

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique & Populaire.

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

جامعة حسيبة بن بوعلي- الشلف

Université Hassiba BEN BOUALI –CHLEF.

كلية العلوم و علوم الهندسة

Faculté des Sciences & Sciences de l'ingénieur.



دائرة هندسة الطرائق

Département de Génie des procédés.

MEMOIRE DE MAGISTER

Option : Environnement et Energies Renouvelables

Présenté et soutenue publiquement

Par

Mr DELLALI Mohamed

Thème :

Synthèse et Caractérisation des membranes polymère/Charbon actif et leurs applications dans le traitement des polluants

Jury

Mr. OUAGUED Abdellah	Professeur	UHB. Chlef	Président
Mr. ACHOUR Djillali	Professeur	UHB. Chlef	Examineur
Mr. ADDOUN Abdelhamid	Professeur	USTHB. Alger	Examineur
Mr. MAHMOUDI Hacene	Maître de conférences 'A'	UHB. Chlef	Examineur
Mme. SPAHIS Nawel	Maître de conférences 'A'	UHB. Chlef	Encadreur

Promotion: 2010

Remerciements

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire se sont déroulés en deux parties, la première au laboratoire de physico-chimie des matériaux et application à l'environnement de la faculté de chimie de l'Université Houari Boumediene des Sciences et de la Technologie d'Alger, sous la direction de Mr A. ADDOUN .Je tiens à exprimer ici mes remerciements quant à leur disponibilité de tous les instants et pour leurs aides .La deuxième partie a été réalisé en collaboration avec laboratoire de génie des procédés et laboratoire en faculté de Biologie et de Sciences de la Terre à l'Université Hassiba Ben Bouali de Chlef

Avec mes sentiments les plus respectueux, je voudrais remercier sincèrement Madame Dr N. SPAHIS pour l'accueil et d'avoir dirigé ce mémoire. Son talent intellectuel, sa rigueur scientifique et ses qualités humaines m'ont beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail. Je voudrais également la remercier pour le temps qui m'a accordé pour la correction du manuscrit et me faire profiter de son expérience.

Je voudrais remercier particulièrement Prof A. OUAGUED de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire, pour ses précieux conseils et ses encouragements, pour sa générosité et son assiduité qui m'ont donné beaucoup de volonté.

Je remercie chaleureusement Prof A. ADDOUN à l'Université d'Alger d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury de soutenance.

J'exprime également ma gratitude Prof D. ACHOUR pour toutes les dispositions nécessaires qu'il m'a procuré et pour tous ces précieux conseils. Aussi, je tiens à la remercier vivement pour avoir accepté d'examiner ce travail

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur H. MAHMOUDI pour son aimable collaboration et sa disponibilité. Je le remercie pour les discussions qui m'ont guidés dans ma recherche.

Un grand merci aux Chef de département de génie des procédés Dr A. Labbaci qui ont le don de faire disparaître dans un sourire tous les tracés administratifs.

Mes plus vifs remerciements vont à mes enseignants du département de Génie des procédés, mes collègues de post-graduation « Environnement et Energies Renouvelables »

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire de physico-chimie des matériaux et application à l'environnement de l'USTHB pour m'avoir si bien accueillie dans leur laboratoire. J'exprime ma profonde gratitude pour leur gentillesse.

Mes remerciements vont aussi au personnel du laboratoire de l'ENPC, particulièrement Mr H.Zahra directeur technique. Vous avez su éveiller ma curiosité dans le domaine des polymères. Je vous dis ici merci beaucoup.

J'adresse un tout grand merci Mr H.Benali Chef service de laboratoire Algérienne des eaux de la W. Ain Defla de m'avoir permis de réaliser les tests.

Je voudrais remercier également les membres des différents laboratoires de l'université : H.Benyamina, F.Henni Chebra, Z.Dhalaa et F.Ouali , pour m'avoir si bien accueillie dans leurs laboratoires. J'exprime ma profonde gratitude pour leur gentillesse.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A mes parents et mes grands-parents, pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours.

Résumé

L'un des objectifs de notre étude était la valorisation des produits locaux par la synthèse de charbon actif à base de noyaux d'olives. Plusieurs membranes à base de polymères industriels et de charbon actifs ont été synthétisées et caractérisées par différentes techniques. Les performances des membranes sélectionnées ont été testées pour la dépollution des eaux chargées en métaux lourds tels que le plomb et l'aluminium.

Il a été trouvé que l'ajout de charbon actif aux polymères non seulement améliore la porosité des membranes mais aussi bien leurs capacités de dépollution.

Mots clés: Charbon actif, Polymères, Membrane, Synthèse, Caractérisation, Dépollution.

Abstract

The main aim of our work was the valorisation of a local product which was the industrial waste issued from olive industry. Activated carbon issued from olive stone was prepared and characterized. Also, polymeric membranes with activated carbon were synthesized and characterized using different methods. The best membranes were tested with water charged by heavy metals. It was proved that the addition of activated carbon enhance both the porosity of the membrane and the heavy metals treatment capacity.

Keywords : Activated carbon, Polymers, Membranes, Synthesis, Characterization, Treatment.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تهمين المواد المحلية عن طريق تصنيع الفحم النشط من أنوية الزيتون. أغشية متنوعة من مادة البوليميرات الاصطناعية ومادة الفحم النشط تم تصنيعها وتشخيصها بتقنيات مختلفة. الأغشية المختارة تم اختبارها في معالجة وتنقية المياه المحملة بالمعادن الثقيلة كالرصاص و الألومنيوم.

لقد تم اثبات أن إضافة الفحم النشط للبوليميرات لا يقتصر على تحسين مسامية الأغشية فقط ، بل يزيد ايضا من فعالية معالجة الملوثات

الكلمات المفتاحية : الفحم النشط ، البوليميرات ، الأغشية، التصنيع، التشخيص، المعالجة.

Sommaire

NOMENCLATURE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : LE CHARBON ACTIF	
I.1. GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS.....	4
I.1.1. Définition du charbon actif.....	4
I.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX CARBONES ACTIVES.....	5
I.2.1. Propriétés physico-chimiques et caractérisations.....	6
I.2.1.1. Propriétés texturales.....	6
I.2.1.2. Propriétés structurales.....	7
I.2.1.3. Propriétés chimiques.....	7
a. Composition globale du charbon actif.....	7
b. fonctions superficielles.....	8
I.2.2. Procédés de fabrication du charbon actif.....	9
I.2.2.1. La pyrolyse.....	9
I.2.2.2. L'activation.....	10
a. Activation physique.....	10
b. Activation chimique.....	11
I.3. CARACTERISTIQUES DE L'ADSORPTION.....	11
I.3.1. Description du phénomène d'adsorption.....	11
I.3.2. Les processus d'adsorption.....	12
I.3.2.1. Adsorption physique (ou physisorption).....	12
I.3.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	12
I.3.3. L'isotherme d'adsorption.....	13
I.3.3.1. Isotherme de type I.....	14
I.3.3.2. Isotherme de type II.....	14
I.3.3.3. Isotherme de type III.....	15
I.3.3.4. Isotherme de type IV.....	15
I.3.3.5. Isotherme de type V.....	15
I.3.3.6. Isotherme de type VI.....	15
I.3.4. Forces d'adsorption.....	15
I.3.5. Volume poreux et la taille des pores.....	15
I.3.6. La surface spécifique de l'adsorbant.....	17
I.4. THEORIES DE L'ADSORPTION.....	18
I.4.1. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller.....	18
I.4.2. La théorie de Dubinin.....	21
I.5. SYNTHESE ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF.....	22
I.5.1. Introduction.....	22
I.5.2. Partie expérimentale.....	23
I.5.2.1. Préparation du charbon actif.....	23
I.5.2.2. Caractérisation de la texture poreuse.....	23
I.5.3. Résultats et discussion.....	24
I.5.3.1. Caractérisation texturales des échantillons.....	24
I.6. CONCLUSION.....	25
CHAPITRE II : NOTIONS DE BASES SUR LES MEMBRANES	
II.1. GENERALITES SUR LES MEMBRANES.....	26
II.1.1. Définition de la membrane.....	26
II.2. PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES.....	27
II.2.1. Caractéristiques physiques.....	27
II.2.1.1. Taille des pores.....	27
II.2.1.2. Porosité d'une membrane.....	27
II.2.1.3. Résistance d'une membrane.....	28
II.2.1.4. Sélectivité d'une membrane.....	29
II.2.1.5. Perméabilité d'une membrane.....	29
II.2.2. Propriétés chimiques.....	30
II.2.3. Propriétés hydrophobes et hydrophiles.....	31

II.3. CLASSIFICATION DES MEMBRANES.....	31
II.3.1. De part leur porosité.....	32
II.3.1.1. Membranes poreuses.....	32
II.3.1.2. Membranes denses.....	32
II.3.2. De part leur fabrication.....	32
II.3.2.1. Membranes symétriques (ou isotropes).....	32
II.3.2.2. Membranes asymétriques (ou anisotropes).....	32
II.3.2.3. Membranes composites.....	33
II.3.2.4. Membranes échangeuses d'ions.....	34
II.3.3. De part leur nature chimique	34
II.3.3.1. Membranes inorganiques.....	34
II.3.3.2. Membranes organiques.....	34
II.4. NOTIONS SUR LES POLYMERES.....	35
II.4.1. Les polymères de synthèse utilisée.....	35
II.4.1.1. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).....	35
II.4.1.2. Le polystyrène (PS).....	36
II.4.2. Membrane de mélanges des polymères.....	37
II.4.3. Etat physique de la membrane polymérique.....	37
II.5. PREPARATION DES MEMBRANES	38
II.5.1. Préparation des membranes à base des polymères.....	38
II.5.2. Méthodes de préparation des membranes.....	38
II.5.2.1. Agglomération.....	38
II.5.2.2. Etirage.....	38
II.5.2.3. Technique d'inversion de phase induite par un solvant.....	39
II.5.3. Utilisation des copolymères.....	41
II.6. LA FILTRATION MEMBRANAIRE.....	41
II.7. PRINCIPES DE MISE EN ŒUVRE DES MEMBRANES	42
II.7.1. Ecoulement frontal.....	42
II.7.2. Ecoulement tangentiel.....	42
II.8. CARACTERISATION DES MEMBRANES.....	44
II.8.1. Angle de contact.....	44
II.8.1.1. Mouillabilité de la membrane.....	45
II.8.1.2. Principe de mesure d'angle de contact.....	45
II.8.2. La résistance mécanique.....	46
II.8.3. Techniques microscopiques (Microscopie Electronique à Balayage).....	46
II.9. CONCLUSION.....	47
CHAPITRE III : SYNTHESE DES MEMBRANES (POLYMERE + CHARBON	
ACTIF)	
III.1. SYNTHESE DES MEMBRANES.....	48
III.1.1. Préparation des polymères.....	48
III.1.2. Choix des solvants.....	48
III.1.3. Mode opératoire	49
III.1.3.1. Lavage des plaques	49
III.1.3.2. Préparation de la solution charbon actif/solvant.....	50
III.1.3.3. Elaboration de la solution finale (polymère/charbon actif/solvant).....	50
III.1.3.4. Synthèse du film membranaire.....	50
III.2. SELECTION DES MEILLEURES MEMBRANES.....	54
III.2.1. Selon leurs perméabilités.....	54
III.2.2. Selon leurs capacités d'amélioration de la dureté.....	56
III.2.2.1. Principe.....	56
III.2.2.2. Echantillonnage.....	56
III.2.2.3. Résultats et discussion.....	57
III.2.3. Selon leurs capacités d'amélioration de la turbidité.....	59
III.2.3.1. Principe.....	59
III.2.3.2. Echantillonnage.....	59
III.2.3.3. Résultats et discussion.....	61

III.3. CONCLUSION	61
CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MEMBRANES SELECTIONNEES ET LEURS APPLICATIONS	
IV.1. CARACTERISATION DES MEMBRANES SELECTIONNEES	63
IV.1.1. Angle de contact.....	63
IV.1.1.1. Mode opératoire.....	63
IV.1.1.2. Résultats et discussion.....	65
IV.1.2. TESTS MECANQUES.....	66
IV.1.2.1. Principe physique.....	66
IV.1.2.2. Résultats et discussion.....	67
IV.1.3. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
IV.1.3.1. Analyse des membranes sélectionnées.....	69
IV.2. APPLICATION DES MEMBRANES SELECTIONNEES A LA DEPOLLUTION DES EAUX	73
IV.2.1. La pollution de l'eau.....	73
IV.2.2. Les métaux lourds.....	74
IV.2.3. SOURCES DES METAUX LOURDS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	75
IV.2.3.1. Le plomb.....	75
IV.2.3.2. L'aluminium.....	76
IV.2.4. Dosage des ions.....	77
IV.2.5. Préparation des échantillons.....	78
IV.2.6. Résultats et discussion.....	78
IV.2.7. Conclusion.....	79
CONCLUSION GENERALE	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

Nomenclature

Symbole	Grandeur	Unité de mesure
A	l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ	(-)
A_m	Perméabilité d'une membrane	(m / s.Pa)
B	constante	(-)
B	paramètre constant	(-)
b	la longueur du trajet optique dans la solution traversée (l'épaisseur de la cuve utilisée)	cm
C	la concentration d'adsorbat dans la phase liquide.	mol/m ³
c	est la concentration molaire de la solution	mol/L
CA	Charbon actif	(-)
C_{ip}	Concentration d'un soluté dans le perméat	kg/m ³
C_{is}	Concentration d'un soluté dans l'alimentation.	kg/m ³
D	La constante caractéristique du couple adsorbat-adsorbant indépendante de T	(-)
d	La masse volumique de l'adsorbat en phase adsorbée à la température T.	g/cm ³
d_p	diamètre d'un pore	m
E_0	L'énergie caractéristique du système	J/mol
e_m	Epaisseur de la membrane	m
F_m	La force appliquée sur la membrane	N
I	L'intensité rayonnante après absorption par les atomes	
I_0	L'intensité rayonnante initiale de la source lumineuse	
J_f	Densité de flux du filtrat	m/s
J_f	Densité de flux du filtrat	m/s
K	une constante empirique	(-)
L	La largeur des micropores	nm
L_p	Longueur moyenne des pores	m
M	La masse moléculaire de la molécule d'adsorbat	g/mol
MEB	La microscopie électronique à balayage	(-)
n	la quantité en moles adsorber (sur 1g d'adsorbant) à la pression P	mol
N_A	Le nombre d'Avogadro (6,023.10 ²³)	mol ⁻¹
N_{am}	La capacité d'adsorption de l'adsorbant	mol/g
n_m	La quantité en moles adsorbées par une monocouche	mol
n_p	Nombre de pores par unité de surface de membrane	1/m ²
NTU	Nephelometric Turbidity Units. (Unité de mesure de la turbidité)	NTU

p	La pression de la phase gazeuse	Pa
P	La pression de l'adsorbat	Pa
P/P_0	La pression effective à la pression saturante P_0 de l'adsorbat	(-)
P_0	La pression de vapeur de saturation de l'adsorbat	Pa
ΔP_m	Pression transmembranaire effective	Pa
$PEBD$	Polyéthylène à basse densité	(-)
$PEHD$	Polyéthylène à haute densité	(-)
$PMMA$	Poly méthacrylate de méthyle	(-)
PS	Polystyrène	(-)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène	(-)
PVDF	polyvinylidene fluoride	(-)
q	La concentration du soluté dans la phase solide	mole/kg (solide)
q_1	La chaleur d'adsorption de la première couche	j/L
q_L	La chaleur de liquéfaction de l'adsorbat	j/L
Q_{sp}	Débit volumique de perméation	m ³ /s
R	Constante des gaz parfait $R = 8,314 \times 10^3$	(j.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
R_m	Résistance d'une membrane	Pa/s.m
r_P	Rayon d'un pore	m
Se	La surface externe non-microporeuse	m ² /g
S_m	Surface effective de la membrane	m ²
S_{mi}	La surface spécifique microporeuse d'un adsorbant	m ² /g
T	La température	(°K)
$^{\circ}TH$	Le titre hydrotimétrique	(°F)
T_R	Taux de rétention (sélectivité)	%
TTD	2, 2,4-trifluoro-5-trifluorométhoxy-1,3-dioxole	(-)
V	Le volume adsorbé par gramme d'adsorbant	cm ³ /g
V_0	Le volume molaire (22,4 l/mole pour les gaz parfaits)	L/mol
V_m	La capacité d'adsorption d'une monocouche en terme de volume	cm ³ /g
W	Le volume adsorbé par gramme d'adsorbant à la pression relative P/P_0	cm ³ /g
W_0	Le volume total des micropores, est déterminé par adsorption du dioxyde de carbone à 273 K	cm ³ /g
Z	constante	(-)

Lettres grecques

Symbole	Grandeur	Unité de mesure
δ	La surface d'une molécule d'un adsorbat	m ² /g
ρ	La densité du liquide adsorbé	(-)
σ	L'aire d'encombrement superficiel de CO ₂	m ² /g
β	Le coefficient d'affinité du dioxyde de carbone est pris égale à 0,414.	(-)
ε_m	Porosité de la membrane	(%)
τ	tortuosité	(-)
θ	Angle de contact	(°)
γ_{SV}	Energie de surface entre le solide et la vapeur du liquide	N.m ⁻¹
γ_{SL}	Energie de surface entre le solide et le liquide	N.m ⁻¹
γ_{LV}	Energie de surface entre le liquide et sa vapeur	N.m ⁻¹
σ_m	la résistance à la traction (contrainte)	(N/m ²)
ε	l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire)	(L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)

Liste des figures

Chapitre I : Le charbon actif

Figure I.1 : Présentation schématique des macropores et des micropores au sein du charbon actif	6
Figure I.2 : Structure cristalline du graphite.	7
Figure I.3 : Les fonctions oxydées présentes au niveau du charbon actif	8
Figure I.4 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption	14
Figure I.5 : représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	17
Figure I.6 : Dispositif expérimental de carbonisation	23

Chapitre II : Notions de bases sur les membranes

Figure II.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective	26
Figure II.2 : Représentation schématique d'une membrane asymétrique	33
Figure II.3 : Le micrographe électronique de balayage d'une membrane de PTFE a préparé par l'agglomération	38
Figure II.4 : Le micrographe électronique de balayage d'une membrane de PTFE préparée par étirage (taille de pore = 0,2 μ m)	39
Figure II.5 : La section transversale d'une membrane de PVDF a préparé par la précipitation d'immersion.	40
Figure II.6 : Microfiltration frontale (a), tangentielle (b)	41
Figure II.7 : Cellule de Filtration frontale	43
Figure II.8 : Écoulement tangentiel	44
Figure II.9 : Mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte posée	44
Figure II.10 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.	45

Chapitre III : Synthèse des membranes (polymère + charbon actif)

Figure III.1 : Préparation des membranes	50
Figure III.2 : Membranes PMMA/acétone avec 2%, 6% et 10% CA	51
Figure III.3 : Dispositif de filtration frontale sur membrane	54
Figure III.4 : évolution du temps de passage pour les différentes membranes en fonction du taux de charbon actif (pour un volume de filtration égale à 25 ml)	55
Figure III.5: Spectromètre AD 4000	56
Figure III.6 : variation de la dureté totale du filtrat pour chaque type de membrane en fonction du taux du charbon actif ajouté	58
Figure III.7 : Eau turbide d'Oued Chlef	60
Figure III.8 : Filtration d'une eau turbide sur la membrane (polymère+CA)	60
Figure III.9 : Rétention des matières en suspension (MES) sur une membrane (polymère+ CA)	60
Figure III.10 : Turbidimètre	61
Figure III.11 : Variation de la turbidité du filtrat pour chaque type de membrane en fonction du taux du charbon actif ajouté	62

Chapitre IV : Caractérisation des membranes sélectionnées et leurs applications.

Figure IV.1: Appareil de mesure de l'angle de contact	64
Figure IV.2 : lecture de l'angle de contact	64
Figure IV.3: Variation de l'angle de contact avec le taux de charbon actif pour les trois membranes (M1, M4, M5)	65
Figure IV.4 : appareil de mesure de la résistance mécanique	66
Figure IV.5 : Variation de la contrainte à la traction avec le taux de charbon actif pour les trois membranes (M1, M4, M5)	67
Figure IV.6 : Variation de la porosité avec le taux de charbon actif pour les trois membranes (M1, M4, M5)	68
Figure IV.7 : image MEB de la section plane d'une membrane PMMA/ (T+A), 0%CA	70

Figure IV.8 : image MEB de la section transversale d'une membrane PMMA/ (T+A), 0%CA avec amplitude 3000	70
Figure IV.9: image MEB de la section plane d'une membrane PMMA/ (A+T), 6% CA).	71
Figure IV.10: image MEB de la section transversale d'une membrane PMMA/A+T, 10 %CA).	72
Figure IV.11 : Analyse d'absorption atomique des filtrats obtenus à partir des membranes (M110, M410, M510)	78

Liste des tableaux

Chapitre I : Le Charbon actif

Tableau I.1 : Facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse	9
Tableau I.2 : Les facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d'adsorption	13
Tableau I.3 : Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif	16
Tableau I.4 : Aire d'encombrement superficiel des adsorbats	21
Tableau I.5. : Volume microporeux, W_0 , et surfaces spécifiques, S_{N_2} et S_{CO_2}	24

Chapitre II : Notions de bases sur les membranes

Tableau II.1 : Groupements et composés chimiques responsables des propriétés hydrophiles et hydrophobes des membranes	31
---	----

Chapitre III : Synthèse des membranes (polymère + charbon actif)

Tableau III.1 : Solubilité des polymères dans les différents solvants	49
Tableau III.2 : Codification de membranes	52

Introduction générale

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, où de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel qui était très adéquat à l'habitation humaine dans le passé. Les rejets polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement.

Parmi les alternatives possibles, les techniques membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important, offrent plusieurs avantages et s'intègrent parfaitement aux tendances mondiales en matière de gestion de la matière et de l'énergie. Ces techniques peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable, ouvrant de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau [1]. Il est clair en effet, que le traitement à la source des matières polluantes devient l'approche la moins coûteuse. En général, ce fait est à l'avantage des techniques membranaires en raison de leur modularité et de leur rentabilité à petite échelle.

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 de recyclage. Couplées à d'autres techniques, telles que le traitement par charbon actif, elles sont extrêmement efficaces. Elles permettent de traiter les effluents résiduels et d'en valoriser le contenu. La limitation actuelle, au développement des techniques à membranes, vient essentiellement d'un problème de coût, restaient relativement chères et réservées au traitement de produits à haute valeur ajoutée : produits alimentaires ou pharmaceutiques. Il s'agit donc de mettre tous les moyens permettant d'abaisser ces coûts par amélioration des performances des membranes et abaissement de la consommation énergétique. [2].

Les procédés de séparation par membranes sont des opérations unitaires, au même titre que la distillation, la cristallisation, l'extraction liquide et la filtration. C'est la filtration qui ressemble le plus aux techniques membranaires, qui peuvent être décrites grossièrement comme des filtrations à flux tangentiel où la taille des pores est très réduite. La taille des pores dépend de la membrane de filtration utilisée, ce qui détermine aussi le type de procédé membranaire. Sont utilisés essentiellement pour opérer des séparations sélectives de particules, peuvent être classés selon la nature des membranes utilisées, leur force motrice ou encore selon les types de solutés qu'ils sont capables de séparer.

La sélectivité, la perméabilité et la durée de vie sont les trois principaux critères de succès d'une membrane, et les techniques membranaires n'ont pu se développer qu'avec l'apparition de matériaux doués au plan du transport de performances suffisantes.

Rappelons que notre travail consiste en la synthèse, la caractérisation et puis les applications des membranes polymères/ charbon actif dans la dépollution des eaux chargées en métaux lourds (tels que le plomb et l'aluminium). A cet effet, nous avons structuré notre mémoire en trois grandes parties :

- Une étude bibliographique poussée, nous a permis de choisir la température de carbonisation et la technique d'activation la plus adéquate pour le cas des noyaux d'olive. Conséquence, nous avons pu synthétiser une quantité suffisante de charbon actif à base de noyaux d'olive avec des paramètres texturaux très intéressants.
- Ensuite, nous avons préparé au niveau de notre laboratoire, des polymères sous forme de poudre à partir des polymères industriels cristallins. Ces polymères ont été utilisés dans la synthèse des membranes polymères et polymères- charbon actif (polyméthacrylate de méthyle/Charbon actif, polystyrène/Charbon actif, polyméthacrylate de méthyle + polystyrène/Charbon actif) par la technique d'inversion de phase. Plusieurs paramètres ont été mis en jeu tels que la nature des solvants, le taux du charbon actif ajouté et le polymère utilisé. Afin de sélectionner les meilleures membranes, les tests de la perméabilité, de la turbidité et de la dureté ont été effectués sur toutes les membranes synthétisées. Les membranes retenues ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage (MEB), l'angle de contact et les tests mécaniques.
- Enfin, les performances des membranes sélectionnées ont été testées pour la dépollution des eaux chargées en ions plomb et aluminium. Nous avons terminé notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Le charbon actif

I.1. GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS

Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement, ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone [3]. Parmi les différentes formes de carbone, il en existe seulement deux qui soient cristallines, le diamant et le graphite. Les autres espèces : noir de carbone, charbon actif et coke, sont moins bien cristallisés et possèdent des propriétés adsorbantes.

Ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact. Ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances.

I.1.1. Définition du charbon actif

Le Charbon Actif (CA) est un composé obtenu par carbonisation peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [4]. On carbonise le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une "activation" pour dégager un réseau de pores. [5]. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café [6] ou les boues activées [7]. Le CA est donc un matériau peu coûteux.

De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [8]. Ce matériau décrit une large gamme de substances carbonées présentant un très haut degré de porosité associée à une surface développée importante (800-2500 m²/g). Leurs volumes poreux varient de 0,2 à 1,2 cm³/g et leur masse volumique de 0,2 à 0,6 g/cm³. Il est un type de carbone purifié qui, placé dans un milieu gazeux ou liquide, manifeste une aptitude très développée à attirer et fixer à sa surface les constituants qui l'entourent, que ceux-ci soient à l'état gazeux, liquide ou dissous.

Il existe sous forme de poudre, d'extrudés ou de granulés, comme il existe sous forme de tissus ou de fibres. Il est l'élément principal de notre étude, car on procède pour le traitement des polluants.

On distingue trois types d'origines différentes :

- **Charbon actif d'origine minérale**

Les charbons minéraux ou charbons fossiles qui se sont formés par décomposition de débris végétaux en milieu anaérobie sous l'action prolongée de divers agents de nature biologique, chimique et physique.

- **Charbon actif du noir animal**

Le noir animal est obtenu par la carbonisation d'os en absence d'air, après avoir extrait les matières grasses par la carbonisation des solvants. Le produit de carbonisation, concassé puis tamisé, contient 9 à 10% de carbonate et 75 à 82% de phosphate tricalcique. Sa surface spécifique est de l'ordre de 120 m²/g, dont son usage pour le raffinage du sucre.

- **Charbon actif d'origine végétale**

Pour des raisons économiques, le bois, la houille, la lignite, les résidus pétroliers et la coque de noix de coco, sont principalement utilisés. Différentes études ont permis de mettre en évidence que la cellulose constituait un bon précurseur de CA, car facilement extractible de co-produits forestiers et agricoles tel que le bois, d'où son faible coût en terme de matière première, [9] comme les noyaux d'olives.

I.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX CARBONES ACTIVES

Une des applications principales de l'adsorption physique est la détermination de l'aire de la surface spécifique des solides finement divisés poreux et non poreux. La connaissance de l'aire de la surface d'un échantillon, appelée couramment « surface spécifique », présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides.

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été mises au point pour la détermination de l'aire de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de cette dernière dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon, matériau en poudre ou corps solide, géométrie, valeur de l'aire de la surface (faible surface, $<10 m^2/g$ ou surface élevée, $>100 m^2/g$).

I.2.1. Propriétés physico-chimiques et Caractérisations

I.2.1.1. Propriétés texturales

La texture d'un solide est définie par la surface spécifique et la structure poreuse. La porosité des charbons actifs dépend notamment de la méthode d'activation et du précurseur utilisé. On détermine le type de pore par rapport à la classification en taille établie par Dubinin. (Tableau 1).

Les diverses techniques permettent d'analyser la texture du charbon actif et des solides poreux en général. On cite : l'adsorption des gaz, la chromatographie gaz-solide, les rayons X, la microscopie électronique, la porosimétrie au mercure, etc....

La texture poreuse d'un solide est caractérisée par la surface spécifique, le volume des pores, leurs formes et leurs distributions ; l'aire de la surface spécifique d'un charbon actif représente toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire ; elle est rapportée à l'unité de masse de charbon actif (m^2/g) [10].

La microporosité elle comprend la plus grande partie de la surface spécifique d'un charbon actif qui peut atteindre $1000 m^2/g$. [8]

La distribution poreuse peut être ajustée pendant la fabrication lors du traitement (l'utilisation du CO_2 comme gaz oxydant développera la microporosité contrairement à la vapeur d'eau qui permettra le développement de plus larges pores), et aussi liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume massique (ml/g), leur rayon (nm) et leur surface (m^2). (Figure I.1)



Figure I.1 : Présentation schématique des macropores et des micropores au sein du charbon actif [11].

1.2.1.2. Propriétés structurales

Les charbons actifs sont des matériaux poreux, amorphes et complètement hydrophobes, sont caractérisée par l'organisation interne du solide au niveau atomique. Ils sont composés de petites cristallites graphitiques dont l'empilement aléatoire est responsable de leur porosité (figure I.2). Les pores inter cristallites sont par ailleurs souvent inaccessibles car leurs entrées sont colmatées lors de structurations particulières de la matière. La structure poreuse est beaucoup plus homogène ; on retrouve surtout des micropores disposés de façon uniforme. [12]. Cette structure poreuse des CA est déterminée par différentes méthodes d'adsorption physique.

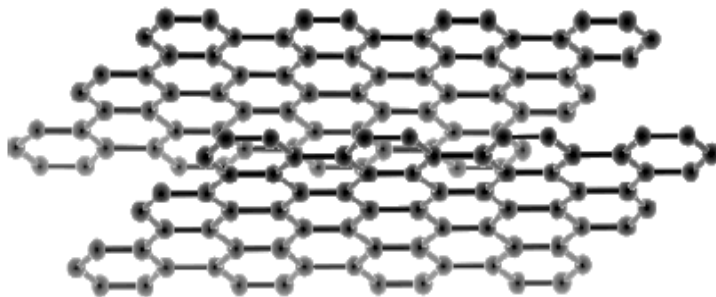


Figure I.2 : Structure cristalline du graphite. [13]

Les atomes de carbones forment des couches construites sur des mailles hexagonales, parallèles au plan. (100).

1.2.1.3. Propriétés chimiques

a. Composition globale du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA. [14]

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion

de cendres peut aller de 1% massique pour un CA préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un CA à base de bois.

Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat.

Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon en oxydation de polluants [15].

b. Fonctions superficielles

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées (sites actifs) se forment à la surface des fibres. La composition de surface en sites actifs influence la capacité d'adsorption et le pouvoir catalytique. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres [16].

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acide carboxyliques, lactones, phénols, carbonyles, anhydrides, éther, quinone (figure I.3). Ils rendent le charbon actif plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [17].

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface [17, 18].

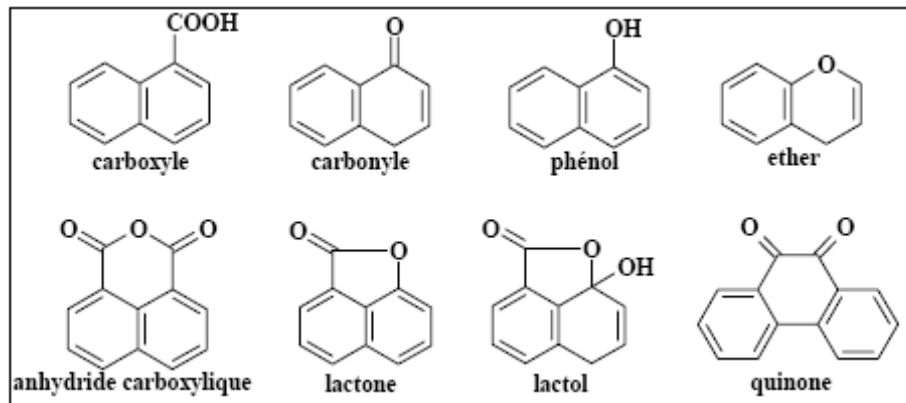


Figure I.3 : Les fonctions oxydées présentes au niveau du charbon actif.

Les charbons actifs possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique.

Le caractère acide ou basique de la surface d'un charbon actif est étudié par des diverses techniques [19].

I.2.2. Procédés de Fabrication du charbon actif

Le charbon actif regroupe une gamme étendue de substances carbonées présentant de propriétés différentes (porosité, aire spécifique, capacité d'adsorption). Ces caractéristiques sont essentiellement dues à l'origine du matériau et à son procédé de fabrication. La préparation des noyaux d'olive en charbon actif a fait l'objet de plusieurs recherches [20,21], l'utilisation de ce charbon a été étudiée pour l'adsorption des métaux lourds [22].

I.2.2.1. La pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéro atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. [23].

Dans l'étude de la pyrolyse, il existe une série de facteurs externes (Tableau I.1) qui vont influencer le processus de pyrolyse ainsi que d'autres qui dépendent uniquement de la nature du matériau de départ.

Tableau I.1 : Facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse.

Variables externes (propres à toutes les pyrolyses)	Variables internes (propres au matériau)
<ul style="list-style-type: none">• Vitesse de chauffage ($^{\circ}C/min$)• Température finale ($^{\circ}C$)• Temps de résidence (h ou min)	<ul style="list-style-type: none">• Décomposition thermique des composants chimiques ($^{\circ}C$)• Conductivité thermique ($J.m^{-1}.s^{-1}.^{\circ}C^{-1}$) : taille de particule• Traitements préalables réalisés dans le matériau original

Ces différents facteurs déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat.

Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire. Ce produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale.

I.2.2.2. L'Activation

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse, et d'augmenter la surface spécifique et, dans une certaine mesure, de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation.

La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux

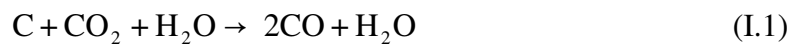
agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

L'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produit des sites actifs (fonctions oxydées en surface) et des pores de diamètre important. Le processus d'obtention d'une porosité importante se fait selon un des deux procédés d'activation suivants, l'activation physique ou l'activation chimique [24].

a. Activation physique

Elle comporte deux phases successives. Après séchage de la matière première à 170 °C environ, la première étape consiste en une carbonisation où le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 h.

L'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h. Le carbone est consommé par la réaction :



Cette première phase d'activation a pour but l'élimination de composés organiques dans la structure du charbon.

Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 1000°C. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m²/g), alors que le composé original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m²/g), [25].

b. Activation chimique

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 800 °C [26], en présence d'un agent chimique tel que l'hydroxyde de potassium KOH ou de chlorure de zinc ZnCl₂. Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent le développement de la porosité. Cependant, le mécanisme d'activation des pores selon cette méthode est assez mal connu. Ces conditions opératoires peuvent être modifiées pour obtenir un charbon actif qui répond à des besoins donnés.

La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement.

La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. L'évolution de la structure poreuse pendant l'étape d'activation est fortement dépendante des changements se

produisant lors de la montée en température et des différences de température au cours de la pyrolyse et de l'activation. [27]

I.3. CARACTERISTIQUES DE L'ADSORPTION

Cette partie exprime l'étude de l'adsorption, nécessite, également, une connaissance détaillée de la texture des adsorbants microporeux utilisés. En effet, la surface spécifique, les dimensions des pores, le volume et la distribution de leurs tailles.

I.3.1. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption correspond au transfert d'une phase gazeuse ou liquide vers une phase solide. C'est un phénomène qui obéit aux lois d'équilibre entre la pression partielle des composés dans la phase gazeuse et leur concentration à la surface du matériau adsorbant. [3]

Le solide qui est considéré le siège de l'adsorption est appelé "adsorbant" et le composé liquide ou gazeux qui subit l'adsorption est appelé "adsorbat".

I.3.2. Les processus d'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui décrit les interactions existant entre la surface d'un solide et les molécules en phase gazeuse ou liquide. Deux mécanismes d'adsorption sont distingués selon la nature de la fixation et des énergies mises en jeu : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption). [28]

Si l'adsorption conduit à la création d'une véritable liaison chimique entre le fluide et le solide, on parlera de chimisorption.

Si la fixation est purement la résultante de forces d'interactions physiques, on emploiera le terme de physisorption, les énergies mises en jeu lors de cette dernière étant généralement beaucoup plus faibles que la chimisorption et plus facilement réversibles.

I.3.2.1. Adsorption physique (ou physisorption)

Les procédés de séparation par adsorption physique faisant intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. C'est un phénomène faiblement énergétique, non spécifique, rapide et réversible. L'étude de l'adsorption et la désorption à la fois est possible [29].

Les interactions responsables de l'adsorption physiques sont des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être facilement rompues. La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules à la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores.

I.3.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création des liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des

charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono-moléculaire [30].

Le tableau I.2 récapitule les facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d'adsorption, ainsi que les principales différences existantes entre ceux-ci :

Tableau I.2 : Les facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d'adsorption. [31].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal/mole	15 à 25 Kcal/mol
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaisons	Forces de Van Der Waals	Liaisons chimiques
Cinétique	Rapide et pratique indépendante de la température	Lente
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Peut être mise en jeu dans le procédé
Formation de couche	Formation des multicouches	Formation d'une monocouche

I.3.3. L'isotherme d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide

$$q = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (I.2)$$

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante.

$$q = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (I.3)$$

Pour évaluer les capacités d'adsorption de chaque adsorbant, on définit l'isotherme d'adsorption correspondant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase gazeuse et l'adsorbat fixé sur le solide.

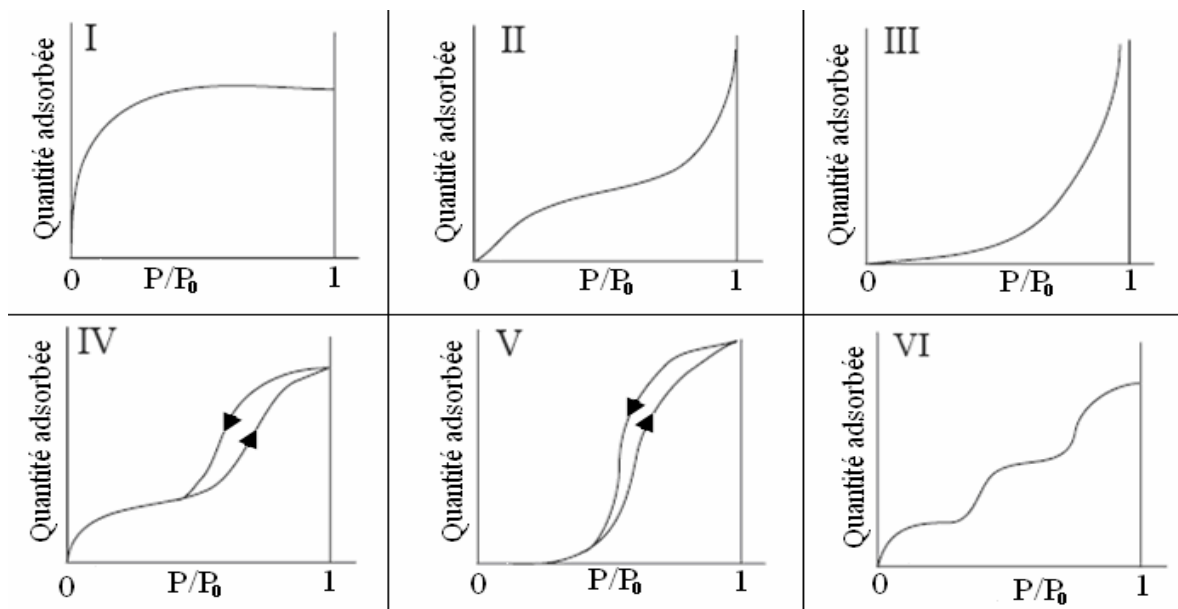


Figure I.4 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [32].

q : La quantité adsorbée (en masse ou en volume dans les conditions TPN).

$\frac{p}{p_0}$: La pression effective à la pression saturante P_0 de l'adsorbat.

L'allure de ces différents types d'isothermes peut être interprétées de la manière suivante :

1.3.3.1. Isotherme de type I

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes. (Diamètre des pores inférieur à 25 Å).

1.3.3.2. Isotherme de type II

Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Ce type d'isotherme est donné par des solides peu poreux (diamètre des pores supérieur à 200 Å).

1.3.3.3. Isotherme de type III

Sont caractérisés principalement par des chaleurs d'adsorption inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'absorbât. Ainsi, au cours du processus, l'adsorption complémentaire est facilitée parce que l'interaction de l'absorbât avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

1.3.3.4. Isotherme de type IV

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène. Ce type est rencontré pour les solides dont le diamètre des pores est compris entre 25 et 200 Å.

2.3.3.5. Isotherme de type V

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

1.3.3.6. Isotherme de type VI

Les isothermes de type VI présentent isothermes à marches caractéristiques d'une adsorption multicouche se fait par la formation successive de couches d'adsorbable sur des solides de surface énergétiquement non poreuse très homogène.

1.3.4. Forces d'adsorption

L'adsorption d'un gaz sur un solide est le résultat des forces d'attraction entre l'adsorbant et les molécules adsorbées. Actuellement, des modèles d'adsorption sont idéalisés et il n'est pas possible de déterminer une isotherme d'adsorption basée sur des paramètres déterminés indépendamment du gaz et du solide [32]. Les forces d'adsorption incluent des forces de dispersion, des forces répulsives à courte portée, et des forces électrostatiques si le solide ou le gaz est polaire.

1.3.5. Le volume poreux et la taille des pores

La structure poreuse est en général caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Que ce soit pour le charbon actif en grain ou en poudre, la structure poreuse est hétérogène, Selon la classification des pores qui plus tard a été adopté par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), elle comprend 3 groupes: des macro-, méso- et micropores [11].

Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm, les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm et les macropores de diamètre supérieur à 50 nm. Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques.

Les pores peuvent être ouverts donc en contact direct avec l'extérieur, ou fermés. La taille et la distribution de ces pores affectent les propriétés d'adsorption du matériau [11]. Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois catégories (Tableau I.3).

Le volume poreux et la distribution des tailles sont mesurés par adsorption d'azote à 77 K et par porosimétrie au mercure (pour les macropores). Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 cm³.g⁻¹ (50 à 70% en volume),

Tableau I.3: Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif [33].

Classification	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	0,20 – 0,8	0,02 – 0,10	0,2 – 0,6
Aire massique (m ² .g ⁻¹)	0,5 – 2,0	20 – 70	400 – 1500
Diamètre des pores (nm) IUPAC	> 50	2 – 50	0,5 – 1,4

Le fondement de la classification des pores présentés dans le tableau 1.3 est que chaque classe de grandeur correspond à différents effets d'adsorption, comme observé dans une isotherme d'adsorption.

Au niveau du charbon actif, qui comporte essentiellement des micropores, on peut distinguer trois sous-catégories de pores : micropore (0,5 – 1,4nm), supermicropore (1,4 – 2 nm), ultramicropore (< 0,5 nm) (IUPAC).

Le potentiel d'interaction dans les micropores est beaucoup plus grand que dans les macropores dus à la proximité des parois du pore, ayant pour résultat un potentiel d'adsorption élevé. La molécule adsorbée dans un micropore est retenue par des forces provenant des dix atomes approximatives extérieurs les plus proches. Les forces sur les molécules adsorbées sont une fonction de la distance entre l'adsorbant et les atomes de l'adsorbat et la polarité des atomes de l'adsorbant et l'adsorbat.

I.3.6. La surface spécifique de l'adsorbant

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m²/g. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. [34].

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure I.6). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_0 et à la largeur L par une simple relation géométrique. [35].

$$S_{mi} (m^2 / g) = \frac{2 \cdot 10^3 W_0 (cm^3 \cdot g^{-1})}{L (nm)} \quad (I.4)$$

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_e qui comprend les parois des mesopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m²/g environ.

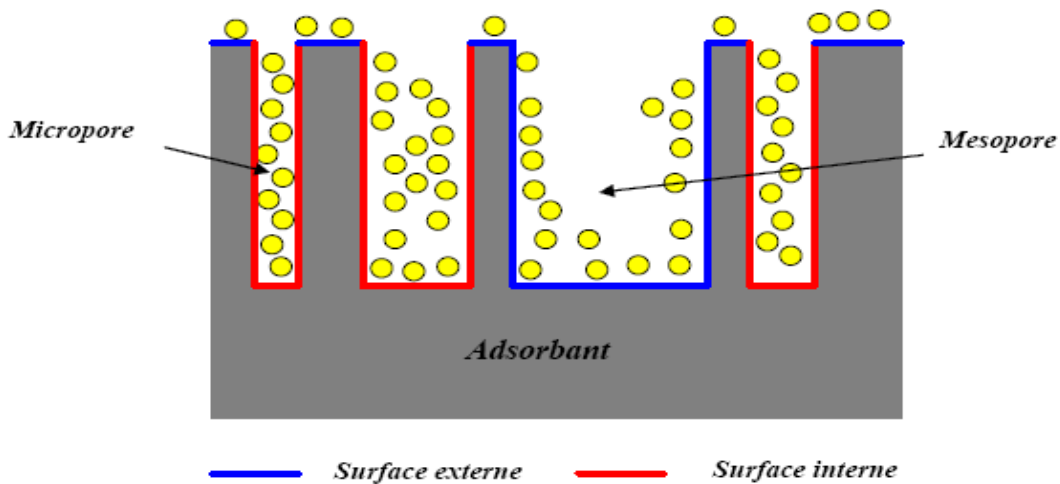


Figure I.5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon Actif

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante.

I.4. THEORIES DE L'ADSORPTION

Une théorie par définition est un ensemble de lois systématiquement organisées soumis à une vérification expérimentale. Dans le domaine de l'adsorption, on s'attend par conséquent à estimer les quantités de molécules d'adsorbables adsorbées en surface suivant la nature de l'adsorbant et des conditions expérimentales [28].

Pour caractériser l'adsorption, nous utilisons des lois décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en phase fluide et de la température de l'adsorbant. On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration (ou la pression) en phase fluide à température constante. Différentes approches basées sur différentes hypothèses ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption.

I.4.1. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température. Ce type de procédé repose sur les travaux de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses:

- La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles

Dans le cas de l'adsorption en monocouche, l'équation d'adsorption à l'équilibre de Langmuir, s'écrit [35]:

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \frac{K P}{1 + K P} \quad (\text{I.5})$$

Le coefficient K dépend de la température, selon une relation du type :

$$K = Z \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (\text{I.6})$$

Avec Z et B des constantes, T (°K) température absolue.

On peut écrire la relation (I.4) sous la forme :

$$\frac{P}{n} = \frac{P}{n_m} + \frac{1}{K n_m} \quad (\text{I.7})$$

Cette forme linéaire permet de déduire facilement n_m et K des données expérimentales.

Pour des phases liquides en contact avec un adsorbant, l'isotherme de Langmuir devient :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (\text{I.8})$$

Où C est la concentration d'adsorbat dans la phase liquide.

Pour une adsorption en multicouche, l'équation qui en découle (équation B.E.T.) est la suivante:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 + (c - 1)(P/P_0))} \quad (\text{I.9})$$

Où

$$c = \exp\left(\frac{(q_1 - q_L)}{RT}\right) \quad (\text{I.10})$$

Puisque l'adsorption expérimentale mesure fréquemment le volume adsorbé, plutôt que le nombre de moles adsorbées, il est commode de représenter l'équation (I.9) sous la forme de l'équation (I.11),

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c(P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 + (c - 1)(P/P_0))} \quad (\text{I.11})$$

Où

Suivant les valeurs de c et de V_m introduites, on obtient les isothermes d'adsorption. Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives ($0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$).

D'après la relation, on reporte graphiquement les valeurs de $\left(\frac{P}{V(P_0 - P)}\right)$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$.

On obtient une droite du type : $Y = \alpha \cdot x + \beta$ avec $\alpha = \frac{c-1}{V_m \cdot c}$ et $\beta = \frac{1}{V_m \cdot c}$

On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite V_m et c .

$$\left(V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{et} \quad c = \frac{1}{\beta \cdot V_m} \right)$$

Connaissant V_m , on peut alors déterminer la surface spécifique S [m^2/g] de l'adsorbant est alors déterminée en utilisant l'équation (I.12),

$$S = \frac{V_m \cdot \sigma \cdot N_A \cdot \rho}{M} \quad (\text{I.12})$$

La majorité des analyseurs de sorption mesurent la quantité de gaz adsorbé et la convertissent en volume de gaz adsorbé à la température et pression standard (273K et 1atmosphère). Si les données de l'adsorption sont déterminées de cette façon, le volume de gaz adsorbé peut être converti en volume liquide adsorbé en utilisant le rapport des densités adsorbées de phase et de gaz, en utilisant l'équation (I.12) pour calculer la surface spécifique. On peut également utiliser l'équation (I.13) présentée ci-dessous :

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot \sigma}{V_0} \quad (\text{I.13})$$

Plusieurs adsorbats sont généralement utilisés pour déterminer la surface spécifique d'un adsorbant ; le plus commun est l'azote à 77K. D'autres adsorbats habituels sont la vapeur de benzène à 293K et l'anhydride carbonique à 195, à 273, ou à 293K. Les équations décrites ci-dessous peuvent être employées pour n'importe quel adsorbant, mais des effets de tamisage moléculaires devraient être pris en compte en choisissant la molécule d'adsorbat la plus adéquate pour la détermination de la surface spécifique. Un adsorbat avec une pression de saturation relativement grande devrait également être choisi pour le calcul de la surface spécifique, afin de permettre un large domaine de pression relative à la température de l'adsorption choisie.

La porosité très développée et la présence de groupements fonctionnels de surface font des CA des matériaux aux propriétés physiques très intéressantes.

McClellan et Harnsberger [36] ont compilé une liste des aires d'encombrement superficiel des adsorbats, dont certains sont présentés dans le tableau I.5.

Tableau I.4 : Aire d'encombrement superficiel des adsorbats

Adsorbat	Aire d'encombrement superficiel σ en (\AA^2)	Diamètre moléculaire (\AA)
Azote N_2	16,2	3,80
Dioxyde de carbone CO_2	22,0	3,94

La critique faite à la théorie BET est la prétention que tous les emplacements d'adsorption sur la surface pleine sont énergétiquement homogènes.

En réalité, la plupart des surfaces d'adsorption sont énergétiquement hétérogène. D'autre part le modèle BET néglige les interactions compte tenu de la faible distance intermoléculaire par rapport à la taille des molécules.

I.4.2. Théorie de Dubinin

La théorie du remplissage des micropores développée par M.M.Dubinin dans les années 40 [37,38] a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. L'avantage majeur de cette équation vient du fait qu'elle utilise des paramètres bien définis indépendants de la température à l'exception de P_0 ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données.

L'adsorption gaz-solide est habituellement réalisée à une température inférieure à la température critique de l'adsorbat, ce qui est le cas pour nos mesures d'adsorption.

Sous ces conditions, la différence d'énergie entre la phase liquide à température T et à la pression de saturation du gaz P_0 et l'état adsorbé dans les pores à la même température et à pression d'équilibre P .

Cette méthode est basée sur l'adsorption du dioxyde de carbone à 273K selon la théorie de Dubinin-Polanyi [39].

$$\text{Log}W = \text{Log}W_0 - D \left(R.T.\text{Log} \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (\text{I.14})$$

Il est possible de déduire la surface spécifique interne S_{CO_2} du solide ;

$$S_{CO_2} = \frac{W_0 \cdot N \cdot \delta \cdot d}{M} \quad (\text{I.15})$$

On déduit également :

$$W_0 = \frac{V_0 \cdot M}{22,4 \cdot 10^3 \cdot d} \quad (\text{I.16})$$

L'équation de Dubinin-Radushkevich [37] décrit l'isotherme d'adsorption dans les micropores :

$$W = W_0 \cdot \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \cdot \text{Log}^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (\text{I.17})$$

En 1971 Dubinin et Asthakov [40] ont généralisé l'équation sous la forme prise comme conséquence des diverses études réalisées sur des charbons actifs est applicable généralement pour les solides poreux.

$$W = W_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \right)^n \cdot \text{Log}^n \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (\text{I.18})$$

Pour $n = 2$, dans la relation (I.18) et par identification avec la relation (I.17), on déduit l'expression (I.19),

$$E_0 (\text{J / mol}) = \frac{2,303 \cdot R}{\sqrt{B}} \quad (\text{I.19})$$

B : est un paramètre constant dépendant de la structure du solide, déduite de la pente de l'équation (I.17) linéarisée.

I.5. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF

I.5.1. Introduction

Il est bien connu que les matériaux carbonés sont doués d'un grand pouvoir adsorbant. Ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans l'adsorption des polluants en phase liquide ou gazeuse ou encore dans le domaine de la catalyse [41-43].

Il a été établi que l'affinité des surfaces de ces charbons actifs vis-à-vis des adsorbats dépend essentiellement des caractéristiques physiques des charbons tels que la texture poreuse, la nature chimique de leur surface et des structures physicochimiques de l'adsorbat [44].

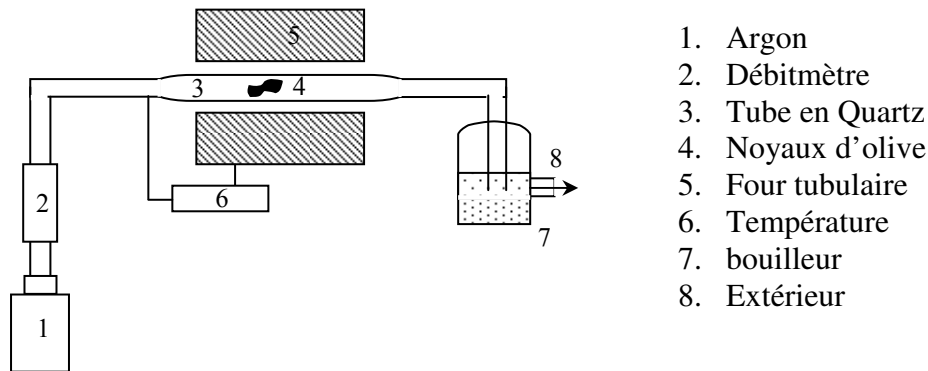
Dans ce travail, nous avons sélectionné, un charbon actif [20, 45] obtenue par carbonisation d'un composé lignocellulosique local « noyaux d'olives » en présence de l'hydroxyde de potassium. La surface spécifique est déterminée au moyen de l'adsorption de N_2 à 77 K et de CO_2 à 273K.

I.5.2. Partie expérimentale

I.5.2.1. Préparation du charbon actif

Après broyage et tamisage de la matière première, noyaux d'olives (désigné par NO), pour ne retenir que la fraction des grains comprise entre 0.5 et 1 mm, nous avons procédé à l'activation de ce matériau. La carbonisation a été effectuée au laboratoire de physico-chimie des matériaux et application à l'environnement (U.S.T.H.B), dans un four tubulaire équipé d'un programmeur régulateur de température, en présence d'un taux de 14.73 mmol/g de KOH sous courant d'azote avec une vitesse de chauffe de 5K/mn jusqu'à la température finale et maintenu pendant une heure à cette température. Après la réaction de carbonisation et refroidissement, le carbonisât est traité par une solution d'HCl (0.1N) à ébullition sous reflux pendant 3 heures. Enfin, l'échantillon est récupéré et séché après filtration et lavages successifs à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le test, sur le filtrat, au nitrate d'argent soit négatif.

Finalement, le charbon actif obtenu est séché à l'étuve à 110°C pendant 5 heures.



1. Argon
2. Débitmètre
3. Tube en Quartz
4. Noyaux d'olive
5. Four tubulaire
6. Température
7. bouilleur
8. Extérieur

Figure I.6 : Dispositif expérimental de

1.5.2.2. Caractérisation de la texture poreuse

La caractérisation de la texture poreuse de l'échantillon étudié (granulométrie comprise entre 0.5 et 1 mm) est réalisée au moyen d'un appareil volumétrique, AZAP 2010, pour la mesure des isothermes d'adsorption de N₂ à 77K et de CO₂ à 273K. La masse des échantillons utilisée pour ces analyses varient entre 0.1 et 0.2 g. Les paramètres texturaux sont déterminés par application de la méthode de Dubini-Radushkevich [46] appliquée aux isothermes d'adsorption obtenues et les surfaces spécifiques à l'azote ont été calculées par l'équation de BET [47].

1.5.3. Résultats et discussion

1.5.3.1. Caractérisation texturales des échantillons

Dans le tableau I.6 sont regroupées les valeurs des paramètres texturaux de l'échantillon déduit à partir des isothermes d'adsorption de N₂ et de CO₂.

Tableau I.5 : Volume microporeux, W₀, et surfaces spécifiques, S_{N₂} et S_{CO₂} [48].

Charbon actif	S _{N₂} (m ² /g)	S _{CO₂} (m ² /g)	W ₀ (ml/g)
14.7 mmol KOH/g NO 800°C (1 h de palier)	801	1541	0,604

L'ensemble des résultats présentés dans le tableau I.6 montrent que l'hydroxyde de potassium donne un volume microporeux, W₀, important due au départ de matières volatiles à une température relativement élevée.

Le mécanisme de carbonisation des noyaux d'olives en présence de KOH est probablement similaire au mécanisme de carbonisation d'autres matériaux carbonés (lignite, résidus de pétrole, charbons...); il se résume à :

- une dispersion de KOH dans le matériau, à basse température, formant des complexes de surfaces.
- une activation ultérieure par l'excès d'adjuvant.

On constate également que S_{CO_2} est plus importante que S_{N_2} au fait que l'adsorption de N_2 à 77K ne mesure pas toute la surface spécifique du charbon actif pour deux raisons. D'abord, en raison de la diffusion limitée des molécules de N_2 à 77K n'ayant pas assez d'énergie cinétique pour pénétrer dans les micropores. Ainsi, de longues périodes sont exigées pour atteindre l'équilibre. Deuxièmement, les micropores subissent une certaine diminution de leur taille à de basses températures. Par contre, le secteur d'adsorption de CO_2 dépasse considérablement ceux déterminée à partir de l'adsorption de N_2 à 77K.

En outre, l'énergie cinétique des molécules de CO_2 aux températures utilisées d'adsorption dépasse les molécules de N_2 à 77K.

En conséquence, le taux de diffusion du CO_2 dans les micropores de charbon actif sera sensiblement plus haut que le N_2 .

I.6. CONCLUSION

Après étude bibliographique sur les différents paramètres mis en œuvre pour l'obtention d'un charbon actif à partir des noyaux d'olives avec des caractéristiques d'adsorption développées, nous avons opté pour l'activation chimique à l'hydroxyde de potassium. En effet, l'imprégnation par KOH montre clairement qu'elle contribue au développement de la texture poreuse ayant pour résultat une surface spécifique plus élevée, facteur important pour l'adsorption.

Le but principal de ce travail est de modifier les caractéristiques des membranes entre autre les rendre perméables en rajoutant du charbon actif aux polymères pendant leurs synthèses. Le chapitre suivant est consacré à la synthèse et caractérisations des membranes polymères et polymères-charbon actif.

Chapitre II

Notions de bases sur les membranes

II.1. GENERALITES SUR LES MEMBRANES

Bien que connue depuis fort longtemps, les techniques de séparation membranaire ont suivi un développement industriel récent et très rapide, on retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des boissons, des jus et concentrée de fruits et du traitement de l'eau, ainsi que dans les secteurs pharmaceutique, chimique, biotechnologique et de l'environnement. Elles sont en particulier aussi utilisées pour la potabilisation des eaux, traitement des polluants l'affinage des eaux de procédés, les traitements des eaux usées et la valorisation de sous-produits.

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide. De ce fait, Des membranes sélectives sont souvent utilisées pour concentrer une solution, isoler ou séparer un ou plusieurs constituants.

II.1.1. Définition de la membrane

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare.

Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique ...) et des conditions hydrodynamiques d'opération. [49].

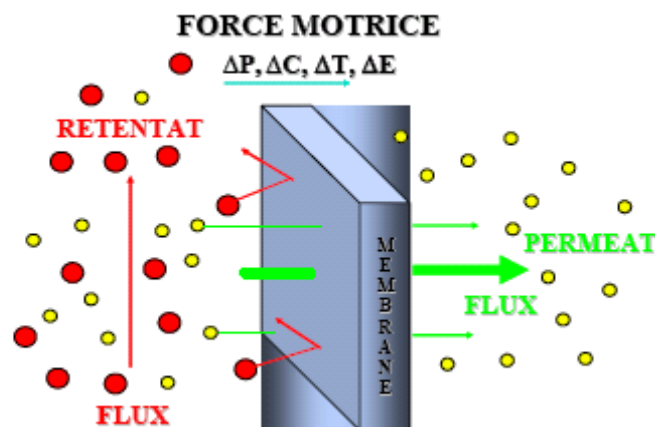


Figure II.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective [50]

Les membranes sont constituées d'une couche support, qui apporte la résistance mécanique, et d'une couche filtrante de très faible épaisseur, qui permet la sélectivité. Il existe une grande

diversité de membranes que l'on classe selon leur matériau et leur forme (liée à leur mode de fabrication). [51].

II.2. PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES

II.2.1. Caractéristiques physiques

Les propriétés physiques des membranes de filtration sont nombreuses. Parmi celles-ci figurent, le diamètre moyen des pores, la porosité, la résistance membranaire, la sélectivité et la perméabilité qui sont des caractéristiques couramment investiguées et suivi pendant le fonctionnement des procédés membranaires. [51]

II.2.1.1. Taille des pores

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. En deçà du nanomètre, le mécanisme de transfert de solvant est plutôt de diffusion de la solution que convection ; l'eau n'est pas seulement poussée pour s'infiltrer au travers de la membrane, mais aussi elle diffuse au travers du matériau membranaire. La structure polymérique du matériau change en fonction des énergies d'activation, donc de la température. La sélectivité de ces membranes dépend de l'affinité chimique du matériau avec les différents composés qui traversent la membrane.

II.2.1.2. Porosité d'une membrane

La porosité membranaire est un critère essentiel dans une opération de séparation par membrane. Elle correspond à la fraction de vide dans le matériau membranaire et désigne l'ensemble de vide par lequel le flux liquide traverse l'épaisseur filtrante. [52] Le sens physique de cette propriété est donné par l'équation. (II.1)

$$\varepsilon_m (\%) = \frac{\text{volume de vide}}{\text{volume du solide} + \text{volume de vide}} \quad (\text{II.1})$$

L'estimation de la valeur de cette propriété de la membrane peut se faire soit pendant la mise au point du matériau, soit avant son usage régulier dans un procédé.

Les méthodes d'estimation sont expérimentales et regroupent par exemples la microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la microscopie électronique à balayage (MEB), une étape de traitement ou d'analyse d'images est nécessaire pour estimer la porosité de la paroi filtrante membranaire.

II.2.1.3. Résistance d'une membrane

La résistance hydraulique d'une membrane (R_m) peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S \cdot \Delta P_m}{Q_p} \quad (\text{II.2})$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire.

En supposant que les pores d'une membrane soient cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = \frac{8e_m}{n_p \cdot \pi \cdot r_p^4} \quad (\text{II.3})$$

Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité [53].

La résistance totale de la membrane R_m par unité de surface est donnée aussi par l'équation suivante :

$$R_m = \frac{32e_m}{d_p^2 \cdot \epsilon_m} \quad (\text{II.4})$$

D'où la porosité sera:

$$\epsilon_m = \frac{32 \times e_m \times n_p}{8L_p \times d_p^2} \times \pi \times r_p^4 \quad (\text{II.5})$$

Ce qui donne:

$$\epsilon_m = \frac{n_p \times \pi \times e_m \times r_p^2}{L_p} \quad (\text{II.6})$$

Et le nombre des pores sera:

$$n_p = \frac{\epsilon_m}{\pi \times \tau \times r_p^2} \quad (\text{II.7})$$

ε_m représente la porosité (rapport entre le volume total des pores et le volume apparent de la membrane)

τ est la tortuosité des pores (rapport entre la longueur moyenne des pores L et l'épaisseur de la membrane ε_m)

II.2.1.4. Sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir : La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR [54]:

$$TR = 1 - \frac{C_{ip}}{C_{is}} \quad (\text{II.8})$$

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

$TR = 0\%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;

$TR = 100\%$ signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

Avec C_{is} : concentration de l'espèce à retenir dans la solution

et C_{ip} : concentration de la même espèce dans le perméat.

II.2.1.5. Perméabilité d'une membrane

La perméabilité d'une membrane de filtration est une donnée relative car elle se définit par rapport à un liquide. Elle désigne en fait la facilité avec laquelle un milieu filtrant se laisse traverser par un fluide en écoulement. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

$$A_m = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad (\text{II.9})$$

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

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (\text{II.10})$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation (II.10), dans l'équation (II.9), on obtient :

$$A_m = \frac{Q_p}{S \cdot \Delta P_m} \quad (\text{II.11})$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔP_m .

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane. [55]

II.2.2. Propriétés chimiques

La stabilité chimique d'une membrane de filtration est un critère essentiel lors de sa fabrication. Elle dépend des propriétés chimiques des matériaux constitutifs et garantit la durée de vie de la membrane. De façon générale, ce critère se traduit en terme de résistance aux conditions de pH acides ou basiques. Dans le cas des membranes organiques (polysulfone, ou en polyéthylène), cette résistance est limitée, à une gamme de pH généralement comprise entre 2 et 11 sous des températures maximales variant entre 40 et 50°C voir 60 à 80°C pour certains types de membranes. Par contre pour les membranes minérales, la plage de pH tolérable s'étend de 1 à 14 avec des températures maximales avoisinant les 80 voir 100°C.

Par ailleurs, l'ensemble des membranes (minérales comme organiques) résistent à certains agents oxydants utilisés pour la désinfection chimique. Ce sont par exemple, l'hypochlorite de sodium (NaClO), le formaldéhyde, l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les concentrations applicables ainsi que les conditions de pH admissibles sont généralement données par les fournisseurs des membranes. [52]

II.2.3. Propriétés hydrophobes et hydrophiles

Le caractère hydrophile d'une membrane dépend essentiellement de la présence de groupements polaires tandis que le caractère hydrophobe est lié à la présence de chaînes hydrocarbonées aliphatiques (alkyles) ou insaturées (aromatiques) et par des dérivés halogénés [56]. On les classe selon la proportion des parties hydrophobes et hydrophiles. Ces deux propriétés sont regroupées dans le tableau II.1. Dans le cas particulier des membranes de filtration d'eau, celles-ci doivent être hydrophiles et cette propriété devra être garantie lors de sa fabrication.

De façon générale, les membranes hydrophobes sont plus sensibles au colmatage par adsorption que les membranes à base de composés hydrophiles [57]. L'hydrophobicité joue un rôle important dans la mesure où elle facilite les phénomènes d'adsorption.

L'effet physique de la surface membranaire peut avoir une grande influence que l'effet chimique due au caractère hydrophile de la membrane [58]. En effet la rugosité de la surface membranaire, si elle est supérieure à 100 nm, peut avoir une influence sur la valeur d'angle de contact mesurée.

Tableau II.1 : Groupements et composés chimiques responsables des propriétés hydrophile et hydrophobe des membranes. [56]

	<i>Propriétés hydrophiles</i>	<i>Propriétés hydrophobes</i>
Fonctions et éléments chimiques responsables	Sulfonate, carboxylate, amides, ester, amines, alcool, éther	Chaînes hydrocarbonées aliphatiques (alkyles) ou insaturées (aromatiques), dérivés halogénés

II.3. CLASSIFICATION DES MEMBRANES

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes en vue d'un type de séparation donné repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, durée de vie) dans les conditions réelles. On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à une séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie. [59]

II.3.1. De part leur porosité

II.3.1.1. Membranes poreuses

Ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0,01 à 1 micron. Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celle de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenus, et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores. [60]

Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrée autour d'une seule valeur :

- soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropores;
- soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des mésopores;
- soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas des macropores.

II.3.1.2. Membranes denses

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. [60] Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère, ce type de membrane est souvent utilisé dans la pervaporation et la perméation du gaz.

II.3.2. De part leur fabrication

Pour obtenir une perméabilité sélective élevée, compatible avec un usage industriel, il est nécessaire que la barrière soit la plus mince possible. Il en résulte une certaine fragilité qui a été palliée par la consolidation de la barrière mince par différents moyens que ce soit, un support à pores de même nature ou de nature différente, un support tissé...etc.

II.3.2.1. Membranes symétriques (ou isotropes)

Ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);

II.3.2.2. Membranes asymétriques ou (anisotropes)

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation et de perméabilité sont assurées par la fine couche extérieure. Le flux à travers la membrane est inversement proportionnel à son épaisseur.

Les membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique) préparées par inversion de phase est un sous-type des membranes asymétriques.

La majeure partie de la membrane est constituée d'une structure très ouverte assurant une tenue mécanique sans opposer de résistance au transfert, alors que le rôle de séparation est tenu par une couche moins poreuse ne comptant que pour 1 à 10% de l'épaisseur totale de la membrane.

L'alimentation en fluide à traiter se fait alors du côté présentant la porosité la plus faible aussi appelé « peau », (figure II.2) [61].

Les membranes utilisées par les industriels sont des membranes asymétriques possédant une peau dense qui apporte la sélectivité.

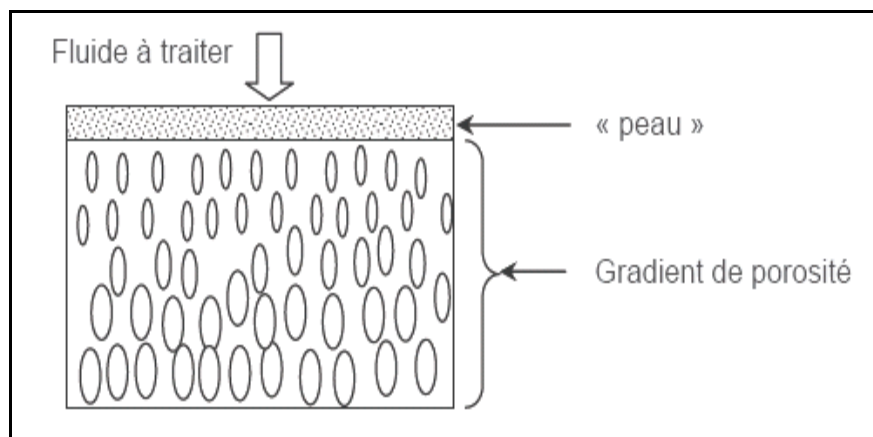


Figure II.2 : Représentation schématique d'une membrane asymétrique [61].

II.3.2.3. Membranes composites

Ces membranes sont de type organique et anisotrope. Cependant les deux couches la composant est formé de polymères différents. [60] Ils ont l'avantage que les propriétés de chaque couche peuvent être modulées et optimisées indépendamment pour obtenir la sélectivité exigée, la perméabilité, et la stabilité thermique, etc. Ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :

- ❖ peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité;
- ❖ couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

II.3.2.4. Membranes échangeuses d'ions

Une membrane échangeuse d'ions, appelée aussi membrane perméable aux ions ou membrane ionique, est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau. [62] Cette membrane peut être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage de cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions. Donc la séparation avec des membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores.

II.3.3. De part leur nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques, de matériaux inorganiques ou mixtes (polymères organiques et inorganiques). Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple), [63], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères organiques et de matériaux inorganiques. Le choix entre ces deux types de

membranes s'effectue en fonction de la nature des milieux à traiter et des conditions de fonctionnement.

II.3.3.1. Membranes inorganiques

Les membranes inorganiques sont constituées à base de couches poreuses de céramique (oxydes de silicium, d'aluminium, de zirconium ou de titane). Elles sont largement répandues car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop être altérées.

Ces membranes ont une excellente stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques. [64]

II.3.3.2. Membranes organiques

Elles sont fabriquées, pour la plupart d'entre elles, à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones et polyamides, etc.). Sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température. Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90 % des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques ;

Les principaux polymères organiques utilisés sont :

- Les dérivés de la cellulose : Ces polymères considérés généralement comme très hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption ;
- Les polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- Le polysulfone (PS) et les polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique aussi bien que de ses excellentes propriétés filmogènes. [65].

II.4. NOTION SUR LES POLYMERES

Un polymère est dérivé de la terminologie grecque poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs élémentaires, le monomère. Quoique leurs propriétés diffèrent largement, tous les polymères sont constitués de longues molécules, avec un squelette d'atomes de carbone liés par des liaisons covalentes. [66].

Ainsi cette grosse molécule est appelée macromolécule, une répétition de motif (ou unité) constitutif (M) où $M = -CH_2-$ par exemple. Plus un polymère possède des groupements polaires, plus la formation de liaisons hydrogène permettra l'hydratation du polymère. [67].

La cohésion entre macromolécules est assurée par liaisons physiques (Van der Waals ou hydrogènes), lesquelles se rompent si on chauffe. Chaque extrémité de chaîne comporte un défaut, et donc un site de dégradation possible. C'est ce qui empêche l'existence de monocristaux.

- Les polymères linéaires possèdent une certaine cohésion grâce à des liaisons physiques. Il existe donc pour eux des solvants. En les chauffant, on passe par une étape plastique, puis liquide (liaisons physiques rompues). Ce sont des thermoplastiques.
- Les polymères en réseau ont leur cohésion due à des liaisons chimiques. Il n'existe donc pour eux ni solvant, ni phase fondue. Si on les chauffe, les quelques ramifications du réseau pendantes s'accrochent. Ce sont des thermodurcissables.

II.4.1. Les polymères de synthèse utilisée

II.4.1.1. Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

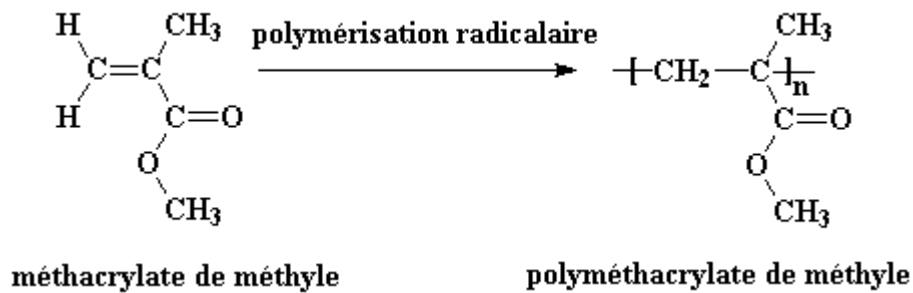
Ce polymère, parmi les premiers plastiques découvert en 1927, est connu sous les noms commerciaux de Plexiglas, Altuglas et Lucite.

C'est le plus important des polymères dérivés de l'acide acrylique (de formule semi développée $CH_2=CH\ COOH$), produit à l'échelle industrielle.

Les acrylates, et en particulier le poly méthacrylate de méthyle, sont utilisés pour la fabrication de diverses prothèses orthopédiques, comme ciment osseux, matériau de remplissage pour la chirurgie plastique, comme lentilles de contact, lentilles implantés ou prothèses de la cornée, ou encore comme prothèses dentaires ou plombage. [68]

Le PMMA est rigide, dur, résistant à la traction et ne se fragmente pas lors d'une cassure, transparent, doté d'une capacité exceptionnelle de transmission de la lumière, supérieure à celle des verres inorganiques. L'absorption d'eau est faible, il y a donc un risque de fissuration.

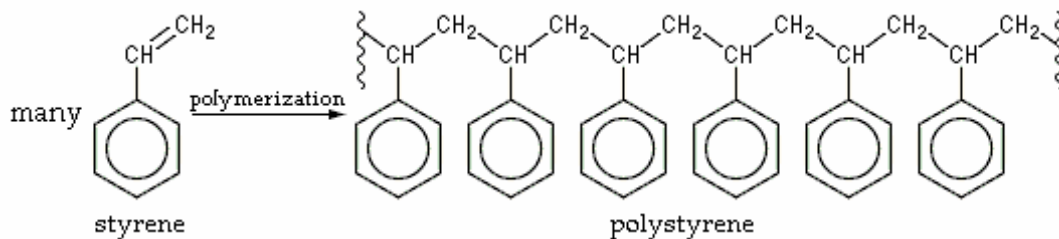
Le PMMA présente de bonnes caractéristiques optiques et mécaniques, la transparence optique (supérieure au verre ordinaire), facilité de coloration, décoration, métallisation, formage, usinage, collage facile, excellente tenue au vieillissement, tenue aux (ultra violet) U.V, rigidité, surface dure. Ces caractéristiques optiques sont à la base des principales applications, On peut le trouver dans la cuisine dans les articles de décoration, lavabos, agencement magasin, industrie automobile (plafonnier, cadrans), télévision, (cadrans), dans des vitrages divers sur des meubles modernes et couverts.



II.4.1.2. Le polystyrène (PS)

Le polystyrène (PS) est un polymère vinylique thermoplastique dur bon marché, est connu sous les noms commerciaux de styro-wall, Dépron. Structuellement, c'est une longue chaîne d'hydrocarbonés, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone. Il sert aussi sous forme expansée à l'emballage et à l'isolation. Le PS est fabriqué par polymérisation radicalaire, à partir du monomère styrène. Le styrène est obtenu de l'action du benzène sur l'éthylène. Le polystyrène de base, est une matière dure, pouvant être transparente ou colorée. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiants ou de butadiène pour en faire un polystyrène dit choc.

C'est un matériau très facile à transformer, par injection ou extrusion par exemple.



II.4.2. Membrane de mélanges des polymères

La synthèse des mélanges de polymères a beaucoup d'avantages par rapport aux polymères primaires, puisque des caractéristiques spécifiques peuvent être obtenues systématiquement en variant la composition de ces mélanges, en plus la réalisation de ces mélanges n'est pas coûteuse par rapport à la formation des copolymères. Quoique la réalisation des mélanges n'est possible que si la chimie des polymères mélangés est relativement proche.

Les mélanges de polymères possèdent les propriétés intrinsèques: chimiques, physiques, mécaniques, et morphologiques de chacun d'eux. Les avantages de chaque polymère peuvent être combinés en mélangeant deux polymères. Sont généralement liés par des liaisons physiques, contrairement aux copolymères où les liaisons sont chimiques. Les mélanges de deux polymères de charges opposés forment de membranes à haute densité et peuvent avoir comme conséquence une sélectivité plus élevée [69].

II.4.3. Etat physique de la membrane polymérique

Les propriétés physiques de la membrane comme le nombre de pores, leur forme ainsi que la rugosité de la surface, jouent un grand rôle dans la rétention des solutés. La porosité est exprimée par la taille, la distribution et le nombre de pores effectifs dans la couche active. Le terme « pore » pour les membranes de filtration correspond à un espace vide dans la membrane par lequel le transport du fluide peut avoir lieu sous l'action d'une force motrice. Dans une membrane dense, les pores sont des vides de moins de 0,5 nm de diamètre, qui sont formés naturellement dans les polymères solides. Ces pores, ou défauts de densité, sont causés par des irrégularités de l'entremêlement des chaînes de polymères. Ils peuvent aussi être créés par les contractions locales des polymères cristallisables lors de leur cristallisation. Ces pores peuvent être circulaires ou non, fermés ou ouverts, et former un réseau continu d'interconnexions. Ils sont susceptibles d'accueillir de petites molécules qui au cours de leur transport à travers ce pore interagissent fortement avec ses parois. [70].

II.5. PREPARATION DES MEMBRANES

II.5.1. Préparation des membranes à base des polymères

En produisant les membranes poreuses, le choix du matériau est principalement conduit par la nécessité de réaliser un produit chimique élevé et une stabilité thermique. Des membranes polymères microporeuses sont préparées par de diverses techniques : agglomération, étirage et inversion de phase [64]. La typologie et les caractéristiques principales des polymères fréquemment utilisés comme matériau pour les membranes microporeuses sont données en Annexe.

II.5.2. Méthodes de préparation des membranes

Dans cette partie on va passer en revue les différentes techniques de préparation des membranes.

II.5.2.1. Agglomération

L'agglomération est une technique simple : une poudre des particules polymères est pressée dans un film ou un plat et agglomérée juste au-dessous du point de fusion. Le procédé rapporte à une structure microporeuse ayant la porosité dans la gamme de 10-40% et une distribution de grandeurs de pore plutôt irrégulière (figure II.3). La taille typique de pore, déterminée par la dimension particulaire de la poudre agglomérée, s'étend de 0,2 à 20 μm . [64].

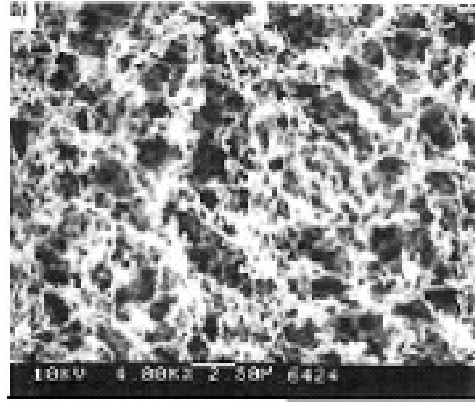


Figure II.3 : Le micrographe électronique de balayage d'une membrane de Polytétrafluoroéthylène (PTFE) préparé par l'agglomération. [64]

II.5.2.2. Étirage

Des membranes microporeuses peuvent être également préparées en étirant un film homogène de polymère fait à partir d'un matériau partiellement cristallin.

Des films sont obtenus par l'extrusion d'une poudre polymère à la température près du point de fusion ajouté à un abaissement rapide. Des cristaux dans les polymères sont alignées ; après recuit et refroidissement, un effort mécanique est appliqué perpendiculairement à la direction du schéma.

Ce procédé de fabrication donne une structure poreuse relativement uniforme avec la distribution de grandeurs de pore dans la gamme de 0.2-20 μm et porosité environ de 90%.(figure II.4). [64].

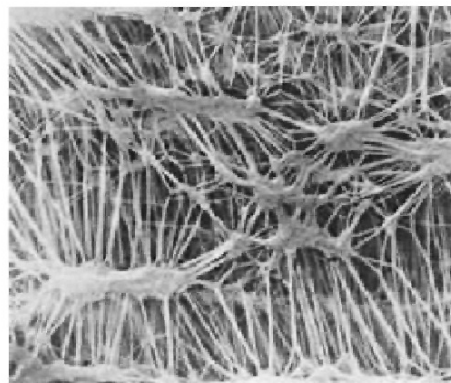


Figure II.4 : Le micrographe électronique de balayage d'une membrane de Polytétrafluoroéthylène PTFE préparée par étirage (taille de pore = 0,2 μm) [64]

II.5.2.3. Technique d'inversion de phase induite par un solvant

Des membranes sont préparées par la technique d'inversion de phase, des polymères qui sont solubles à une certaine température dans un solvant ou un mélange approprié de solvant, et qui peuvent être précipités comme phase continue en changeant la température et ou la composition du système. Ces changements visent à créer un espace de miscibilité dans le système à une température et à une composition données ; d'un point de vue thermodynamique, l'énergie libre du mélange du système devient positive.

La formation de deux phases différentes, une phase pleine formant la structure polymère (symétrique, avec la porosité presque uniforme à travers la section transversale de membrane, ou asymétrique, avec une peau mince sélective sur une couche inférieure) et une phase liquide produisant des pores de la membrane, est déterminé par les deux procédés suivants [64]:

1. En changeant la température du système (refroidissement d'une solution homogène de polymère qui se sépare en deux phases) : technique de séparation de phase induite par température (SPIT) ;
2. En ajoutant le solvant ou le mélange solvant à une solution homogène : séparation de phase induite par diffusion (SPID) ;

D'un point de vue pratique, le procédé de séparation de phase induite par diffusion est employé pour préparer des membranes asymétriques poreuses. Ce processus est articulé sur les étapes suivantes :

1. Dissolution d'un polymère dans un solvant pouvant comporter plusieurs composés, pour former une solution visqueuse contenant 10-30 % du polymère.
2. Coulée la solution de polymère en un film plan sur support pour contenir un film de 100-500 μm , d'épaisseur.
3. Le lavage du film membranaire en utilisant l'eau distillée froide, ou l'évaporation du solvant pour augmenter la concentration en polymère.

Pendant la troisième étape, la miscibilité des polymères homogènes de la solution dans deux phases : une phase pleine riche de polymère, qui forme la structure de la membrane, et une phase liquide riche de solvant, qui a comme conséquence la formation des pores liquide remplis de la membrane.

Un exemple d'une membrane de structure asymétrique de polyvinylidène fluoride (PVDF) préparée par la technique d'inversion de phase donnée par la (figure II.7) :

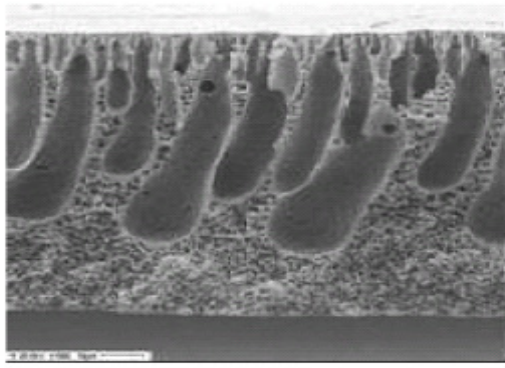


Figure II.5 : La section transversale d'une membrane de polyvinylidène fluoride (PVDF) a préparé par la précipitation d'immersion.

II.5.3. Utilisation des copolymères

Les Copolymères de tétrafluoroéthylène (TFE) et 2,2,4-trifluoro-5-trifluorométhoxy-1,3-dioxole (TTD), ont été employés pour obtenir des membranes asymétriques et composites montrant un caractère hydrophobe élevé et des angles de contact avec l'eau plus haut que 120° [71]. Des membranes microporeuses hydrophobes asymétriques du copolymère de PTFE et de PVDF ont été préparées par le procédé d'inversion de phase. [72] Selon l'analyse expérimentale, les membranes montrent d'excellentes propriétés mécaniques (étirant le rapport de contrainte et de prolongation à la coupure) et bonne hydrophobicité (angle de contact avec l'eau 87°).

II.6. LA FILTRATION MEMBRANAIRE

La filtration par une membrane exige qu'une différence de pression soit exercée de part et d'autre de la membrane pour permettre au liquide de la traverser. La densité de flux de perméat est le volume traversant une unité de surface de membrane par unité de temps. Des contributions de l'ordre de 0,2 bar ont par ailleurs été expérimentalement mises en évidence pour des particules de taille supérieure à 100 nm en milieu concentré [73]

Dans la plupart des procédés à membrane il y a trois courants distincts (figure 1.5): l'effluent, le rétentat et le perméat. Le perméat est l'eau produite après filtration et le rétentat est aussi appelé concentrat. S'il n'y a aucun courant de rétentat, l'opération se nomme filtration frontale. Une telle opération est normalement limitée aux eaux à faible concentration en solides.

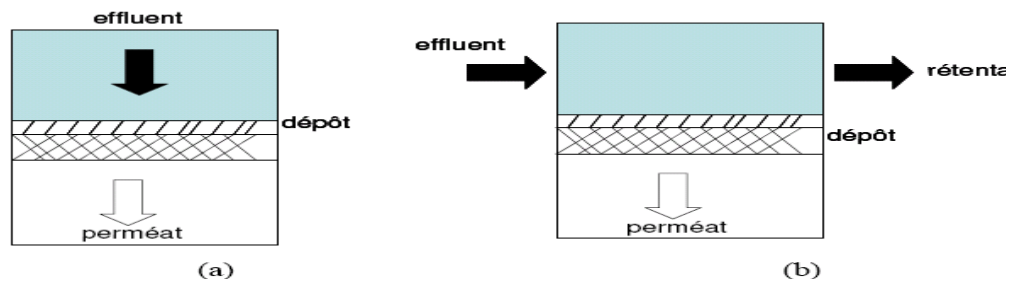


Figure II.6 : Microfiltration frontale (a), tangentielle (b)

Les conditions opératoires sont donc, outre la température, la pression transmembranaire et la vitesse de circulation tangentielle du fluide.

II.7. PRINCIPES DE MISE EN ŒUVRE DES MEMBRANES

Le liquide traverse la membrane sous l'effet d'une différence de pression. Sous l'action de cette différence, les entités capables de traverser la membrane se retrouvent dans le filtrat, appelé aussi perméat. Le fluide qui reste en deçà de la membrane est appelé retentât, il circule généralement tangentiellement à la membrane.

En effet, en filtration frontale, l'accumulation de matière à la surface de la membrane gêne la filtration, le procédé étant de plus discontinu. En filtration tangentielle, la circulation du retentât tangentiellement à la membrane permet de limiter cette accumulation et ainsi de diminuer le colmatage.

II.7.1. Écoulement frontal

En écoulement frontal, l'écoulement se fait dans une seule direction soit perpendiculairement à la surface de la membrane, ainsi toute la matière entrant dans le module de filtration et retenue par la membrane s'accumule à sa surface (figure II.10). Ce type de mise en oeuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres. Le principal avantage de cette façon de tester les membranes est sa simplicité [53]. En effet, il n'est pas utile de recirculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de ; pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le montage expérimental. Une source de pression statique (bonbonne de gaz inerte) peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration.

L'écoulement frontal est utilisé à l'échelle industrielle aussi, mais dans une proportion beaucoup moins élevée que l'écoulement tangential. Les principaux systèmes à membranes qui l'utilisent sont les systèmes à fibres creuses.

En filtration frontale, le courant à travers la membrane entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface de la membrane. Les espèces retenues par la membrane s'y

s'accumulent très rapidement. En absence de courant de balayage tangentiel de la surface de la membrane, l'efficacité des processus de transport qui limitent l'accumulation à la surface de la membrane est restreinte. Ceci favorise un colmatage rapide de la membrane.

De fait, ce mode de fonctionnement implique un état continuellement transitoire et nécessite une mise en oeuvre séquentielle (succession filtrations – actions de nettoyage). [61].

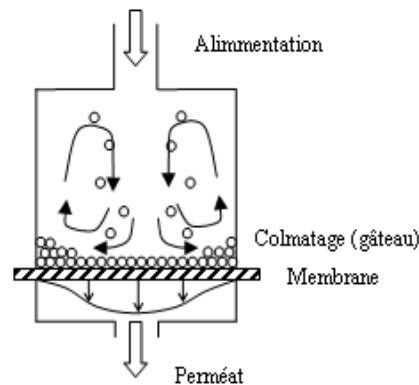


Figure II.7 : Cellule de Filtration Frontale [53].

II.7.2. Écoulement tangentiel

Dans ce mode de mise en oeuvre, il y a deux écoulements : un écoulement à travers la membrane qui est perpendiculaire à la surface de la membrane comme en écoulement frontal et un écoulement tangentiel à la surface de la membrane (figure II.11). Dans ce mode de mise en oeuvre, il y a donc nécessairement une entrée (l'alimentation) et deux sorties (le perméat et le courant qui correspond à l'eau qui n'est pas passée à travers la membrane et qui est appelé concentré ou retentât). Ce mode de mise en oeuvre amène aussi à définir des canaux d'écoulement tangentiel comme étant les espaces entre les membranes (ou entre une membrane et une paroi non poreuse) où le courant d'alimentation s'écoule parallèlement à la surface des membranes et se concentre d'amont en aval en substances ; retenues par les membranes.

Ce type de mise en oeuvre est utilisé aussi bien à grande échelle (industrielle) qu'à l'échelle laboratoire. Dans ce dernier cas, il faut noter que cela oblige à utiliser des volumes plus grands que dans le cas de l'écoulement frontal [53].

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le cœur de l'écoulement.

Lors de filtrations menées en mode tangentiel ; le fluide circule parallèlement à la membrane entraînant ainsi un cisaillement qui permet de limiter l'accumulation de matière. [74].

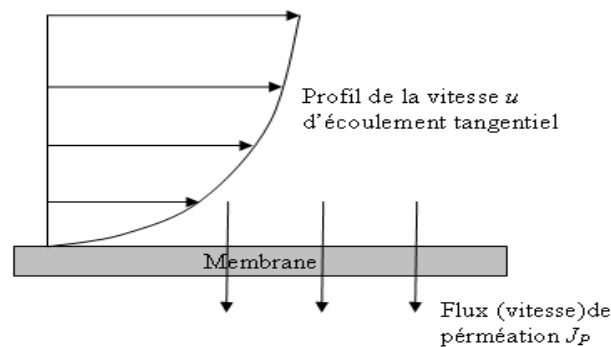


Figure II.8 : Écoulement tangentiel [53].

II.8. CARACTERISATION DES MEMBRANES

La caractérisation des membranes repose sur le principe de la détermination de leurs propriétés structurales et morphologiques. Dans cette partie, les méthodes de caractérisation les plus employées pour les membranes microporeuses seront décrites.

II.8.1. Angle de contact

La mesure de l'angle de contact θ que forme l'eau sur une membrane permet d'avoir une idée de l'hydrophobicité de cette membrane. Cette dernière est supposée gouverner la mouillabilité de la membrane en particulier par l'eau, et donc avoir une influence sur ses performances [75]. Il existe trois méthodes de mesure de l'angle de contact : la bulle captive, la technique de la lame de Wilhelmy et la goutte d'eau posée [76].

Avec la méthode de la goutte d'eau posée et l'eau (Figure II-12), si θ est supérieur à 90° , la membrane est dite hydrophobe et s'il est inférieur à 90° , la membrane est dite hydrophile.

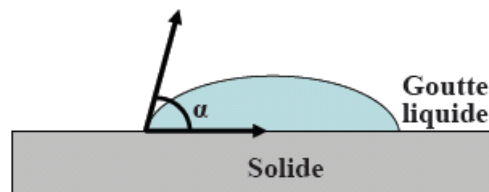


Figure II.9 : Mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte posée [77].

II.8.1.1. Mouillabilité de la membrane

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles

comme l'automobile, les textiles, les peintures. Elle est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées dans la figure (II.13) [78]

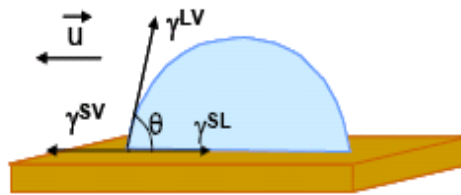


Figure II.10 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide. [78].

Les mesures de mouillabilité sont des mesures simples qui permettent de mettre en évidence rapidement le caractère hydrophobe/hydrophile d'une surface ou d'une couche adsorbée sur cette surface.

II.8.1.2. Principe de mesure d'angle de contact

La mesure de l'angle de contact permet d'évaluer les propriétés de la surface en interaction avec un liquide. Ces interactions peuvent être acido-basique au sens de Lewis (AB). Les interactions AB représentent les attractions entre une partie donneuse d'électrons et une partie acceptrice d'électrons. Elles mettent ainsi en jeu une composante acide (+), acceptrice d'électrons et une composante basique (-), donneuse d'électrons. [77]

En 1805, Young a défini la relation (II.12) qui décrit la tension interfaciale au niveau des trois phases solide-liquide-vapeur. Lorsqu'une goutte est déposée sur un solide, cette dernière prend une forme particulière selon l'affinité du liquide pour le solide. Cette forme est régie par les tensions de surface qui existent entre les trois phases (figure II.13) : solide, liquide, vapeur.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{II.12})$$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être lisse, homogène et plan.

II.8.2. La résistance mécanique

C'est la résistance à la traction ou à la rupture, allongement et énergie de déformation et module initial : Ces propriétés servent à évaluer la capacité des membranes à réagir dans le temps aux contraintes imposées aux joints et autres points de mouvement concentré. Le critère de résistance mécanique minimale doit également être appliqué à la plus faible direction, parce que certaines membranes ont un comportement anisotrope. Comme les propriétés de résistance et d'allongement varient inversement (les membranes à haute résistance ont un faible allongement), l'énergie de déformation reste le meilleur moyen de mesurer la combinaison de ces propriétés. L'évaluation des propriétés mécaniques des membranes renseigne sur le comportement structural des matériaux et sur leur amélioration possible.

Pour les membranes avec des pores reliés ensemble, la résistance totale offerte par la membrane peut être estimée par l'équation de Carman-Kozeny [79]

$$R_m = \frac{C(1-\varepsilon_m)^2 S_m^2 e_m}{\varepsilon_m^3} \quad (\text{II.13})$$

Avec $C=2$ pour les pores cylindrique uniformes et

$$S_m = \frac{4\varepsilon_m}{d_p (1-\varepsilon_m)} \quad (\text{II.14})$$

L'évaluation des propriétés mécaniques des membranes de couverture (traction à différentes températures, charge de rupture, allongement de rupture et énergie de rupture) renseigne sur le comportement structural des matériaux et sur leur amélioration possible.

II.8.3. Techniques microscopiques (Microscopie Electronique à Balayage, MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces signaux forment une image, dite électronique. Ils permettent aussi de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé ou l'une de ses phases. Les principales émissions sont : les électrons secondaires, les électrons rétro-diffusés,

La détection d'électrons secondaires permet d'analyser la topographie de l'échantillon. Les électrons rétro-diffusés indiquent la densité des phases minérales présentes, permettant la visualisation de minéraux sur un échantillon poli, notamment pour ceux ayant un numéro atomique élevé. [80]

II.9. CONCLUSION

Après une étude bibliographique détaillée des différentes techniques de synthèse des membranes polymères, nous avons opté pour la technique d'inversion de phase induite par solvant, cette dernière étant la plus adéquate pour nos polymères existants sur le marché avec un coût raisonnable. Nous allons dans le chapitre suivant, présenter en détails le procédé de synthèse choisi ainsi que les différentes techniques utilisées pour la sélection des meilleures membranes (celles qui présentent les meilleures performances).

Chapitre III

Synthèse des membranes (polymère+charbon actif)

III.1. SYNTHÈSE DES MEMBRANES

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la synthèse de différentes membranes organiques charbon actifs en utilisant différents types de polymères avec différents taux de charbon actifs. Toutes les membranes vont être testées afin de choisir celles qui présentent les meilleures performances.

Une analyse bibliographique approfondie nous a permis en premier temps, de choisir la technique de synthèse avec changement de phase induit par solvant. Parmi les différents procédés de synthèse de membranes. Cette technique est la plus adéquate pour nos différents polymères [81, 82, 83]. A cet effet on devrait passer initialement, par le choix des solvants appropriés, la préparation des polymères à utiliser ainsi que la préparation du charbon actif à base des noyaux d'olive.

III.1.1. Préparation des polymères

Les polymères utilisés sont souvent utilisés dans l'industrie de plastique. Il s'agit de produits organiques commercialisés sous forme de granulés. Tous Les polymères utilisés (polyéthylène à basse densité PEBD, polyéthylène à haute densité PEHD, polyméthacrylate de méthyle PMMA et le polystyrène PS) ont été gratuitement délivrés par l'entreprise nationale des produits plastiques 'ENPC' de Chlef. Au niveau du laboratoire du département de Biologie de l'Université de Chlef, ces polymères ont été broyés, tamisés en vue d'obtenir une poudre blanche fine facile à dissoudre dans des solvants appropriés.

III.1.2. Choix des solvants

Afin de déterminer les solvants organiques les plus appropriés aux polymères utilisés, nous avons effectué une analyse générale sur le comportement des polymères disponibles en présence de ces solvants. A cet effet, chaque polymère à été testé individuellement avec huit solvants différents (toluène, hexane, cyclohexane, butanol2, éthanol, éther de pétrole, dichlorométhane, acétone). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Solubilité des polymères dans les différents solvants

	PEBD	PEHD	PS	PMMA
Toluène	N.S	N.S	S	S
Hexane	N.S	N.S	N.S	N.S
cyclohexane	N.S	N.S	N.S	N.S
Butanol2	N.S	N.S	N.S	N.S
Ethanol	N.S	N.S	N.S	N.S
Ether de pétrole	N.S	N.S	N.S	N.S
Dichlorométhane	N.S	N.S	N.S	N.S
Acétone	N.S	N.S	S	S

- S : Soluble

- N.S : Non soluble

Le tableau (III.1) illustre la solubilité de chaque polymère dans les solvants organiques utilisés. Il est à noter que le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polyéthylène haute densité (PEHD) sont complètement insolubles en présence de tous les solvants, tandis que le polystyrène (PS) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sont solubles dans le toluène et dans l'acétone.

III.1.3. Mode opératoire

Comme tout procédé chimique, la synthèse des membranes à base de polymères par la technique dite inversion de phase se repose sur une série d'opérations. Dans cette partie nous allons détailler toutes ces étapes.

III.1.3.1. Lavage des plaques

On a utilisé des plaques en verre commerciales, planes, lisses et rectangulaires, où on a fait couler puis étaler la solution préparée (polymère/charbon actif /solvant). La surface lisse des plaques facilite le décollage des membranes en fin de synthèse.

Les plaques en verre ont été lavées plusieurs fois par de l'eau distillée puis rincées avec de l'acétone. Elles ont été ensuite séchées par un séchoir électrique avant d'être enveloppées dans du papier filtre.

III.1.3.2. Préparation de la solution charbon actif / solvant

Différents taux de charbon actif synthétisé à base de noyau d'olive (2%, 4%, 6%, 8% et 10% de la masse du polymère), ont été mélangés avec différents solvants (80% en masse de la solution). La mixtion a été assurée par un agitateur magnétique à petite vitesse. L'opération dure en moyenne deux heures, jusqu'à obtention d'une solution homogène.

III.1.3.3. Elaboration de la solution finale (polymère/charbon actif/solvant)

Une quantité suffisante du polymère (la masse du polymère et du charbon actif doit représenter 20% en masse de la solution finale) est ajoutée à la solution précédente (charbon actif/solvant). La nouvelle solution est mise dans un flacon hermétiquement fermé et mise en agitation pendant vingt quatre (24) heures pour assurer une meilleure mixtion.

III.1.3.4. Synthèse du film membranaire

L'élaboration du film membranaire que nous avons adopté à l'échelle laboratoire. Repose sur la technique dite inversion de phase. Afin de bien contrôler l'épaisseur de la membrane synthétisée, nous avons utilisé un fil de pêche commercial avec des diamètres standardisés. Le fil a été bien entouré et serré sur un tube cylindrique métallique lisse après l'avoir rigoureusement lavé avec de l'eau distillée ensuite avec de l'acétone. Le tube cylindrique a été utilisé pour étaler sur la plaque en verre la solution finale (polymère/charbon actif/ solvant) (Figure III.1).

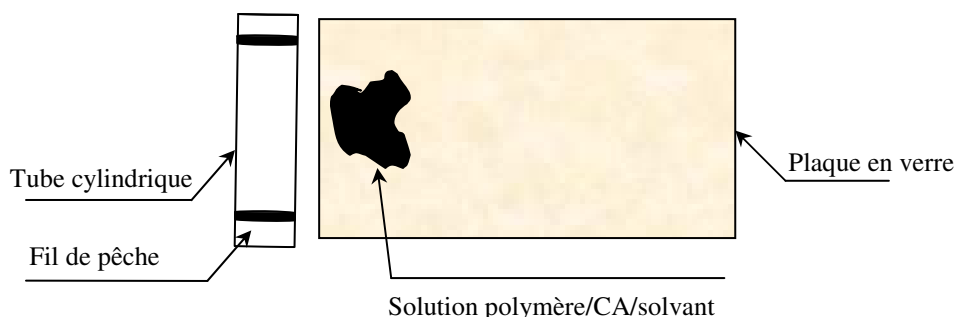


Figure III.1 : Préparation des membranes

En vue de voir l'influence de l'ajout du charbon actif sur l'efficacité et la morphologie des membranes organiques, on propose de commencer à synthétiser des membranes sans charbon actif (80% massique solvant, 20% massique polymère).

Une fois la solution finale (polymère/charbon actif/ solvant) est prête, on verse une quantité de cette solution sur la plaque en verre, on étale à l'aide du tube cylindrique jusqu'à obtention d'un film fin qui a l'épaisseur du fil de pêche utilisé.

La membrane ainsi synthétisée, toujours collée à la plaque en verre, est séchée à l'air libre. Après 24 heures, on retire doucement la membrane de la plaque en verre et on l'a mis dans une étuve à une température de 45°C. Après 6 heures, la membrane devient prête à être testée.

Après avoir expérimentalement maîtrisé la synthèse des membranes organiques à base de polymères (le polystyrène (PS) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)) et des solvants

(Toluène et Acétone), nous nous sommes intéressés dans un second temps aux mélanges ternaires de différents polymères avec différents solvants : (PMMA/PS/T, PMMA/PS/A, PMMA/PS/ (T+A)). Dans ce cas de figure, il faut prendre en considération une interaction supplémentaire aux celles mises en jeu dans le mélange binaire présenté précédemment. Il s'agit des interactions polymère – polymère. Généralement, ces interactions sont défavorables au mélangeage.

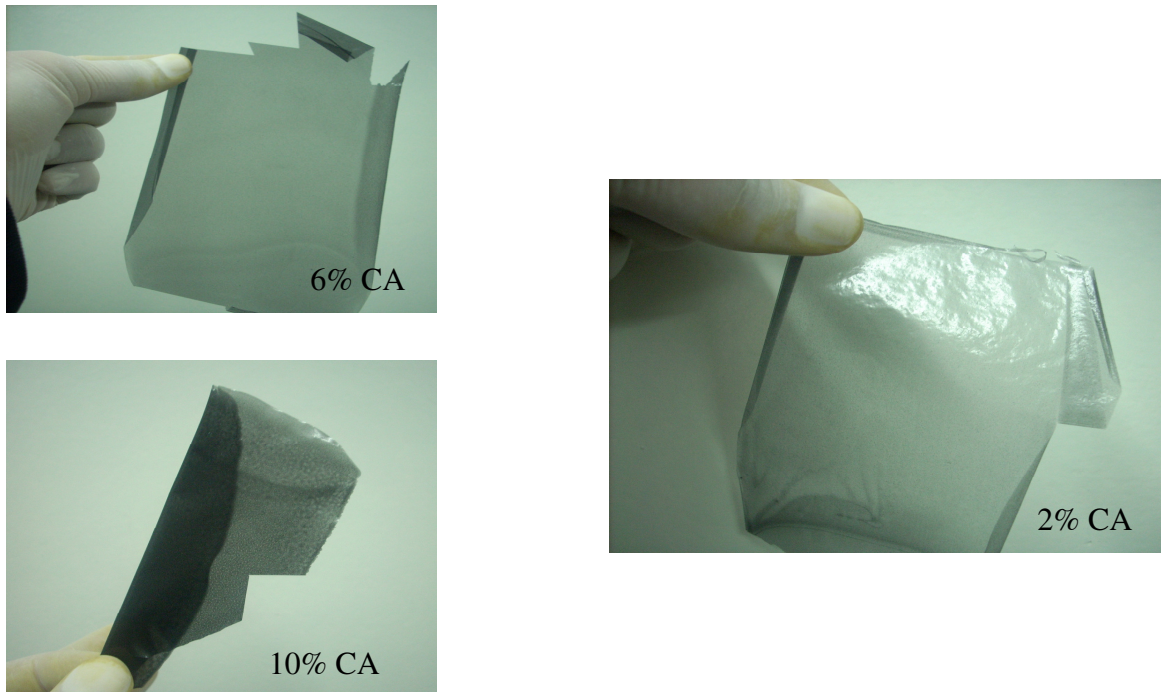


Figure III.2 : Membranes PMMA/acétone avec 2%, 6% et 10% CA

Une multitude de synthèse des membranes avec différents taux de charbon actif, différents polymères (le polystyrène (PS) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)) et différents solvants (Toluène et Acétone) ont été mis en œuvres (figure III.2). Expérimentalement, on a remarqué qu'au-delà de 10% de charbon actif, les membranes deviennent facilement cassables et difficile à manipuler. A cet effet nous nous sommes contentés à des taux de charbon actif compris entre 2% et 10%. Les différentes membranes synthétisées sont regroupées selon leurs références dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Codification de membranes

Membranes	Taux du C.A (%)	Références de la membrane
M1 (PS + T)	0	M10
	2	M12
	4	M14
	6	M16
	8	M18
	10	M110
M2 (PS + (A+ T))	0	M20
	2	M22
	4	M24
	6	M26
	8	M28
	10	M210
M3 (PMMA + T)	0	M30
	2	M32
	4	M34
	6	M36
	8	M38
	10	M310
M4 (PMMA + A)	0	M40
	2	M42
	4	M44
	6	M46
	8	M48
	10	M410

M5 (PMMA + (A+ T))	0	M50
	2	M52
	4	M54
	6	M56
	8	M58
	10	M510
M6 (PS + PMMA) + (A + T)	0	M60
	2	M62
	4	M64
	6	M66
	8	M68
	10	M610
M7 (PS + PMMA) + T	0	M70
	2	M72
	4	M74
	6	M76
	8	M78
	10	M710
M8 (PS + PMMA) + A	0	M80
	2	M82
	4	M84
	6	M86
	8	M88
	10	M810

III.2. SELECTION DES MEILLEURES MEMBRANES

La filtration sur membrane est une technologie simple qui permet de séparer les constituants d'un liquide en deux courants par utilisation d'une membrane semi-perméable. Une différence de pression contraint les composants de dimension inférieure à celle des pores à traverser la membrane, tandis que les autres composants sont retenus.

III.2.1. Selon leurs perméabilités

L'expérience a montré que tous les polymères industriels utilisés conduisent à des membranes imperméables. Afin de vérifier l'effet de l'ajout du charbon actif sur l'amélioration des

performances des membranes, on a procédé en premier lieu à une sélection des meilleures membranes sur la base de leurs capacités de filtration (perméabilité). A cet effet, on a utilisé un dispositif de filtration frontale identique à celui représenté par la figure III.3.



Figure III.3 : Dispositif de filtration frontale sur membrane

Les résultats de filtration de l'eau distillée obtenus sur les différentes membranes synthétisées, sont schématisés par la figure III.4.

D'après les résultats obtenus, il est nécessaire de considérer deux points suivants :

- Toutes les membranes polymère synthétisées sans ajout de charbon actif sont initialement imperméables, et le débit de filtrat est nul.
- Pour les membranes polymère/charbon actif, le débit du filtrat varie selon les taux de charbon actif ajouté et le type de polymère utilisé. Si on se reporte au schéma de la figure III.4; il est clair que le débit du filtrat varie proportionnellement avec le taux du charbon actif ajouté pour les différentes membranes synthétisées. Les temps de passage les plus faibles correspondent tous au taux de charbon actif de 10%. Cependant, et expérimentalement, il n'a pas été possible d'aller au-delà de 10% du taux de charbon actif, car les membranes synthétisées deviennent fragile est facilement cassable. En conclusion, on peut dire que les membranes qui donnent les meilleurs débits de filtration sont : M110 (*M1*, 10% CA), M410 (*M4*, 10% CA) et M510 (*M5*, 10% CA).

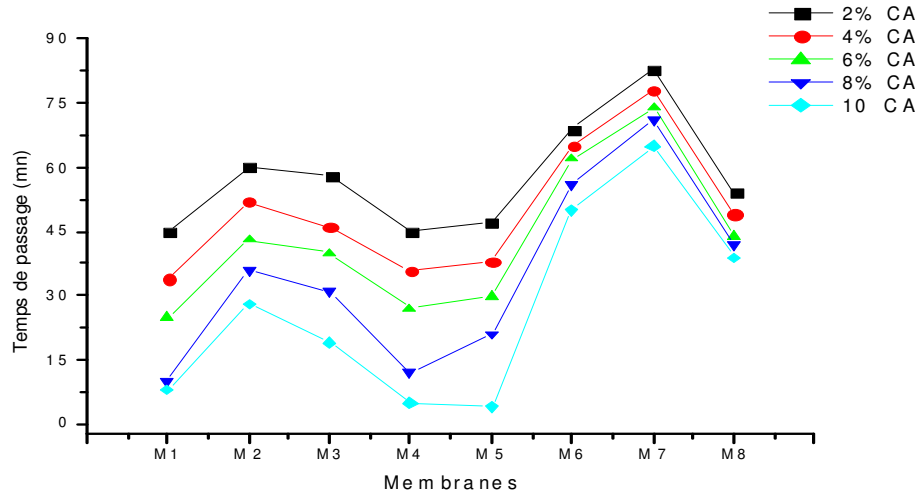


Figure III.4 : Évolution du temps de passage pour les différentes membranes en fonction du taux de CA (pour un volume de filtration égale à 25 ml).

III.2.2. Selon leurs capacités d'amélioration de la dureté

L'eau bien que sans danger n'est pas chimiquement pure. Après son évaporation, il reste des sels minéraux dont certains rendent l'eau dure. Ces sels minéraux, en solution dans l'eau, sont toujours dissociés en ions. Les eaux trop riches en sels de calcium et magnésium sont appelées : eaux dures. Plusieurs procédés permettent d'adoucir ou de déminéraliser les eaux dures. L'adoucissement de l'eau est une méthode qui permet de retirer les sels de calcium et de magnésium d'une eau dure.

Le titre hydrotimétrique (°TH) est une concentration en sels de calcium et magnésium exprimé en degré. Le degré français correspond à une concentration en carbonate de calcium et magnésium de 10 mg/L d'eau. (1°TH = 10 mg/L = °f)

L'évaluation de la concentration est effectuée par dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

$$^{\circ}\text{TH} (\text{eau}) \text{ tot} = ^{\circ}\text{TH} (\text{Ca}^{+2}) + ^{\circ}\text{TH} (\text{Mg}^{+2})$$

La méthode spectrométrique est la plus utilisée vu sa capacité à mesurer de très faibles concentrations de calcium et magnésium dans l'eau.[84]

III.2.2.1. Principe

L'indicateur utilisé est la colmagite qui forme une coloration bleue violette en solution fortement alcaline et vire au rouge en présence de calcium et de magnésium libre. L'analyse du calcium et

du magnésium est effectuée en complexant le calcium avec l'EDTA (abréviation de l'anglais ethylene diamine tetraacetic acid) qui est une grosse molécule que se lie à des ions métalliques pour détruire la coloration due à ces deux éléments (calcium, magnésium). En mesurant la coloration rouge dans ces différents états, les concentrations du calcium et du magnésium sont obtenues.

III.2.2.2. Echantillonnage

L'eau de robinet servie à l'Université de Chlef est caractérisée par une dureté égale à 52°f. Cette eau a été filtrée par le moyen des différentes membranes synthétisées (Polymère/Charbon actif) dans un dispositif de filtration frontale fonctionnant à une pression de 3 bars. Le filtrat obtenu spécifique à chaque type de membrane a été analysé par un spectromètre type DR/4000 afin de mesurer sa dureté totale.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse qui est normalisé à 48 h a été rigoureusement respecté.



Figure III.5: Spectromètre AD 4000

III.2.2.3. Résultats et discussion

L'examen de la figure III.6 montre que les membranes synthétisées à base de polymères industriels mélangés à des différents taux de Charbon actif peuvent être utilisées pour l'adoucissement des eaux dures. On constate en premier lieu que l'eau de robinet servie pour l'université de Chlef est bien au dessus de la norme fixée par l'OMS qui est de 30 °f.

On remarque également que la réduction de la dureté totale est proportionnelle aux taux de charbon actif ajouté. La diminution maximale correspond aux membranes synthétisées avec un taux de charbon actif de 10%. Toutefois, les membranes synthétisées à partir de polystyrène (PS) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (M1, M4 et M5) indépendamment du taux de charbon actif initialement utilisé, présentent les meilleurs résultats quant à l'amélioration de la dureté total

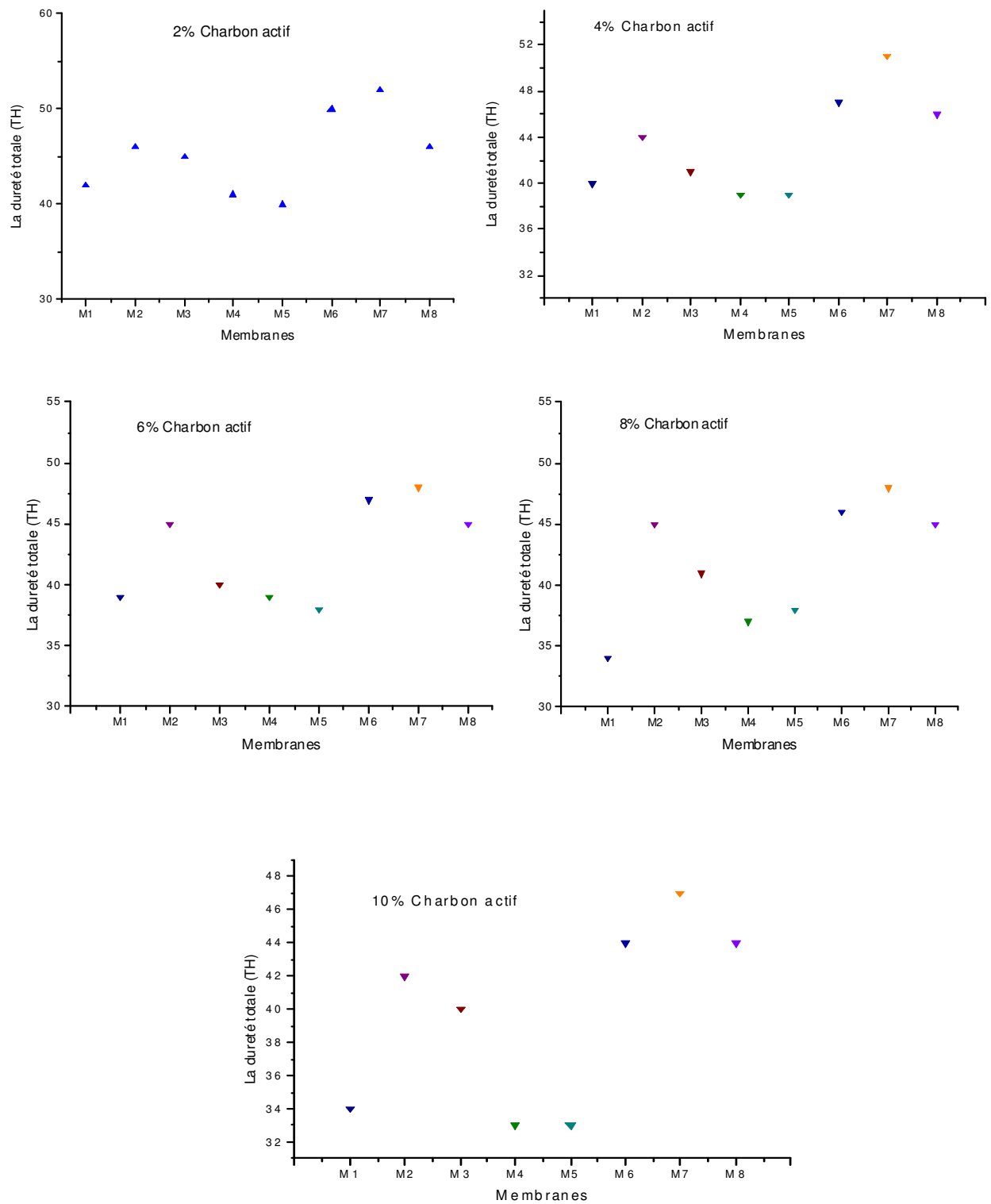


Figure III.6 : Variation de la dureté totale du filtrat pour chaque type de membrane en fonction du taux du charbon actif ajouté.

III.2.3. Selon leurs capacités d'amélioration de la turbidité

La turbidité est une propriété optique qui mesure la quantité de la lumière dispersée par les particules suspendues dans une solution, elle donne une première indication sur la teneur en matières en suspension d'origine organique ou minérale. Elle peut détecter une large variété de particules dans l'eau (par exemple argile, particules minérales, matières organiques et inorganiques, et micro-organismes), mais ne peut pas fournir des informations spécifiques sur le type, le nombre, ou la taille de particules. Plus la teneur en particules de l'eau est élevée, plus il est probable de trouver des micro-organismes pathogènes. La turbidité d'une eau mesure la transparence et la présence de très fines particules dans l'eau.

Au départ critère esthétique, sa signification sanitaire directe n'a été prouvée que très récemment. Elle constitue, de plus, un excellent indicateur de qualité générale d'efficacité du traitement et de conservation dans le réseau de distribution.

Si la présence de germes tests implique la contamination, leur absence ne témoigne en rien d'une qualité correcte. Une attention particulière doit être portée à chaque étape de la production car certains micro-organismes responsables de pathologies transmises par l'eau sont très résistants aux traitements de désinfection.

III.2.3.1. Principe

La turbidité est un indice de la présence de particules en suspension dans l'eau, s'exprime le plus souvent en NTU (Nephelometric Turbidity Units). Elle est déterminée à l'aide d'un néphélémètre. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec un angle de 90° par rapport au faisceau de lumière incident capte les photons diffusés et transforme cette énergie lumineuse en signal électrique dont le potentiel est fonction de la turbidité. [85]

II.2.3.2. Echantillonnage

L'eau à étudier provient de Oued Chlef, à la source, cette eau avait une turbidité de 2060 NTU, et une température de 24°C (figure III.7). L'eau a été filtrée aux travers les différentes membranes synthétisées (Polymère/Charbon actif) dans un dispositif expérimental à écoulement frontal fonctionnant à une pression de 3 bars (figures III.8 et III.9).

L'abaissement de la valeur limite de la turbidité à donc pour but principal une amélioration de l'eau de consommation sur le plan sanitaire.

Les filtrats obtenus pour chaque type de membrane utilisée sont analysés par un turbidimètre de marque Hach, modèle 2100AN (figure III.10).



Figure III.7 : Eau turbide d'Oued Chlef



Figure III.8 : Filtration d'une eau turbide sur la membrane polymère/Charbon actif.



Figure III.9: Rétention des matières en suspension (MES) sur une membrane polymère/Charbon actif.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse (normalisé à 48 h) a été rigoureusement respecté.



Figure III.10 : Turbidimètre

III.2.3.3. Résultats et discussion

L'examen de la figure III.11, montre que les membranes synthétisées à base de polymères industriels avec différents taux de Charbon actif peuvent être utilisées pour la diminution de la turbidité des eaux polluées. On remarque aussi, que la diminution de la turbidité est proportionnelle aux taux de charbon actif ajouté. La réduction optimale correspond aux membranes M110, M410, M510. Les membranes à base de (polystyrène PS et polyméthacrylate de méthyle PMMA) indépendamment du taux de charbon actif initialement utilisé présentent toujours les meilleurs résultats.

III.3. CONCLUSION

En résumé les membranes polymères sont imperméables, l'ajout du charbon actif local les rends perméable le débit du filtrat (eau distillée), la dureté et la turbidité varient proportionnellement avec le taux de charbon actif ajouté quelque soit le type du polymère.

Cependant, nous avons constaté que les meilleurs résultats obtenus sont aux des membranes M110, M410, M510.

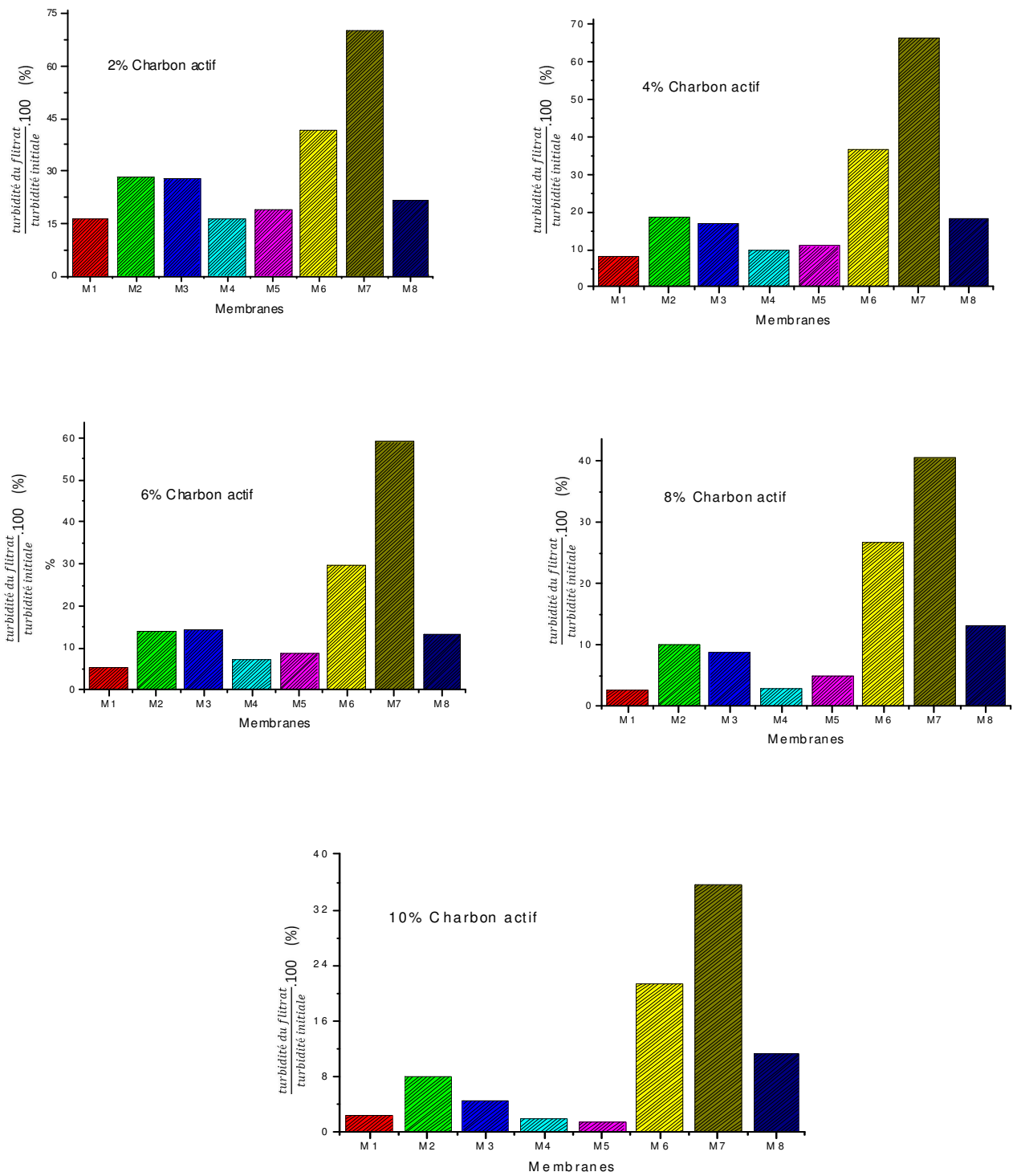


Figure III.11 : Variation de la turbidité du filtrat pour chaque type de membrane en fonction du taux du charbon actif ajouté.

Chapitre IV

Caractérisation des membranes sélectionnées et leurs applications

IV.1. CARACTERISATION DES MEMBRANES SELECTIONNEES

Cette partie a pour objectif principal de choisir parmi les trois membranes sélectionnées celle qui présente les meilleures caractéristiques physico-chimiques afin de la tester pour la dépollution des eaux chargées en métaux lourds. Les différentes méthodes de caractérisation classiques, permettent de définir parmi les trois membranes sélectionnées, celle qui présente la meilleure hydrophilicité et la meilleure porosité. La mesure de l'angle de contact, des caractéristiques mécaniques ainsi que l'étude de la morphologie et de la porosité par la technique de la microscopie électronique vont être détaillées dans ce chapitre.

IV.1.1. Angle de contact

Il a été mentionné dans le paragraphe (II.8.1) que la nature hydrophile de la membrane peut également jouer un rôle sur ses propriétés de séparation, favorisant alors le passage de l'eau et des composés polaires. Des mesures de l'angle de contact sur les membranes sélectionnées ont été réalisées, afin de déterminer leurs caractères hydrophobes ou hydrophiles.

La mesure consiste à déposer une goutte de liquide connu (eau distillée, par exemple) à l'aide d'une seringue sur la surface du substrat à analyser. L'angle de contact (θ) correspond à l'angle entre la tangente au profil de la goutte et la surface de l'échantillon.

Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.

Ainsi une surface hydrophile présentera un angle de contact avec l'eau inférieur à 90° mais un angle plus élevé avec un liquide apolaire. L'utilisation de plusieurs liquides donnera plus d'informations que la seule mesure des angles de contact avec l'eau, habituellement utilisée dans la littérature pour les membranes de filtration [77].

IV.1.1.1. Mode opératoire

Les mesures des angles de contact à l'interface solide-liquide ont été réalisées en utilisant la méthode de la goutte posée. Une goutte d'eau distillée est déposée sur la surface à analyser. L'angle de contact obtenu est immédiatement mesuré à l'aide d'un goniomètre commercial dont les principaux composants sont (figure IV.2) :

- une source de lumière froide focalisable
- une platine à mouvement transversal et vertical sur laquelle est placé l'échantillon
- une lunette goniométrique à axe horizontal et vertical ayant une résolution d'un degré d'angle.

Pour effectuer la mesure, l'échantillon est collé sur le porte échantillon de façon à ce que la surface soit la plus plane possible. Une goutte d'un liquide de référence est déposée sur la surface grâce à une micro seringue. L'image de la goutte est projetée sur un écran quadrillé qui permet de mesurer l'angle de contact.(figure IV.3).

Les mesures d'angle de contact nous ont dans un premier temps permis de caractériser l'état de surface des membranes synthétisées. En effet, cette caractérisation quantifie l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité.



Figure IV.1 : Appareil de mesure de l'angle de contact

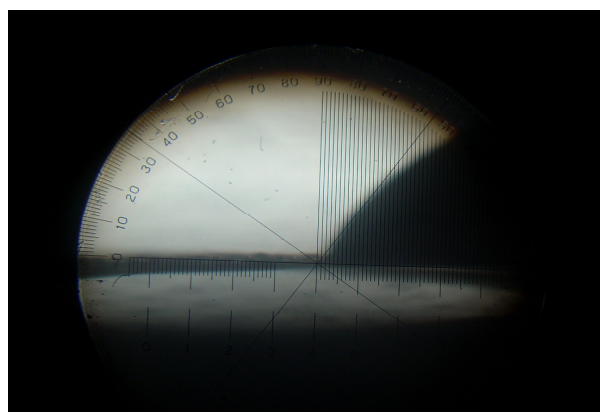


Figure IV.2 : Lecture de l'angle de contact

IV.1.1.2. Résultats et discussion

Rappelons que notre but était de voir l'influence de l'ajout du charbon actif sur les caractéristiques physico-chimiques des membranes organiques synthétisées à base de polymères industriels. Les différents résultats des angles de contact obtenus pour les trois meilleures membranes précédemment sélectionnées (M1, M4 et M5) sont représentés dans la figure IV.4.

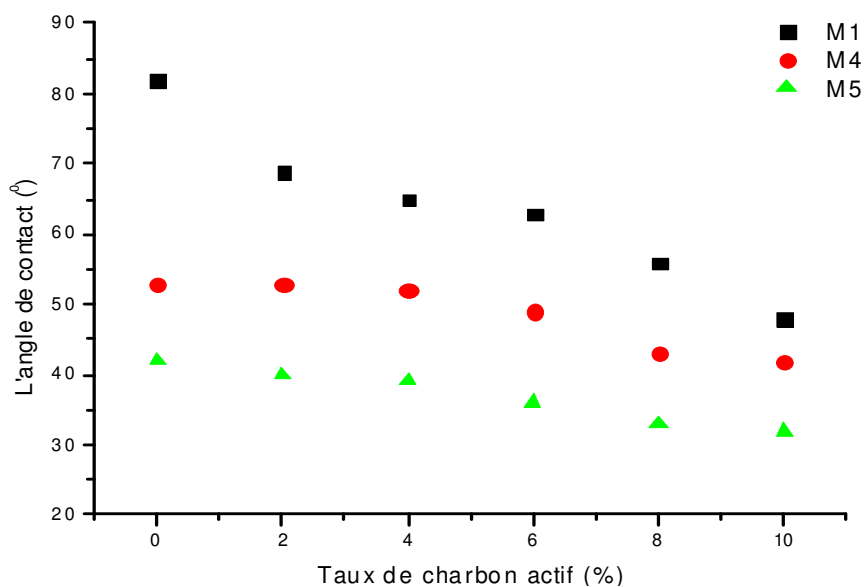


Figure IV.3 : Variation de l'angle de contact avec le taux de charbon actif pour les trois membranes (M1, M4, M5).

L'examen de la courbe obtenue indique, comme on pouvait s'y attendre, que l'angle de contact à la surface des membranes synthétisées décroît avec l'augmentation du taux de charbon actif. Ceci confirme que l'ajout du charbon actif aux polymères améliore le caractère hydrophile des membranes.

Les membranes synthétisées à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) présentent un caractère hydrophile plus développé que celui des membranes à base de polystyrène (PS), même avec de faibles taux de charbon actif.

IV.1.2. TESTS MECANIQUES

La mécanique de la rupture est une étude locale de la propagation de fissures dans un matériau supposé homogène et isotrope. Selon les caractéristiques de la membrane ainsi que celles du chargement, on fera appel à une approche linéaire, élasto-plastique ou dynamique. [86]

Les essais mécaniques sont des expériences dont le but est de caractériser les lois de comportements des membranes. La loi de comportement établit une relation entre les contraintes (pression=force/surface) et les déformations (allongement unitaire sans dimensions). Cependant, la déformation d'une membrane dépend de la forme de la membrane et de la manière dont sont exercés les efforts extérieurs sur cette membrane.

IV.1.2.1. Principe physique

La membrane est tenue en deux points (par une pince ou un crochet) (figure IV.5), reliés à des filins. La membrane est alors étirée à vitesse constante, et on relève la force de traction nécessaire en fonction de l'allongement.

Les tests ont été effectués sur l'appareil ci-dessous présenté.

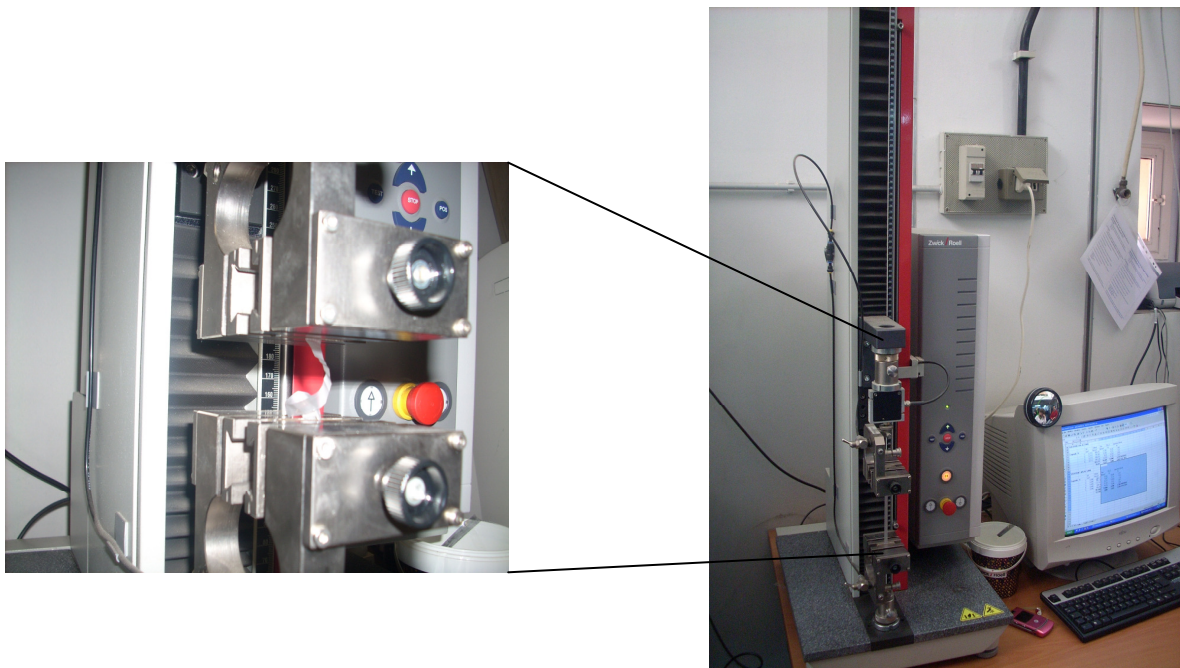


Figure IV.4 : Appareil de mesure de la résistance mécanique

IV.1.2.2. Résultats et discussion

L'examen de la figure IV.6 montre le comportement mécanique des trois membranes sélectionnées avec les différents taux de charbon actif ajouté (0%, 6%, 10%) à l'exception de la membrane M1 (pour le taux de charbon actif de 6%) la contrainte à la traction diminue avec l'augmentation du taux de charbon actif ajouté. Ceci peut nous renseigner sur le développement de la porosité des membranes après ajout du charbon actif. Aussi bien, les résultats des tests mécaniques reflètent la fragilité des nouvelles membranes synthétisées à base de polymères et de charbon actif. Cette fragilité peut être interpréter par une amélioration de la porosité de ces membranes.

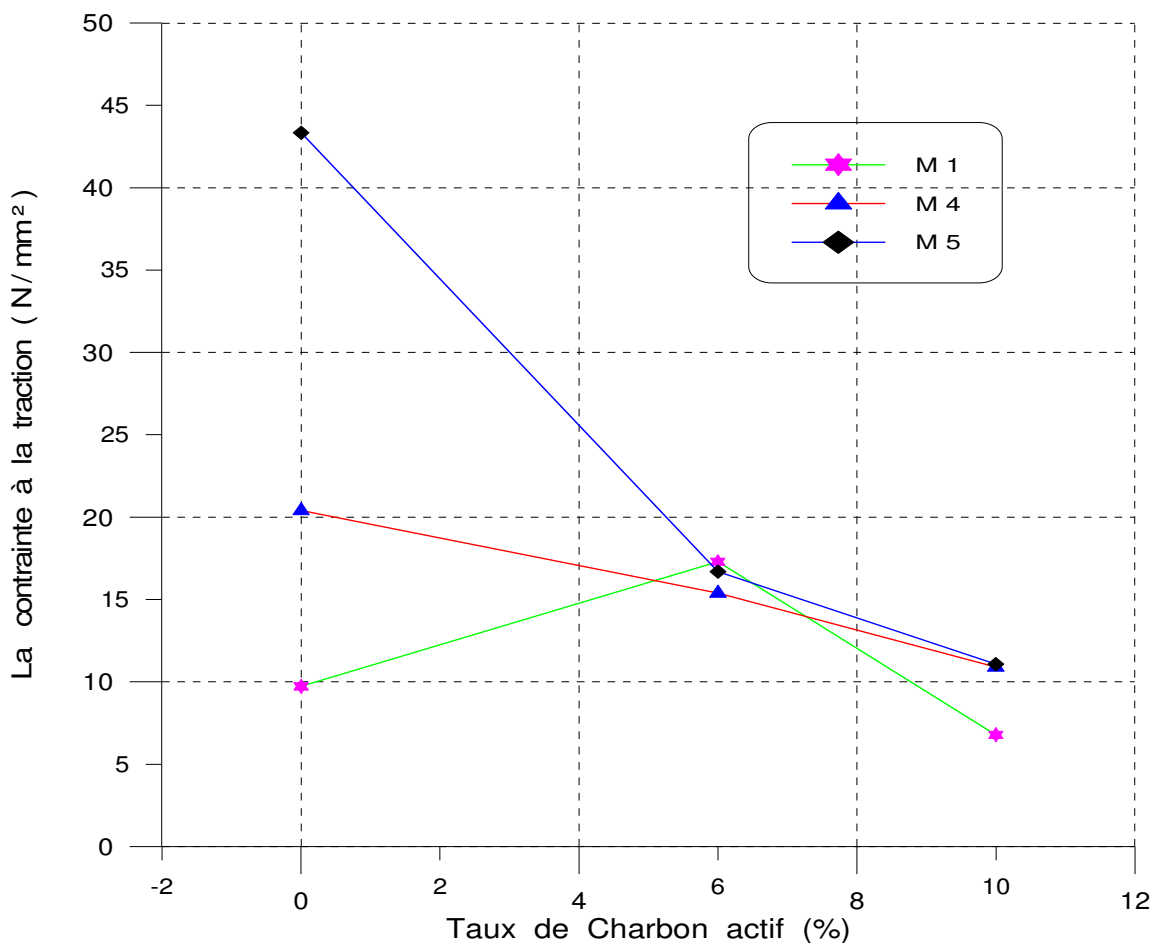


Figure IV.5 : Variation de la contrainte à la traction avec le taux de charbon actif pour les trois membranes (M1, M4, M5).

La figure IV.7 présente quant- à –elle la variation de la porosité (%) en fonction du taux de charbon actif ajouté. Encore une fois, les tests mécaniques confirment l'amélioration de la porosité des membranes polymères après ajout du charbon actif. L'exception faite pour la

membrane M1, probablement du à une mauvaise distribution des pores. En conclusion, on peut dire que les tests mécaniques confirment l'hypothèse de l'impact de l'ajout du charbon actif sur l'amélioration de la porosité des membranes polymères initialement denses et imperméables.

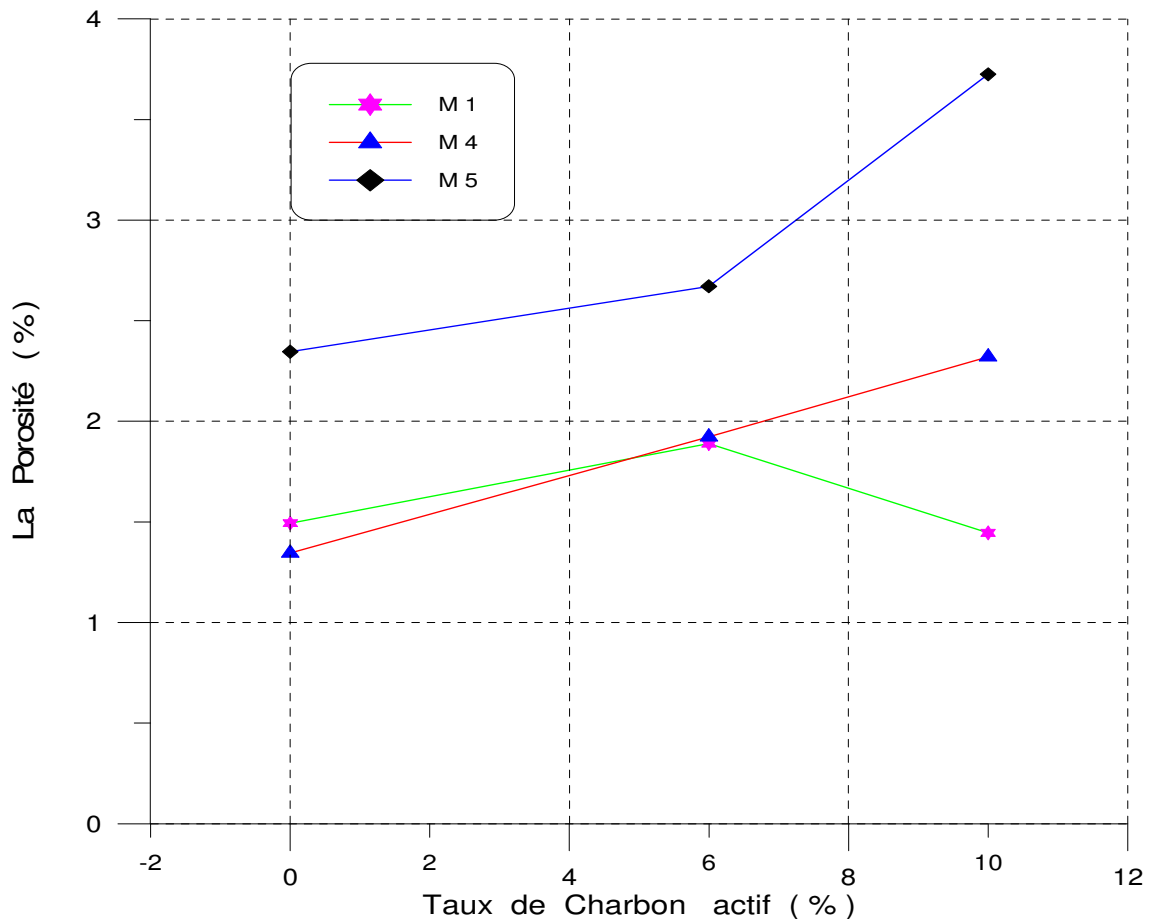


Figure IV.6 : Variation de la porosité avec le taux de charbon actif pour les trois membranes (M1, M4, M5).

IV.1.3. L'analyse par microscopie électronique a balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

La morphologie des membranes a été déterminée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) (Cambridge, Stereoscan 360, à 20kV). Les différentes membranes gelées dans

l'azote liquide ont été rompues pour l'analyse en coupe. L'épaisseur des membranes a été mesurée à l'aide d'un micromètre numérique (Karl Mahr D 7300 Esslingen a.N.).

IV.1.3.1. Analyse des membranes sélectionnées

Les différents résultats obtenus précédemment, ont montré que les membranes à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA/acétone + toluène) présentent les meilleures caractéristiques physico-chimiques, à savoir une bonne hydrophilicité, une meilleure porosité, une perméabilité élevée et une aptitude à améliorer significativement la dureté de l'eau de robinet et la turbidité de l'eau de rivière. A cet effet nous avons jugé utile de vérifier ces conclusions par microscopie électronique à balayage (MEB). Vu la limitations des nombres d'échantillons. Les différents clichés obtenus par le microscope électronique à balayage des membranes (PMMA/acétone+toluène) avec différents taux de charbon actif sont représentés par les figures IV.8 et IV.9.

Les structures membranaires observées par microscopie électronique à balayage (MEB) confirment la modification évidente de la porosité des membranes élaborées avec 2 %, 6% et 10% en masse de charbon actif. Il est à noter que la porosité s'améliore avec l'augmentation du taux de charbon actif ajouté.

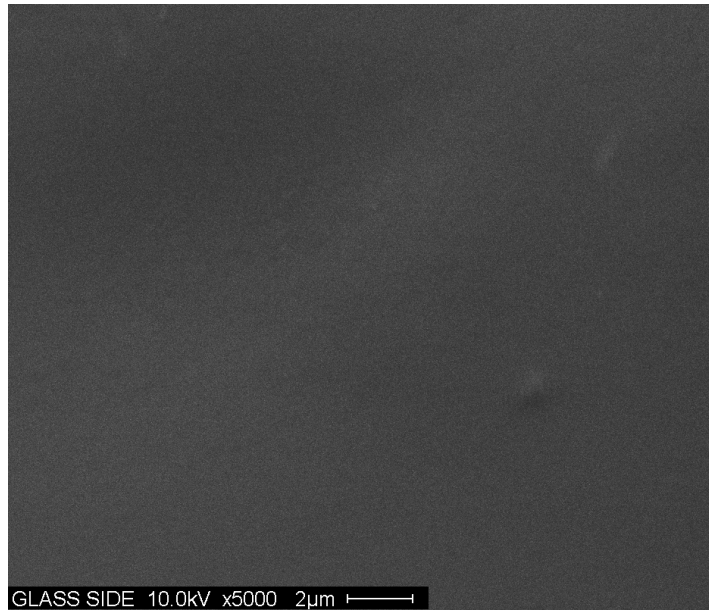


Figure IV.7 : Image MEB de la section plane d'une membrane PMMA/ (T+A), 0% CA.

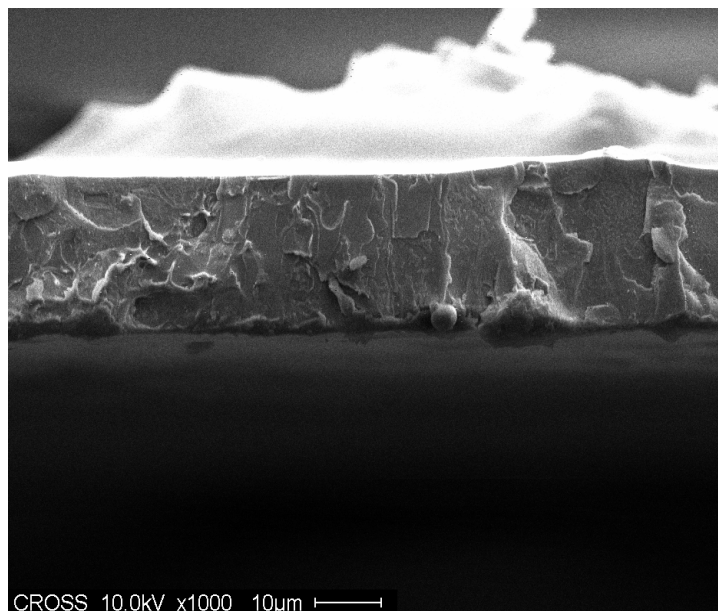


Figure IV.8 : Image MEB de la section transversale d'une membrane PMMA/ (T+A), 0% CA.

La figure IV.8 représente un cliché de la section plane d'une membrane (PMMA, A+T) sans ajout de charbon actif. La surface de la membrane dense et non poreuse, est en bon accord avec

les différents résultats expérimentaux obtenus après filtration avec de l'eau distillée. Les essais de filtration ont démontré que toutes les membranes polymères sans charbon actif sont denses et imperméables et ne permettent pas le passage de l'eau distillée même à une pression de 3 bars. La section transversale de la membrane (PMMA/ A+T) représentée par la figure IV.9 confirme quant à elle, encore une fois la non porosité de la membrane polymère sans charbon actif (PMMA/ A+T, 0% CA). La section transversale est dense, et le cliché ne montre aucune porosité même à une amplitude de 1000.

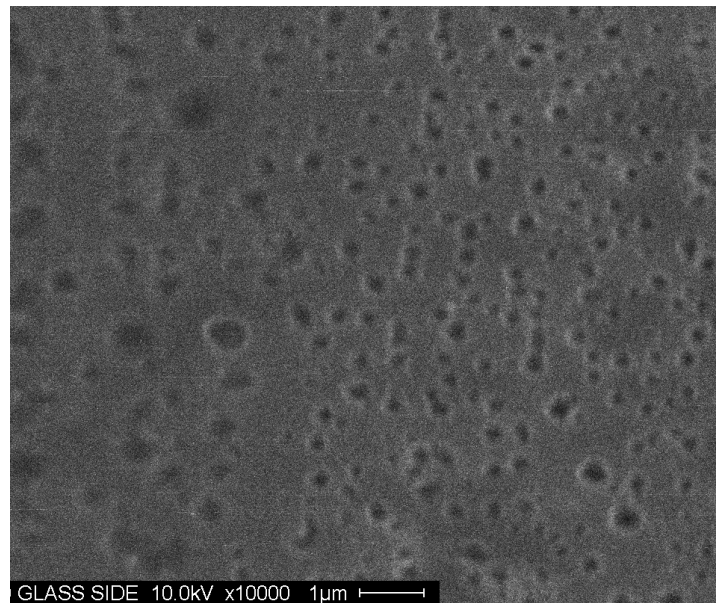


Figure IV.9 : Image MEB de la section plane d'une membrane (PMMA/A+T, 6%CA).

La surface de la membrane (PMMA/ A+T, 6% CA) est représentée par la figure IV.10, le développement de la porosité est visible à une amplitude de 10000. La surface poreuse montre l'impact de l'ajout du charbon actif sur l'amélioration de la perméabilité. A noter que la distribution des pores n'est pas parfaitement homogène du au mauvais mélangeage du charbon actif avec la solution du polymère. Ceci pourrait faire l'objet d'étude ultérieure.

La section transversale de la membrane (PMMA/ A+T, 10% CA), représentée par la figure IV.11, montre une nette amélioration de la porosité à un taux de charbon actif de 10%. .

En conclusion, on peut dire que la microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de confirmer l'effet positif de l'ajout du charbon actif sur l'amélioration de la porosité des membranes polymères. Le développement de la texture poreuse est proportionnel aux taux de charbon actif ajouté. Ceci est en bon accord avec tous les résultats expérimentaux obtenus par filtration frontale.

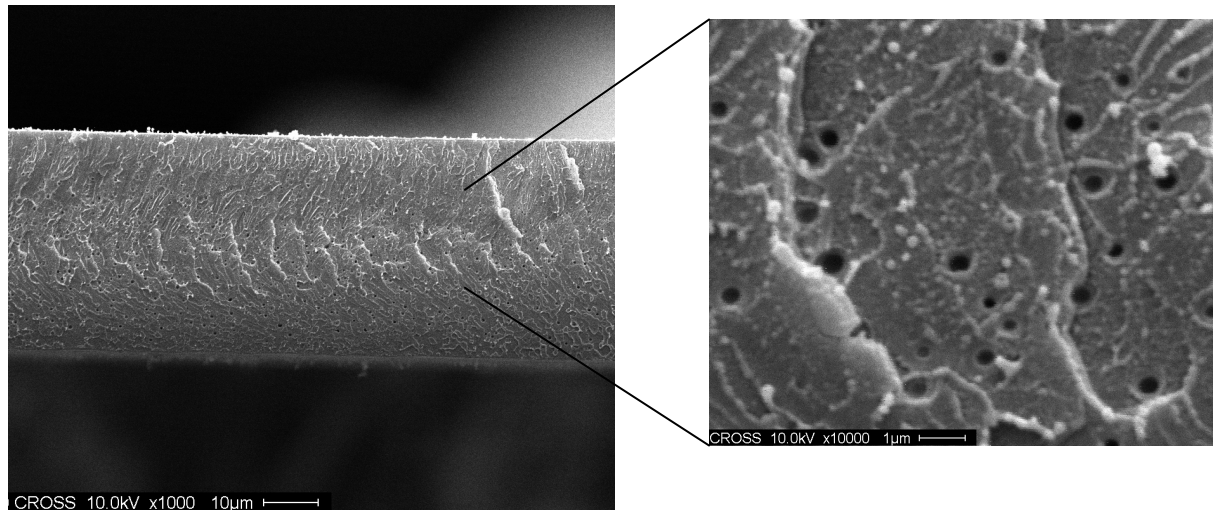


Figure IV.10 : Image MEB de la section transversale d'une membrane (PMMA/T+A, 10 %CA).

IV.2. APPLICATION DES MEMBRANES SELECTIONNEES A LA DEPOLLUTION DES EAUX

L'environnement, dans un contexte de qualité totale et de développement durable, est le véritable défi du 21^{ème} siècle. Ce défi implique, non seulement l'étude et la mise au point de procédés d'assainissement, mais également, la prévention de la pollution de l'environnement. Les métaux lourds sont des polluants très répandus dans l'environnement en raison de leurs larges utilisations industrielles. La contamination de l'eau par ces polluants est devenue un problème écologique sérieux dû à leurs éventuelles toxicités et leurs effets cancérigènes.

La contamination de l'eau par les métaux lourds présente un problème croissant à l'environnement et à la santé, parce qu'ils sont très toxiques et non biodégradables, même à de faibles concentrations. [87] De plus, ils tendent à persister indéfiniment, circulant et par la suite s'accumulant dans toute la chaîne alimentaire, constituant de ce fait une menace sérieuse pour l'homme et les animaux. Par conséquent, il est nécessaire de développer des technologies efficaces pour l'élimination de ces polluants toxiques des eaux usées. Différentes technologies et procédés sont actuellement employés : traitements biologiques, procédés de membrane, procédés d'oxydation avancée, techniques chimiques et électrochimiques et les procédés d'adsorption. [88].

Parmi tous les traitements proposés, la filtration membranaire est considérée comme une méthode efficace et économique, elle a été utilisée avec succès pour l'élimination effective des polluants et en particulier l'élimination des métaux lourds.

La capacité d'adsorption de plusieurs adsorbants peu coûteux, tels que le charbon actif, a été étudiée. [20] L'utilisation de ces charbon actif naturels obtenus à partir des ressources renouvelables comme adsorbants a plusieurs avantages : la disponibilité, la biocompatibilité, la non toxicité et la biodégradabilité. [20, 45]

Récemment le charbon actif a été étudié pour sa capacité d'adsorption remarquable et élevée pour la fixation des polluants et il a été utilisé comme excellent adsorbant dans certains secteurs (filtration membranaire) pour l'adsorption de certains métaux lourds tel que le plomb et l'aluminium.

IV.2.1. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels, directement ou indirectement ou sous l'action d'un effet biologique ou géologique. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ou bien une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels.

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures [14].

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration sur membranes, la flottation, l'extraction, et l'adsorption.

IV.2.2. Les métaux lourds

Les métaux présents dans l'eau et l'environnement terrestre sont des éléments nécessaires au fonctionnement normal des plantes et des animaux. Ils jouent un rôle important dans la transformation de la matière, principalement dans les mécanismes enzymatiques. Une faible concentration de ces éléments dans l'environnement généralement a un effet positif et stimule l'activité des organismes vivants.

Les métaux lourds sont des micro-polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation). D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par un effet volume compte tenu de l'importance des débits d'eau.

L'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. Ils s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques à court et ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires. Les effets engendrés par ces polluants sont variés et dépendent également de l'état chimique sous lequel ou les rencontre (métal, oxyde, sel, organométallique).

IV.2.3. SOURCES DES METAUX LOURDS DANS L'ENVIRONNEMENT

Emission aérienne par combustion des végétaux, du pétrole, extraction de minerais, processus industriels, incinérateurs - Elimination des déchets miniers et industriels – industrie agro-alimentaire (utilisation à long terme de certains composés chimiques pour la protection des plantes a mené à l'augmentation des quantités de cuivre, de mercure, de cadmium et de plomb dans les sols, contaminant alors les aliments).

Les métaux lourds peuvent aussi pénétrer notre environnement à travers des processus naturels. Par exemple des dépôts géologiques d'arsenic contaminant les nappes phréatiques et se retrouvant à des doses subtoxiques dans notre eau de boisson.

IV.2.3.1. Le plomb

Le plomb est en grande partie insoluble dans l'eau, c'est généralement un constituant mineur de l'eau de surface et de l'eau souterraine. Il tend à être absorbé par les particules de sol et par les substances organiques, est une source majeure de contamination environnementale.

Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes ciblés sont : le système nerveux, les reins et le sang. [89]

La teneur en plomb de l'eau potable est très variable. Parmi les facteurs qui influencent les niveaux de plomb dans l'eau, il y a les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (pH, alcalinité, température, dureté¹, quantité d'oxygène dissous et présence de chlore), l'âge de la tuyauterie, le temps de contact entre l'eau et les conduites de même que la longueur des canalisations. Le risque de contamination de l'eau par le plomb est plus important si l'eau est agressive (pH < 7 et alcalinité totale < 30 mg/l de CaCO₃), si elle séjourne longtemps à l'intérieur de la tuyauterie ou encore si la tuyauterie et les soudures contiennent du plomb et sont récentes (< 5 ans). Les concentrations de plomb dans l'eau potable des réseaux sont généralement très inférieures à la norme, actuellement en vigueur soit de 10 µg/l.

Les premiers effets de la toxicité du plomb commenceraient à 100 µg de plomb par litre de sang chez l'enfant et 150 µg de plomb par litre de sang chez l'adulte. La norme française est de 25 µg/l fin 2003 et l'objectif est de descendre à 10 µg/l en 2013. Le seuil est de 50 µg/l pour une eau brute qui va suivre un traitement normal d'eau de surface et 10 µg/l pour une eau ne faisant l'objet que d'une simple désinfection.

Le système nerveux central des enfants est particulièrement sensible à l'action toxique du plomb. Une encéphalopathie aiguë convulsivante apparaît généralement lorsque la plombémie est de l'ordre de 1.000 µg/l. Elle n'a jamais été observée lorsque la concentration sanguine de plomb est inférieure à 700 µg/l. Chez les enfants dont la plombémie est comprise entre 500 et 700 µg/l, des troubles neurologiques moins sévères sont souvent observés : diminution de l'activité motrice, irritabilité, troubles du sommeil, modifications du comportement, stagnation du développement intellectuel.

IV.2.3.2. L'aluminium

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre (environ 8%). Son existence dans de nombreuses roches et son utilisation courante en milieu industriel expliquent sa dissémination et sa présence dans de nombreux milieux : sols, air, eau...

On peut mentionner l'utilisation de l'aluminium dans les produits alimentaires (en tant qu'additif), dans les médicaments (les antiacides), dans les produits de consommation (les ustensiles de cuisson et le papier d'aluminium) et pour le traitement de l'eau potable (les coagulants).

La présence d'aluminium dans l'eau du robinet à des concentrations non négligeables est due à une mauvaise maîtrise de certaines étapes de traitement de l'eau qui fait appel à des sels d'aluminium. Ces sels sont utilisés pour leur pouvoir de coagulant participant à l'action d'élimination de la couleur, de la turbidité et des matières organiques de l'eau de consommation. La plupart des sels d'aluminium sont peu solubles dans l'eau. Les ressources naturelles en contiennent donc peu, sauf quand ces eaux sont acides.

La plupart des usines de traitement de l'eau de surface utilisent le sulfate d'aluminium pour éliminer les microorganismes nocifs et les autres particules en les agglomérant (coagulant) en plus grosses particules qui pourront facilement être éliminées par sédimentation et filtration. La concentration d'aluminium dans l'eau traitée n'est que légèrement plus élevée que dans l'eau non traitée.

Toutefois, à ce jour, l'évaluation des risques sanitaires liés à l'exposition à l'aluminium se heurte à un certain nombre de difficultés, liées à la fois à la mesure de l'exposition à l'aluminium et à la mauvaise connaissance de la cinétique, du métabolisme et de la toxicité des différentes formes chimiques de l'aluminium. La quasi-totalité des effets observés chez l'homme relèvent du domaine de la toxicité chronique (toxicité à long terme). Les premiers signes de toxicité liés à une exposition chronique à l'aluminium ont été révélés en milieu professionnel et chez les patients hémodialysés. Par la suite, des études menées en population générale principalement axées sur le risque neurologique ont été mises en œuvre.

Les effets cliniques avérés de l'aluminium sur la santé humaine sont essentiellement neurologiques et osseux (encéphalopathie, troubles psychomoteurs, atteinte du tissu osseux et atteinte du système hématopoïétique). L'aluminium peut s'accumuler dans de nombreux organes et y provoquer des dégâts. Les organes les plus souvent touchés sont le cerveau, les glandes parathyroïdes, les reins et les poumons. [90] Il peut aussi s'accumuler dans les os, plus particulièrement chez les dialysés diabétiques.

IV.2.4. Dosage des ions

Nous nous proposons donc de faire une étude d'adsorption du plomb et de l'aluminium sous forme de nitrate (Al^{3+} , 3NO_3^- et Pb^{2+} , 2NO_3^-) en milieu aqueux en utilisant les trois meilleures membranes sélectionnées (M110, M410 et M510). Les ions Pb^{2+} et Al^{3+} peuvent être dosés par une des méthodes suivantes :

- ➡ L'absorption atomique ;
- ➡ la spectrométrie d'émission atomique ;
- ➡ la spectrométrie de masse ;
- ➡ la spectrométrie de fluorescence X ;
- ➡ la spectrométrie de masse à ionisation thermique ;
- ➡ la spectrométrie de fluorescence atomique laser ;
- ➡ l'ionométrie ;
- ➡ l'électrochimie.

IV.2.5. Préparation des échantillons

Deux solutions mères $10^{-3}M$, dosées respectivement et séparément en ion Pb^{2+} et Al^{3+} ont été préparées au niveau du laboratoire de l'université de Chlef. Les deux solutions ont été filtrées aux travers les trois membranes M110, M410, M510 en utilisant le dispositif de filtration mentionné en figure III.8.

Le dosage du plomb et de l'aluminium des six (06) filtrats obtenus a été fait sur l'appareil ARL 3520B à balayage séquentiel (ICP-OES Inductively Coupled Plasma).

IV.2.6. Résultats et discussion

L'absorption atomique nous a permis de quantifier les concentrations réelles des éléments présents dans les échantillons liquides. La figure IV.13 représente la variation de la concentration en plomb et en aluminium dans les différents filtrats (obtenus à partir de la filtration frontale sur les membranes M10, M410 et M510). L'examen de l'histogramme obtenu montre qu'indépendamment de l'ion contaminant, la membrane M510 présente les meilleures performances de dépollution, suivie par la membrane M410 puis par la membrane M110.

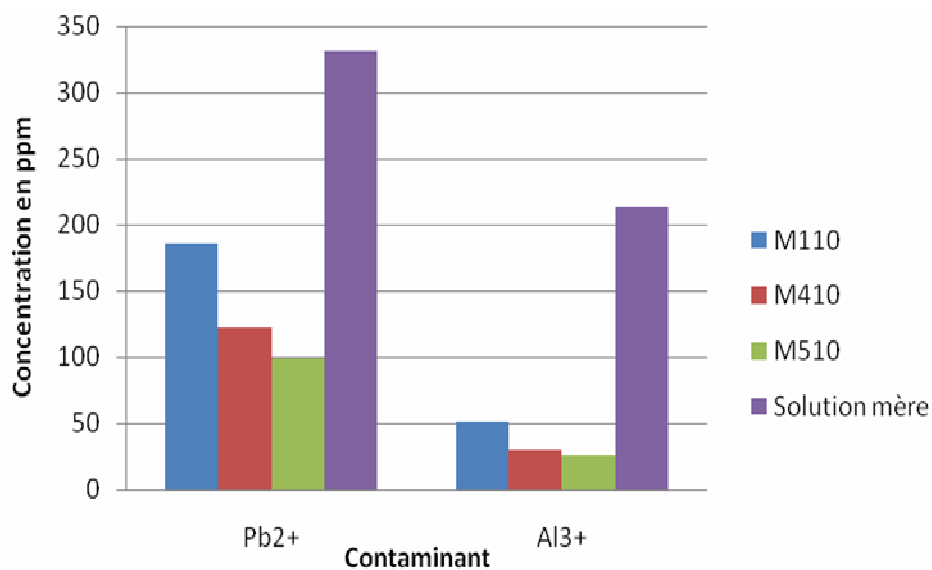


Figure IV.11 : Analyse d'absorption atomique des filtrats obtenus à partir des membranes (M110, M410, M510).

L'analyse des données relatives aux eaux contaminées par les deux métaux lourds obtenus par absorption atomique ont montré une très bonne capacité d'adsorption et donc de décontamination des membranes polymères/charbon actif.

IV.2.7. Conclusion

Enfin, on peut dire que les résultats confirment une autre fois que l'ajout de charbon actif lors de la synthèse des membranes M1, M4 et M5 améliore considérablement leurs structures poreuses. Les résultats d'absorption atomique sont en bonne concordance avec les différentes analyses de caractérisation détaillées en chapitre III.

Conclusion générale

Le succès des procédés à membranes dépend en grande partie des performances et de la durée de vie des membranes. Les relations structure-propriétés, quand elles sont disponibles, constituent de précieux outils pour le choix de la nature chimique ou et la structure morphologique des membranes à mettre au point de leurs traitement des polluants. Cependant, il est possible que la structure choisie ne puisse être obtenue sous forme membrane avec toutes les techniques. Il est même probable qu'un même matériau donne des membranes avec des structures différentes à l'échelle microscopique. La technique de l'inversion de phase induite par un solvant est généralement préférée à cause de sa simplicité.

L'objectif du présent travail était la synthèse de nouvelles membranes/polymère charbon actif à partir de polymères industriels bon marchés et de charbon actif synthétisé à partir de noyaux d'olive, en utilisant la technique d'inversion de phase induite par solvant.

Les tests de filtration effectués sur les membranes synthétisées à partir de polymères sans ajout de charbon actif ont confirmé le caractère imperméable de ces membranes. L'amélioration de la porosité des membranes polymère/charbon actif été clairement constaté lors des tests de filtration. Il a été enregistré que le flux du filtrat était proportionnel au taux de charbon actif ajouté. Les meilleurs résultats ont été enregistrés pour les membranes synthétisées avec un taux de charbon actif de 10%. A noter qu'on n'a pas pu aller au-delà de 10% de taux de charbon actif, car des concentrations plus élevées conduisaient à des membranes dures et cassables.

Les mêmes membranes synthétisées à base des différents polymères ont été testées pour des eaux turbides en vue de mesurer leurs capacités de filtrations. Conformément aux tests de perméabilité, il a été noté que l'ajout du charbon actif améliore les performances de ces membranes. Une nette amélioration de la turbidité du filtrat a été enregistrée pour les membranes synthétisées avec un taux de charbon actif égal à 10%.

Les trois membranes précédentes ont fait l'objet de test d'amélioration de la dureté de l'eau de robinet servie à l'université de Chlef. Une nette amélioration de la qualité de cette eau (amélioration de la dureté de l'eau) a été incontestablement notée.

Les tests précédents nous ont permis de choisir les meilleures membranes parmi toutes les membranes synthétisées, à savoir : PMMA/CA/A, PMMA/CA/A+T et PS/CA/T. ces trois types de membranes ont été rigoureusement caractérisées par la microscopie électronique à balayage, les mesures des angles de contact et les tests mécaniques.

Il a été noté que tous les tests ont confirmé l'amélioration de la porosité et de l'hydrophilicité des membranes par l'ajout du charbon actif. Cette amélioration est proportionnelle aux taux de charbon actif ajouté.

Enfin, nos trois meilleures membranes ont été testées pour la décontamination d'une eau chargée en ion plomb et une autre eau chargée en ion aluminium sous forme de nitrate. La membrane synthétisée à base de PMMA et de charbon actif avec comme solvant l'acétone et le toluène a donné les meilleurs résultats.

Notre travail présente une ébauche pour d'autres travaux qui s'intéresseront à d'autres applications de ces membranes polymères/charbon actif. On pourra imaginer une application dans le domaine de l'agroalimentaire ; également dans la fabrication d'emballages et même dans la séparation des gaz.

Références bibliographiques

- [1] J. Mallevialle , P.E. Odendaal et M.R. Weisner. The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, 1996. p 10.
- [2] A. Lhassani, M. Pontié, H. Dach, C. Diawara et J. Leparc. Application des technologies membranaires en production d'eau potable. Interets et limites d'utilisations. Mali Symposium on Applied Sciences (MSAS). 2006, p 101.
- [3] L.Robert. Operation unitaire. 'Adsorption'. Technique de l'ingénieur, J 2730, traité génie et procédés chimique, 1988.
- [4] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Textural and chemical, characterization of microporous carbons. Advances in Colloid and Interface Science.1998 ; 76:77. pp 271-294.
- [5] S. Madrau. Thèse de doctorat. Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression. Université Paris 6. France. Décembre 1999.
- [6] V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon et S. Jarudilokkul. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. Separation and Purification Technology. 2004 ; 35: pp 11-22.
- [7] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq et P. Le Cloirec. Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge. Environmental Science & Technology. 2005; 39. pp 4249-4257.
- [8] A. Colin-Cruz, C. Barrera-Diaz, M. Jimenez Maleon et Cheick Fall. Activated Carbon from Sewage Sulldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4. Espagne. 2003; pp 21-25.
- [9] R. Asakura., M. Morita., K. Maruyama., H. Hatori. et Y. Yamada. Preparation and characterization of fibrous carbon. Journal of Materials Science. 2004 ; 39. pp 201-206.
- [10] F. Rouquerolet . Techniques de l'ingénieur. 1985; 3645-1 .
- [11] F. Stoeckli. Microporous carbons and their characterization. The present state of the art. Carbon. 1990; 28. p 907.
- [12] P. Li, P.A. Quinlivan et D.R. Knappe. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*. 2002, 40 (12), pp. 2085-2100.

- [13] L. Meljac. Thèse de doctorat. Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées « Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène ». Université Jean Monnet de Saint Etienne. France 2004.
- [14] C. Ayral. Thèse de doctorat. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Université de Toulouse. France.2009.
- [15] M. Baricot -Mendoza. Tailoring activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol. These de l'Universitat Rovira i Virgili. Escola Tecnica Superior d'Enginyeria Quimica . Espagne. 2008.
- [16] M. Domingo-Garci., F.J. Lopez-Garzon et M.J. Perez-Mendoza . Adsorption of NH₃ by activated carbon. Journal of Colloid and Interface Science,2002, 248, pp 116-122.
- [17] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma et L. R. Radovic. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. Carbon. 1992; 30; 5. pp. 797-811.
- [18] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla et F. Carrasco-Marin. On the characterisation of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon. 1999; 37, pp. 1215-1221.
- [19] H.P. Boehm. Fabrication of penetrating Carbon/Silica Hybrid Materials. Mulhouse (Frankreich), Third international conference on carbon black . Octobre 2000, pp 25-26.
- [20] N.Spahis, A.Addoun, H.Mahmoudi et N.Ghaffour. Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. Desalination. 2008; 222. pp 519-527
- [21] R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jiménez et C. Moreno-Castilla. "Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones " Microporous and Mesoporous Materials, 2006 , 92, pp. 64-70.
- [22] G. Blazquez, F. harnainz, M. Calero et L. F. Ruiz- Nunez. "Removal of cadmium ions with olive stones: the effects of some parameters" Process biochemistry.2005. 40, pp. 2649-2654.
- [23] N.M. Osmond. Activated carbon fibre adsorbent materials. *Adsorption Science Technology* . 2000 , 18 (6) , pp. 529-539.
- [24] P. Le Cloirec. Les composés organiques volatils dans l'environnement, collection Tech &Doc, Lavoisier Ed, 1998.

- [25] S. Baup. Thèse de doctorat, 'Élimination des pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : élaboration d'un protocole couplant'. Université de Poitiers. France. 2000. pp.62-64.
- [26] K. Park., et J.H. Kim, J.-H. Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites. *Carbon*. 2001, 39, pp. 1741-1746.
- [27] S. Lautratte. Thèse de doctorat, Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation «Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides ». Université de Limoges. France.2004.
- [28] S. Comte. Thèse de Doctorat 'Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité : Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique'. L'institut national polytechnique de Toulouse. France. 2004.
- [29] D. Leinekugel. Thèse de Doctorat 'Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) l'Université Lyon. France .2004.
- [30] M. A. Slasli. Thèse de Doctorat. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approche théorique et expérimentale. Université de Neuchâtel. Suisse. 2002.
- [31] S. Hazourli, Thèse de Doctorat. Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif en grains. Université de PAU et des pays de l'ADOW (Bordeaux). France 1991.
- [32] S.J. Gregg, K.S. Sing., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed; academic: London, 1982.
- [33] M.M. Dubinin, H.F. Stoeckli. Homogeneous and heterogeneous micropore structure in carbonaceous adsorbents. *Journal of colloids interface science*.1980, 75,(1), pp 34-42.
- [34] S. Brunauer, S., P.H. Emmett and E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Society*. 1938, 60, pp 309-319..
- [35] I. Langmuir. Multilayer physical adsorption on fractal surfaces. *Journal of the American Society*. 1916, 38, p 2221.
- [36] A.L. McClellan and Harnsberger, H.F. Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1967; 23, pp 577-599.

- [37] M.M. Dubinin, E. D. Zaverina and L.V. Radushkevich. Adsorption cycle modelling. Zh. Fiz. Khim. 1947, 21, pp 1373-1376.
- [38] M.M. Dubinin et E.D. Zaverina, Zh. Fiz. Khim. Water vapor adsorption and the microporous structures , 1947; 21, p 1373.
- [39] M.. Polanyi, Verh. Deutsch. Physik.Ges.1914, The adsorption of vapours by activated and heat-treated, 1914, 16, p 1012.
- [40] M.M. Dubinin et V.ASTAKHOV. Molecular-sieve zeolithes II. American Chemical Society Washington. 1971, 69, pp 2836-2848.
- [41] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, Active Carbon, Marcel Dekker, New York, 1988. p 482.
- [42] H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, Adsorption from binary liquid mixtures on commercial activated carbon , Active Carbon, Ellis Horwood, Chichester, Journal of colloid and interface Science. 1991 , 144, p 521.
- [43] L.R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso, Chemistry and Physics of Carbon , Thrower P.A. (Ed) Dekker, New York,1997, 25. p243.
- [44] F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, Carbon, 1998, 36 pp. 159-175.
- [45] N.Yassaa, B.Y.Meklati, N.Spahis et A.Addoun. Utilisation de charbons actifs locaux utilisés dans l'échantillonnage des polluants organiques volatils de l'air. Etude par CPG. Journal de la société algérienne de chimie.1999, 9 (2), pp 193-202.
- [46] H. Marsh, T. Siemieniewska, The surface area of coals as evaluated Fuel, 1965, 44, p 335.
- [47] R.B. Anderson, L. J. E. Hofer, J. Bayer. The determination and use of specific surface values for coals , Fuel, 1962, 41, pp 559-560.
- [48] Nawel Spahis. Thèse doctorat d'état. Chimie. Préparation et caractérisation des charbons actifs issus de matériaux lignocellosiques et leurs applications en chromatographie. Université Des Sciences et de la technologie Houari Boumedienne. Alger.2007.

- [49] R. Audinos , P. Isoard P., Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration, 1986, p 142.
- [50] Y. Wyart, P. Moulin et C. Deumié. Technique optique, Caractérisation de membranes poreuses. Université de marseille. France. 2007.
- [51] Y. Medina- Gonzalez. Thèse de doctorat. Etude des phénomènes de solubilisation de pré-polymères de résine époxy dans les esters d'acide gras comme biosolvants. INP de Toulouse. France.
- [52] E. Kouakou. Thèse de doctorat. Etude de la nitrification partielle d'eau ammoniacale dans un bioréacteur membranaire. Université de Liège. Belgique. 2007.
- [53] G. Belfort G., R.H. Davis, A.L. Zydney . The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*. 1994; 96 .p 1-58.
- [54] M. Pontié, P. Cowache, L. Klein, V. Maurice. Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives: Union Internationale pour les applications de l'électricité. Paris, 2001, p 212.
- [55] F. Harrlekas. Thèse de doctorat. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. INP de Lorraine, Nancy. France. 2008.
- [56] G. Daufin , F. Rene et P. Aimar . Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, *Lavoisier Tec & Doc*, 1998.
- [57] L . Fan , F. Roddick , A. Booker N. Fouling of microfiltration membranes by the fractional components of natural organic matter in surface water, *Water Science and technology: Water Supply*. 2002; 2. pp 313-320 .
- [58] N. Hilal, M. Wahab, B. Atkin, N.A. Darwish..Using atomic force microscopy of the fouling potential of feed water. *Desalination*, 2003. 157 pp 137-144.
- [59] J.P. Brun. Electrodialyse. Procédés de séparation par membranes, Transport, Techniques membranaires et applications, Masson, Paris 1989.

- [60] A Arzate, Centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole inc. Procédés de séparation membranaires et leurs applications dans l'industrie alimentaire, Revue de littérature. 2008.
- [61] Y. Bessiere. Thèse de doctorat. Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtre critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage,. 2005, Toulouse. France.
- [62] H. Boulehdid . Thèse de doctorat. Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE, Université de bruxelle. Belgique. 2008.
- [63] Ph. Aptel., C.A. Buckley. *Categories of membrane operations*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill. 1996, p 24.
- [64] E. Drioli, A. Criscuoli et E. Curcio. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities. Membrane Science and Technology Series. Livre. Chapitre 2. 11. 2006. pp 41-73.
- [65] D.S. Wavhal, E.R. Fisher. Modification of polysulfone ultrafiltration membranes by CO₂ plasma treatment. Desalination. 2005, 172, 2 , pp. 189-205.
- [66] H. Boureghda . Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation, les propriétés physiques des polymères. Mémoire de Magister, Université de Batna. Algérie. 2006.
- [67] C. Geneau. Thèse de doctorat. Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturelle par extrusion bivis et injection moulage de tourteau de tournesol. INP de Toulouse. France. 2006.
- [68] K. Chergui. Mémoire de magister. Etude du comportement mécanique d'un couple de biomatériau céramique/polymère et amélioration de la biocompatibilité. Université de Batna. Algérie. 2009.
- [69] M. Chiou , H. Li , Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution onchemical cross-linked chitosan beads. Chemosphere. 2003; 50. p 105.
- [70] K. Kosutic , L. Kastelan-Kunst, B. Kunst B. Porosity of some commercial reverse osmosis andnanofiltration polyamide thin-film composite membranes. J. Membrane Sci. 2000 , 168, pp. 101-108.

- [71] V. Arcella, P. Colaianna, P. Maccone, A. Sanguinetti, A. Gordano, G. Clarizia et E. Drioli. A Study on a Perfluoropolymer Purification and its Application to Membrane Formation. *J. Membrane Sci.*, 1999; 163. pp 203-209.
- [72] C. Feng, B. Shi, G. Li et Y. Wu. Preparation and properties of microporous membrane from poly (vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) for membrane distillation. *J. Membrane Sci.*, 2004; 237. pp 15-24.
- [73] B. Espinasse. Thèse de doctorat. Approche Théorique et Expérimentale de la Filtration Tangentielle de Colloïdes : Flux Critique et Colmatage. Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse. France. 2003.
- [74] M.Y. Jaffrin, L.H Ding, Ch. Couvreur, P. Khari. Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes, *Journal of Membrane Science*. 1997 ; 124. pp. 233-241.
- [75] M. Ardhaoui , H. Cherichi , S. Ognier et M. Ghoul. Caractérisation des propriétés de surface des membranes de nanofiltration: développement d'un outil d'aide à la décision. *Récents Progrès en Génie des Procédés*. 2003 ; 90. pp 32-39.
- [76] T. Gumi T, M. Valiente., K.C. Khulbe , C. Palet et T. Matsuura . Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, *Journal of Membrane Science*. 2003, 212 (1-2). pp 123- 134.
- [77] C. Sagne. Thèse de doctorat. Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse. Institut des Sciences et de l'environnement de Paris. France. 2008.
- [78] Ch. Badre. Thèse de doctorat. Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: Influence de la fonctionnalisation et de la structure Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés. Université de Paris 6. France. 2007.
- [79] W.S.W. Ho et K.K. Sirkar . *Membrane handbook*. Van Nostrand Reinhold (Ed), New York 1992.
- [80] A. Bourhane. Cours .Caractérisation de deux types de charbons actifs brita et millipore. Caractérisation des sols et résidus géologiques. Université du Québec à Montréal. 2008.
- [81] Y.S. Kang, S.H.Yoo, J.H. Kim, J.Young, J.Won. Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: effect of PVP molecular weight. *Journal of Membrane Science*. 2004, 236. pp 203–207.

- [82] S. Anekar and C.R. Rao. Ultrafiltration–tool to recover valuable constituent from dairy waste water. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*. 2009 ;4 :2. pp 125-132.
- [83] R. Roosta Azad, S. Mousavi , A. Ramazani, and M. Ahamadi-Roshan. Correlation of Nitrogen Enriching Polymeric Membranes Performance Developed through Various Methods with their Morphological Structure Revealed via SEM. *Iranian Polymer Journal*. 2006, 15 (4), pp 291-298.
- [84] J. Rodier et al. Livre. L’analyse de l’eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8 ème édition. Paris.2005.
- [85] Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination de la turbidité dans l’eau : méthode néphélométrique. M.A. 103. Tur.1.0, Rév.4. 2009. p10.
- [86] M. Bongué boma. Thèse de doctorat. Modélisation de la fissuration pour l’évaluation de la perte d’étanchéités des structures en chargement mécanique. École nationale des ponts et chaussées, Paris. France. 2007.
- [87] P. P. Baroni, R.S. Vieira, E. Meneghetti, M.G.C. da Silva et M.M. Beppu: Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosane membranes. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 152, 3. pp. 1155-1163 .
- [88] S.A. Figueiredo, R.A. Boaventura, J.M. Loureiro : Color removal with natural adsorbents: Modeling simulation and experimental Separation and Purification Technology, 2000;20 pp 129-141.
- [89] Li et al, Y.H, S. Wang, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, Z. Luan, D. Wu and B. Wie. Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2002; 357 pp. 263-266.
- [90] J.B. Cannata , I.Olaizola. , C.Gomez-Alonso , P. Mmendez-Fraga , M. Alonso-Suarez et J.B. Diaz-Lopez. Serum aluminium transport and aluminium uptake in chronic renal failure: role of iron and aluminium metabolism. *Nephron*. 1993; 65 (1) , pp 141-146.