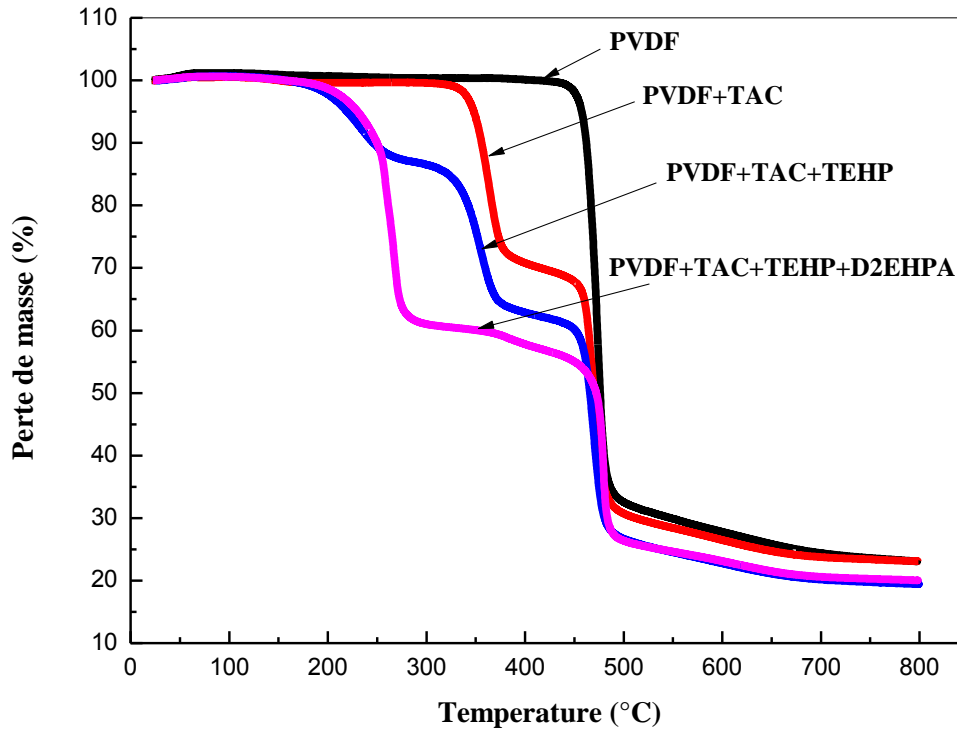


Figure IV.19: Variation de la perte de masse en fonction de la température des membranes à base du PVDF.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons confirmer que toutes les membranes synthétisées présentent une bonne stabilité thermique [22]. En effet, l'étude par ATG menée sur les différentes membranes élaborées a permis de mettre en évidence:

- ✓ La stabilité thermique du PVDF jusqu'à une température de 438°C.
- ✓ La stabilité thermique du TAC jusqu'à une température de 297°C.
- ✓ La stabilité et la résistance thermiques de toutes les membranes élaborées jusqu'à une température de 190°C. Cette température limite est largement supérieure à celle utilisée dans les procédés membranaires.
- ✓ Effet accélérateur de dégradation du plastifiant TEHP.

IV.1.2.2.4. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PSL + PMMA):

La **figure IV.20**, montre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température de la membrane constituée des deux polymères (PSL et PMMA).

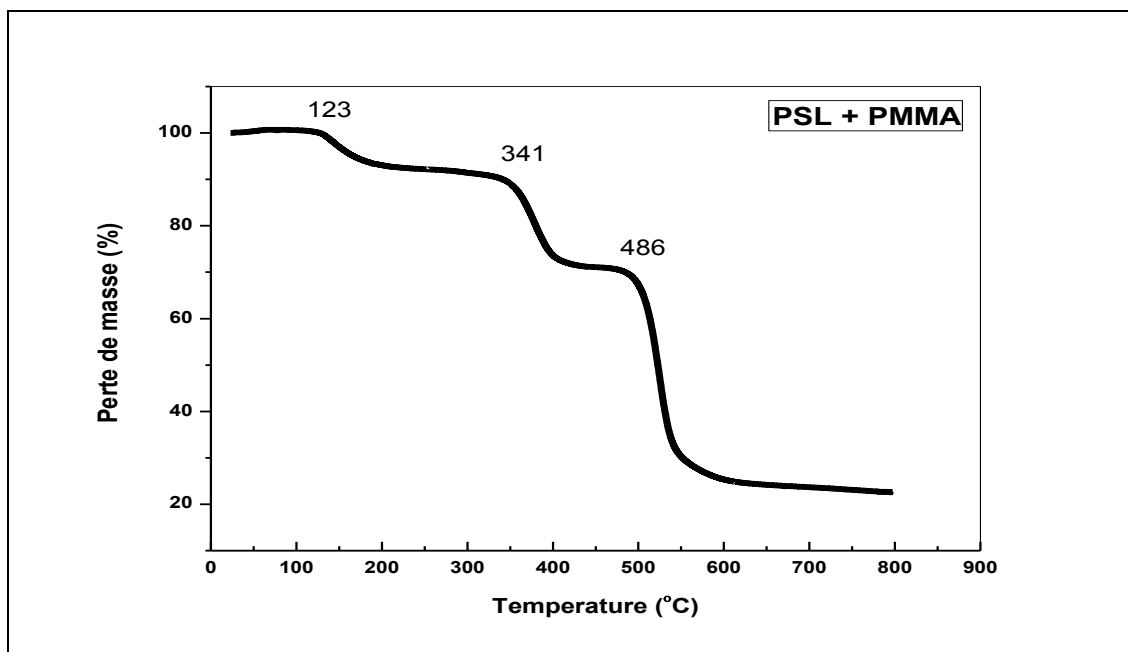


Figure IV.20: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PSL + PMMA).

La membrane à base de PSL+PMMA se dégrade en trois étapes: la première au environ de 120° C correspond à la libération du solvant résiduel la deuxième à 341 °C correspond à la dégradation du polymère PMMA, la troisième correspond à la dégradation du polymère PSL. Il est à noter que le polymère PMMA s'est dégradé à une température différente à celle de son point de fusion qui est de 160°C, ceci est probablement du à de fortes interactions entre les deux polymères.

IV.1.2.2.5. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PSL+ TAC):

La **figure IV.21**, montre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température de la membrane constituée des deux polymères (PSL et TAC).

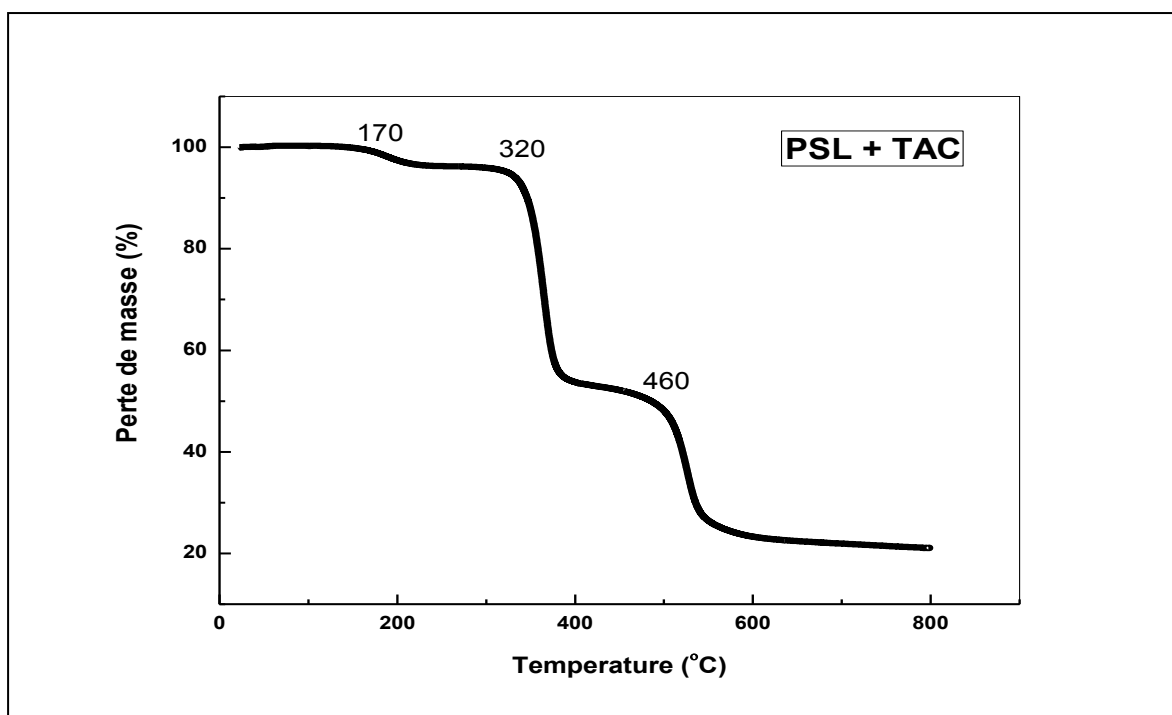


Figure IV.21: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PSL + TAC).

La membrane à base de PSL + CTA se dégrade en trois étapes : la première aux environs de 150° C correspond à la libération du solvant résiduel, la deuxième à 320 °C correspond à la dégradation du polymère CTA, la troisième correspond à la dégradation du polymère PSL

IV.1.2.2.6. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PMMA+NPOE+ D2EHPA):

La **figure IV.22**, montre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température de la membrane constituée du polymère PMMA, du plastifiant NPOE et du transporteur D2EHPA.

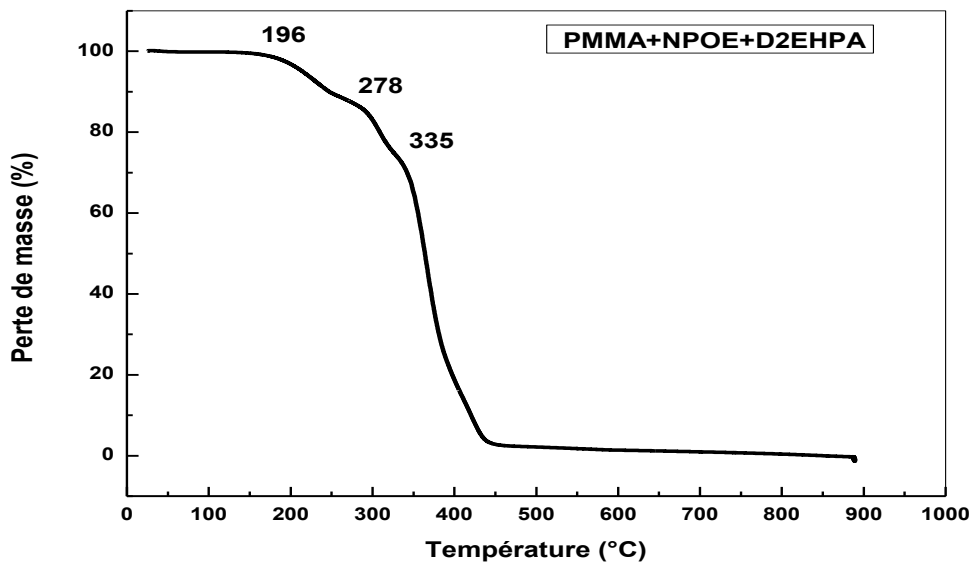


Figure IV.22: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PMMA + NPOE + D2EHPA).

IV.1.2.2.7. Etude de la stabilité thermique de la membrane (PMMA+NPOE+TOPO):

La figure IV.23, montre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température de la membrane constituée du polymère PMMA, du plastifiant NPOE et du transporteur TOPO.

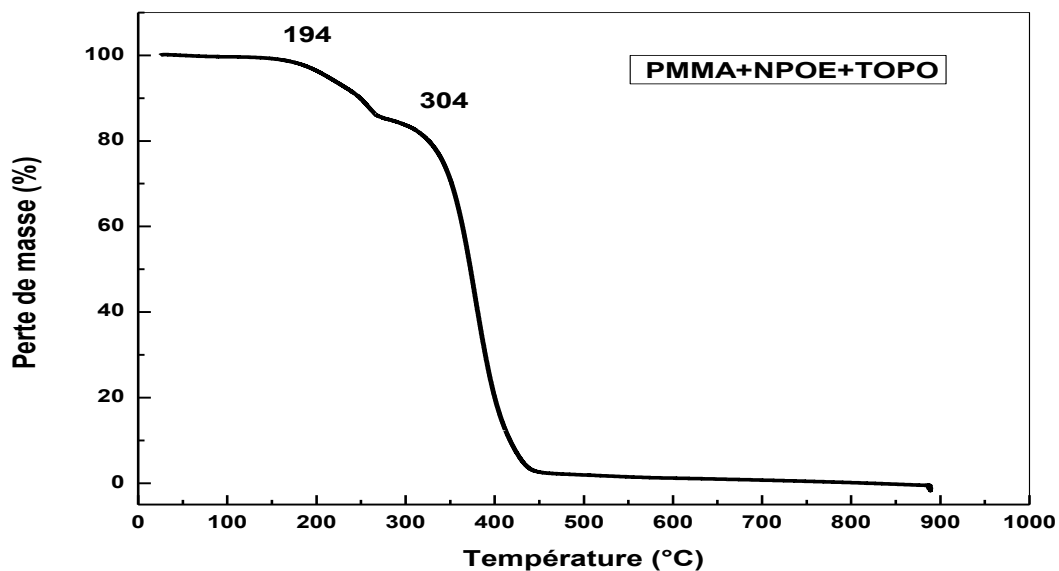


Figure IV.23: Variation de la perte de masse en fonction de la température, de la membrane (PMMA + NPOE + TOPO).

En se basant sur les **figures IV-22 et IV-23** nous pouvons conclure que:

- Les deux membranes à base du PMMA manifestent une très bonne résistance thermique (aucune perte de masse entre 0 et 190°C).
- La membrane constituée de PMMA+NPOE+D2EHPA se dégrade en 3 étapes : la première aux environ de 196°C et qui correspond à la vaporisation du NPOE, la deuxième perte de masse est enregistrée à 278°C, elle correspond à la dégradation du D2EHPA, la dernière à partir de 335°C est relative à la dégradation du polymère PMMA.
- Cependant, la membrane contenant le mélange PMMA+NPOE+TOPO se dégrade en 2 étapes seulement: la première à 194°C correspond à la volatilisation du plastifiant NPOE, alors que la deuxième perte de masse (80%) détectée à 304°C est relative à la dégradation du mélange (PMMA + TOPO).
- Il est à noter la dégradation du D2EHPA a été effectuée à une température supérieure à son point d'ébullition, ce résultat confirme l'existence d'interactions spécifiques entre l'extractant (D2EHPA) et le polymère de base (PMMA).

IV.1.3. Caractérisation par analyse thermique différentielle (DSC)

Etant donné que les températures de transition vitreuse des systèmes étudiés sont nettement différentes, nous avons mené une étude par analyse enthalpique différentielle (DSC) qui nous a permis d'interpréter la miscibilité des mélanges de polymères à partir des thermogrammes de DSC.

Il est bien connu que dans leur grande majorité, les mélanges de paires de polymères sont immiscibles. Deux phases dont les températures de transition vitreuse varient très peu avec la composition, sont alors observées. Chaque phase contient principalement l'un des deux polymères. Cette séparation ségréгативe se traduit par un film opaque à l'état solide. De tels mélanges sont caractérisés par deux températures de transition vitreuse proches de celles des constituants purs du mélange.

La miscibilité d'une paire de polymères, un phénomène plutôt rare, se manifeste par l'apparition d'une seule phase homogène en solution et par un film transparent après évaporation du solvant. Une seule température de transition vitreuse notée (T_g), intermédiaire entre celles des deux polymères est alors observée.

Les figures IV.24 – IV.27 représentent les thermogrammes DSC des polymères PVDF, TAC, PSL et PMMA respectivement.

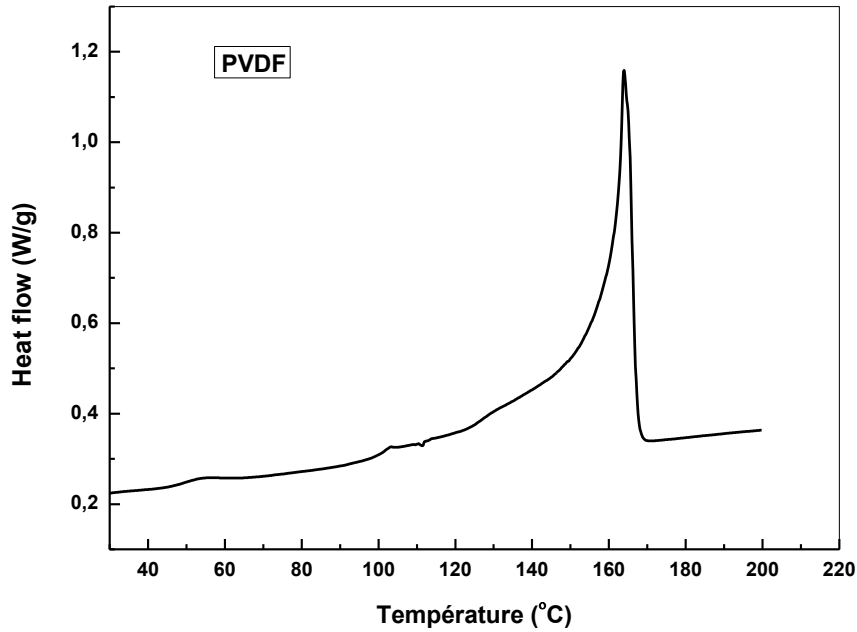


Figure IV.24: Thermogramme DSC du polymère PVDF.

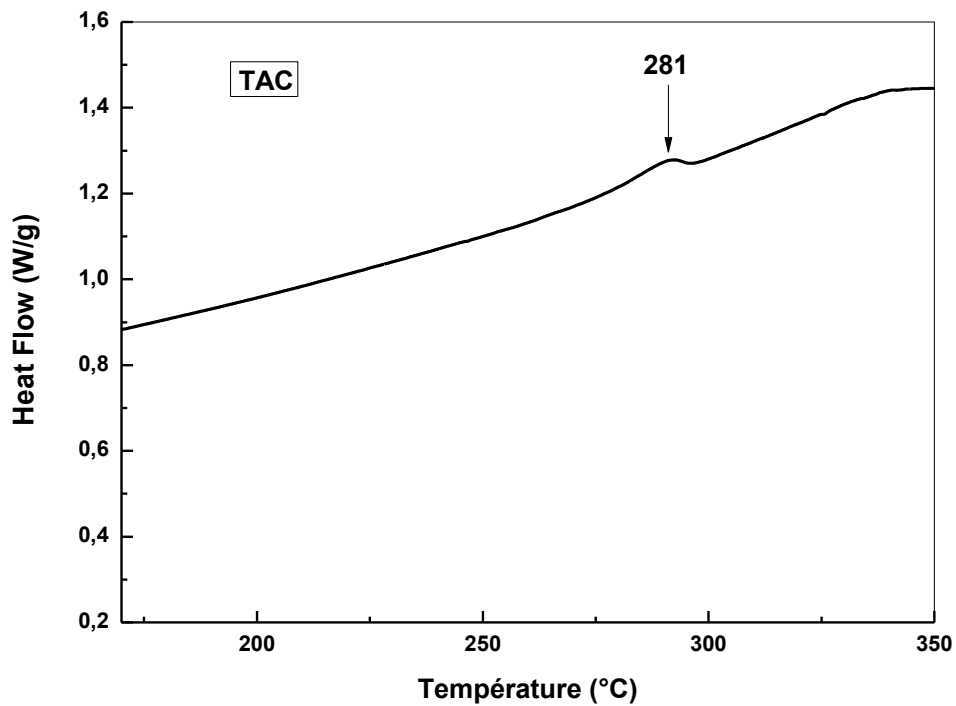


Figure IV.25: Thermogramme DSC du polymère TAC.

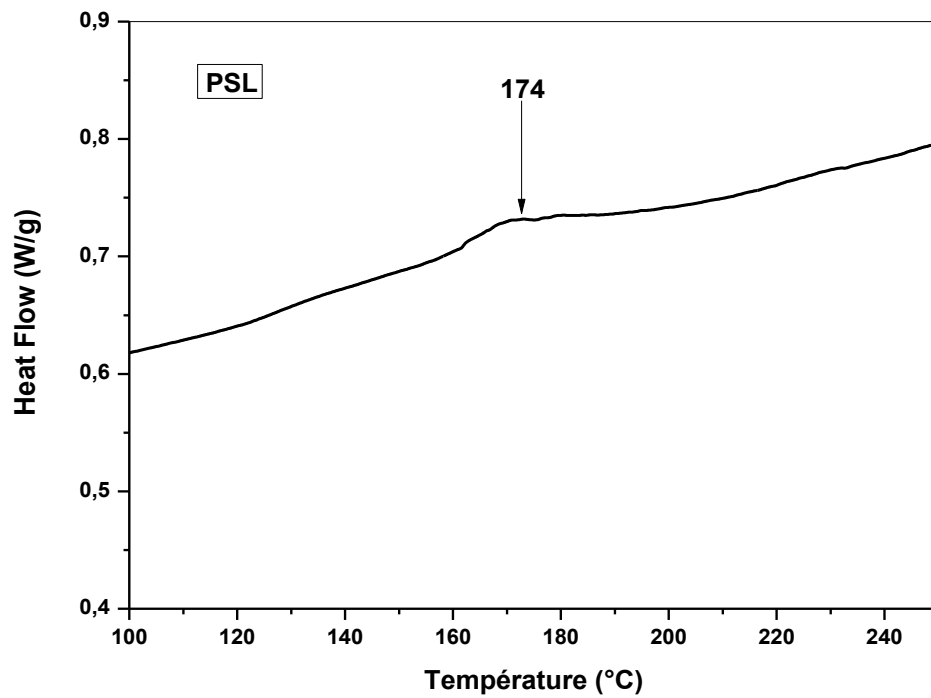


Figure IV.26: Thermogramme DSC du polymère PSL.

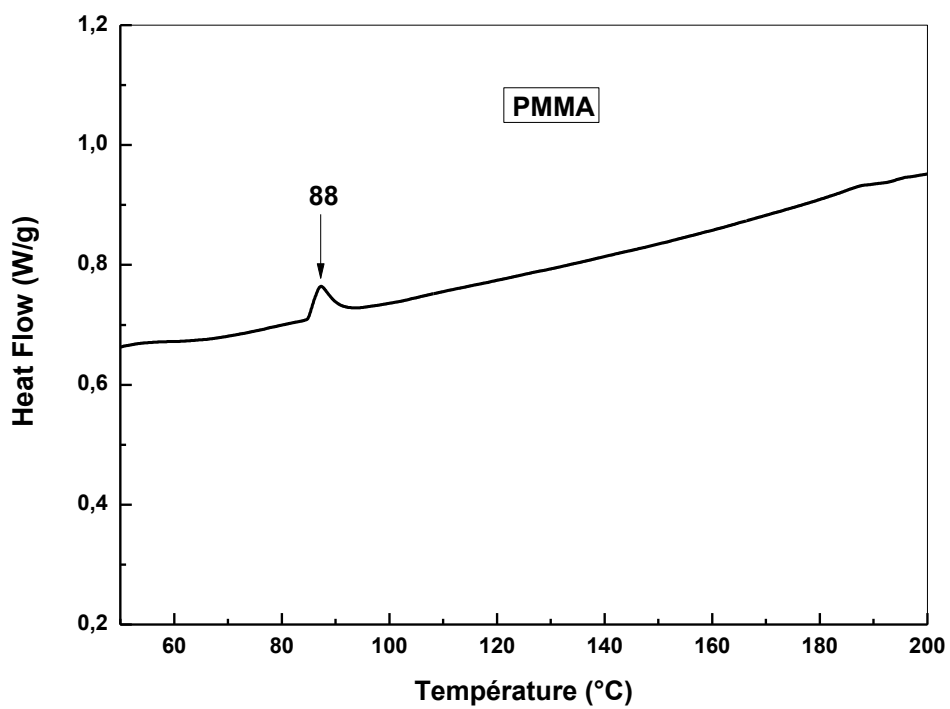


Figure IV.27: Thermogramme DSC du polymère PMMA.

Nous remarquons que les températures de transition vitreuse (T_g) des différents polymères utilisés TAC (281°C), PSL (174°C) et PMMA (88°C) sont très comparables à celles trouvées dans la littérature (voir tableau III.1 du chapitre III). Concernant le PVDF, nous n'avons pas pu déterminer sa température de transition vitreuse (-35°C) car l'appareil utilisé fonctionne uniquement dans le domaine des températures positives.

Les **figures IV.28–IV.33** représentent les thermogrammes DSC des différentes membranes constituées d'un mélange de polymères.

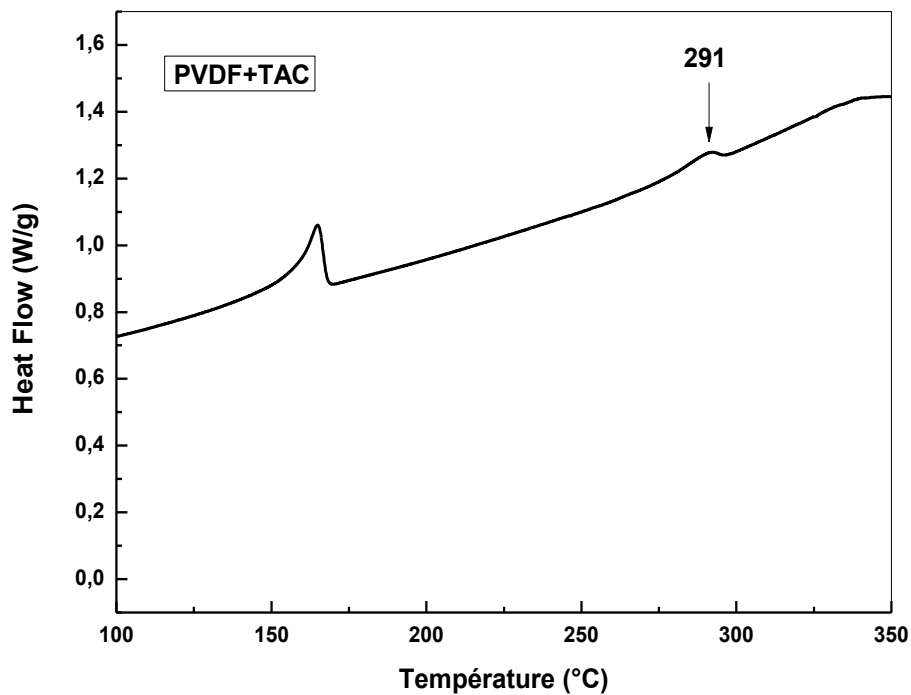


Figure IV.28: Thermogramme DSC de la membrane (PVDF+TAC).

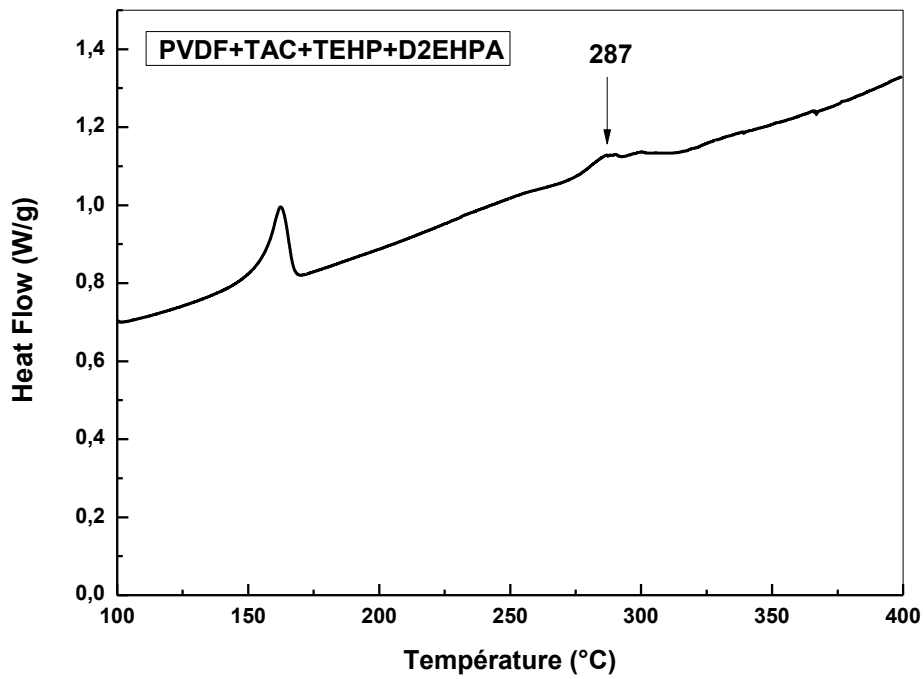


Figure IV.29: Thermogramme DSC de la membrane (PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA).

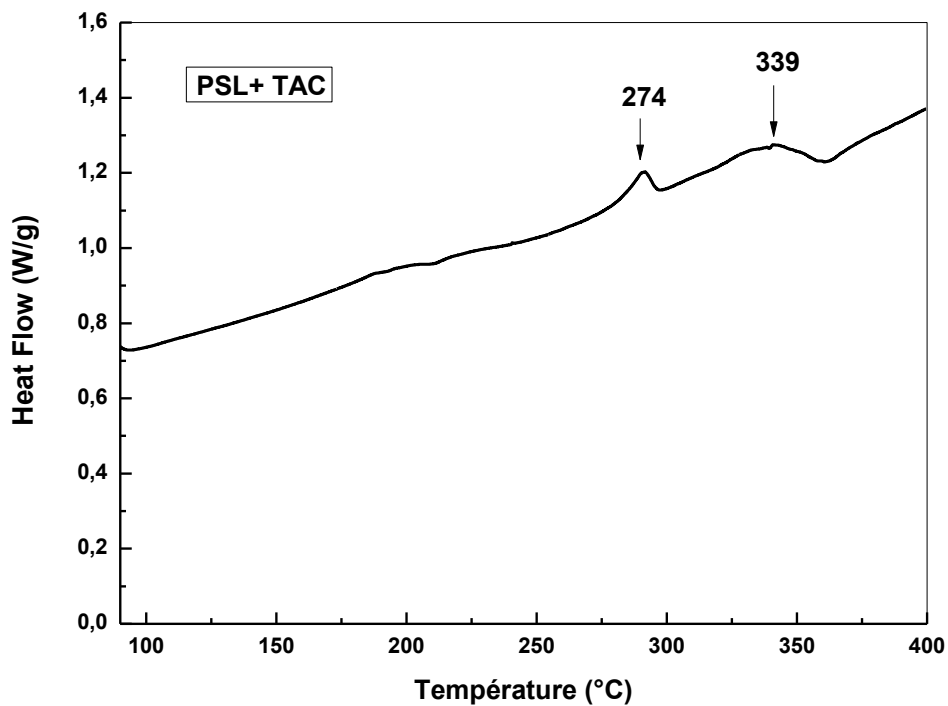


Figure IV.30: Thermogramme DSC de la membrane (PSL+TAC).

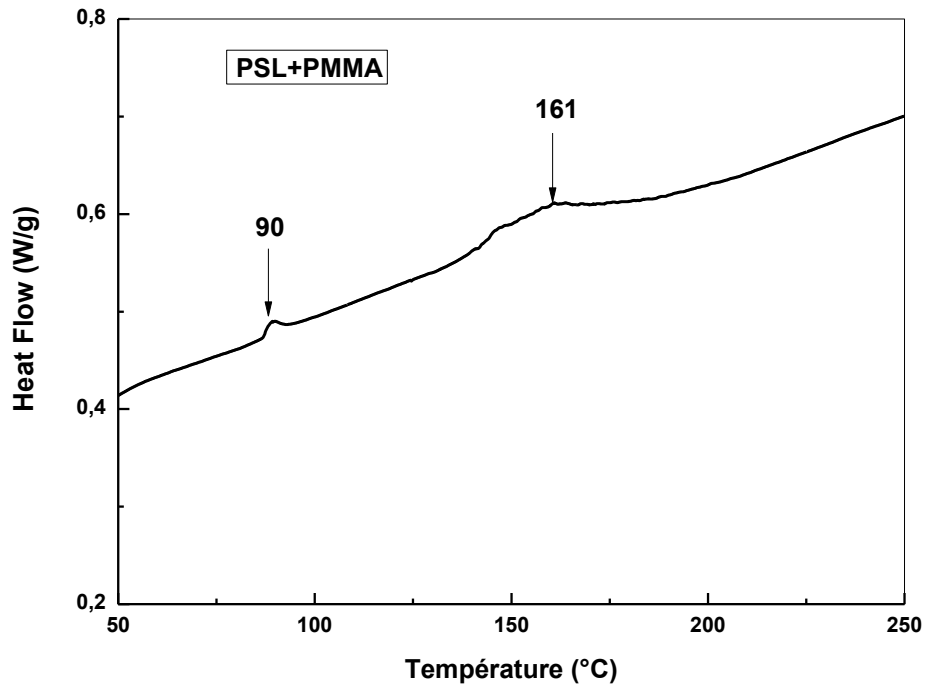


Figure IV.31: Thermogramme DSC de la membrane (PSL+PMMA).

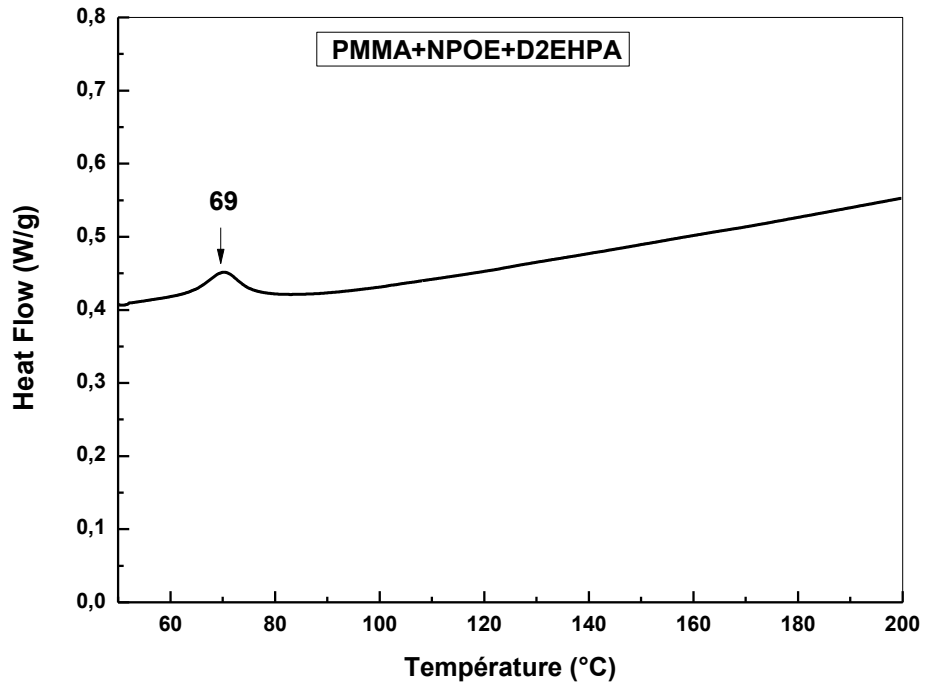


Figure IV.32: Thermogramme DSC de la membrane (PMMA+NPOE+D2EHPA).

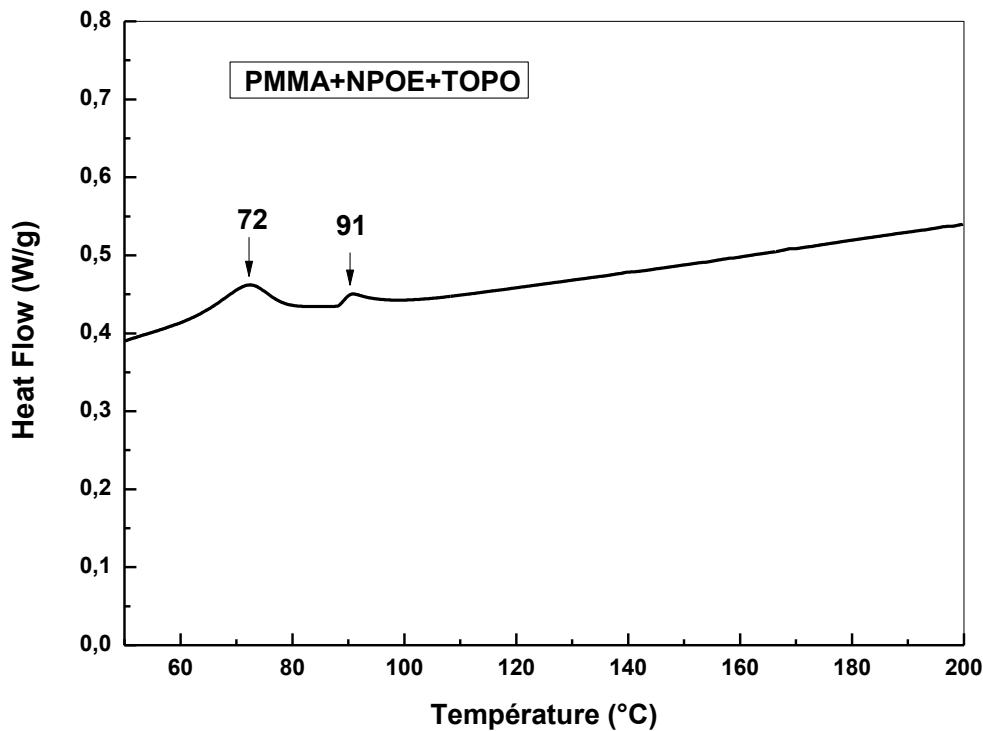


Figure IV.33: Thermogramme DSC de la membrane (PMMA+NPOE+TOPO).

En se basant sur les **figures IV-28 et IV-33** nous pouvons conclure que:

- Les mélanges de deux polymères, manifestent deux températures de transition vitreuse différentes à celles des deux polymères purs. Ceci confirme la miscibilité des différentes paires de polymères.
- Les interactions attractives de type liaisons hydrogène ou répulsives telles que les forces de Van Der Waals sont à l'origine de cette miscibilité.
- L'ajout du plastifiant et le transporteur n'affecte pas les températures de transition vitreuse des différents polymères sauf dans le cas du transporteur solide TOPO où nous avons détecté une nouvelle Tg attribuée à ce composé qui passe de l'état cristallin à l'état caoutchouteux.

IV.1.4. Caractérisation des membranes par Microscopie électronique à balayage (MEB):

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électron-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette technique permet d'étudier l'homogénéité de la surface d'une membrane.

La morphologie de la membrane TAC (**Figure IV.34 (a)**): vue de la surface montre que cette membrane constituée uniquement de polymère TAC présente une structure poreuse homogène, la distribution des pores est pratiquement uniforme (porosité = 50%). D'autre part, les membranes constituées respectivement par le PVDF seul et par un mélange (PVDF + TAC) sont très peu poreuses (porosité = 05%) et présentent une structure dense (**figure III.34 (b et c)**). Cependant, les membranes (TAC + PVDF + TEHP) et (TAC + PVDF + TEHP + D2EHPA), **figure III.34 (d)** et **figure III.34 (e)** respectivement) sont plus épaisses et plus poreuses. Nous remarquons également que les membranes hybrides présentent en plus des microstructures éponges homogènes.

Ces résultats montrent clairement que l'ajout du plastifiant et du transporteur augmentent la dispersion des chaînes polymériques laissant ainsi des vides beaucoup plus importants.

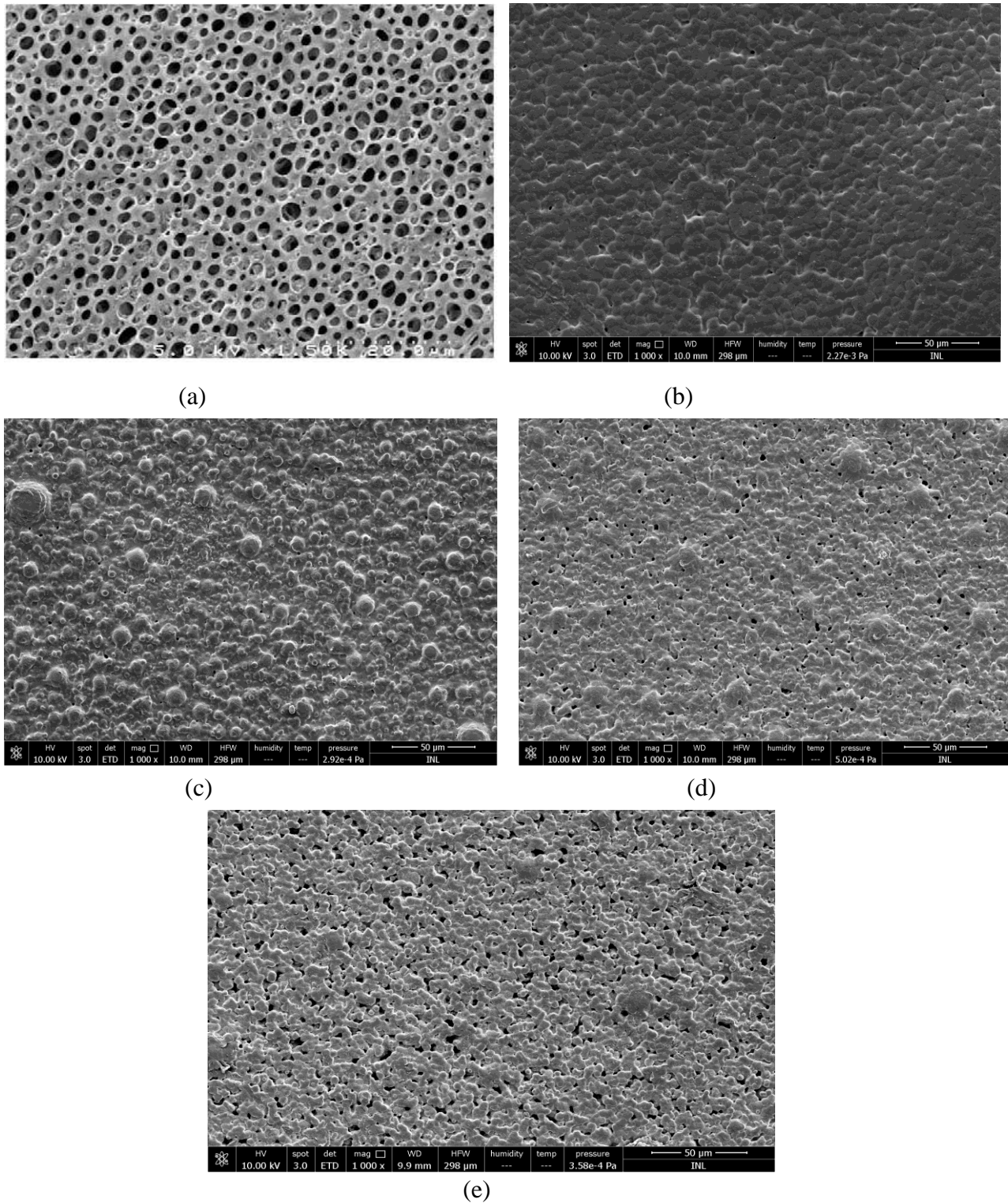
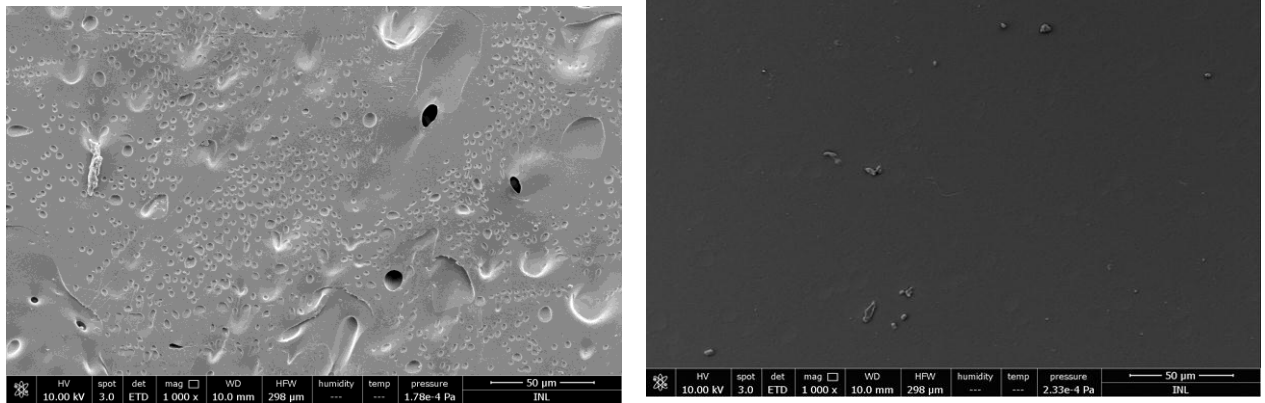


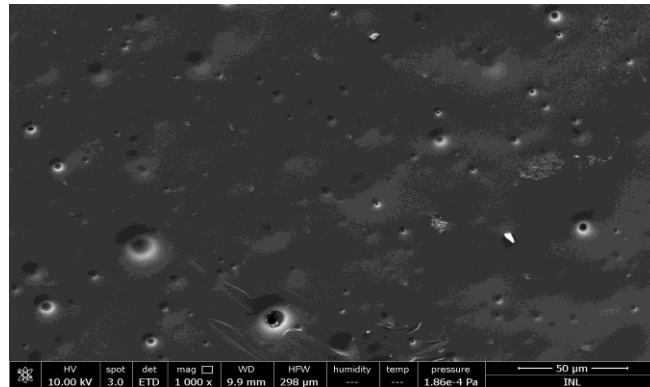
Figure IV.34 : Morphologie de a) membrane (TAC), b) membrane (PVDF), c) membrane (TAC + PVDF), d) membrane (TAC + PVDF + TEHP) et e) membrane (TAC + PVDF + TEHP + D2EHPA).Grossissement 1000 X

Les figures IV.35 (a-c) – IV.36 (a-b) représentent les photos MEB des membranes élaborées à base du polysulfone et du polyméthacrylate de méthyle respectivement.



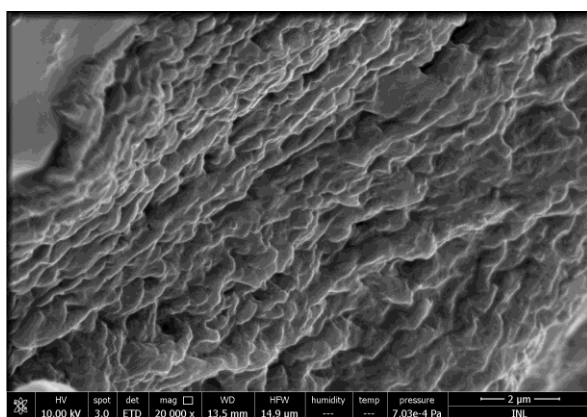
(a)

(b)

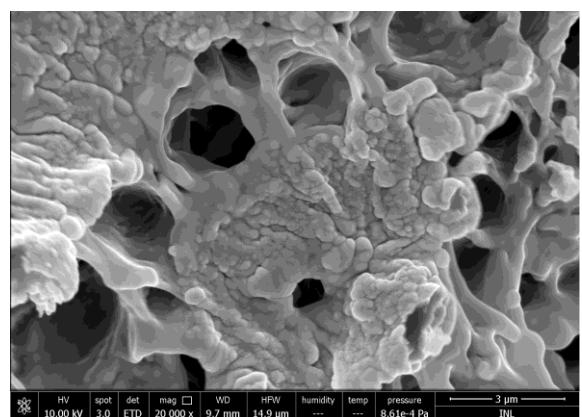


(c)

Figure IV.35 : Morphologies des différentes membranes à base du PSL: a) membrane (PSL), b) membrane (PSL+TAC) et c) membrane (PSL+PMMA). Grossissement 1000X



(a)



(b)

Figure IV.36 : Morphologies des différentes membranes à base du PMMA: a) membrane (PMMA+NPOE+ TOPO), b) membrane (PMMA+NPOE+ D2EHPA).

Grossissement : 20 000 X

D'après les images MEB (**figures IV.35 et IV.36**), nous remarquons que la membrane à base du polysulfone seul présente quelques pores qui peuvent atteindre un diamètre jusqu'à 10 μm . cette porosité partielle diminue fortement avec l'ajout du deuxième polymère (TAC ou PMMA) cette diminution pourrait être due à d'éventuelles interactions spécifiques qui se développent entre les deux polymères.

Concernant les deux membranes à base du PMMA, nous constatons clairement qu'elles sont poreuses. La porosité est plus prononcée dans le cas de la membrane (PMMA+NPOE+D2EHPA) dont le transporteur (D2EHPA) est liquide, néanmoins, la membrane (PMMA+NPOE+TOPO), où le transporteur (TOPO) est solide, est plus homogène et bien organisée, ceci est probablement dû à la présence de fortes interactions attractives entre le polymère et le transporteur.

IV.1.5. Détermination des angles de contact des différentes membranes élaborées:

La détermination des angles de contact des différentes membranes élaborées nous donne une idée assez claire sur les caractéristiques de surface et sur les tensions superficielles des différents matériaux polymériques. En effet, cette caractérisation fournit des informations très précieuses sur le caractère hydrophobe / hydrophile des différentes membranes, ainsi que sur la conversion de polarité (changement dans la balance polaire/non polaire).

Les **figures IV.37 – IV.39** représentent les différents angles de contact des membranes à base du PVDF, du PSL et du PMMA respectivement.

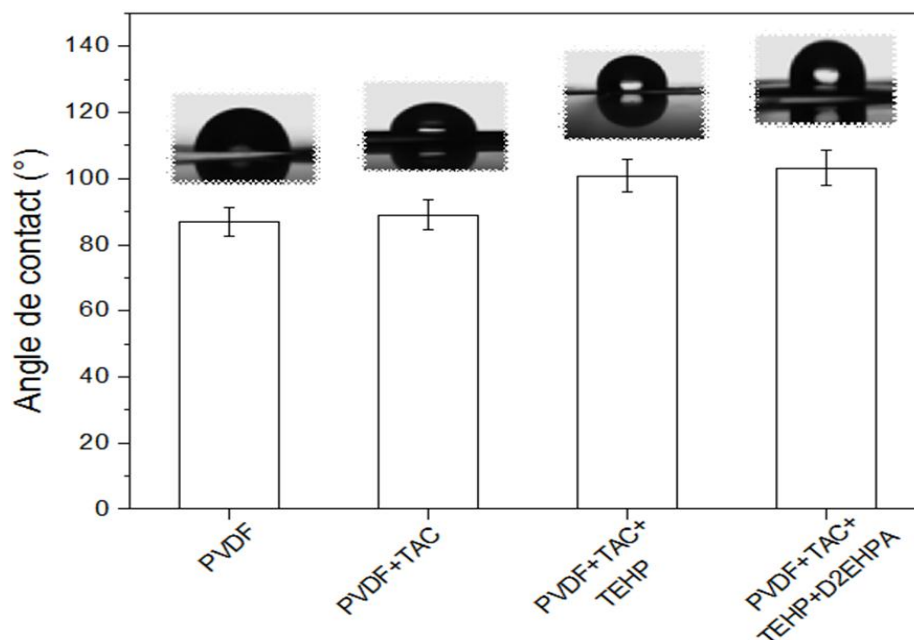


Figure IV.37: Angles de contact des membranes à base du PVDF.

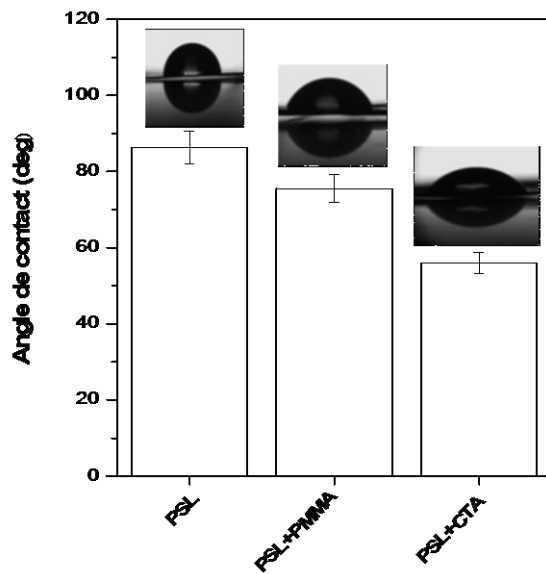


Figure IV.38: Angles de contact des membranes à base du PSL.

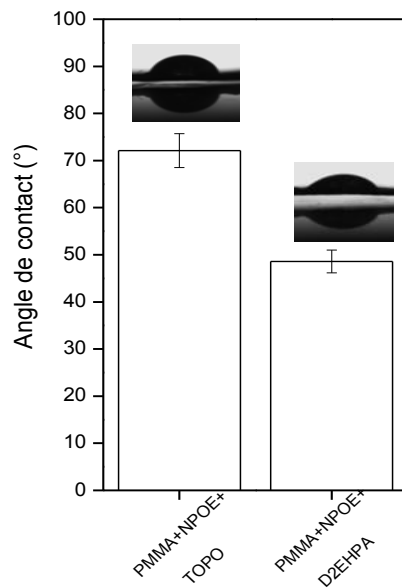


Figure IV.39: Angles de contact des membranes à base du PMMA.

Nous observons une augmentation de l'angle de contact (avec l'eau comme solvant) lors de l'ajout du plastifiant et de l'extractant dans le cas des membranes à base du polymère PVDF, mettant ainsi en évidence une augmentation de l'hydrophobicité de la surface, qui peut être attribuée à la présence de groupements spécifiques lipophiles dans le plastifiant, ce

dernier peut changer la balance polaire/non polaire en augmentant ainsi la polarité des deux surfaces de la membrane.

En ce qui concerne l'addition du deuxième polymère (TAC) dans le cas des membranes plastifiées, nous constatons que l'angle de contact mesuré avec l'eau comme solvant ne varie pas de façon significative. Ceci confirme que l'addition du deuxième polymère ne modifie pas la surface de la membrane, et prouve ainsi la bonne adhésion du TAC et sa compatibilité avec le PVDF.

Dans le cas des membranes non plastifiées à base de PSu, nous remarquons clairement que la membrane constituée uniquement du polysulfone possède un angle de contact assez élevé, ceci confirme l'hydrophobicité de ce polymère. Cependant, l'ajout du PMMA et surtout le TAC a donné lieu à une diminution très prononcée des angles de contact.

Concernant les membranes à base du PMMA contenant des transporteurs phosphorés et plastifiées par le NPOE sont beaucoup moins hydrophobes que celles obtenues avec le PVDF. Ce résultat était prévisible du moment que les deux transporteurs sont hydrophiles et que le plastifiant est une molécule polaire.

IV.1.6. Caractéristiques physiques des membranes élaborées :

Les tableaux IV.4 – IV.6 regroupent quelques caractéristiques physiques des différentes membranes élaborées à base du PVDF, du PSL et du PMMA respectivement.

Tableau IV.4: Teneurs en eau, épaisseurs et densités des membranes élaborées à base du PVDF.

Membrane	Épaisseur (μm)	Densité (mg/cm^2)	Teneur en eau (%)
TAC	10	4.88	32.6
PVDF	24	9.20	0
PVDF+TAC	46	7.40	2.67
PVDF+TAC+TEHP	49	9.40	0.72
PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA	90	15.60	0.55

Tableau IV.5 : Teneurs en eau, épaisseurs et densités des membranes élaborées à base du PSL.

Membrane	Épaisseur (μm)	Densité (mg/cm^2)	Teneur en eau (%)
PSL	28	6.25	0.79
PSL+TAC	34	5.90	3.04
PSL+PMMA	71	14.50	0.86

Tableau IV.6: Teneurs en eau, épaisseurs et densités des membranes élaborées à base du PMMA.

Membrane	Épaisseur (μm)	Densité (g/cm^2)	Teneur en eau(%)
PMMA+NPOE+TOPO	82	8.7	3.78
PMMA+NPOE+D ₂ EHPA	63	8.3	6.30

D'après les résultats des trois tableaux, nous remarquons que toutes les membranes élaborées sont fortement hydrophobes. Les valeurs obtenues pour les épaisseurs et les densités sont tout à fait comparables à celles des supports commerciaux utilisés pour la préparation des membranes utilisées en dialyse et en électrodialyse (épaisseurs moyennes inférieures à 100 μm).

IV.1.7. Détermination des résistances mécaniques des différentes membranes élaborées:

Des propriétés mécaniques adéquates sont indispensables pour l'utilisation des membranes polymériques dans les différents systèmes de filtration dans lesquels une bonne résistance à la déformation est nécessaire. Par conséquent, des mesures de contraintes-déformation des membranes élaborées ont été effectuées au centre de physique de l'université de Minho (Portugal). Le poids moléculaire, le degré de cristallinité et la microstructure des films polymériques sont les principaux facteurs influençant les propriétés mécaniques.

On mesure la contrainte de traction en fonction de l'élongation, l'essai se terminant à la rupture de l'échantillon.

On peut ainsi calculer trois grandeurs intéressantes pour caractériser nos matériaux.

- La contrainte maximale à la rupture, notée σ et exprimée en MPa (Méga Pascal), qui est la contrainte de traction lors de la rupture de l'échantillon.

$$\sigma \text{ (MPa)} = \text{Force} / [\text{épaisseur (mm)} \times \text{largeur (mm)}]$$

- L'allongement maximal à la rupture, noté All et exprimé en pourcentage, qui se calcule à partir de l'équation:

$$All = L_r / L_0$$

Avec L_0 : l'écartement initial (mm)

L_r : l'écartement à la rupture de l'échantillon (mm)

- Module de Young (E): C'est la pente à la partie linéaire des courbes contrainte-déformation.

Les figures suivantes représentent le comportement mécanique des différentes membranes élaborées,

IV.1.7.1. Membranes à base du PVDF:

A partir des courbes présentées à la **Figure IV.40** (contrainte/élongation), nous remarquons que la réponse mécanique est similaire pour toutes les membranes, et elle est caractérisée par un régime élastique linéaire suivi d'un régime plastique. A partir du régime linéaire des courbes, le module de Young E a été obtenu en appliquant la loi de Hooke. Les résultats sont présentés à la **Figure IV.41**.

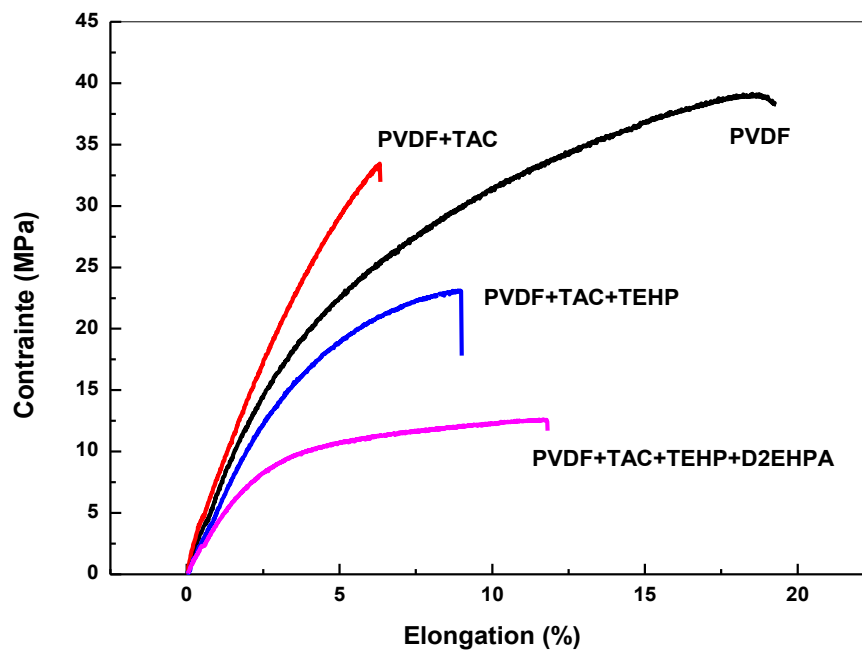


Figure IV.40: Courbes de contrainte-déformation des membranes à base de PVDF.

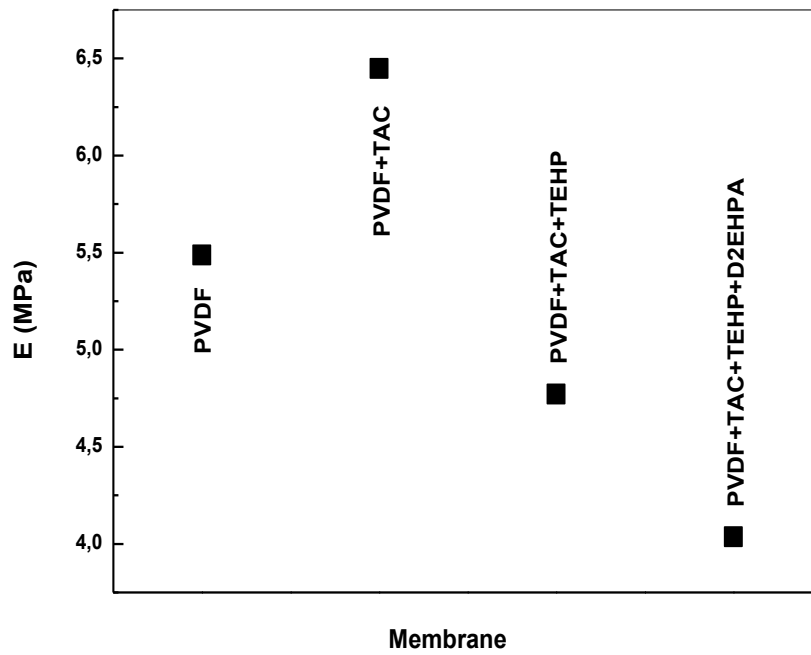


Figure IV.41: Module de Young pour les différentes membranes à base du PVDF.

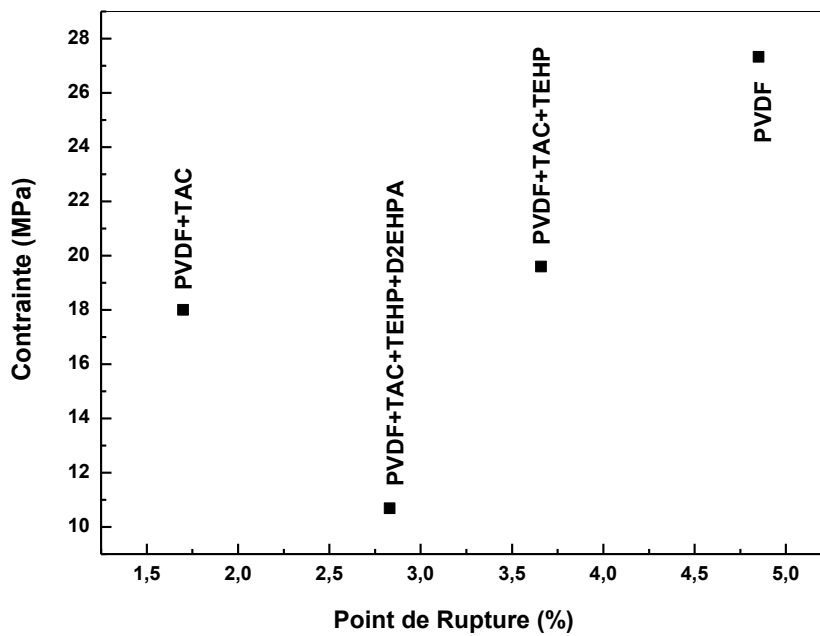


Figure IV.42: Effet de la contrainte appliquée sur le point de rupture pour les différentes membranes à base du PVDF.

D'après ces trois figures précédentes, nous remarquons que :

- La membrane en PVDF présente l'élongation à la rupture la plus élevée et elle est résistante car la contrainte à la rupture est plus élevée
- La membrane PVDF+TAC est dure car elle présente un module de Young plus élevé et cassante car son élongation à la rupture est faible.
- La membrane PVDF+TAC+TEHP présente un module de Young et une contrainte à la rupture les plus faibles

Nous concluons ainsi que :

- Le TAC rend la membrane PVDF dure et cassante avec une augmentation du module de Young c-à-d la membrane devient plus résistante mais moins élastique.
- L'ajout du plastifiant et de l'extractant au mélange polymérique (PVDF+TAC) augmente l'élasticité de la membrane et diminue le module de Young c-à-d les membranes deviennent moins résistantes à la force de traction.

IV.1.7.2. Membranes à base du PSL:

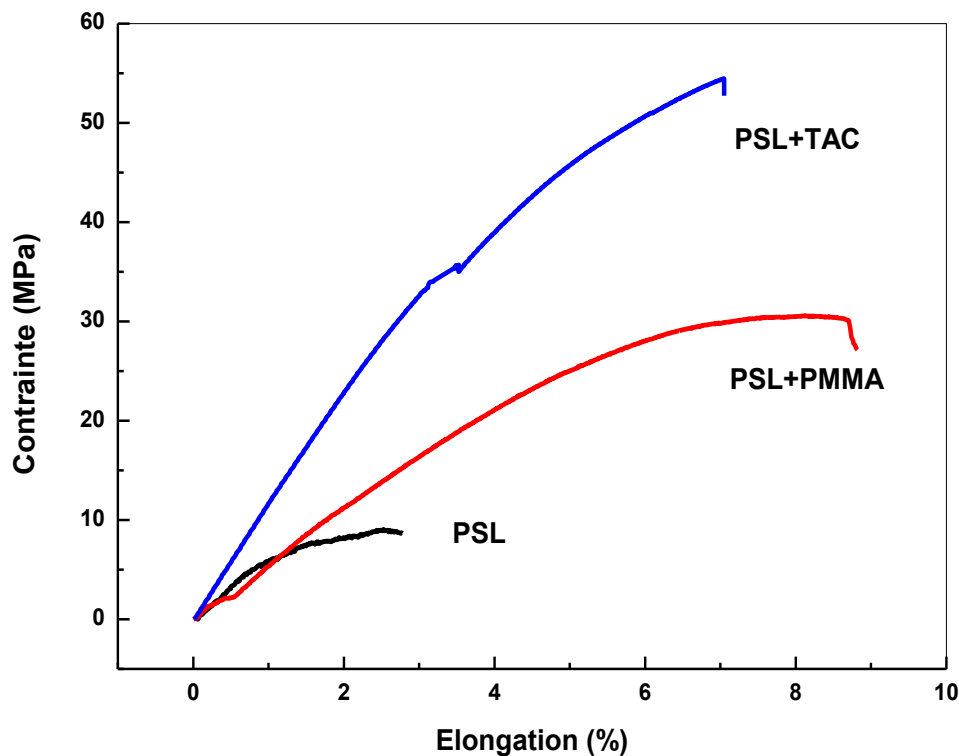


Figure IV.43: Courbes de contrainte-déformation des membranes à base de PSL.

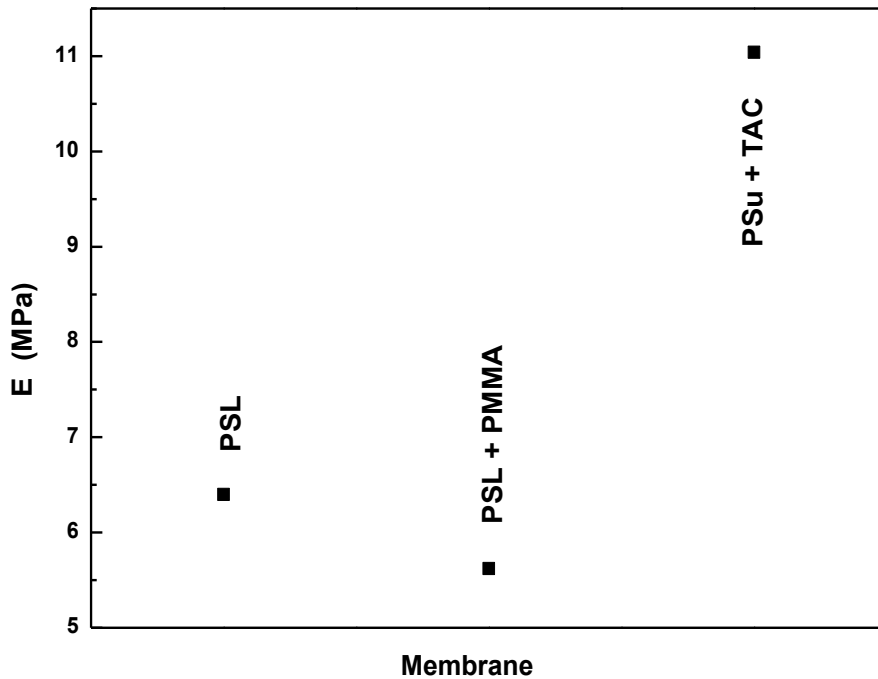


Figure IV.44: Module de Young pour les différentes membranes à base du PSL.

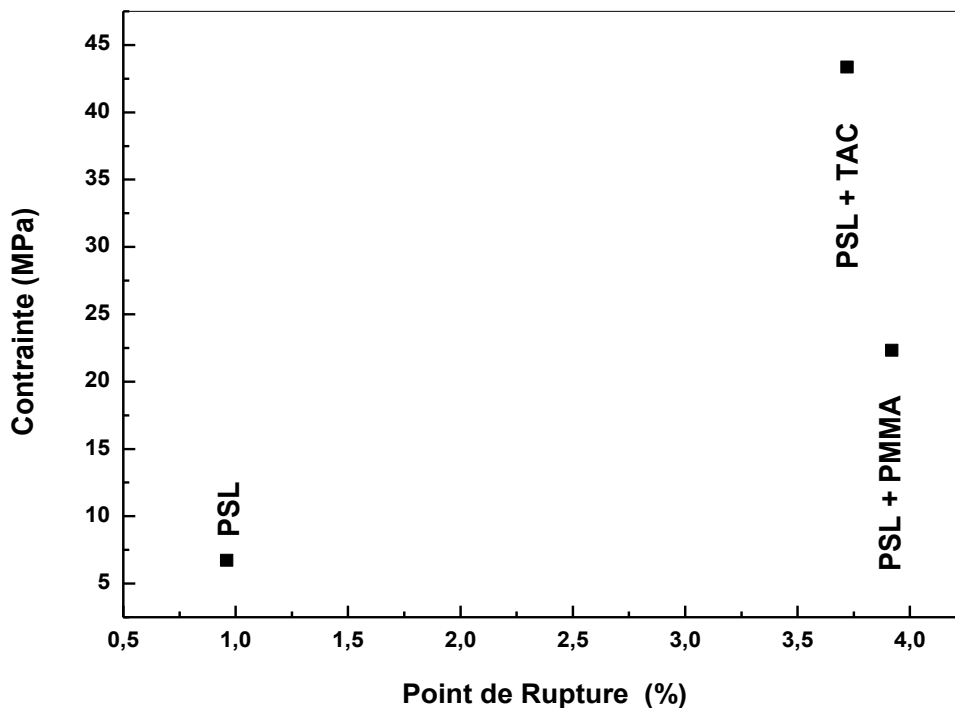


Figure IV.45: Effet de la contrainte appliquée sur le point de rupture pour les différentes membranes à base du PSL.

D'après les figures IV.43 – IV.45 nous remarquons que la membrane en PSL est la moins élastique car elle présente l'élongation à la rupture la plus faible, par contre, la membrane

constituée du mélange polymérique (PSL+PMMA) est la plus élastique car elle présente l'élongation à la rupture la plus élevée. Cependant, la membrane (PSL+TAC) est la plus résistante car elle présente une contrainte à la rupture la plus élevée et le module de young le plus élevé.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que :

L'ajout du PMMA au polysulfone rend la membrane plus élastique, alors que dans le cas de l'ajout du TAC au PSL, la membrane devient plus résistante

IV.1.7.3. Membranes à base du PMMA:

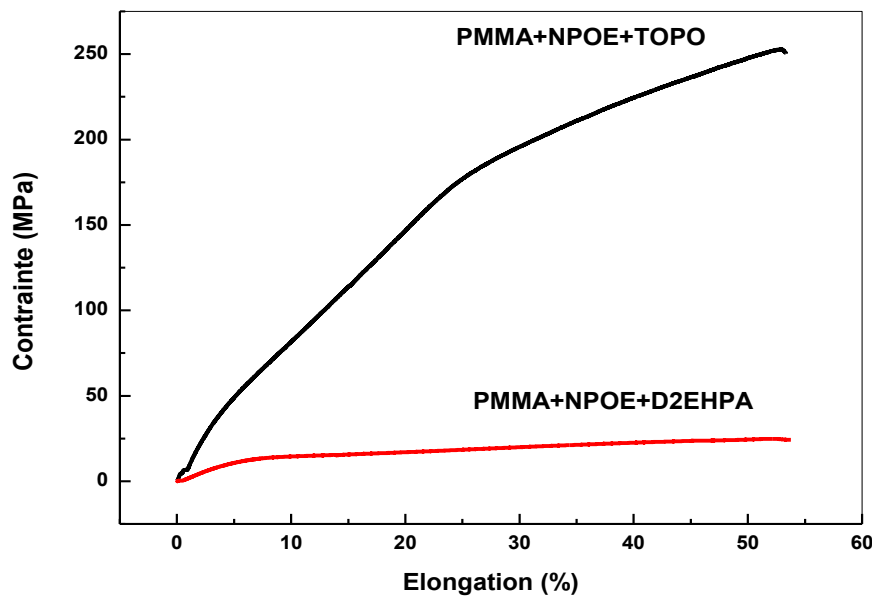


Figure IV.46: Courbes de contrainte-déformation des membranes à base de PMMA.

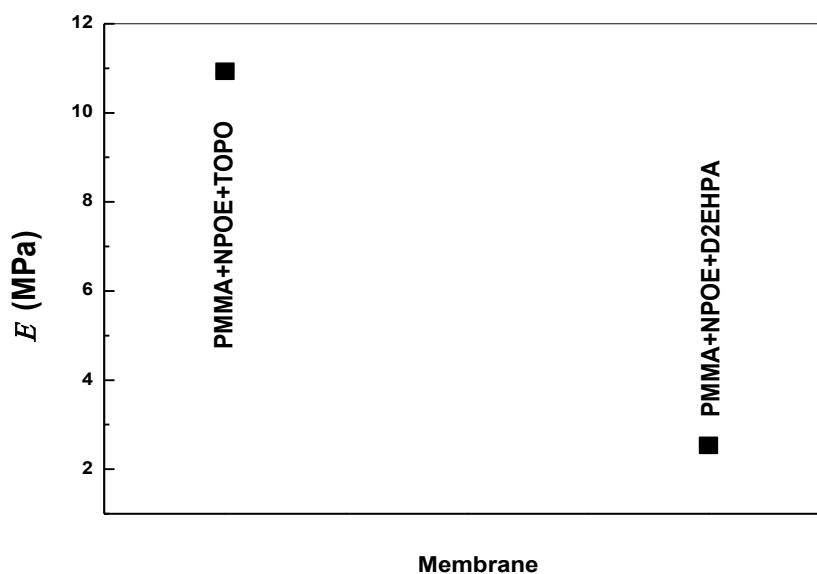


Figure IV.47: Module de Young pour les différentes membranes à base de PMMA.

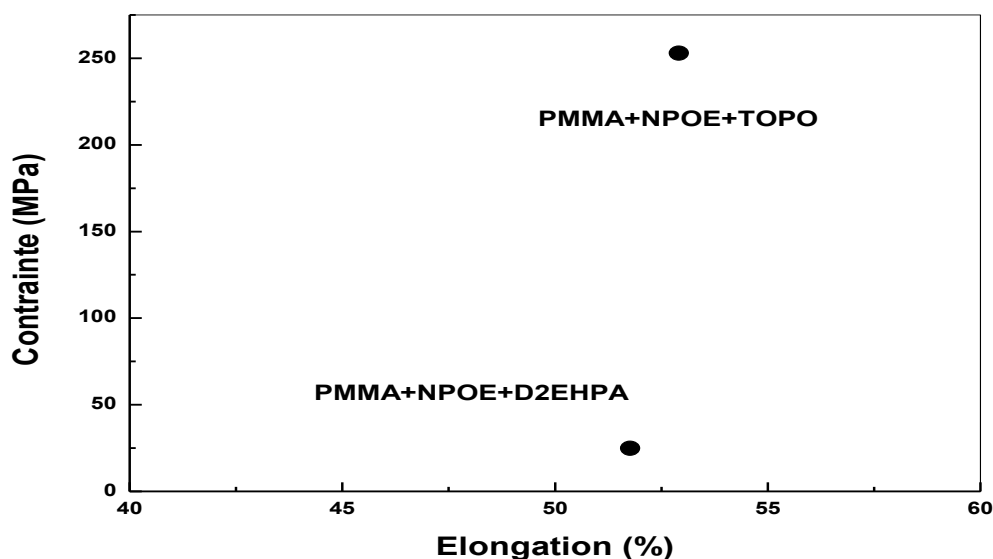


Figure IV.48: Effet de la contrainte appliquée sur le point de rupture pour les différentes membranes à base du PMMA.

D'après les **figures IV.46 - IV.48** nous constatons que :

- La membrane (PMMA+NPOE+TOPO) est plus résistante car elle présente une contrainte à la rupture et module de Young les plus élevés.
- La membrane (PMMA+NPOE+D2EHPA) est moins élastique car elle présente l'élongation à la rupture la plus faible.

A partir de ces résultats, on peut conclure que pour les membranes constituées du polymère PMMA et du plastifiant NPOE, la substitution de l'extractant solide (TOPO) par l'extractant liquide D2EHPA, la membrane devient moins résistante et moins élastique.

IV.2. Résultats de l'application des membranes élaborées en dialyse:

IV.2.1. Effet de la concentration initiale du métal :

Les membranes élaborées et caractérisées par **FTIR**, **ATG**, **DSC** et **MEB** ont été testées dans un dialyseur en Téflon (décrit dans la partie expérimentale) afin de purifier des solutions contenant des métaux toxiques comme polluants inorganiques. Il est à signaler que les éléments métalliques ont été dosés par SAA (Perkin-Elmer A7000).

La **figure IV.49** représente la variation du pourcentage de transfert de Zn^{2+} en fonction de la concentration initiale de ce métal dans la phase d'alimentation. Nous remarquons que la concentration optimale de 50 ppm est celle qui a donné un meilleur rendement (33%). Nous constatons également que dans toute la gamme de concentration (25-100 ppm), la membrane la plus performante et celle qui contient les deux polymères, le plastifiant et le transporteur.

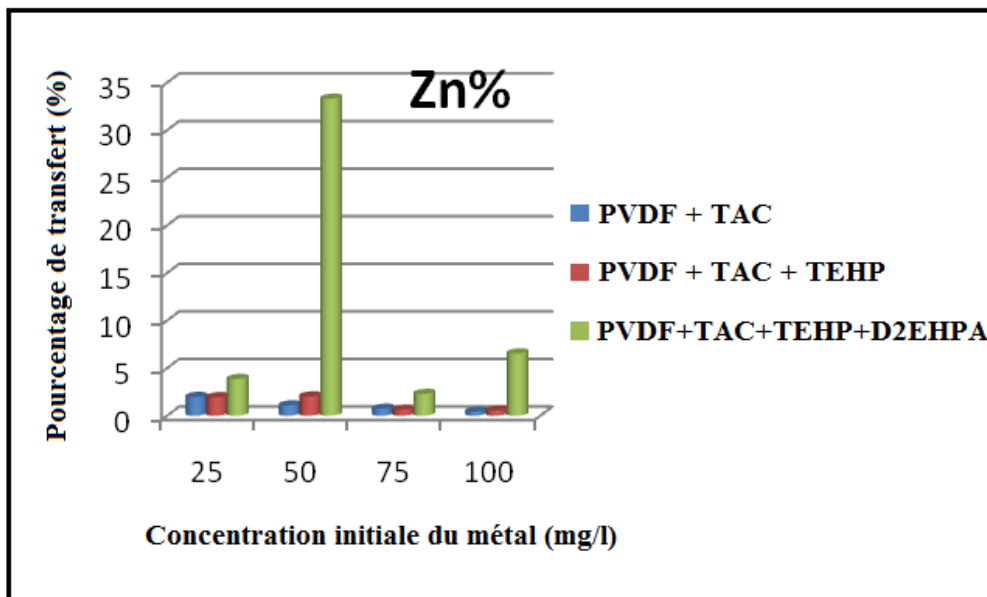


Figure IV.49: Variation du pourcentage de transfert de Zn^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la concentration initiale du métal.

La **figure IV.50** représente la variation du pourcentage de transfert de Pb^{2+} en fonction de la concentration initiale de ce métal dans la phase d'alimentation. Nous remarquons que l'efficacité de toutes les membranes à base de PVDF augmente considérablement en substituant le zinc par le plomb où le pourcentage de transfert de Pb^{2+} dépasse les 50% à une concentration optimale de 50 ppm dans la phase d'alimentation.

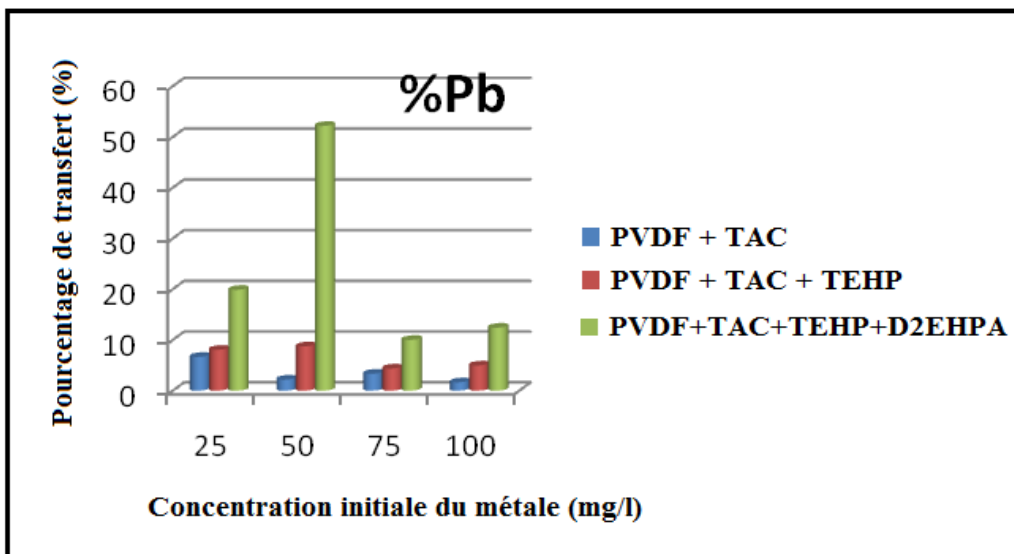


Figure IV.50: Variation du pourcentage de transfert de Pb^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la concentration initiale du métal.

La **figure IV.51** représente la variation du pourcentage de transfert de Ni^{2+} en fonction de la concentration initiale de ce métal dans la phase d'alimentation. Nous remarquons que toutes les membranes à base de PVDF sont plus sélectives vis-à-vis du nickel où le pourcentage de transfert de Ni^{2+} dépasse largement les 90% à une concentration optimale de 25 ppm dans la phase d'alimentation.

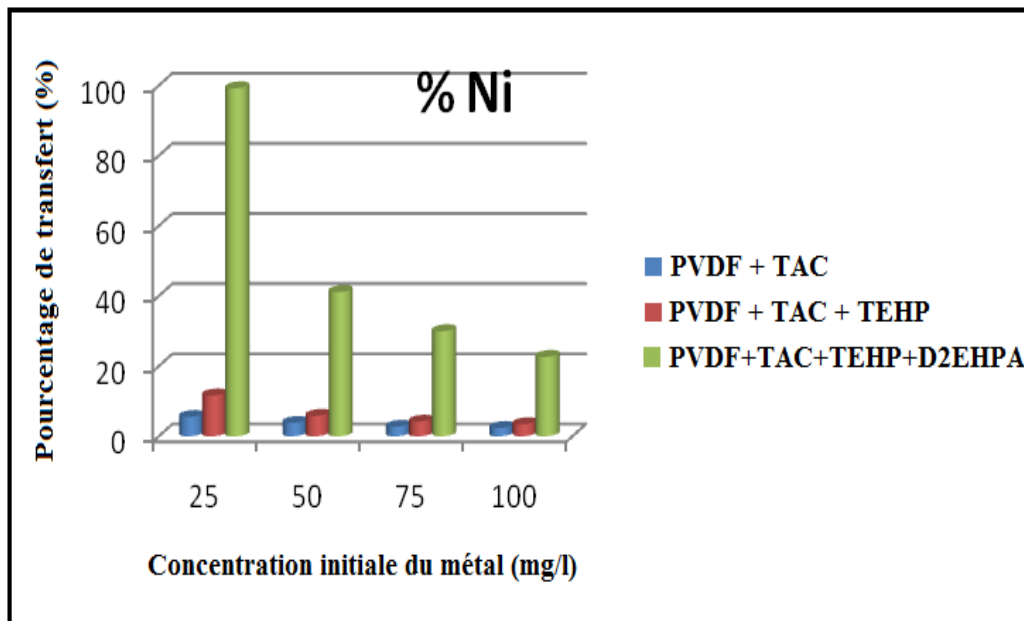


Figure IV.51: Variation du pourcentage de transfert de Ni^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la concentration initiale du métal.

La **figure IV.52** montre l'évolution de la concentration des trois ions métalliques Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+} dans le compartiment de réception en fonction du temps en utilisant la membrane (PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA). Il est clair que cette membrane est plus sélective vis-à-vis du nickel. Ce résultat confirme que le transfert d'ions métalliques à travers ce type de membranes est un transport actif facilité.

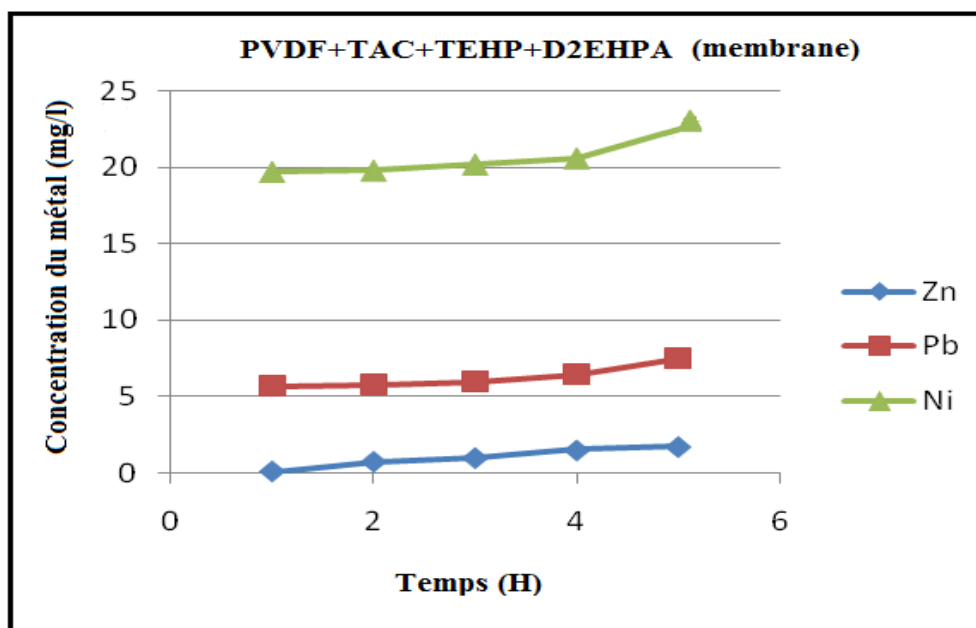


Figure IV.52: Variation de la concentration de Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+} transférée de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction du temps. $C_0 = 75$ ppm.

IV.2.2. Effet du pH de la solution

Afin d'étudier l'effet du pH de la phase de réception sur l'efficacité du transport de Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+} , nous avons utilisé la même membrane PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA et nous avons fait varier le pH de 0,5 à 4.

Les figures IV.53-IV.55 représentent respectivement l'évolution des concentrations du zinc, du plomb et du nickel transférées de la phase d'alimentation vers la phase de réception en fonction du pH de la solution de réception. Nous remarquons qu'un bon rendement est obtenu dans la gamme de pH très acide (1 à 2). Au delà du $pH = 3$ la concentration des trois ions métalliques en aval devient très faible. Ceci est probablement dû à la consommation des protons par le transporteur D2EHPA dans le sens inverse de la diffusion des ions Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+} .

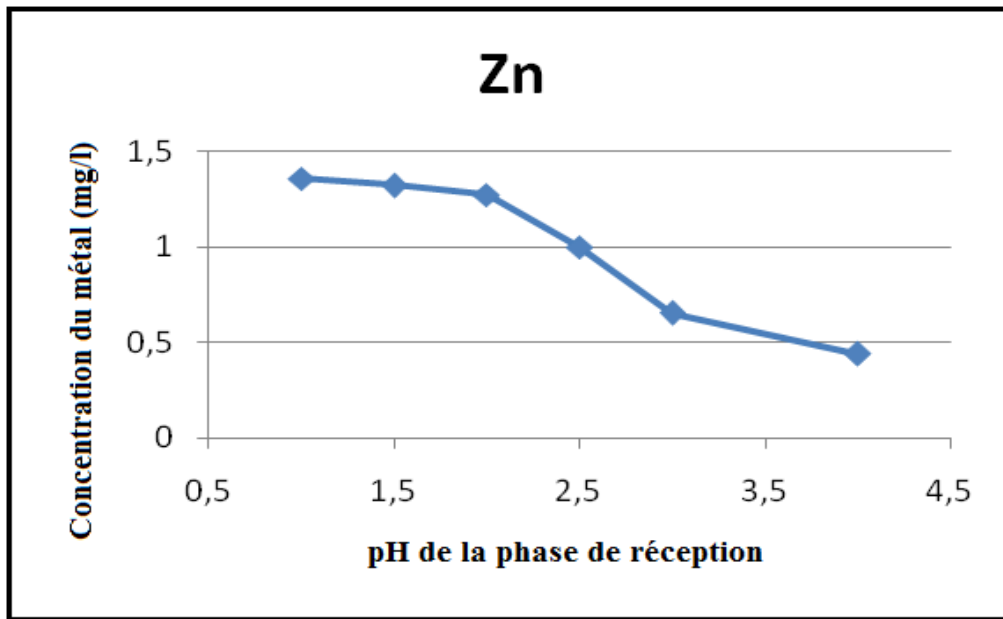


Figure IV.53: Variation de la concentration de Zn^{2+} transféré en fonction du pH de la solution de réception.

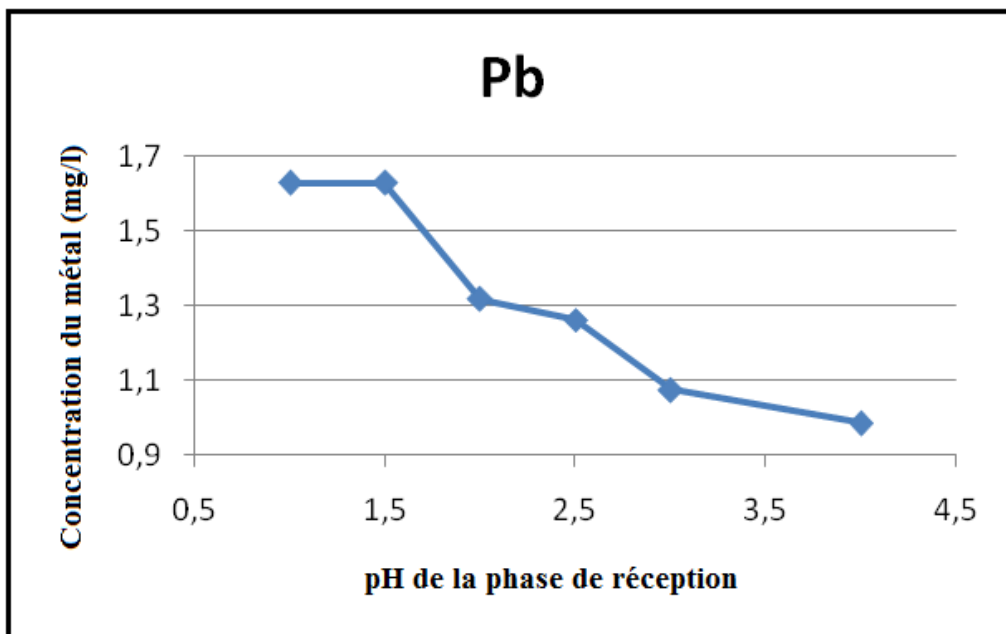


Figure IV.54: Variation de la concentration de Pb^{2+} transféré en fonction du pH de la solution de réception.

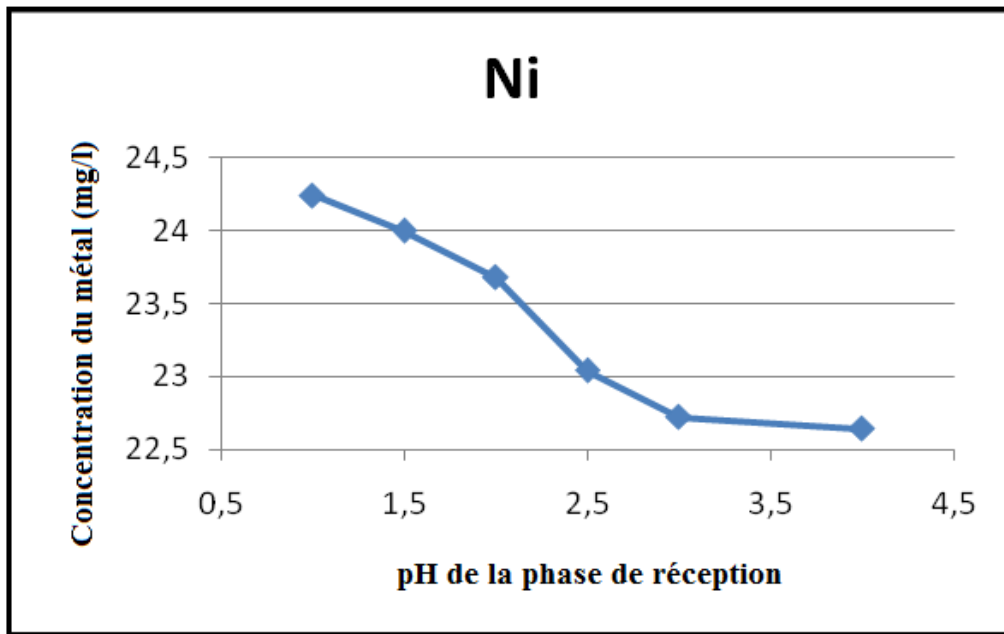


Figure IV.55: Variation de la concentration de Ni^{2+} transféré en fonction du pH de la solution de réception.

IV.2.3. Effet de la nature du mélange polymérique:

Nous avons essayé par la suite d'utiliser des membranes sans plastifiant et sans transporteur, pour cela nous avons choisi les membranes à base du polysulfone.

Les **figures IV.56-IV.58** représentent respectivement la variation du pourcentage de transfert de Zn^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} en fonction de la nature de la membrane et en changeant la concentration initiale des trois ions métalliques dans la phase d'alimentation. Nous remarquons que le transfert de Zn^{2+} et de Cu^{2+} est très faible dans toute la gamme de concentration (25-100 ppm). Par contre, le nickel est efficacement transporté de la phase d'alimentation vers la phase de réception surtout avec la membrane constituée uniquement du polysulfone où la concentration optimale de 25 ppm est celle qui a donné un meilleur rendement (47%).

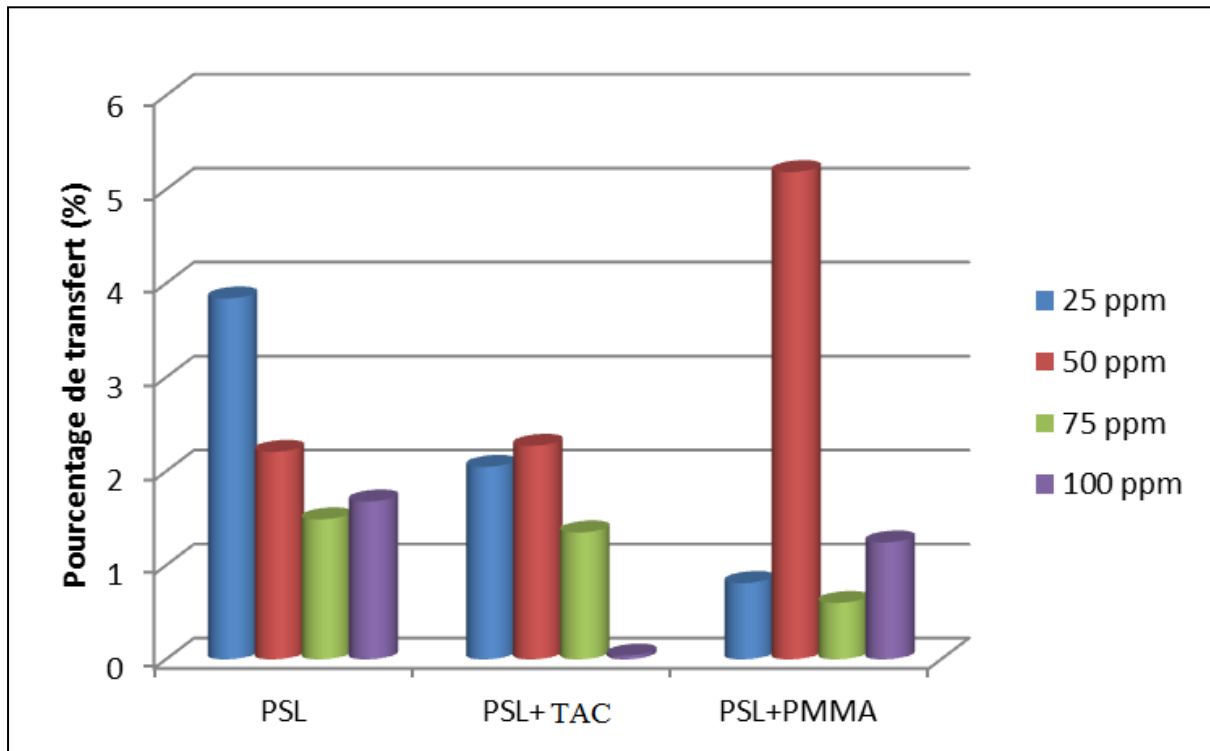


Figure IV.56: Variation du pourcentage de transfert de Zn²⁺ de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la nature de la membrane.

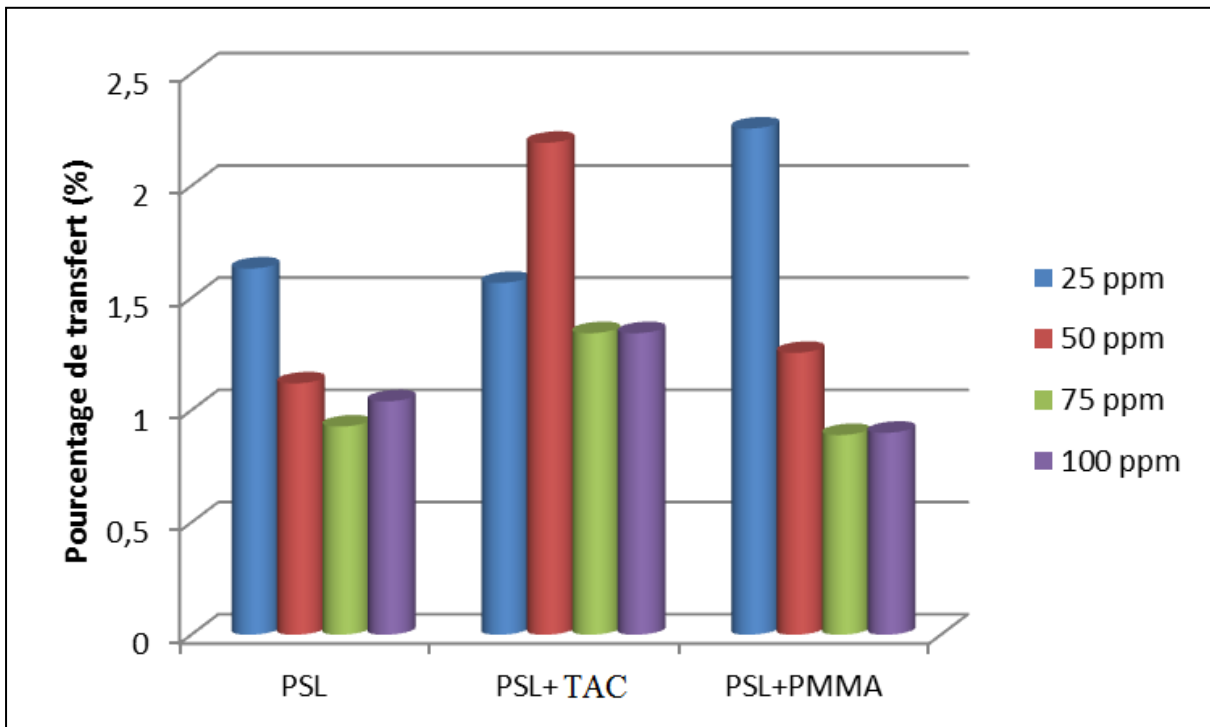


Figure IV.57: Variation du pourcentage de transfert de Cu²⁺ de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la nature de la membrane.

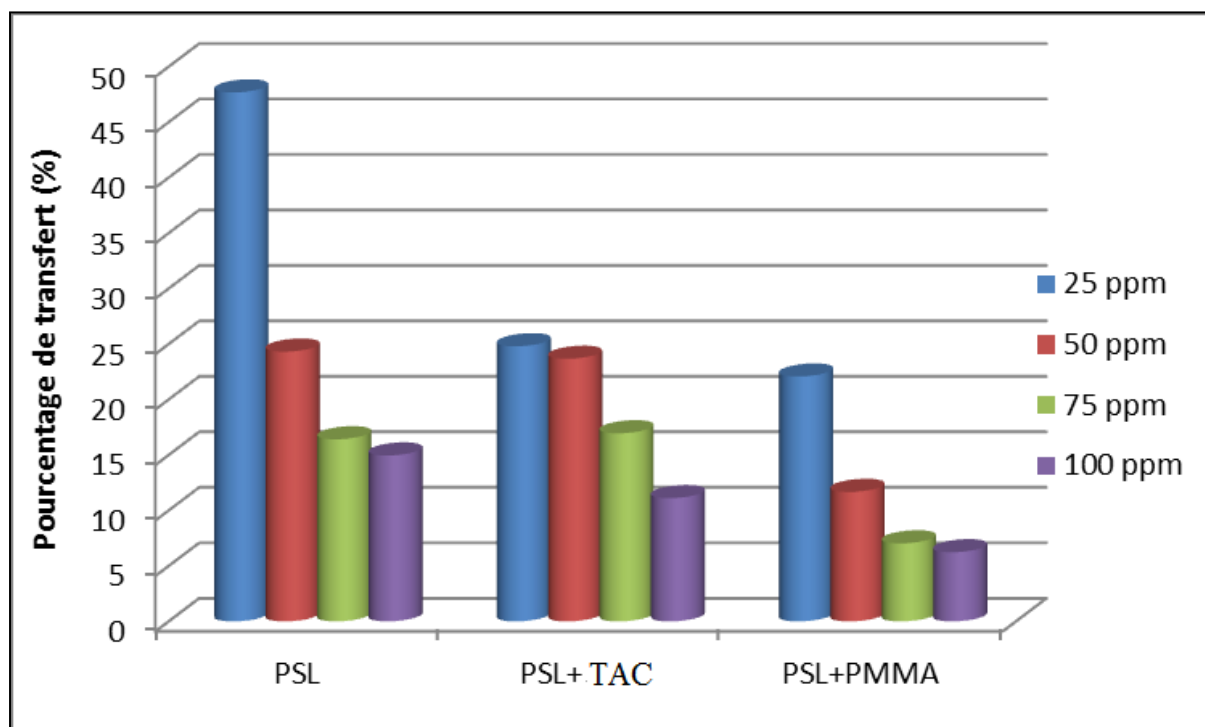


Figure IV.58: Variation du pourcentage de transfert de Ni^{2+} de la phase d'alimentation à la phase de réception en fonction de la nature de la membrane.

IV.2.4. Effet de la nature du transporteur:

Nous avons étudié l'effet de la nature du transporteur sur l'efficacité des membranes à base du PMMA en utilisant le NPOE comme plastifiant, pour cela nous avons choisi un transporteur neutre (TOPO) et un transporteur acide (D2EHPA) contenant la même fonction (P=O). Il est à noter que pour ce paramètre, nous avons préparé une solution contenant un mélange équimolaire de deux ions métalliques Pb^{2+} et Zn^{2+} .

Les **figures IV.59-IV.60** représentent respectivement la variation de la concentration de Zn^{2+} et Pb^{2+} en fonction de la nature du transporteur dans les deux compartiments de la cellule (amont et aval). Nous remarquons que le transfert de Zn^{2+} est très faible dans le cas des deux membranes. Par contre, le plomb est efficacement transporté de la phase d'alimentation vers la phase de réception notamment avec la membrane constituée du transporteur acide D2EHPA où un meilleur rendement (50%) a été obtenu. Ces résultats confirment la possibilité

d'effectuer une très bonne séparation de la paire Zinc/Plomb dont le facteur de séparation est très élevé.

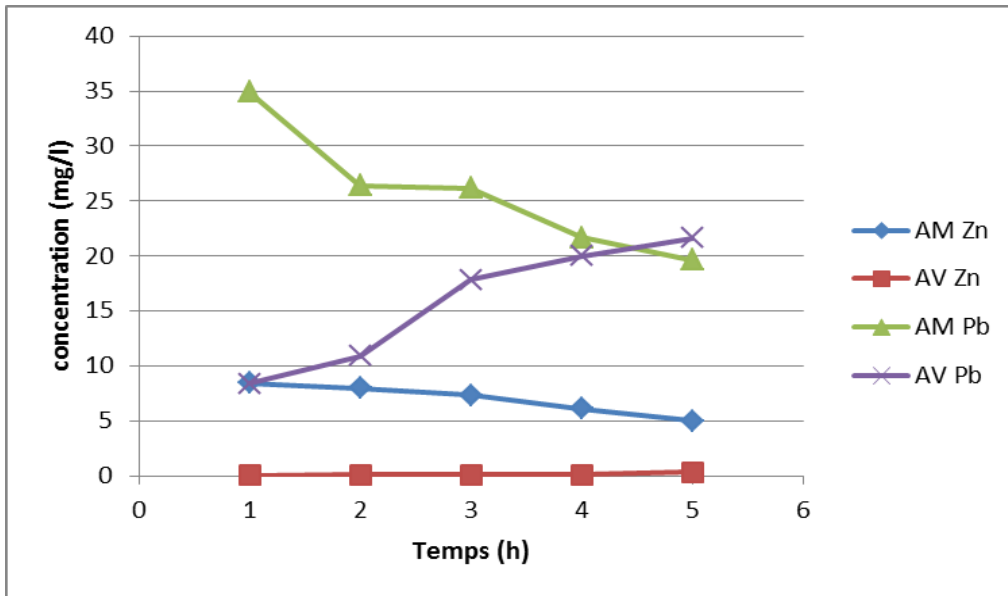


Figure IV.59: Variation de la concentration de Zn^{2+} et Pb^{2+} dans les phases d'alimentation (AM) et de réception (AV) en fonction du temps. Membrane: PMMA+NPOE+TOPO.

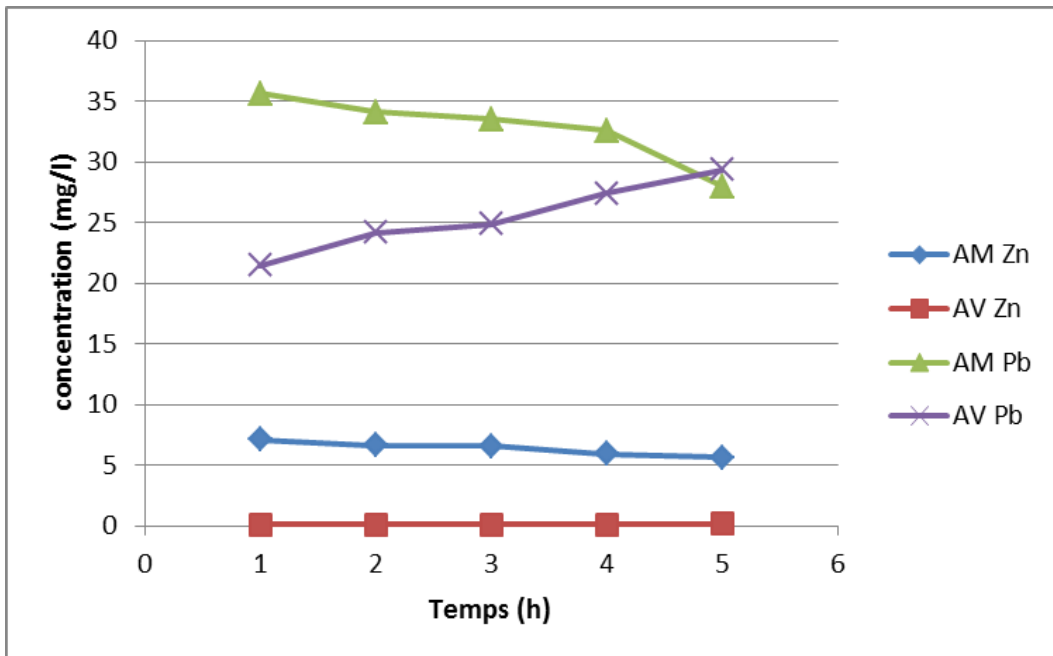


Figure IV.60: Variation de la concentration de Zn^{2+} et Pb^{2+} dans les phases d'alimentation (AM) et de réception (AV) en fonction du temps. Membrane: PMMA+NPOE+D2EHPA.

IV.3. Application des membranes élaborées pour la purification d'un rejet réel:

IV.3.1. Description du rejet:

Il s'agit des eaux de rejets industriels de la zone Sud de Hassi R'mel (centres de traitement d'huile et des modules de traitement de gaz), ces eaux de gisement salées saturées contiennent des hydrocarbures, des métaux lourds, des inhibiteurs de corrosion, des détergents, du gaz oil, des huiles de vidange, de la poussière métallique et des produits chimiques tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et la soude caustique.

La forme géométrique, la nature de l'effluent et l'homogénéité du réservoir de champ HR ont conduit au choix d'un schéma d'exploitation alterné comportant trois zones de productions (Nord, Centre et Sud) intercalées par deux stations de compression.

Le tableau IV.7 regroupe quelques caractéristiques physico-chimiques du rejet brut (avant traitement). Il est clair que ce rejet industriel est très chargé (conductivité très élevée), il contient des valeurs excessivement grandes de DBO5, DCO, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ et le zinc.

Tableau IV.7 : Caractéristiques physico-chimiques du rejet brut

Paramètre	Valeur	Valeurs limites*
pH	5.3	6,5-8,5
Conductivité électrique	117.7 ms/cm	2 ms/cm
MES	920 mg/l	35 mg/l
Hydrocarbures	56.4 mg/l	10 mg/l
Chlorures	670.8 mg/l	500 mg/l
DBO5	56500 mg/l	35 mg/l
DCO	10630 mg/l	120 mg/l
Nitrates	340 mg/l	50 mg/l
Nitrites	200 mg/l	1 mg/l
Cd	0,1164 mg/l	0,2 mg/l
Cr	0.0258 mg/l	0,5 mg/l
Fe	6.492mg/l	3 mg/l
Cu	2.004 µg/l	0.5 mg/l
Mn	13.120 mg/l	1 mg/l
Ni	1.986 µg/l	0,5 mg/l
Pb	54.39 µg/l	0,5 mg/l
Zn	5.355 mg/l	3 mg/l

*Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

IV.3.2. Prétraitement du rejet

- **Première étape** : Filtration sur papier filtre afin de réduire le max de matières en suspension.
- **Deuxième étape** : Extraction liquide-liquide en utilisant 50 ml du rejet + 50 ml d'une solution organique qui contient un mélange de solvants (hexane/chloroforme) sous agitation pendant 24 heures suivi d'une décantation à l'aide d'une ampoule à décanter de 100 ml, la phase aqueuse est récupérée après séparation complète des deux phases et elle va subir par la suite un traitement par les membranes.

IV.3.3. Traitement du rejet par les membranes élaborées

Pour la purification de l'effluent industriel en utilisant la technique de Dialyse, nous avons sélectionné deux membranes pour faire la comparaison: une membrane contenant uniquement un mélange de deux polymères (PSL+TAC) et une membrane constituée du mélange (PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA).

La **figure IV.61** représente la variation du pourcentage de transfert du fer, du zinc et du manganèse en fonction de la nature de la membrane. Nous remarquons que les trois métaux sont efficacement transférés de la phase d'alimentation vers la phase de réception en utilisant la membrane contenant le transporteur D2EHPA alors que la membrane constituée des polymères PSL+TAC a donné un rendement très faible ne dépassant pas les 5 %.

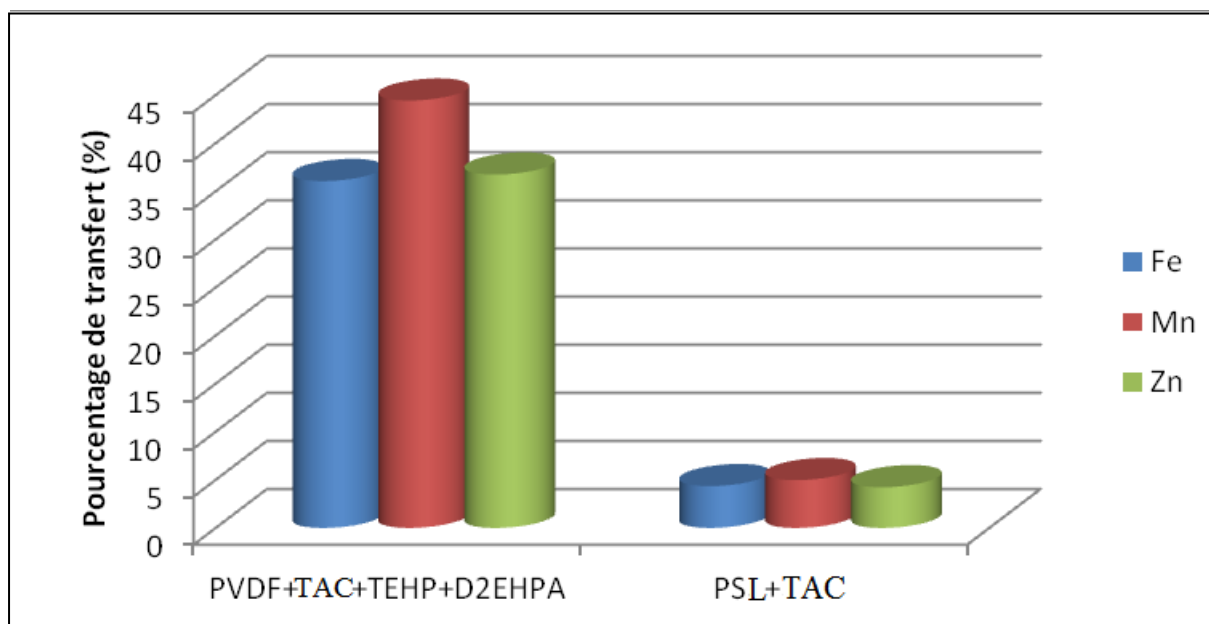
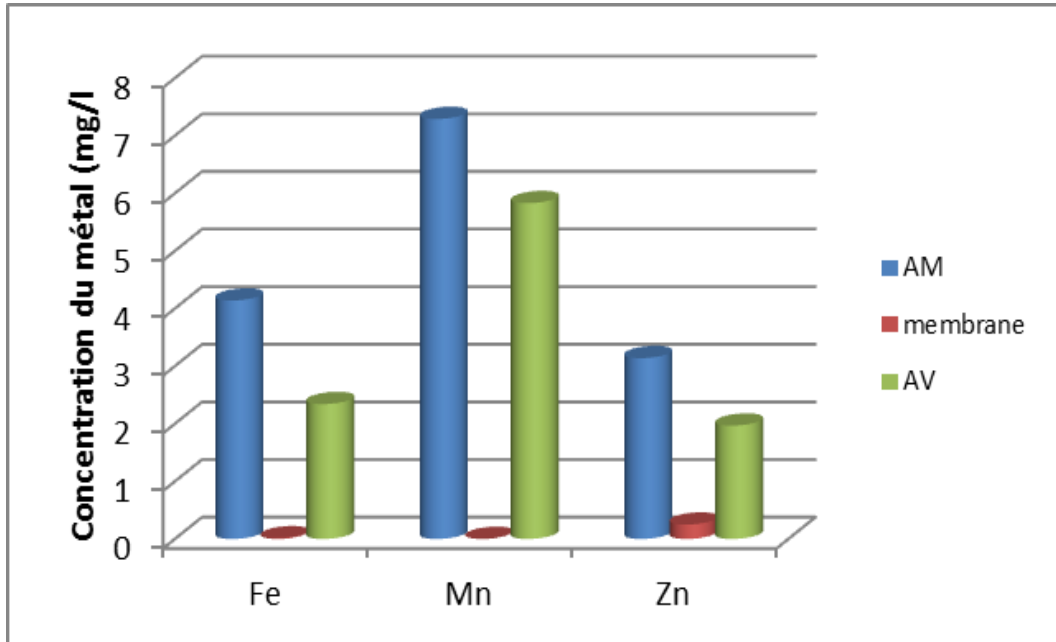


Figure IV.61 : Pourcentage de transport de Fe, Mn et Zn en fonction de la nature de la membrane (durée de transport = 6 heures).

Les **figures IV.62–IV.63** représentent la variation de la concentration du fer, du zinc et du manganèse dans les trois compartiments de la cellule de dialyse (amont, membrane et aval) en utilisant respectivement les membranes (PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA) et (PSL+TAC).



**Figure IV.62 : Variation de la concentration des trois ions métalliques dans les trois compartiments de la cellule (amont, membrane et aval).
Membrane : PVDF + TAC + TEHP + D2EHPA.**

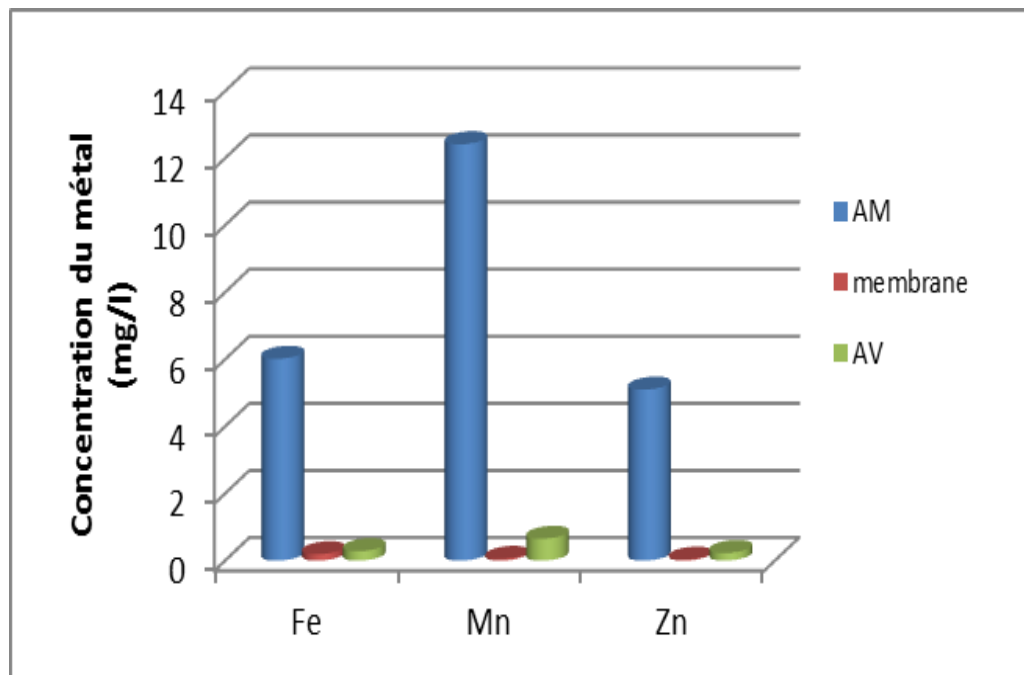


Figure IV.63 : Variation de la concentration des trois ions métalliques dans les trois compartiments de la cellule (amont, membrane et aval). Membrane : PSL + TAC.

Nous remarquons que les quantités fixées dans la membrane (PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA) sont très faibles et que les concentrations des trois ions métalliques dans les deux compartiments (amont et aval) sont très voisines. Ce résultat confirme que la décomplexation est facile à réaliser mais une durée de 6 heures n'est pas suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Concernant la membrane (PSL+TAC), il est à signaler que la concentration de chaque ion métallique dans le compartiment d'alimentation est très proche de la concentration initiale, ceci confirme que cette membrane n'est pas recommandée pour être utilisée dans ce genre de traitement.

La **figure IV.64** nous donne les valeurs des flux de transport du fer, du zinc et du manganèse calculés après 6 heures de dialyse en utilisant les deux membranes (PSL+TAC) et (PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA).

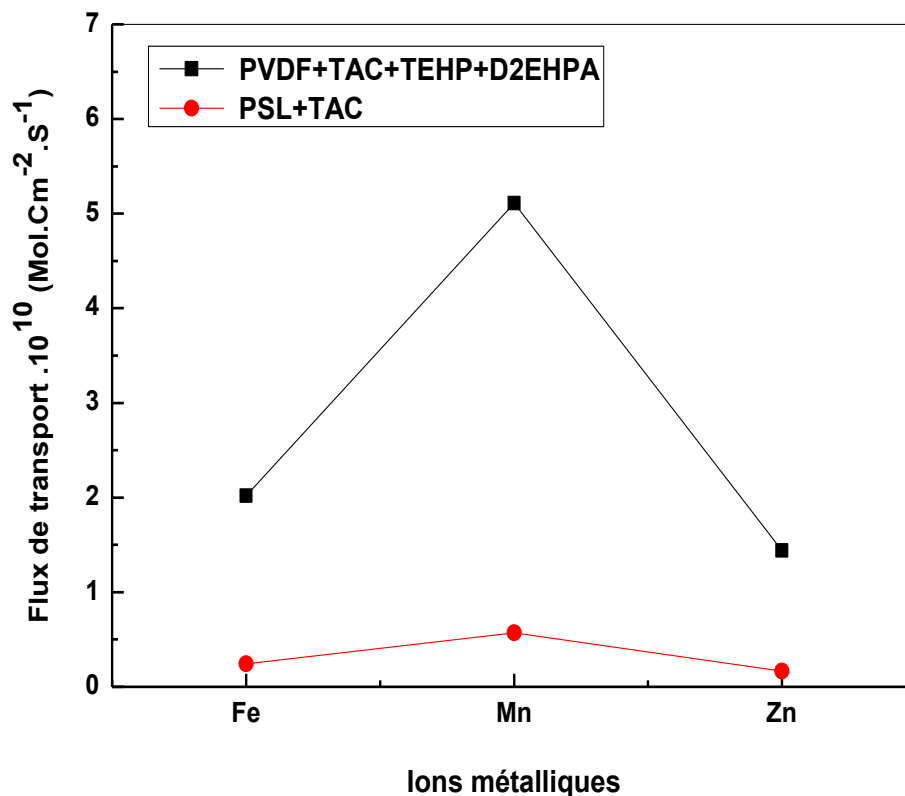


Figure IV.64 : Variation du flux de transport des trois ions métalliques obtenus après 6 heures de dialyse.

Le calcul des flux de transport des trois ions métalliques confirme que la cinétique de transfert du manganèse est la plus rapide en utilisant la membrane PVDF+TAC+TEHP+D2EHPA. A partir de ce résultat, nous pouvons conclure que l'utilisation de cette membrane polymérique peut conduire à une séparation très sélective des trois métaux.

Références Bibliographiques:

- [1] N. Abdellaoui, S. Djadoun, Miscibility and complexation behavior in poly(ethyl methacrylate)/poly(styrene-*co*-methacrylic acid), poly[2-(*N,N*-dimethylamino) ethyl methacrylate]/poly(styrene-*co*-methacrylic acid), and poly{styrene-*co*-[2-(*N,N*-dimethyl amino) ethyl methacrylate]}/poly(styrene-*co*-methacrylic acid) systems, *Journal of Applied Polymer Science.*, 98, (2005), 658.
- [2] M.M. Coleman, P.C. Painter, Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Probing the Structure of Multicomponent Polymer Blends, *Applied Spectroscopy. Rev.*, 20, (1984), 225.
- [3] S.H. Goh, S.Y. Lee, X. Zhou, K.L. Tan, X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Interactions between Styrenic Polymers and Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *Macromolecules*, 32, (1999), 942.
- [4] M. Maldonad Santoyo, S.M. Nuno-Donlucas, L.C. Cesteros, I. Katime, Miscibility and specific interactions in blends of poly(vinyl phenyl ketone hydrogenated) with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) *Journal of Applied Polymer Science.*, 91, (2004), 1887.
- [5] R. José, E. Meaurio, C. Cesteros, I. Katime, *Macromol. Miscibility and specific interactions in blends of poly(vinyl acetate-*co*-vinyl alcohol) with poly(ethyloxazoline), Chemical Physics.*, 197, (1996), 641.
- [6] A.S. Hadj-Hamou, S. Djadoun, Interpolymer interactions and miscibility in poly(*n*-butyl methacrylate-*co*-methacrylic acid)/poly(styrene-*co-N,N*-dimethyl acrylamide) blends, *Journal of Applied Polymer Science.*, 102, (2006), 2717.
- [7] A.S. Hadj-Hamou, A. Habi, S. Djadoun, Thermal and FTIR analysis of the miscibility and phase behaviour of poly (isobutyl methacrylate-*co*-4-vinylpyridine)/poly (styrene-*co*-acrylic acid) systems, *Thermochimica. Acta.*, 497, (2010), 117.
- [8] O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, Synthesis and characterization of cellulose triacetate and poly(ethylene imine) membranes containing a polyether macrobicyclic: Their application to the separation of copper(II) and silver(I) ions, *Journal of Applied Polymer Science.*, 93, (2004), 1401.
- [9] A. Kausar, S. Zulfiqar, M.I. Sarwar, Nano-structured PMMA/aramid blends: self-assembly via competitive interactions, *Polymer Bulletin.*, 71, (2014), 227.
- [10] Z. Ahmad, N.A. Al-Awadi, F. Al-Sagheer, Thermal degradation studies in poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends, *Polymer Degradation and Stability.*, 93, (2008), 456.

- [11] L.X. Song , X.Q. Guo, F.Y. Du, L. Bai, Thermal degradation comparison of polypropylene glycol and its complex with β -cyclodextrin, *Polymer Degradation and Stability.*, 95, (2010), 508.
- [12] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, A. Aji, Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes, *Chemical Engineering Science.*, 64, (2009), 4719.
- [13] K. Lewandowska, Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures, *Thermochimica Acta*, 493, (2009), 42.
- [14] A. Habi, S. Djadoun, Miscibility and thermal behaviour of poly(styrene-*co*-methacrylic acid)/poly(isobutyl methacrylate-*co*-4-vinylpyridine) mixtures, *Thermochimica Acta*, 469, (2008), 1.
- [15] S.Y. Lin, H.L. Yu, M.J. Li, Formation of six-membered cyclic anhydrides by thermally induced intramolecular ester condensation in Eudragit E film, *Polymer*, 40, (1999), 3589.
- [16] M. Coskun, I. Erol, M.F. Coskun, K. Demirelli, Thermal degradation behaviour of two methacrylate polymers with side chain amide groups, *Polymer Degradation and Stability* ., 78, (2002), 49.
- [17] S. Zulfiqar, A. Piracha, K. Masud, The thermal degradation of poly(allyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability.*, 52, (1996), 89.
- [18] K. Demirelli, M. Coskun, *Polymer International*, 48, (1999), 1244.
- [19] H. Ito, M. Ueda, *Polym. Prepr.*, 29, (1998), 368.
- [20] J.H. Lai, Thermal behavior of random copolymers of methacrylic acid and tert-butyl methacrylate. *Macromolecules* 17, (1984), 1010.
- [21] K. Demirelli, M. Coskun, E. Kaya, A detailed study of thermal degradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) *Polymer Degradation and Stability.*, 72, (2001), 75.
- [22] D. Zioui, O. Arous, N. Mameri, H. Kerdjoudj, M. San Sebastian, J.L. Vilas, J. Nunes-Pereira, S. Lanceros-Mendez. Membranes based on polymer miscibility for selective transport and separation of metallic ions, *Journal of Hazardous Materials* 336 (2017) 188–194.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse de Doctorat s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre deux institutions : **Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire de la faculté de chimie de l'USTHB et Laboratoire Biotechnologies Environnementale et Génie des Procédés de l'ENP**. Ce travail est consacré à la mise en œuvre de nouvelles techniques membranaires pour la purification des solutions aqueuses contenant des contaminants inorganiques.

Dans une première étape de cette étude, de nouvelles membranes polymériques ont été élaborées en utilisant les polymères: polyvinylidene fluoride (PVDF), triacétate de cellulose (TAC), poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) et polysulfone (PSu). Le tris-éthylhexyle phosphate (TEHP) ou le 2-nitrophényle octyle éther (NPOE) ont été choisis comme plastifiants et le D2EHPA ou le TOPO comme transporteurs. Les membranes synthétisées ont été caractérisées par FTIR, ATG-DSC et MEB. Les résistances mécaniques ainsi que les angles de contact ont été également déterminés.

Les différentes membranes polymériques ont été utilisées par la suite pour la purification des eaux polluées par les métaux toxiques (nickel, plomb, zinc et cuivre). Une tentative de purification d'un rejet industriel très pollué contenant majoritairement le fer, le manganèse et le zinc a été également réalisée.

La spectroscopie FTIR 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 des bandes caractéristiques (disparition, apparition, rétrécissement et élargissement des bandes).

Le comportement thermique des différents matériaux polymériques et des membranes a été étudié par l'analyse thermogravimétrie (ATG). Les résultats obtenus ont montré que toutes les membranes élaborées présentent une stabilité thermique jusqu'à une température de

120°C, température largement supérieure à celle utilisée dans les différents procédés membranaires.

Les observations des surfaces de toutes les membranes par MEB ont révélé une structure dense et homogène.

L'analyse des propriétés de surface des membranes effectuées au moyen de mesures des angles de contact ont permis de confirmer l'intérêt de l'ajout du plastifiant et du transporteur qui affectent favorablement les propriétés de surface de chaque membrane. En outre, nous avons observé que le chauffage du mélange membranaire lors de la synthèse jusqu'à 60°C n'a pas modifié la composition chimique des surfaces des membranes élaborées.

Les différentes membranes ont manifesté des propriétés mécaniques appréciables.

Enfin, les résultats de transport des ions métalliques Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} à travers les membranes polymériques élaborées sont très encourageants. La purification d'un rejet industriel très chargé en métaux lourds a donné des résultats très satisfaisants et ouvrent de larges perspectives quand à l'utilisation de ce nouveau type de membranes à l'échelle industrielle.