

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'étude

Présenté par

ADJED Lydia et BENANOUNE Lydia

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Science et Génie de l'Environnement

Option : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**Etude de Colmatage des Membranes d'Osmose Inverse du Complexe De
CEVITAL-Bejaia**

Soutenu le 02/07/2018

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom

M	M.AZZOUG	MCB	à l'Université – Bejaia	Président
Mme	N. CHERCHOUR	MCA	à l'Université – Bejaia	Examinatrice
Mme	H. BELKACEMI	MCA	à l'Université – Béjaia	Rapporteur
Mme	Z.BOUARICHE	MAA	à l'Université – Béjaia	Co-rapporteur
M	Y.MAZZOUZ	Chef d'unité	à CEVITAL – Bejaia	Encadreur de stage

Promotion 2018

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier vivement et chaleureusement notre promotrice madame H. BELKACEMI, encadreuse de ce mémoire, pour nous avoir soutenu tous au long de ce travail, en lui témoignant notre reconnaissance pour son caractère sérieux, sa patience et ses conseils, ainsi que notre Co-promotrice Z. BOUARICHE, pour ses orientations, ses conseils et ses riches connaissances.

Nous adressons également nos remerciements à notre encadreur au CEVITAL monsieur Y. MAZOUZ et toute l'équipe qui travail à l'unité de production des eaux osmosées.

Nous n'oublierons pas les membres de toute l'équipe du Laboratoire de Méthodes Physiques d'Analyse, du Laboratoire de l'Environnement et au personnel technique du bloc 11, du département de génie des procédés, faculté de technologie de l'université de Béjaia.

Nous tenons à exprimer notre sincère remerciement à monsieur M. AZZOUG, qui nous a fait l'honneur d'accepter le président du jury. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nos vifs remerciements s'adressent également à madame N. CHERCHOUR d'avoir accepté de faire partie du jury, montrant aussi l'intérêt au sujet de ce modeste travail.

Nos remerciements s'adressent à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin.

DEDICACE

Je dédie mon travail à l'amour de ma vie celle qui m'a donné la vie, la source de la tendresse ma chère mère qui m'a apporté son appui durant toute mes années d'étude, pour son sacrifice et soutien qui m'a donné l'amour, le courage et la sécurité.

A mon cher père qui m'a entouré de tous ses encouragements et son aide durant toute la période de mes études.

A toute ma famille ADJED et CHIBOUTI

A mes amies les plus intime « KENZA, THAFATH, SYLIA »

A mon binôme Lydia

A toute la promotion de Génie des Procédés et de l'Environnement 2107/2018.

ADJED LYDIA



Je tiens à exprimer ma profonde gratitude avant tout au DIEU qui nous à aidé et donné le courage pour mener à bien ce modeste travail.

J'ai l'honneur et le plaisir de dédier ce travail à tous nombreux qui ont partagé cette période importante de ma vie

Tout d'abord aux personnes qui me sont très chères au cœur et qui me suivent inconditionnellement depuis toujours avec leur soutien et bon conseils et encouragement à chaque instant de ma vie : Mes très chers parents Madani et Saida, ma sœur Célia et frère Ghilass, à mon précieux oncle Mouhend et ça très chère femme Aicha et leur deux petits adorables Chaqib et Lynda, à mes honorables grands parents et à toute la famille BENANOUNE et CHERDOUH.

A tous mes proches et mes très chères amies, ma très chère binôme Lydia, Siham, Lynda, Hadjira surnommé Kahina et ça petite sœur Sissa.

A tout les collègues surtout les étudiants de génie d'environnement promotion 2017/2018, et les techniciennes du laboratoire qui ont su mettre cette bonne ambiance et d'être toujours là pour nous écoutée et aidée tout au long de ce travail.

A toutes les personnes que j'aime et je tien beaucoup. Merci à vous tous et merci d'être toujours aussi présents.

Mlle. BENANOUNE Lydia

SOMMAIRE

Liste des figures	i
Liste des tableaux	vi
Liste des abréviations	vii
INTRODUCTION GENERALE	1
<hr/>	
CHAPITRE I : COLMATAGE DES MEMBRANES D’OSMOSE INVERSE	3
<hr/>	
PARTIE I.1: GENERALITES SUR LES MEMBRANES DE FILTRATION	3
I.1.1. Historique et développements	3
I.1.2. Définition de la membrane.....	4
I.1.3. Fabrication des membranes.....	5
I.1.4. Structure des membranes et nature chimique de ses matériaux.....	6
I.1.4.1. Types des membranes par structures de ses matériaux.....	6
I.1.4.1.1. Les membranes symétriques (ou isotropes).....	6
I.1.4.1.2. Les membranes asymétriques (ou anisotropes)	6
I.1.4.2. Types des membranes par natures de ses matériaux.....	7
I.1.4.2.1. Les membranes organiques.....	7
a. Les membranes à base d’acétate de cellulose.....	7
b. Les membranes à base des polymères de synthèse	8
I.1.4.2.2. Les membranes inorganiques (ou minérales).....	9
I.1.4.2.3. Les membranes composites (hybrides)	9
I.1.4.2.4. Les membranes échangeuses d’ions :	10
I.1.4.3. Membranes poreuses et membranes denses.....	10
I.1.5. Mode de fonctionnement des systèmes membranaires	11
I.1.5.1. Filtration frontale	11
I.1.5.2. Filtration Tangentielle.....	11
I.1.6. Configuration des modules et mise en forme des membranes.....	12
I.1.6.1. Module Plane.....	12
I.1.6.3. Module spiral	13
I.1.6.4. Module tubulaire	14

I.1.6.5. Module à fibre creux	15
I.1.7. Avantages et inconvénients des différents modules par géométries.....	16
I.1.8. Grandeurs caractéristiques de filtration des Membranes	16
I.1.8.1. Pression transmembranaire	16
I.1.8.2. Flux, perméabilité et résistance hydraulique de la membrane.....	17
I.1.8.3. Rétention de la membrane.....	17
I.1.8.4. Mécanismes de transfert.....	17
I.1.8.5. Les différentes résistances des matériaux membranaires :	18
I.1.9. Les facteurs influençant la performance des membranes.....	18
I.1.9.1. La concentration du concentré	18
I.1.9.2. La pression d'opération.....	18
I.1.9.3. La température d'opération.....	19
I.1.9.4. La charge microbienne.....	19
I.1.10. Domaine de filtration des procédés membranaires à gradient de pression	19
I.1.10.1. Microfiltration (MF)	20
I.1.10.2. Ultrafiltration (UF).....	20
I.1.10.3. Nanofiltration (NF)	21
I.1.10.4. Osmose inverse (OI)	21

PARTIE I.2 : FILTRATION PAR MEMBRANE A OSMOSE INVERSE ET LE PHENOMENE DE COLMATAGE ET LEUR NETTOYAGE. 22

I.2.1. Historique.....	22
I.2.2. Filtration par membrane d'osmose inverse	22
I.2.2.1. Définition de l'osmose	22
I.2.2.2. Définition de l'osmose inverse	22
I.2.2.3. Qu'est-ce qu'une Pression osmotique l'osmose inverse	23
I.2.2.4. Principe de l'osmose inverse	24
I.2.2.5. Mécanisme de transfert.....	24
I.2.3. Paramètres de fonctionnement d'une osmose inverse	25
I.2.2.6. Présentation des membranes d'osmose inverse	26
I.2.2.6.1. Définition des modules d'osmose inverse	26
I.2.2.6.2. Définition et description des membranes d'osmose inverse	26
I.2.2.6.3. Durée de vie des membranes d'osmose inverse.....	27

I.2.2.6.4. La consommation énergétique et le coût de l'osmose inverse	27
I.2.2.7. Limitations de l'osmose inverse	28
I.2.2.7.1. Colmatage par entartrage	28
I.2.2.7.2. Colmatage par dépôt	29
I.2.2.7.3. L'adsorption dans la membrane	29
I.2.2.7.4. Le bio-colmatage.....	29
I.2.2.7.5. Résistance au colmatage	30
I.2.3. Colmatage	30
I.2.3.1. Définition de colmatage	30
I.2.3.2. Les catégories des agents de colmatage	31
I.2.3.3. Description de colmatage	32
I.2.3.3.1. Transfert et concepts fondamentaux	32
I.2.3.3.2. Polarisation de concentration.....	32
I.2.3.3.3. Mécanismes de colmatage et approche phénoménologique	33
I.2.3.3.4. Limitation au transfert par la matière organique.....	34
I.2.3.4. Estimation du potentiel de colmatage	34
I.2.3.4.1. SDI (Silt Density Index)	34
I.2.3.4.2. MFI (Modified Fouling Index)	35
I.2.3.4.3. MFI-UF (Modified fouling index by using ultrafiltration membrane) ...	36
I.2.3.5. Prévoir / Anticiper.....	36
I.2.3.5.1. Caractérisation analytique des eaux	36
a. Paramètres globaux.....	36
b. Composés dissous	37
c. Composés particuliers.....	37
I.2.3.5.2. Limiter l'accumulation.....	37
I.2.3.5.3. Eviter la formation des dépôts	39
a. Définition de la notion de flux critique	39
b. Conséquences en filtration tangentielle.....	39
c. Limitation / extension au mode frontal.....	40
I.2.3.5.4. Agir / réagir	40
I.2.4. Le nettoyage et décolmatage des membranes	40
I.2.4.1. Méthodes physiques de décolmatage.....	40
I.2.4.1.1. Backflush (rétrolavage ou contre lavage):	41

I.2.4.1.2. Backpulse	41
I.2.4.1.3. Ultrasons	42
I.2.4.2. Le nettoyage chimique et/ou enzymatique	42
I.2.4.2.1. Surfactants et détergents	43
I.2.4.2.2. Agents chaotropiques ou caustiques	43
I.2.4.2.3. Oxydants	43
I.2.4.2.4. Enzymes	44
I.2.4.2.1. Agents complexant et acides.....	44
I.2.4.3. Efficacité du décolmatage physique et du nettoyage chimique.....	45
I.2.4.3.1. Propreté hydraulique	46
I.2.4.3.2. Propreté chimique	46
I.2.4.3.3. Propreté microbiologique.....	46
I.2.4.4. Effet des produits de nettoyage sur le matériau membranaire	47

CHAPITRE II : METHODOLOGIE ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 48

**PARTIE II.1 : PRESENTATION DE L'ENTREPRISE CEVITAL ET LES
DIFFERENTES ETAPES DE L'ECHANTILLONNAGES 48**

II.1.1. Historique sur CEVITAL	48
II.1.2. Description du processus de traitement par osmose inverse à CEVITAL	49
II.1.2.1. Processus de traitement par osmose inverse	49
II.1.2.3. Etapes du procédé de l'osmose inverse	50
II.1.2.3.1. Système d'alimentation en eau brute	51
II.1.2.3.2. Système de prétraitement	51
a. Système de stérilisation et de régénération du dioxyde de manganèse	51
b. Pré-filtration avec des filtres à sable.....	51
c. Réservoir d'eau filtrée	52
d. Groupe de déchloration.....	52
e. Groupe de dosage de produit séquestrant	52
f. Groupe de dosage de produit biocide	53

g. Filtre à cartouche	53
h. Contre lavage	54
II.1.2.3.3. Système d'osmose inverse	54
II.1.2.3.4. Nettoyage en place CIP (Cleaning In Place).....	56
II.1.3. Les analyses physico-chimiques	57
II.1.3.1. Le potentiel d'hydrogène (pH)	57
II.1.3.2. La conductivité	57
II.1.3.3. Les méthodes titrimétriques.....	57
II.1.3.3.1. Le titre hydrotimétrique total TH (dureté totale)	57
II.1.3.3.2. Dosage des chlorures	59
II.1.4. Diagnostic de la membrane spirale	60
II.1.4.1. La sélection d'échantillons représentatifs	61
II.1.4.2. Caractéristiques des membranes TW30HP et les recommandations d'utilisation fournies par le fabricant	61
II.1.4.3. Observation visuelle externe des membranes usées	62
II.1.4.5. La dissection des membranes usées.....	62
II.1.4.6. Préparation de la solution de traitement	66
II.1.4.6.2. Mode opératoire	66
a. Préparation de la solution de traitement 1	66
b. Préparation de la solution de traitement 2	67
c. Préparation de la solution de traitement 3	67
d. Préparation de la solution de traitement 4	68
e. Préparation de la solution de traitement 5	68
f. Préparation de la solution de traitement 6	69
g. Préparation de la solution de traitement 7	69

PARTIE II.2 : LES ANALYSES DES TRAITEMENTS ET LEURS

DESCRIPTIONS	70
II.2.1. Contrôles physicochimiques des traitements et des films traités.	70
II.2.1.1. Les réactifs chimiques	70
II.2.1.2. Lactosérum	70
II.2.1.2.1. Lactosérum (Caséine)	72
II.2.1.2.2. Valorisation du lactosérum	72

II.2.2. Analyses physicochimiques du suivi du traitement de décolmatage des membranes	73
II.2.2.1. Dosage acido-basique des carbonates CO_3^{2-}	73
II.2.2.2. Dosage de la silice par spectrophotométrie UV- Visible.....	74
II.2.2.2.1. Principe	74
II.2.2.2.2. Dosage de la silice (SiO_2)	75
a. Préparation de la solution fille à 10 mg.L^{-1} de Si^{4+} :	75
b. Dosage et courbe d'étalonnage	75
c. Dosage de l'échantillon de la solution après traitement	76
II.2.2.3. Analyse par spectrophotométrie d'adsorption atomique (SAA)	76
II.2.2.3.1. Principe de dosage par SAA	77
II.2.2.3.2. Mode opératoire	77
II.2.2.3.3. Appareillage	78
II.2.2.3.4. Dosage de Ca^{2+} par SAA	78
II.2.2.3.5. Dosage du Na^+	79
II.2.2.3.6. Dosage de Fe^{2+}	80
II.2.2.4. Analyse qualitative par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	81
II.2.2.4.1. Définition	81
II.2.2.4.2. Analyse de films de la membrane en polyamide	82
II.2.2.5. Analyse par diffraction de rayons (DRX).....	82
II.2.2.5.1. Principe	82
II.2.2.5.2. Analyse des films membranaires par DRX.....	84
<hr/>	
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	85
<hr/>	
III.1. Introduction	85
III.2. Résultats de l'observation visuelle externe, interne des membranes usées	85
III.2.1. Observation visuelle externe.....	85
III.2.2. Observation visuelle interne	85
III.3. Les résultats et discussion de l'analyse par la diffraction de rayon X (DRX)	86
III.4. Résultats et discussion du traitement I sur la membrane (M1)	87

III.4.1. Carbonates	87
III.4.2. Silice	89
III.4.3. Fer	90
III.4.4. Dosage de calcium.....	92
III.4.5. Sodium.....	94
III.5. Résultats et discussion du traitement II sur la membrane M2.....	95
III.5.1. Carbonates	95
III.5.2. Silice	97
III.6. Résultats et discussion de Traitement III appliqué sur la membrane M3	98
III.6.1. Carbonates	99
III.6.2. Silice	100
III.6.3. Fer	101
III.6.4. Calcium.....	101
III.6.5. Sodium.....	102
III.7. Résultats et discussion de Traitement IV appliqué sur la membrane M13.....	103
III.7.1. Silice	103
III.7.2. Fer	104
III.7.3. Calcium.....	105
III.8. Résultats et discussion de traitement V appliqué sur la membrane M14	105
III.8.1. Carbonates	106
III.8.2. Silice	106
III.8.3. Fer	107
III.8.4. Calcium.....	108
III.8.5. Sodium.....	108
III.9. Résultats et discussion de traitement VI appliqué sur la membrane M15.....	109
III.9.1. Carbonates	109
III.9.2. Silice	110
III.9.3. Fer	111
III.9.4. Calcium.....	112
III.9.5. Sodium.....	112
III.10. Résultats et discussion du traitement VII effectuer sur la membrane M14.....	113
III.10.1. Carbonate.....	113
III.10.2. La silice.....	114

III.10.3. Fer	115
III.10.4. Calcium.....	116
III.10.5. Sodium.....	116
IV.1. Les résultats d'analyse qualitative par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	117
III.11. Conclusion	118
CONCLUSION GENERAL	131
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	I
ANNEXES.....	VI

LISTE DES FIGURES

Figure *	Marché global des membranes en 2008.....	1
-----------------	------------------------------------------	---

CHAPITRE I

Figure I.1	Représentation schématique de la séparation par membrane	4
Figure I.2	Membrane symétrique.	6
Figure I.3	Membranes asymétriques ou anisotropes.	7
Figure I.4	Représentation d'une membrane composite	10
Figure I.5	Représentation schématique de membranes symétriques ou isotropes.	10
Figure I.6	Présentation du fonctionnement de la filtration frontale	11
Figure I.7	Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle	12
Figure I.8	Exemple d'un module Plane.	13
Figure I.9	Exemple d'un module spiralé.	13
Figure I.10	Principe de fonctionnement d'une membrane spirale vue en coupe.	14
Figure I.11	Exemple d'un module tubulaire monocanal et multicanaux.	14
Figure I.12	Exemple d'un module en fibres creuses	14
Figure I.13	Solutés retenus par une membrane en fonction de la taille de pore	19
Figure I.14	La porosité d'une membrane microporeuse	20
Figure I.15	La porosité d'une membrane ultraporeuse.	21
Figure I.16	La porosité d'une membrane nanoporeuse à base de polycyanurate	21
Figure I.17	Séparation en phase liquide par perméation à travers une membrane.....	23
Figure I.18	Principe de l'osmose et de l'osmose inverse.	24
Figure I.19	Représentation de la structure d'une membrane d'osmose inverse composite.	27
Figure I.20	Schématisation des différents mécanismes de colmatage.	28
Figure I.21	Schéma récapitulatif des principaux mécanismes de colmatage membranaire.	31
Figure I.22	Evolution du profil de concentration à l'intérieur de la couche limite et polarisation de concentration	33
Figure I.23	Représentation schématique des procédés de filtration et de rétrolavages	41
Figure I.24	Efficacités comparée des rétrolavages et nettoyages chimiques.	43

CHAPITRE II

Figure II.1	Photographie du dosage de produit séquestrant avant les filtres à cartouche ..	53
Figure II.2	Photographie filtre à cartouche	54
Figure II.3	Photographie la cartouche	54
Figure II.4	Schéma de processus de traitement de l'eau par osmose inverse à CEVITAL	55
Figure II.5	Photographie des lignes d'osmose inverse à CEVITAL	55
Figure II.6	Photographie d'un module spirale utilisé à CEVITAL	56
Figure II.7	Schéma représentatif des étapes du titrage de la dureté totale	58
Figure II.8	Schéma représentatif des étapes du titrage de la dureté calcique.....	58
Figure II.9	Schéma représentatif des étapes de la détermination de TA, TAC et chlorure	60
Figure II.10	Dimensions du module spiral de TW30HP.	61
Figure II.11	Photographie de la dissection de modules usés	63
Figure II.12	Schéma présentatif de déroulement et découpage des membranes à étudiée...	64
Figure II.13	Organigramme de l'ensemble des traitements suivis dans la partie pratique ..	65
Figure II.14	La forme chimique de Caséine.....	72
Figure II.15	Courbe d'étalonnage de la silice.	76
Figure II.16	Schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.	78
Figure II.17	Courbe d'étalonnage de calcium Ca^{2+} par SAA.....	79
Figure II.18	Courbe d'étalonnage du sodium Na^+ par SAA.	79
Figure II.19	Courbe d'étalonnage de Fe^{3+} par SAA	80
Figure II.20	Domaine des radiations infrarouges (IR)	81
Figure II.21	Schéma général de principe de fonctionnement d'un spectromètre IR-TF.....	82
Figure II.22	Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.....	83
Figure II.23	Goniomètre de la marque Bruker-AXS.....	83
Figure II.26	Montage de diffraction de RX par un échantillon	84

CHAPITRE III

Figure III.1	Photos d'observation visuelle interne des membranes usées.	86
Figure III.2	Analyse par diffraction X (DRX) de la poudre du colmatat	86
Figure III.3	Variations de la concentration de carbonate dans les solutions de traitement I lavage1 par HCl 0,02 N des tranches des 8 lots de la membrane M 1	87
Figure III.4	Les concentrations des carbonates dans les solutions de traitement I après lavage 2 avec le lactosérum naturel pur des tranches des 8 lots de la membrane M1	88
Figure III.5	Les concentrations de la silice dans les solutions de traitement I après lavage 1 par HCl 0,02 N des tranches des 8 lots de la membrane M1.	89
Figure III.6	: Les concentrations de la silice dans les solutions de traitement I après lavage 2 avec le lactosérum naturel et pur, des tranches des 8 lots de la membrane M1	90
Figure III.7	Les concentrations en fer dans les solutions de traitement I après lavage 1 avec HCl 0,02 N des tranches des 8 lots de la membrane M1.....	91
Figure III.8	Les concentrations en fer dans les solutions de traitement I après lavage 2 par lactosérum naturel et pur, des tranches des 8 lots de la membrane M1	92
Figure III.9	Les concentrations en calcium dans les solutions de traitement I après lavage 1 avec le lactosérum naturel, des tranches des 8 lots de la membrane M1	92
Figure III.10	Les concentrations en calcium dans les solutions de traitement I après lavage 2 par lactosérum naturel, des tranches des 8 lots de la membrane M1	93
Figure III.11	Les concentrations en sodium dans les solutions de traitement 1 après lavage 1 avec HCl à 0,02 N, des tranches des 8 lots de la membrane M1	94
Figure III.12	Variation des concentrations en sodium dans les solutions de traitement 1 du lavage 2 par le lactosérum, des tranches des 8 lots de la membrane M1	95
Figure III.13	Les concentrations en carbonates dans les solutions de traitement II du lavage1 par HNO ₃ 0,02 N, des tranches des 8 lots de la membrane M2	96
Figure III.14	Les concentrations des carbonates dans les solutions de traitement II après le lavage 2 avec le lactosérum naturel et pur, sur les tranches des 8 lots de la membrane M2	96
Figure III.15	Les concentrations de silice dans les solutions de traitement II après lavage 1 avec HNO ₃ 0,02 N des tranches des 8 lots de la membrane M2.....	97

- Figure III.16** Les concentrations de silice dans les solutions de traitement II après lavage 2 avec le lactosérum naturel et pur, sur les tranches des 8 lots de la membrane M2 98
- Figure III.17** Les concentrations en carbonates dans les solutions NaOH/Lactosérum naturel du traitement III après lavage des tranches des 8 lots de la membrane M3 99
- Figure III.18** Les concentrations en silice dans les solutions de traitement III (Lac : Lactosérum/NaOH), des tranches des 8 lots de la membrane M3 100
- Figure III.19** Les concentrations en fer dans les solutions de traitement III après lavage 2 101
- Figure III.20** Les concentrations de calcium dans les solutions de traitement III après lavage 102
- Figure III.21** Les concentrations de sodium dans les solutions de traitement III après lavage 103
- Figure III.22** Les concentrations de la silice dans les solutions de traitement IV après lavage avec différents taux en NaOH 0,02 N des 8 lots de la membrane M13. 104
- Figure III.23** Les concentrations de fer dans les solutions de traitement IV après lavage avec NaOH dilué a différentes concentration des 5 lots de la membrane M13..... 105
- Figure III.24** Variation des concentrations en carbonates dans les solutions de traitement V après lavage avec (50% HCl, 50% LAC), dans les lots de la membrane M14 106
- Figure III.25** Les concentrations de la silice dans les solutions de traitement V après lavage avec (50% HCl, 50% LAC), des lots de la membrane M14 107
- Figure III.26** Les concentrations en fer dans les solutions de traitement après lavage avec (50% HCl, 50% LAC), des lots de la membrane M14..... 107
- Figure III.27** Les concentrations de calcium dans les solutions de traitement V après lavage (50% HCl, 50% LAC), des 5 lots de la membrane M14..... 108
- Figure III.28** Les concentrations de sodium dans les solutions de traitement V après lavage (50% HCl, 50% LAC), des 5 lots de la membrane M14..... 109
- Figure III.29** Les concentrations des carbonates dans les solutions de traitement VI après lavage (50% NaOH, 50% LAC), des lots de la membrane M15 110
- Figure III.30** Les concentrations en silice dans les solutions de traitement VI après lavage (50% NaOH, 50% LAC), des lots de la membrane M15 111
- Figure III.31** Les concentrations de fer dans les solutions de traitement VI après lavage avec (50% NaOH et 50% LAC), des lots de la membrane M15 111
- Figure III.32** Les concentrations de calcium dans les solutions de traitement VI après lavage (50% NaOH, 50% LAC), des lots de la membrane M15 112

Figure III.33	Les concentrations en calcium dans les solutions de traitement VI après lavage (50% NaOH, 50% LAC), des lots de la membrane M15	113
Figure III.34	Les concentrations en carbonate dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14	114
Figure III.35	Les concentrations en silice dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14	115
Figure III.36	Les concentrations en fer dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14	115
Figure III.37	Les concentrations en calcium dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14	116
Figure III.38	Les concentrations en sodium dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14	128
Figure III.39	Comparaison des spectres IR de la poudre du colmatât, et de la tranche du lot 8 de la membrane M14 avant et après lavage avec la solution (50% HCl et 50% LAC).....	117

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1	Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition.....	8
Tableau I.2	Avantages et inconvénients des différents modules membranaires	16
Tableau I.3	Les différents paramètres de fonctionnement d'une osmose inverse.	25
Tableau I.4	Produits utilisés lors de nettoyages chimiques	43
Tableau I.5	Evolution des propriétés des ordures ménagères.....	46

CHAPITRE II

Tableau II.1	Les caractéristiques de module TW30HP	64
Tableau II.2	Les différentes solutions utilisées pour le traitement des échantillons de membrane d'osmose inverse colmatée	68
Tableau II.3	Les solutions de traitement T3 à différents pourcentages NaOH/LAC.....	70
Tableau II.4	Les solutions de traitement avec de NaOH à 0,02 N dilué seul à différentes concentrations	71
Tableau II.5	Les réactifs chimiques utilisés.....	72
Tableau II.6	Les compositions d'un lactosérum acide de caséinerie.....	73

LISTE DES ABREVIATIONS

ASTM	American Society for testing and materials
DRX	Diffraction de rayon X
EDTA	Acide éthylènediaminotétraacétique
IR	Infrarouge
MEB	Microscopie électronique à balayage
M_i	Membrane (i=1, 2, 3,... ,15)
MF	Microfiltration
MON	Matière organique naturelle
n	Un nombre entier appelé « ordre de diffraction »
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
SAA	Spectrophotométrie d'adsorption atomique
SP	Potentiel d'écoulement
TD-FLOC	Alkaline Detergent FLOC
TD WASH 1	Alkaline Detergent wash 1 (Lavage au detergent alcalin 1)
TD WASH 2	Alkaline Detergent wash 2 (Lavage au detergent alcalin 2)
TD WASH 3	Alkaline Detergent wash 3 (Lavage au detergent alcalin 3)
TD WASH 4	Alkaline Detergent wash 4 (Lavage au detergent alcalin 4)
TD WASH 1 FER	Alkaline Detergent wash 1 (Lavage au detergent alcalin 1)
T_i	Traitement i où (i= 1, 2, ... , 7)
TW30HP	Tap water high production (Robinet d'eau haute production)
UF	Ultrafiltration
UV	Ultra violet

NOMENCLATURES

Éléments	Nomenclatures
Ca^{2+}	Calcium
CaCO_3	Bicarbonate de sodium
Cl_2	Chlore
ClO_2	Dioxyde de chlore
CO_3^{2-}	Bicarbonate
Fe^{2+}	Fer
H^+	Hydrogène
H_2O	Oxyde d'hydrogène (Eau)
H_2SO_4	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorhydrique
HNO_3	Acide nitrique
HOCl	Acide hydrochloreux
Mn	Manganèse
MnO_2	Dioxyde de manganèse (Pyrolusite)
MnO_4^-	permanganate
Na^+	Sodium
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Métabisulfite de sodium (pyrosulfite de sodium)
Na_2SO_4	Sulfate de sodium
NaHSO_3	Bisulfite de sodium
NaOCl	Hypochlorite de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
OCl^-	
P	Phosphore
Si^{4+}	Silicone
SiO_2	Silice

Symboles	Définitions	Unités
Lettres Latins :		
C	Concentration molaire du soluté	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C₀	Concentration de l'espèce à retenir dans la solution	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Ca	Concentration de l'alimentation	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Cp	Concentration dans le perméat ou concentration de production	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
CR	Concentration dans retentât ou concentration des rejets	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
D	Coefficient de diffusion des espèces	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
FC	Facteur de conversion ou débit spécifique, ou flux volumique Flux de perméat	/
J	Viscosité du perméat	$\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
h	Nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte	Pa.s
i	Intention de lumière a sortie.	/
I	Intention de lumière d'entrée.	Cd (candela)
I₀	L'épaisseur de a solution traversée	Cd (candela)
L	Perméabilité hydraulique	cm
LP	Perméabilité de la membrane au solvant	$\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$
Lp₀	Modified Fouling Index	$\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$
MFI	Modified fouling index by using ultrafiltration membrane	$\text{S} \cdot \text{L}^{-2}$
MFI-UF	Flux de matière	
N	Potentiel d'hydrogène	
pH	Pression relative du perméat	
Pp	Passage des sels	bar
PS	Pression transmembranaire	
PTM	Débit d'alimentation à l'entrée (perméat + retentât)	bar
Q₀	Débit d'alimentation	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
QA	Débit du solvant non filtrée (concentrât ou retentât)	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Qc	Débit de filtration du solvant pur (perméat)	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
QP	Constante de gaz parfait	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R		$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	Résistance due au colmatage	
RC	Résistance hydraulique de la membrane	m^{-1}

R_m	Rétention observée	m ⁻¹
R_{obs}	Rejet des sels	/
RS	Surface de la membrane du test de MFI	
S₀	Surface de la membrane	17,34 . 10 ⁻⁴ m ²
S	Silt Density Index	m ²
SDI	Silt Density Index 0 (t = 15 minutes)	% min ⁻¹
SDI15	Température absolue	% min ⁻¹
T	Temps après le départ de la mesure	°C ou K
t	Temps initial pour filtrer un échantillon de 500 ml	min
t1	Temps pour filtrer un échantillon de 500 ml après le temps t	sec
t2	Taux de rétention	sec
TR	Titre hydrotimétrique total	/
TH	Titre hydrotimétrique calcique	°F
TH_{Ca}	Dureté magnésienne	°F
TH_{Mg}	Titre alcalimétrique	°F
TA	Titre alcalimétrique complet	°F
TAC	Volume	°F
V	Volume d'EDTA versé pour titrer l'échantillon d'eau ml	m ³
V_{ech}	Volume d'EDTA versé pour titrer l'eau distillée. ml	m ³
V_{blanc}	Distance normale à la membrane	m ³
X	Taux de conversion	m
Y		/

LETTRES GRECQUES :

Tanα	Pente de la partie linéaire de la courbe f(V)= t/V	/
Π	Pression osmotique	bar
ΔΠ	Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane	Pa
ΔP	Différence de pression de part et d'autre de la membrane (pression transmembranaire)	bar ou KPa
ΔP₀	Pression Transmembranaire à 210 KPa (Référence)	kPa
μ	Viscosité dynamique de l'eau	Pa . s

μ_{20}	Viscosité de l'eau à la température 20°C	Pa . s
μ_S	Viscosité à la température de l'expérience	Pa . s
μ_T	Viscosité de l'eau à la température de la solution	Pa . s
δ	Distance à la paroi	m
λ	Longueur d'onde des rayons X	nm
θ	Ongle	Degré
ε	Le coefficient d'absorption molaire	$\text{Cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Au XXème siècle, la population mondiale a triplé et la consommation d'eau a sextuplé. Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS), 3,4 millions de personnes, principalement des enfants, meurent chaque année de maladies dues à la mauvaise qualité de l'eau et 2,4 milliards de personnes manquent d'eau pour leurs besoins d'hygiène élémentaire. En outre, l'accès à l'eau est inégal: un enfant né dans un pays développé consomme 30 à 50 fois plus d'eau qu'un enfant né dans un pays en voie de développement. Les ressources en eau douce sont limitées et l'accroissement prévu de la population ainsi que le développement industriel (l'industrie consomme 20% de l'eau produite) font craindre une rupture des ressources en eau [1].

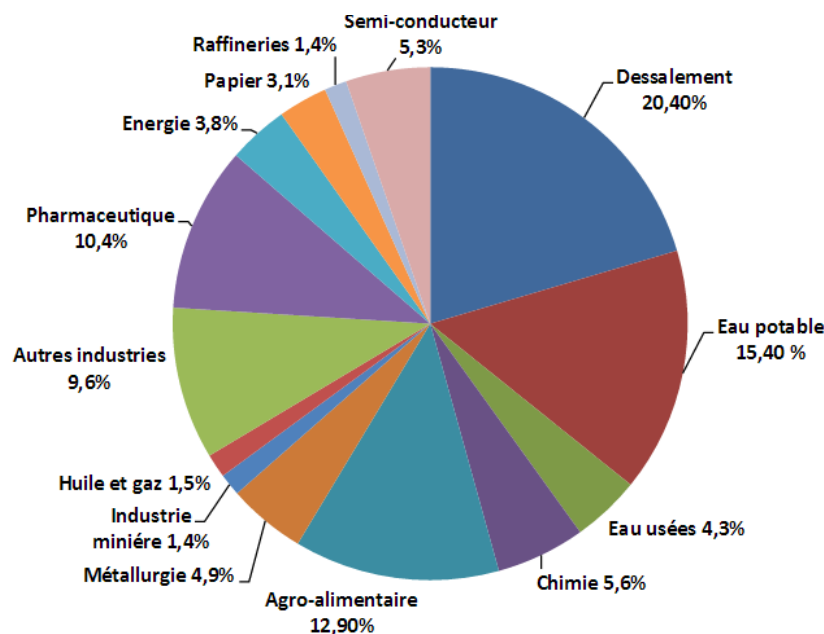


Figure * : *Marché global des membranes en 2008 [1].*

Dans ce contexte, les procédés membranaires n'ont cessé de se développer depuis une vingtaine d'années, car ils permettent de produire une eau de qualité pour la consommation humaine et pour l'industrie avec une grande fiabilité. La figure suivante représente le marché global des membranes en 2008. Le traitement de l'eau représente 40% du marché global des membranes. Parmi ce marché, 15,4% concerne la potabilisation des eaux de surface ou des eaux souterraines, 4,3% pour le traitement des eaux usées et 20,4% pour le dessalement [1].

Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle environnemental important. Ces procédés permettent la production d'eau destinée soit à

la consommation humaine (dessalement de l'eau) soit aux industries (réutilisation de l'eau) qui consomment de l'eau de pureté contrôlée dans leur chaîne de production (industries agroalimentaires, industrie pharmaceutique, etc.). L'utilisation des techniques membranaires connaît une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'application. Ce développement devrait s'amplifier encore, du fait de l'émergence des problématiques liées à la préservation de la ressource (production durable), de l'environnement (dépollution des effluents industriels) et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de ces nouveaux procédés de séparation [2].

Dans les conditions d'utilisation en Algérie, la durée de vie de la majorité de membranes d'osmose inverse n'excède pas trois ans, ainsi le vieillissement de membranes est caractérisé par une dégradation de leurs performances. Dans la plupart des cas, les effets du vieillissement sont peu ou mal connus à l'échelle locale et des mesures globales (flux, pression transmembranaire, débit de perméat, taux de rétention...) ne permettent pas de les caractériser.

Il est nécessaire d'étudier le phénomène du vieillissement de membranes d'osmose inverse, afin de prolonger leur durée de vie et donc de réduire les coûts de production d'eau. Il a fallu sélectionner sur des sites industriels des membranes d'osmose inverse usées, pour réaliser les essais de diagnostic. Ces essais permettent d'analyser et de comprendre les liens entre la dégradation des performances, observée à l'échelle macroscopique et à l'échelle à laquelle se déroule le vieillissement [1].

Notre travail a porté sur l'étude du vieillissement de membranes d'osmose inverse (OI) usées prélevées à l'usine de CEVITAL.

Il comporte trois chapitres :

Le premier chapitre regroupe un certain nombre de généralités relatives aux procédés de séparation membranaire, les différents types de membranes, leur utilisation ainsi que les principales propriétés de membranes vis-à-vis d'un fluide à traiter sont présentées.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes développées pour réaliser cette étude.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à évaluer les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

CHAPITRE I :

COLMATAGE DES MEMBRANES D'OSMOSE INVERSE

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique, dont la première partie porte sur la description des membranes de filtration, à savoir leurs classifications, leurs structures, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires, ainsi que d'une manière générale les domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression. Ensuite, dans la deuxième partie, nous détaillons le modèle de filtration par membrane à osmose inverse et les facteurs limitant (polarisation de concentration, colmatage). Nous étudierons ensuite les procédés de nettoyage de ces membranes colmatées.

PARTIE I.1: GENERALITES SUR LES MEMBRANES DE FILTRATION

I.1.1. Historique et développements

Connaissant un fort développement industriel à partir des années 1980, les fondements scientifiques à la base de la technologie membranaire remontent au XVIII^{ème} siècle. La première publication à ce sujet a été en 1748, où le clerc J.A. Nollet a découvert le phénomène de l'osmose, soit le passage de molécule à travers une membrane induit par un potentiel chimique lié à un gradient de concentration. Le siècle suivant est consacré pour la compréhension de ce phénomène, attisée par les intérêts des sciences de la médecine et de la biologie (les mécanismes de la physiologie cellulaire). Les premiers travaux de recherche sont réalisés à l'époque avec des membranes d'origine animale (vessies) et végétale (pellicules d'oignons) [3].

Ce n'est que plus de 100 ans après que le terme de dialyse a vu le jour. L'opération de dialyse désigne alors la séparation d'espèces chimiques, fondée sur leurs propriétés osmotiques. Les premières membranes synthétiques sont réalisées à bases de polymères cellulosiques. Les principes scientifiques de l'osmose seront alors complétés 5 années plus tard, par les travaux de Van't Hoff. C'est au cours du XX^{ème} siècle que le développement des procédés membranaires a atteint son apogée. En 1907, le scientifique Bechold a introduit le terme d'ultrafiltration conjointement à ses travaux réalisés avec des membranes, toujours de nature cellulosique, mais consistant cette fois à l'imprégnation de filtres papier par une solution de collodion dans de l'acide acétique. Les prémisses des membranes composites se

dessinent alors, la mise en œuvre se fait par la mise en circulation d'une solution d'alimentation perpendiculairement à la membrane sous l'effet d'un gradient de pression appelé pression transmembranaire (PTM). De l'ordre de plusieurs atmosphères, elle devient ainsi une force motrice majeure contribuant au transfert de composés à travers la membrane. La PTM a notamment permis d'accroître significativement le rendement des procédés de filtration [3].

En 1950 Hassler a fait l'apparition du premier concept de membrane de dessalement. Les dix années suivantes ont été marquées par le développement de la conception technique et des matériaux membranaires, à l'origine des installations industrielles et de recherche majoritairement représentées aujourd'hui. Les travaux de recherche de Lonsdale pour l'élaboration de membranes composites en 1960, et ceux de Loeb-Sourirajan pour l'invention des membranes asymétriques deux ans plus tard, en représentent les principales avancées [3].

I.1.2. Définition de la membrane

De façon générale, une membrane peut être définie comme étant une couche mince (barrière séparative) permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression "force motrice"). Les critères de séparation des particules, des molécules ou encore des ions peuvent être d'ordre stérique (dimension et forme), chimique (nature) ou encore dépendre de la charge électrique [4]. En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues [5] (Figure I.1).

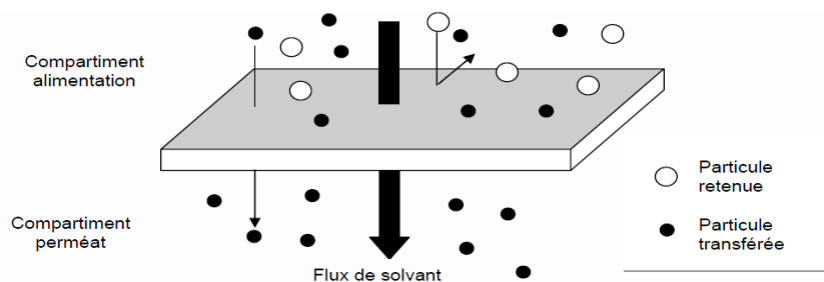


Figure I.1 : Représentation schématique de la séparation par membrane [4].

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (Figure I.1) [4]. Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes [5] :

- Le Retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- Le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.

I.1.3. Fabrication des membranes

La fabrication des membranes fait appel à des techniques dites « d'inversion de phase ». La plus couramment utilisée est celle de la « coagulation par immersion dans un non solvant » qui permet d'obtenir une grande variété structurale. Le principe est basé sur l'exploitation des phénomènes de démixtion par utilisation de mélanges à miscibilité partielle. Le polymère est ainsi dissout dans un solvant approprié et cette solution est ensuite immergée dans un non solvant, ce qui provoque la coagulation de la phase la plus riche en polymère. La coagulation permet d'acquérir une structure poreuse où les vides sont remplis du mélange solvant-coagulant. Des agents peuvent être ajoutés pour jouer sur la porosité ou la structure asymétrique de la membrane ainsi constituée. La coagulation est gouvernée par les différentes compositions des solutions et par les conditions physiques. La forme définitive de la membrane est donnée lors de la phase de coagulation [6].

Les membranes sont conditionnées sous forme plane (en feuillets), tubulaire (diamètre de un à quelques millimètres) ou en fibres creuses (diamètre de quelques dixièmes de millimètres). Les membranes planes sont constituées par un support poreux fibreux, sur lequel est déposé le polymère formant la couche filtrante. La fabrication de la couche active se fait dans des conditions similaires à celle de la fabrication des matériaux pour les fibres creuses. Pour ces dernières, l'élaboration de la membrane se fait par injection dans une filière du mélange solvant-polymère. A ce niveau, une partie du solvant s'évapore et la fibre ainsi préformée est alors trempée dans le bain coagulant. Un second bain à chaud, « réticulant », permet d'éliminer le reste du solvant et de conférer aux fibres leurs propriétés mécaniques définitives. Les fibres sont ensuite, soit conditionnées sur des bobines, soit directement mises en faisceaux pour la fabrication de modules [6].

Le dernier aspect de la fabrication concerne les problèmes de conditionnement des membranes après fabrication. Il peut apparaître des problèmes de mouillabilité ou des risques de biodégradabilité lors de la conservation. Il convient donc d'ajouter des agents de conditionnement comme le bisulfite de sodium et/ou la glycérine qui permettent de conserver les propriétés des membranes [6].

I.1.4. Structure des membranes et nature chimique de ses matériaux

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (pharmaceutique, agroalimentaire, ...etc) [7].

I.1.4.1. Types des membranes par structures de ses matériaux

La structure des matériaux permet de distinguer différents types de membranes [8]:

I.1.4.1.1. Les membranes symétriques (ou isotropes)

Elles possèdent des propriétés structurelles constantes homogènes sur toute leur épaisseur (Figure I.2). Ainsi, les critères de résistance au transfert sont conditionnés principalement par leur épaisseur respective [3].

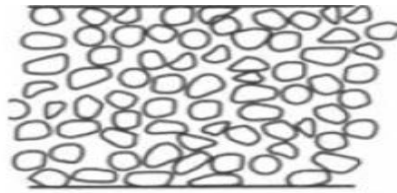


Figure I.2 : Membrane symétrique [9].

I.1.4.1.2. Les membranes asymétriques (ou anisotropes)

Elles présentent une structure hétérogène, leur structure composite varie de la surface de la membrane vers l'intérieur (Figure I.3). Elles sont constituées soit du même polymère, dont la porosité varie à travers l'épaisseur de la membrane, soit de plusieurs polymères différents aux propriétés distinctes (membranes composites) disposés en couches. Les membranes composites comportent en général un support macroporeux sur lequel est déposée une couche filtrante de faible épaisseur gouvernant les propriétés de tamisage moléculaire [3].

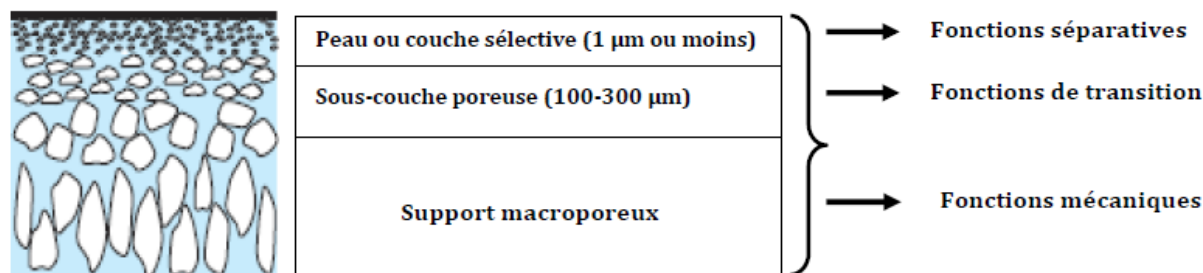


Figure I.3 : Membranes asymétriques ou anisotropes [10].

I.1.4.2. Types des membranes par natures de ses matériaux

Les matériaux membranaires doivent pouvoir être mis en forme facilement et permettre la fabrication d'une membrane fine, résistante, sélective et perméable. Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes, quatre grandes catégories existent : les membranes organiques (polymères), les membranes inorganiques (minérales) et les membranes composites (hybrides), et les membranes échangeuses d'ions [10].

I.1.4.2.1. Les membranes organiques

Les membranes organiques sont les premières à avoir fait leur apparition sur le marché. On distingue généralement *Les membranes à base d'acétate de cellulose*, *Les membranes à base des polymères de synthèse* [9] :

a. Les membranes à base d'acétate de cellulose

Parmi les polymères organiques, les membranes dites de « 1ère génération » se composent de dérivés cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...). Utilisées pour les séparations attenantes au milieu aqueux, elles présentent une forte perméabilité à l'eau, une facilité technique de mise en œuvre et des coûts de production avantageux. Cependant, leurs performances se limitent à des conditions biologiques et physico-chimiques relativement restreintes. Elles sont en effet vulnérables aux risques microbiologiques, ne peuvent être utilisées que dans des gammes de pH étroites (généralement pH = 4-6), sont sensibles à l'hydrolyse et présentent une faible résistance thermique (dégradation manifeste à partir de 35-40 °C) [3].

b. Les membranes à base des polymères de synthèse

Les membranes dites de « 2^{ème} génération » sont représentées par l'ensemble des polymères organiques de synthèse (polyamides cycliques, polysulfones, polycarbonates, polymères fluorés ou silicones...). Elles possèdent des résistances thermiques, chimiques et biologiques accrues et ont donc fortement contribué à l'extension des domaines d'application de la technologie membranaire [3].

Le tableau I.1 ci-dessous regroupe les avantages et inconvénients des membranes organiques suivants leur composition en se basant sur certains critères (Perméabilité, Sélectivité, Stabilité chimique ou thermique, Sensibilité au chlore) [8].

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition [8].

Composition	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	<ul style="list-style-type: none"> • Perméabilité élevée ; • Sélectivité élevée ; • Mise en œuvre assez aisée ; • Adsorption des protéines faible ; • Colmatage moindre. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible à la température ; • Sensible au pH ; • Sensible au chlore ; • Sensible au compactage ; • Sensible aux microorganismes
Type polyamide	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Grande sensibilité au chlore ; • Faible perméabilité ; • Phénomènes d'adsorption
Type polysulfone	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne stabilité thermique et au pH ; • Résistance au chlore. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible au compactage ; • Adsorptions.
Matériaux acryliques	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne stabilité thermique et chimique ; • Stockage à sec possible. 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible résistance mécanique ; • Pores de diamètres assez Elevés.
Matériaux fluorés	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne stabilité thermique et chimique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible perméabilité ; • Microfiltration uniquement.
Membranes composites	<ul style="list-style-type: none"> • Bonnes caractéristiques : (perméabilité et sélectivité) ; • Stabilité de pH 2 à 11 ; • Bonne teneur en température. 	

I.1.4.2.2. Les membranes inorganiques (ou minérales)

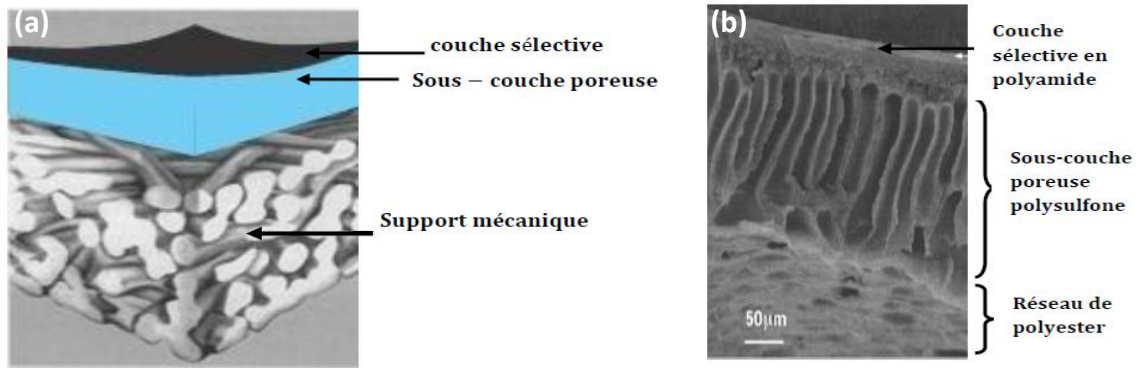
L'apparition des membranes inorganiques (ou minérales) réalisées à partir de matériaux céramiques et/ou métalliques (alumine, dioxyde de titane...) (sont composées de corps entièrement minéraux), a permis d'envisager l'application de la technologie membranaire dans des conditions encore plus drastiques. Elles sont généralement de durée de vie plus importante et plus résistantes que leurs concurrentes organiques (résistance à des températures jusqu'à 1000°C pour les membranes céramiques) Cependant, des possibilités restreintes de modification de surface ainsi qu'un coût élevé de production entachent leur compétitivité face aux membranes de nature organique [3]. L'arrivée de ces membranes inorganiques, a permis de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique, ce qui a ouvert de nouvelles voies dans la séparation par membrane [8].

I.1.4.2.3. Les membranes composites (hybrides)

La synthèse des membranes composites (également nommées membranes hybrides), constituées d'une association entre polymères organiques et matériaux inorganiques (Figure I.4), qui offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés, ou une résistance chimique et thermique considérable [11].

Cette famille de membranes comporte deux classes, établies en fonction de la nature des interactions permettant l'association des polymères constitutifs. On distingue alors [3]:

- Les membranes où seules des interactions non-covalentes régissent leur structure. Il s'agit de matériaux composites (à l'échelle micro- ou nanoscopique) dans lesquels une des deux phases (organique ou inorganique) est dispersée dans une matrice de nature différente [3].
- Les membranes hybrides regroupent les matériaux dont les parties organiques et inorganiques sont liées de manière covalente. Il peut consister soit en un milieu hybride homogène, soit en un milieu hétérogène dont une matrice principale (support) est modifiée en sa surface par greffage de fonctions variables [3].



(a) : Représentation schématique d'une membrane composite [10].

(b) : Exemple de membrane composite : sous couche en polysulfone – couche active en polyamide [12].

Figure I.4 : Représentation d'une membrane composite.

I.1.4.2.4. Les membranes échangeuses d'ions :

Les membranes échangeuses d'ions, fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse et l'électro-désionisation font appel à cette technologie. Leur principal domaine d'application actuel est le dessalement de l'eau et le traitement des effluents des installations de protection et de décoration des métaux [8].

I.1.4.3. Membranes poreuses et membranes denses

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux (Figure I.5). Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la membrane. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces intergranulaires. Même s'il existe quelques types de membranes ayant des pores droits et de géométrie bien définie, la plupart des matériaux commercialisés sont caractérisés par un réseau de pores tortueux et interconnectés. [1]

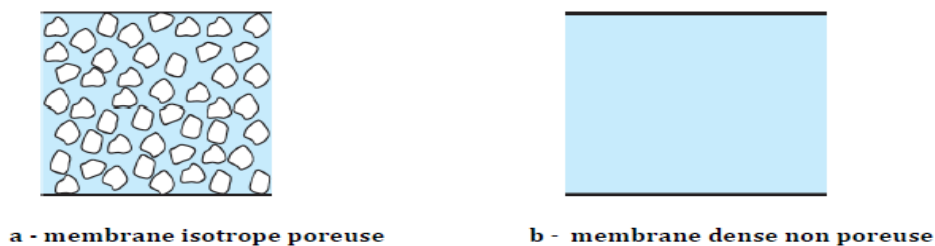


Figure I.5 : Représentation schématique de membranes symétriques ou isotropes [10].

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane [1].

I.1.5. Mode de fonctionnement des systèmes membranaires

Il y a deux types de fonctionnement des systèmes membranaires: la filtration frontale (Deadend) et la filtration tangentielle (Cross-Flow) [13] :

I.1.5.1. Filtration frontale

En mode frontal (Figure I.6), le flux d'alimentation arrive dans la direction perpendiculaire au plan de la membrane. Les particules solides et les solutés sont retenus à la surface et leur dépôt entraîne une superposition de couches qui vont progressivement provoquer le colmatage par la formation d'un gâteau. Cela exige un nettoyage périodique [14].

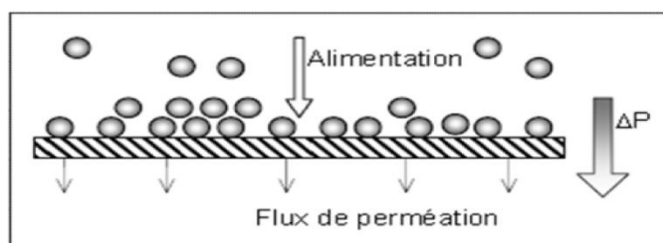


Figure I.6 : *Présentation du fonctionnement de la filtration frontale* [15].

En filtration frontale, le courant à travers la membrane entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface de cette membrane. Les espèces retenues par cette dernière s'y accumulent très rapidement. En absence de courant de balayage tangential de la surface de la membrane, l'efficacité des processus de transport qui limitent l'accumulation à cette surface est restreinte, ce qui favorise un colmatage rapide de la membrane [6].

I.1.5.2. Filtration Tangentielle

En filtration tangentielle, le fluide à traiter entre dans le module pour venir au contact de la membrane suivant un flux tangential. Dans ce mode de mise en œuvre, il y a donc nécessairement une entrée correspondant à l'alimentation et deux sorties que sont le perméat qui correspond au passage d'une partie du flux initial à travers la membrane et le concentrât ou retentât qui représente le flux qui n'est pas passé à travers la membrane [13] (Figure I.7).

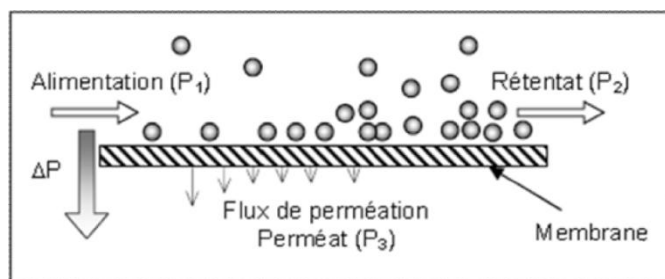


Figure I.7: Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle [15].

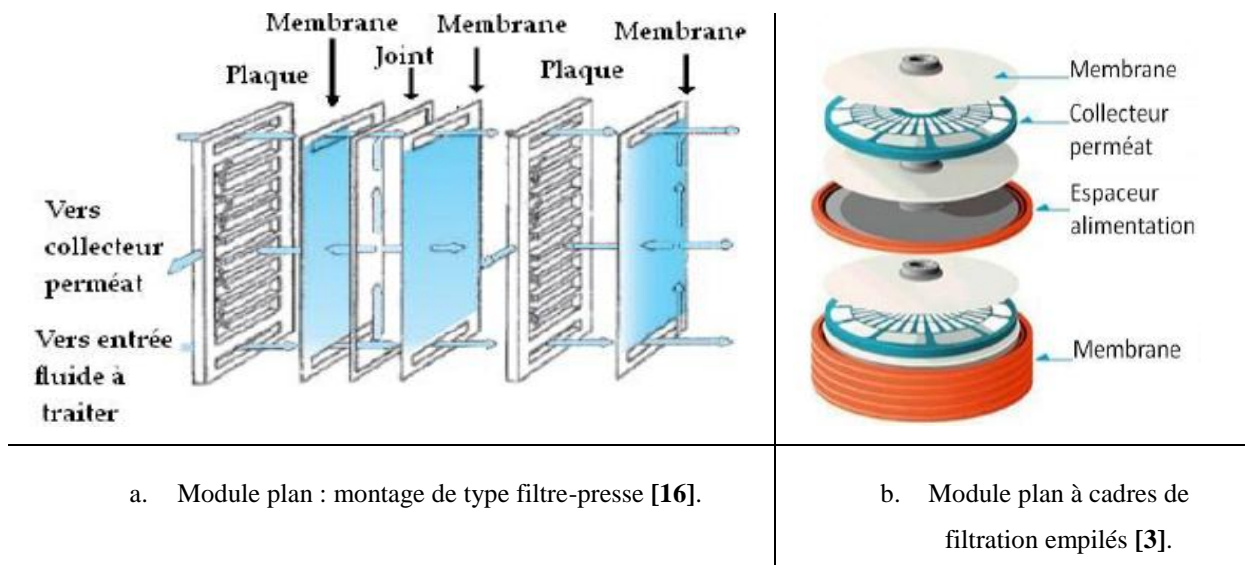
Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane limitant ainsi l'accumulation des particules et réduit par conséquent le processus de colmatage [6].

I.1.6. Configuration des modules et mise en forme des membranes

Les principaux modules de filtration employés sont les suivants : « Module Plane, Module Spirale, Module Tubulaire, et Module à Fibre Creux » :

I.1.6.1. Module Plane

Il s'agit de la forme de module la plus simple (Figure I.8). Ils peuvent comporter une seule (échelle laboratoire) ou une succession d'un grand nombre de membranes (échelle industrielle type filtre presse). Son inconvénient majeur réside en sa plus faible densité de membranes envisageable, entraînant des coûts d'installation et opératoires accrus. En outre, cette configuration présente également des difficultés de maintien de l'étanchéité interne et externe (discontinuités dans le cas d'empilements par exemple). Malgré la possibilité de remplacement individuel des éléments constitutifs de l'installation de filtration, une espérance de vie plus faible des membranes concoure à des frais de maintenance élevés. Les conceptions modernes de ce type de module se concentrent essentiellement sur la tolérance de très fortes pressions (PTM > 100 bar). Elles ne concernent qu'un faible débouché pour les technologies baromembranaires. [3]



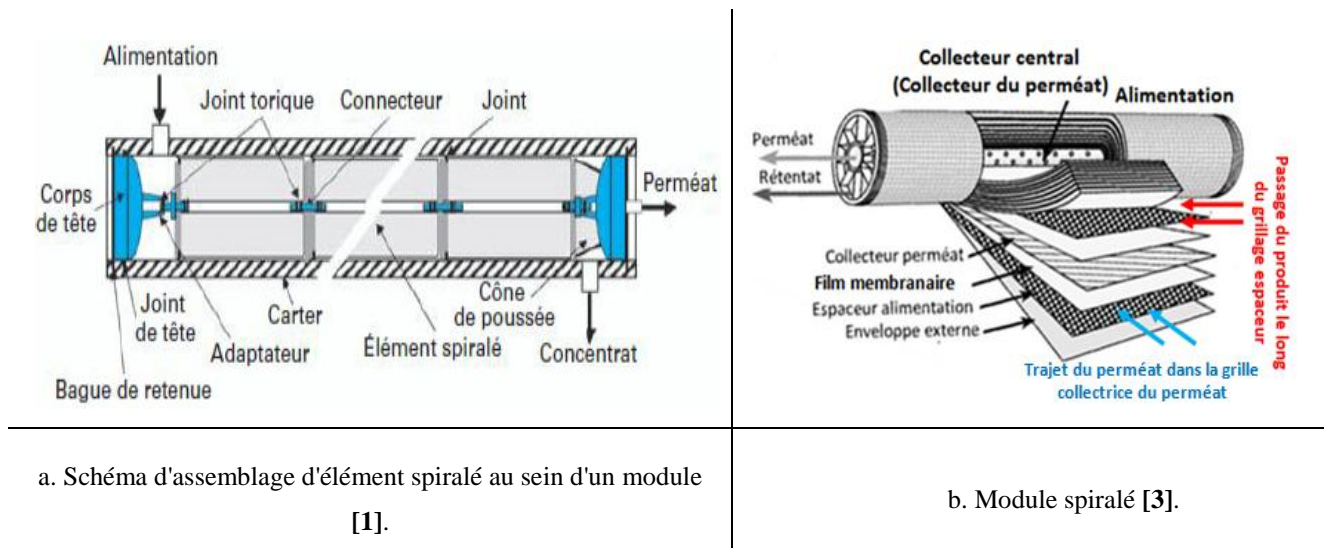
a. Module plan : montage de type filtre-presse [16].

b. Module plan à cadres de filtration empilés [3].

Figure I.8 : Exemple d'un module plane.

I.1.6.3. Module spiral

Ceux-ci constituent l'essentiel du marché de membranes actuelles. Il s'agit de plusieurs couches de membranes enroulées autour d'un axe tubulaire macroporeux (Figure I.9).



a. Schéma d'assemblage d'élément spiralé au sein d'un module [1].

b. Module spiralé [3].

Figure I.9 : Exemple d'un module spiralé.

Dans le cylindre multicouche ainsi formé, l'écoulement du filtrat adopte un chemin spiralé jusqu'au tube central, tandis que la solution d'alimentation circule de façon axiale (Figure I.10).

Ces modules sont caractérisés par une maintenance facilitée, une grande compacité, une forte résistance mécanique et des faibles frais de remplacement. Initialement développés pour le dessalement de l'eau, les modules spiralés ont très vite été attractifs pour les industries du

lait, de la papeterie, de la production d’eau ultrapure pour devenir aujourd’hui la configuration standard adoptée en industrie [3].



Figure I.10 : Principe de fonctionnement d'une membrane spirale vue en coupe [17] .

I.1.6.4. Module tubulaire

Comme leur nom l’indique, ils sont constitués par des faisceaux de tubes encastrés dans un support résistant (inox, PVC ou fibre de verre renforcée), ces modules peuvent être monocanal ou multicanaux (Figure I.11) [1].

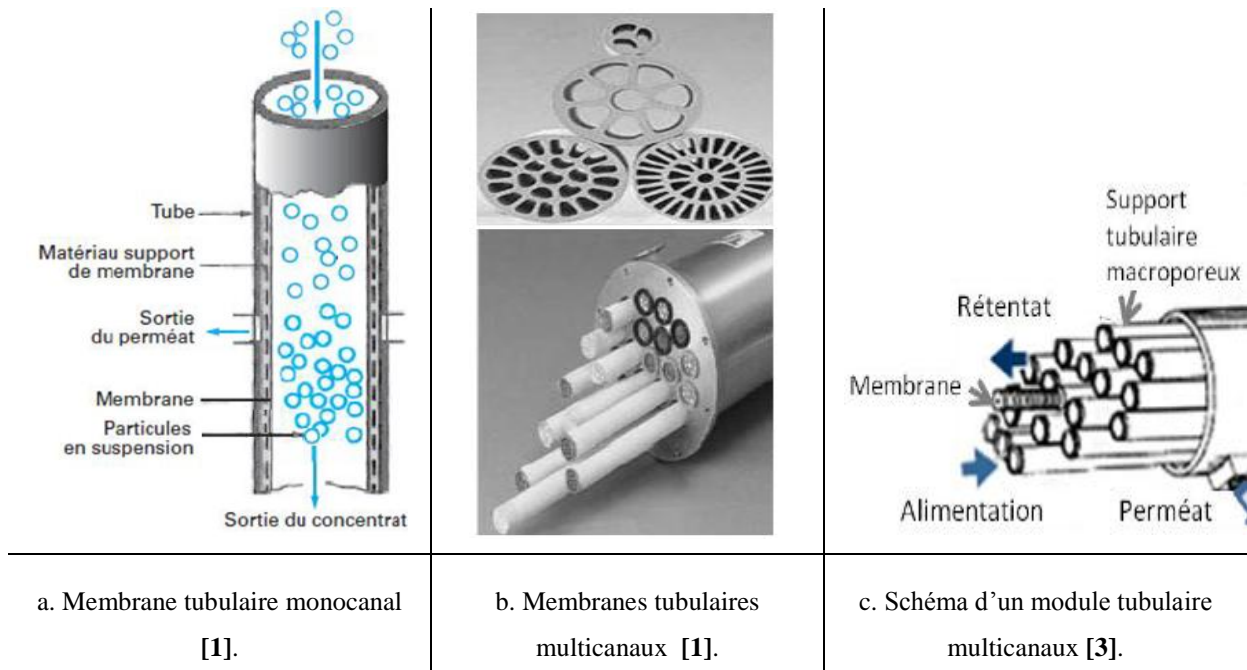


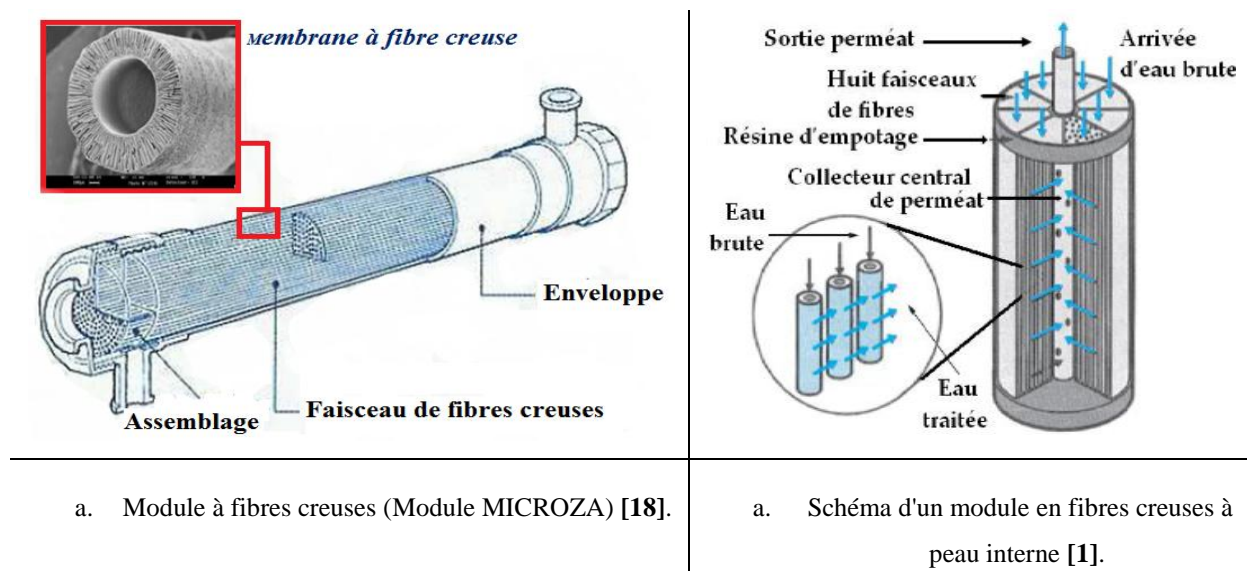
Figure I.11 : Exemple d'un module tubulaire monocanal et multicanaux.

Le diamètre intérieur de chaque tube est généralement compris entre 4 et 25 mm, les dimensions étant régies essentiellement par la viscosité du fluide à traiter. La couche filtrante

est localisée à l'intérieur des tubes, supportée par une trame macroporeuse rigide. Les membranes sont généralement de nature minérale (type céramique le plus souvent). Les grands diamètres internes que proposent ces modules sont un avantage certain envers l'obturation. Ils sont alors préférentiellement choisis dans le cas de fluides à traiter visqueux et/ou colmatant. En effet, ils supportent très bien les solides et/ou les fibres en suspension, même présents en grande quantité. Néanmoins, cette même propriété leur confère une faible densité membranaire concevable, une forte consommation d'énergie liée à la mise en circulation du fluide et des quantités importantes de produits nettoyants et d'eau nécessaires pour le rinçage. De par ces contraintes, ils n'occupent qu'une faible part du marché des technologies membranaires dont le traitement des eaux usagées en est le principal représentant [3].

I.1.6.5. Module à fibre creux

Similaires aux modules tubulaires, leur principale différence réside dans le diamètre des fibres inférieur à 2 mm et l'absence de support mécanique (contraintes matériaux et pressions limites) (Figure I.12). Quant à la couche de filtration, elle peut tout autant se situer à l'intérieur qu'à l'extérieur de fibres. Du fait de leur configuration (plusieurs centaines de fibres par faisceau), ils possèdent la plus forte densité d'écoulement par module. Elles sont majoritairement de nature organique. Leur principal avantage est leur faible coût, tant pour la production que pour la maintenance. Leur application se retrouve néanmoins limitée à des solutions à faible capacité de colmatage (eau à faible teneur en particules solides, lait entier, émulsion).



a. Module à fibres creuses (Module MICROZA) [18].

a. Schéma d'un module en fibres creuses à peau interne [1].

Figure I.12 : Exemple d'un module en fibres creuses.

I.1.7. Avantages et inconvénients des différents modules par géométries

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries de membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans le tableau I.2 ci-dessous :

Tableau I.2: Avantages et inconvénients des différents modules membranaires. [19]

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire. 	<ul style="list-style-type: none"> • Nettoyage in situ assez difficile.
Spirale	<ul style="list-style-type: none"> • Compacité, Faible coût d’investissement, • Prétraitement nécessaire. 	<ul style="list-style-type: none"> • Nettoyage in situ très difficile.
Tubulaire	<ul style="list-style-type: none"> • Très peu d’exigences de prétraitement, • Nettoyage in situ facilité. 	<ul style="list-style-type: none"> • Consommation énergétique élevée • Compacité limitée
Fibre creuse	<ul style="list-style-type: none"> • Compacité élevée, • Faible consommation énergétique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Prétraitement nécessaire en mode interne/externe, • Faible coût d’investissement.

I.1.8. Grandeurs caractéristiques de filtration des Membranes

I.1.8.1. Pression transmembranaire

La pression transmembranaire (PTM) est la force motrice à l’origine du transfert, c’est la différence de pression entre le compartiment rétentat (alimentation) et le compartiment perméat (filtrat) [17]. Dans la pratique, la PTM n’est pas parfaitement homogène sur toute la longueur de la membrane en raison de l’existence de pertes de charge entre l’entrée et la sortie côté rétentat et côté perméat. Cette perte de charge côté rétentat induit des phénomènes particulièrement critiques en MF mais est généralement considérée comme négligeable en première approche en NF et OI. Le cas de l’UF est intermédiaire selon la géométrie de la membrane. Ainsi l’habitude est prise, en UF, NF, OI, de calculer la pression moyenne côté rétentat comme la moyenne des pressions entrée (*Pe*) et sortie (*Ps*). La *PTM* s’exprime sous la forme [17] :

$$PTM = [(Pe + Ps) / 2] - Pp \dots\dots\dots \text{(Equation I.1)}$$

Avec : {*Pp*: la pression côté perméat (*Pa*)}.

I.1.8.2. Flux, perméabilité et résistance hydraulique de la membrane

Sous l'action de la PTM, le solvant traverse la membrane et entraîne sélectivement les solutés. Le flux de perméat dans le solvant pur est proportionnel à la PTM appliquée. Il s'exprime par la loi de Darcy. Dans la pratique, la perméabilité dépend de la membrane et de la viscosité du perméat [17] :

$$J = L_p \times PTM \dots\dots\dots \text{(Equation I.2)}$$

Où:

$$L_p = 1 / (h \times R_m) \dots\dots\dots \text{(Equation I.3)}$$

Avec : $\{J$: Flux de perméat ($L.h^{-1}.m^{-2}$), PTM : Pression transmembranaire (bar), L_p : Perméabilité hydraulique de la membrane ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$), R_m : Résistance hydraulique de la membrane (m^{-1}), h : Viscosité du perméat (Pa.s) qui est fonction de la température}.

Au contraire de L_p , la résistance hydraulique de la membrane (R_m) est généralement considérée comme une caractéristique intrinsèque de la membrane dans un solvant donné [17].

I.1.8.3. Rétention de la membrane

La rétention d'un soluté par une membrane est définie comme la fraction de soluté présent dans la solution qui est retenue par la membrane. D'un point de vue pratique, seule la rétention observée (R_{obs}) pourra être déterminée selon la relation suivante [17]:

$$R_{obs} = 1 - (C_p / C_R) \dots\dots\dots \text{(Equation I.4)}$$

Avec : $\{C_R$: Concentration dans le rétentat, C_p : Concentration dans le perméat ($mol. m^{-3}$)}.

La rétention d'une molécule dépend des mécanismes de transfert mis en jeu qui dépendent eux-mêmes de nombreux paramètres, hydrodynamiques et physico-chimiques [17].

I.1.8.4. Mécanismes de transfert

Différents paramètres ont un impact sur les transferts [17] :

- Les conditions hydrodynamiques et les paramètres de fonctionnement : PTM, vitesse de recirculation en filtration tangentielle, turbulences...etc ;
- La mise en forme et la nature chimique de la membrane ;

- Les caractéristiques physico-chimiques du fluide filtré ;
- Les interactions physico-chimiques pouvant se développer dans le système membrane solvant- soluté(s).

I.1.8.5. Les différentes résistances des matériaux membranaires :

Les matériaux membranaires doivent avoir une résistance chimique, thermique et mécanique en accord avec le procédé et le fluide utilisé : [10]

- **La résistance chimique** est reliée à la nature du fluide traité (PH, oxydant / réducteur...) ainsi qu'aux nettoyages mis en œuvre lors de la lutte contre le colmatage et/ou la désinfection des installations,
- **La résistance thermique** des matériaux impose une plage de température d'utilisation en continu ou de manière momentanée,
- **La résistance mécanique** dépend du matériau mais aussi de la structure de la membrane et de sa géométrie.

I.1.9. Les facteurs influençant la performance des membranes

La performance des membranes peut évoluer au cours du temps, notamment à cause de son colmatage. De plus, plusieurs facteurs peuvent influencer la quantité de filtrat qu'une membrane peut extraire de la sève d'érable par unité de temps (débit de filtration) [20] :

I.1.9.1. La concentration du concentré

Plus le concentré contient d'éléments en solution, plus la pression qui s'oppose au passage de l'eau au travers la membrane sera forte et, pour une même pression d'opération, moins le taux de filtration sera élevé [20].

I.1.9.2. La pression d'opération

Cette pression s'oppose à la pression créée par les éléments dissous dans le concentré de sève. Pour une concentration donnée, plus la pression d'opération est élevée, plus le taux de filtration sera élevé. La pression d'opération est limitée par la résistance mécanique du module. Cependant, fonctionner de façon permanente près de la limite supérieure prévue par

le fabricant, et à plus forte raison, la dépasser, provoque un colmatage ou une compaction de la membrane [20].

I.1.9.3. La température d'opération

Plusieurs propriétés physico-chimiques de la solution et de la membrane elle-même sont influencées par la température de la sève d'érable. Plus la température de la sève est élevée, plus le taux de filtration sera important. Cependant, étant donné que les composantes de la membrane sont faites en plastique, une température plus élevée que celle recommandée par le fabricant risque de diminuer ses caractéristiques fonctionnelles et sa résistance mécanique [20].

I.1.9.4. La charge microbienne

Les divers microorganismes se développant dans la sève d'érable sont entraînés avec le concentré, ce qui augmente leur concentration dans celui-ci. Ils se fixent sur la surface de la membrane et se multiplient formant ainsi un biofilm qui obstrue tout d'abord le passage du filtrat à travers la membrane et par la suite, la circulation du concentré. L'opération de concentration de la sève d'érable peut-être évaluée par la mesure globale de certaines propriétés du filtrat, ce qui permet d'évaluer la performance de la membrane quant à sa rétention [20].

I.1.10. Domaine de filtration des procédés membranaires à gradient de pression

Les technologies membranaires regroupent des nombreux procédés, en phase liquide ou gazeuse, parmi lesquels on distingue ceux dénommés « baromembranaires ». La séparation en milieu liquide fait intervenir quatre familles de procédés, distincts de par la taille des molécules à filtrer et les matériaux qui composent les membranes [3] (Figure I.13):

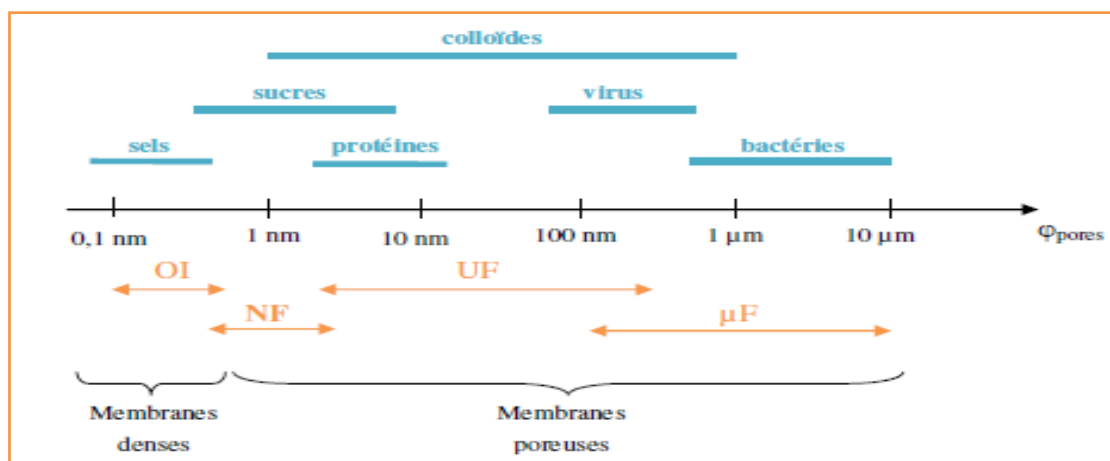


Figure I.13 : Solutés retenus par une membrane en fonction de la taille de pore [18].

I.1.10.1. Microfiltration (MF)

Ce procédé de séparation solide-liquide met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm (Figure I.14). Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation [21].

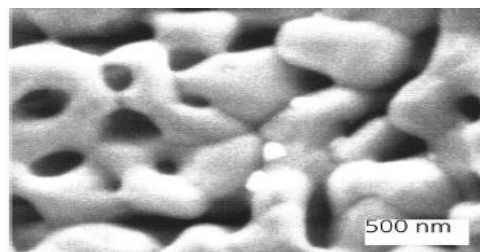


Figure I.14 : La porosité d'une membrane microporeuse [19].

I.1.10.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm (Figure I.15). De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination des macro-solutés présents dans les effluents, ou encore dans l'eau à usage domestique, industriel ou médical [13].

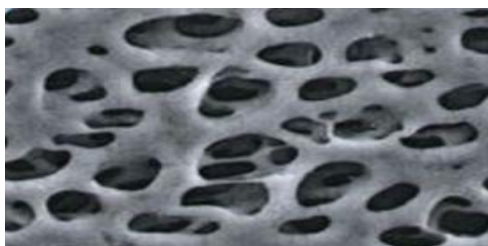


Figure I.15 : *La porosité d'une membrane ultraporeuse [19].*

I.1.10.3. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration (NF) est un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Sa capacité de séparation se situe entre l'ultrafiltration (1 à 10 nm) et l'osmose inverse (0,1 à 1 nm) (Figure I.16). Les membranes utilisées ont un seuil de coupure, variant de 1 à 5 nm, mettant en perméation les ions monovalents et molécules de diamètre équivalent [14]. La nanofiltration peut être réalisée au travers de polymères poreux ou denses [3].

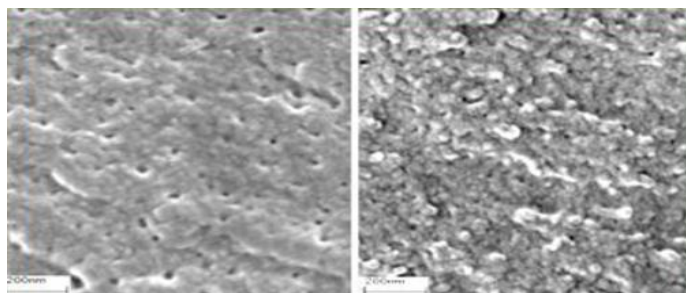


Figure I.16 : *La porosité d'une membrane nanoporeuse à base de polycyanurate [19].*

I.1.10.4. Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 1 nm exclusivement réalisée à l'aide de matériaux denses, est dévolue, tout comme la nanofiltration, à la séparation de molécules de faibles masses molaires [3].

Parmi l'ensemble des techniques baromembranaires, l'osmose inverse permet les taux de rétention les plus élevés, souvent utilisée pour des filtrations nécessitant un rejet total (perméation du solvant uniquement) Différenciées par leur nature, leur structure et leur géométrie, l'éventail de membranes disponibles actuellement présente un large potentiel d'application. La structure et les propriétés chimiques contrôlables des polymères qui les constituent offrent ainsi la possibilité de séparations ciblées dont les critères de performance deviennent clairement définissables.

PARTIE II : FILTRATION PAR MEMBRANE A OSMOSE INVERSE ET LE PHENOMENE DE COLMATAGE ET LEUR NETTOYAGE.

I.2.1. Historique

Au début du XX^{ème} siècle, s'inspirant de la nature osmotique des parois cellulaires, des chercheurs avaient avancé l'idée de l'utilisation d'une membrane pour séparer le sel de l'eau de mer. Dans les années 1960, des chercheurs américains et japonais, qui avaient développé des membranes semi-perméables à des fins industrielles, se rendirent rapidement compte que ces mêmes membranes pourraient être utilisées pour dessaler l'eau de mer.

I.2.2. Filtration par membrane d'osmose inverse

I.2.2.1. Définition de l'osmose

Dans la nature, l'osmose est un phénomène essentiel aux équilibres biologiques, il est basée sur le principe fondamental de l'équilibre. Lorsque deux liquides contenant différentes concentrations de solides dissous sont mis en contact, ceux-ci se mélangent jusqu'à uniformisation des concentrations. Lorsque ces deux liquides sont séparés par une membrane semi-perméable (laquelle laisse passer les liquides tandis que les solides dissous restent dans leur compartiment), le liquide contenant la plus faible concentration de solides dissous va traverser la membrane pour aller dans le liquide contenant la plus forte concentration de solides dissous. Après un temps donné, le niveau de l'eau sera plus élevé d'un côté de la membrane (Figure I.18). La différence de hauteur est appelée pression osmotique [13].

I.2.2.2. Définition de l'osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de filtration tangentielle qui permet l'extraction d'un solvant, le plus souvent l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression (Figure I.18). Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose. L'osmose inverse consiste à faire passer l'eau au travers des membranes semi-perméables, sous l'effet de la pression différentielle de la solution concentrée vers la solution diluée. Le taux d'élimination est exprimé en pourcentage de la salinité totale, la réduction de salinité de l'eau saumâtre est supérieure à 92% contre plus de 98,5% pour l'eau de mer [22].

L'écoulement s'effectue en continu tangentiellement à la membrane. Une partie de la solution à traiter (débit Q_0) se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes (Figure I.17):

- Une partie qui passe à travers la membrane ou perméat (débit Q_p) ;
- Une partie qui ne passe pas à travers la membrane, appelée **concentrât** ou **retentât** (débit Q_c), et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane [14].

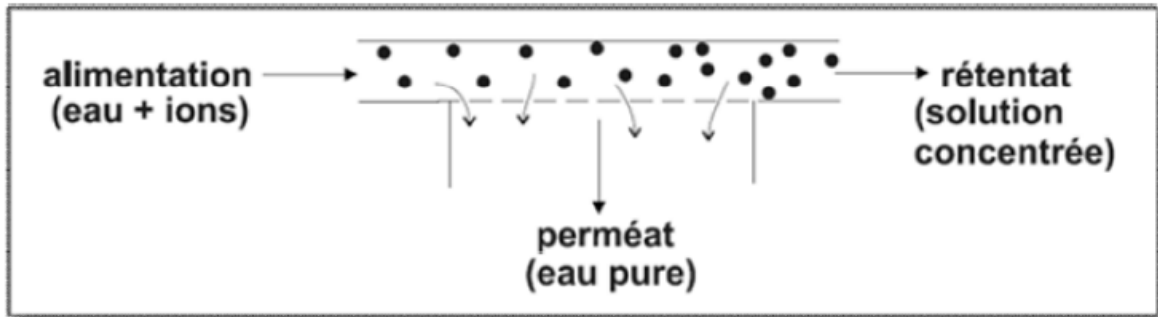


Figure I.17 : Séparation en phase liquide par perméation à travers une membrane [13].

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels. Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer,
- Le dessalement des eaux saumâtres,
- La production de l'eau ultra pure,
- La production de l'eau de process.

I.2.2.3. Qu'est-ce qu'une Pression osmotique l'osmose inverse

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Considérons un système de deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes (Figure I.18). Le solvant (généralement l'eau) s'écoule à travers la membrane du compartiment de la solution moins concentrée vers le compartiment contenant la solution la plus concentrée, c'est le phénomène d'osmose. Si on applique progressivement une pression sur le compartiment de la solution la plus concentrée, le flux d'eau qui traverse la membrane va diminuer, puis s'annuler quand la pression appliquée atteindra à ce qui est appelé la pression osmotique. Si on applique une pression supérieure à la pression osmotique, l'eau va traverser

la membrane dans le sens inverse du flux osmotique, c'est le phénomène d'osmose inverse [23].

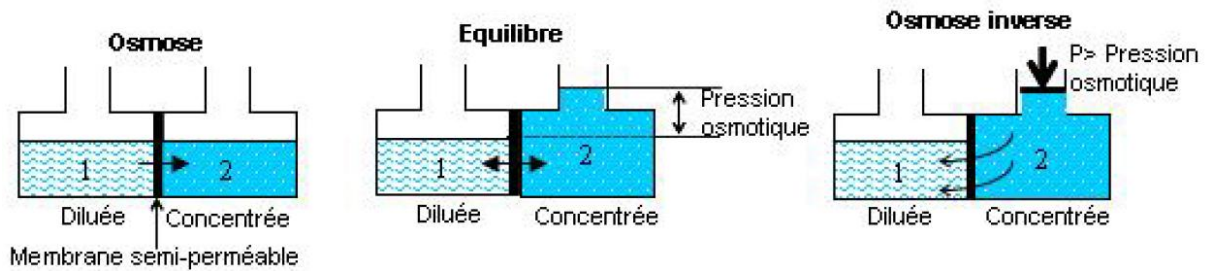


Figure I.18 : Principe de l'osmose et de l'osmose inverse [23].

La pression osmotique peut être calculée par la loi de Van't Hoff qui exprime que la pression osmotique exercée par un soluté est égale à la pression que ce corps aurait exercé dans l'état gazeux parfait dans le même volume (V) et à la même température (T). Si le soluté est dissocié en i ions, la pression osmotique sera i fois supérieure. La pression osmotique d'une solution est proportionnelle à la concentration en solutés : [13]

$$\Pi = i.C.R.T \dots \dots \dots \text{(Equation I.5)}$$

Avec: { Π : Pression osmotique (bar), i : Nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte, C : Concentration molaire (mol.L^{-1}), R : Constante des gaz parfaits ($\text{L.bar.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T : Température absolue (K)}.

I.2.2.4. Principe de l'osmose inverse

La filtration membranaire est un procédé de séparation des composants d'un fluide. Le rôle de la membrane est d'agir comme une barrière sélective, elle permet de laisser passer certains éléments et d'en retenir d'autres en fonction des propriétés respectives de ces éléments sous l'effet d'une force motrice. Parmi les procédés membranaires barométriques, à gradient de pression, « microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), et osmose inverse (OI) », ce dernier est celui adapté à la séparation des ions.

I.2.2.5. Mécanisme de transfert

Dans le cas de l'osmose inverse, les transferts de solvant et de soluté au travers d'une membrane semi-perméable se font par solubilisation-diffusion; toutes les espèces moléculaires (soluté et solvant) se dissolvent dans la membrane et diffusent à l'intérieur de celle-ci sous l'action d'un gradient de concentration et de pression [23].

I.2.3. Paramètres de fonctionnement d'une osmose inverse

Le tableau suivant présente les différents paramètres de fonctionnement d'une osmose inverse:

Tableau I.3 : Les différents paramètres de fonctionnement d'une osmose inverse. [13, 23, 24]

Paramètres	Descriptions	Formules
La pression motrice ΔP	<ul style="list-style-type: none"> ΔP est égale à la pression de refoulement de la pompe diminuée de la pression statique à la sortie du module d'osmose (côté production) et de la perte de charge due à l'écoulement de l'eau. 	
La conversion Y et le facteur de conversion FC	<ul style="list-style-type: none"> Rapport entre le débit produit et le débit d'alimentation. Ce paramètre s'exprime aussi sous la forme du facteur de conversion FC 	$Y = 100 \times QP / QA$ (Equation I.6) $FC = 100 / (100 - Y)$ (Equation I.7)
Le passage de sels PS, noté aussi par son complément Le rejet de sels RS.	<ul style="list-style-type: none"> Le PS se caractérise par le rapport entre la concentration côté production et la concentration côté alimentation. Le RS est le rapport entre la concentration côté rejet et la concentration côté alimentation. 	$PS = 100 \times CP / CA$ (Equation I.8) $RS = 100 \times CR / CA$ $= 100 - PS$ (Equation I.9)
La sélectivité R d'une membrane	<ul style="list-style-type: none"> R est définie par le taux de rejet (ou taux de rétention) de l'espèce que la membrane est censée retenir. 	$R = C_0 - CP / C_0 = 1 - CP / C_0$ (Equation I.10) , Où : C_0 : la concentration de l'espèce à retenir dans la solution ; C_p : la concentration de la même espèce dans le perméat.
Débits spécifiques ou densité de flux volumique FC	<ul style="list-style-type: none"> Pour une sélectivité donnée, le débit par unité de surface (densité de flux volumique) doit être le plus élevé possible de manière à minimiser la surface de membrane à mettre en œuvre et par la même l'investissement. 	$FC = 100 / (100 - Y)$ (Equation I.7)

I.2.2.6. Présentation des membranes d'osmose inverse

I.2.2.6.1. Définition des modules d'osmose inverse

Les appareils unitaires de séparation, mettant en œuvre des membranes, sont appelés « cartouches » ou « modules ». Leur conception est différente suivant la forme de la membrane et doit, à la fois, assurer une circulation suffisante à la surface de celle-ci et présenter une bonne compacité. Ils sont aussi conçus en fonction de l'application à venir et doivent satisfaire aux facilités d'exploitation (montage, démontage, nettoyage) [25].

I.2.2.6.2. Définition et description des membranes d'osmose inverse

Les membranes d'osmose inverse, peut être des membranes organique ou inorganique (minérale), des membranes composites, ou des membranes à charge électrique [13].

Le procédé de l'osmose inverse est basé sur la propriété des membranes semi-perméables de laisser passer l'eau tout en arrêtant les sels dissous [26]. La séparation des solutés et le passage du solvant (l'eau dans la plupart des cas) dépendent du choix des matériaux, techniques d'élaboration et structure de la membrane [1].

L'osmose inverse n'a pu se développer que grâce à la mise au point de techniques permettant de préparer des films polymères d'épaisseur très faible, sans quoi les surfaces membranaires à mettre en œuvre pour avoir un rendement suffisant auraient été gigantesques. Les membranes utilisées sont donc asymétriques (plusieurs couches d'épaisseur différente) et composites (plusieurs matériaux différents) [1].

Les premières membranes d'osmose inverse étaient constituées d'acétate de cellulose asymétrique. Aujourd'hui, la majorité des membranes d'osmose inverse ont une couche active constituée de polyamide aromatique déposé sur un support polysulfone sur polyester, présentant une meilleure tenue mécanique, chimique et thermique et générant des densités de flux plus élevées. Elles sont donc en général composées de 3 couches [1] (Figure I.19) :

- La base (~100µm), formée d'un matériau inerte type textile tissé ou non (ex : polyester téréphtalique), assure la résistance physique du film. Elle est trop grossière pour permettre le dépôt en couche mince de la partie active.

- Le support ($\sim 50 \mu\text{m}$) est une membrane d'ultrafiltration aux pores plus fins, calibrés (ex : polysulfone). Il assure la résistance mécanique de l'ensemble.
- La couche active superficielle ($\sim 0,1$ à $0,2 \mu\text{m}$), à permet la séparation des espèces. Elle est déposée sur le support. Le polymère le plus employé est le polyamide aromatique. Il est traité différemment selon les fabricants et les modèles employés.

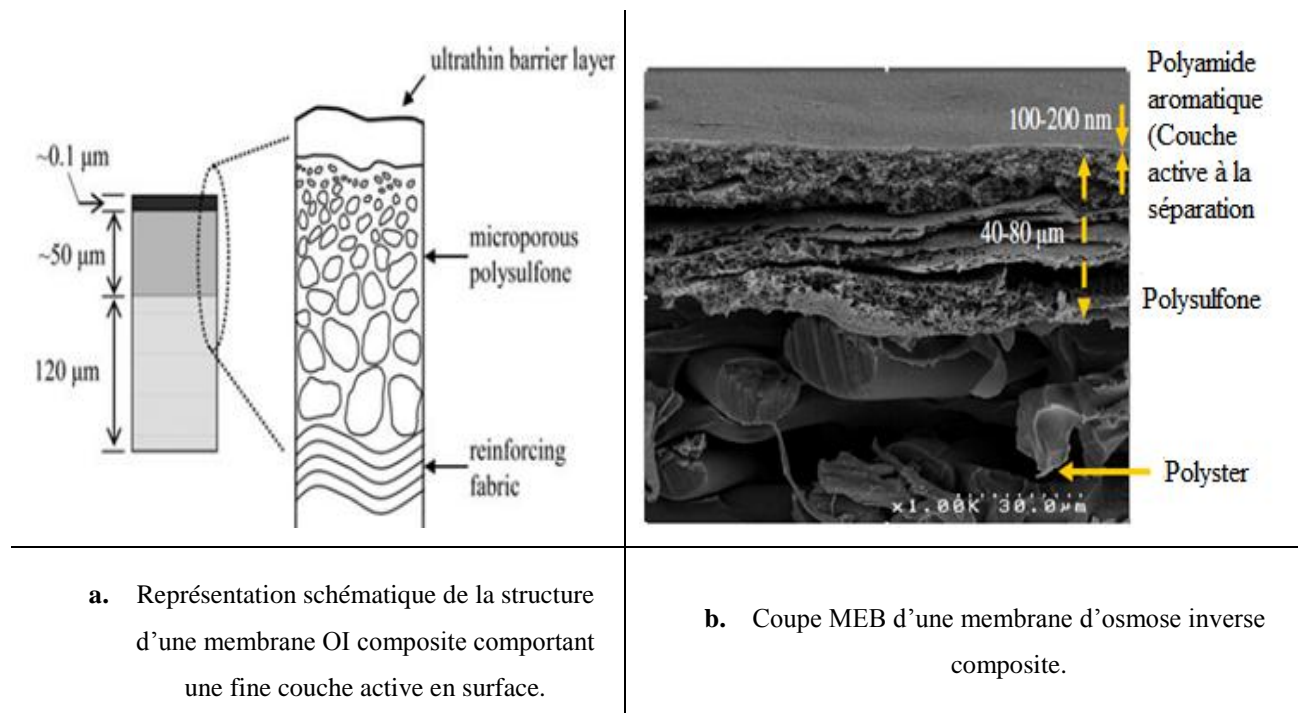


Figure I.19 : Représentation de la structure d'une membrane d'osmose inverse composite [27].

I.2.2.6.3. Durée de vie des membranes d'osmose inverse

Il est très difficile de déterminer exactement la durée de vie des membranes d'osmose inverse. En effet, la durée de vie dépend de la nature de la membrane mais aussi de ses conditions d'utilisation [13].

I.2.2.6.4. La consommation énergétique et le coût de l'osmose inverse

Le procédé d'osmose inverse ne faisant pas intervenir de changement de phase doit présenter une consommation d'énergie plus faible que d'autres procédés de séparation telle que la distillation par exemple. En fait, la consommation d'énergie est toujours supérieure au minimum théorique [13].

Comme pour toute technologie, le coût énergétique et économique du procédé doit être réduit au maximum. Le principal coût est celui de la pompe qui doit appliquer la pression de travail et représente une consommation électrique de 7 à 10 kWh. m⁻³ d'eau produite sans récupération d'énergie. Le coût énergétique et économique augmente également avec la concentration en sels. Pour cela, il est intéressant d'envisager le couplage de l'OI avec des sources d'énergie renouvelable comme le solaire, l'éolien ou la géothermie [28].

I.2.2.7. Limitations de l'osmose inverse

Nous définissons sous le terme de colmatage l'ensemble des mécanismes qui limitent le flux à travers une membrane. Dans le cas de l'osmose inverse, le phénomène de colmatage peut être classifié en 4 catégories suivantes [23] (Figure I.20):

- La précipitation des composés inorganiques sur la membrane (l'entartrage),
- La formation du dépôt par des particules ou des matières organiques sur la membrane ;
- La formation du biofilm et l'excrétion in situ d'exopolymères sur la membrane (le bio-colmatage),
- L'adsorption dans la membrane.

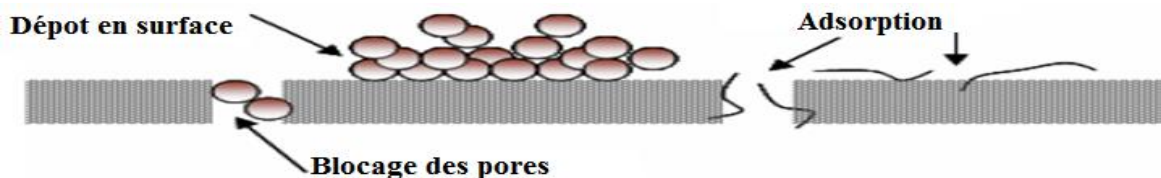


Figure I.20 : Schématisation des différents mécanismes de colmatage [23].

I.2.2.7.1. Colmatage par entartrage

L'entartrage sur une membrane est principalement causé par [23]:

- a. **Le dépassement de la limite de solubilité des composants inorganiques**, c'est-à-dire qu'il y a une sursaturation [23] ;
- b. **L'augmentation rapide de la vitesse de déposition** : Des sels sursaturés vont précipiter sur la surface de la membrane et construire une couche fine qui bloque le transfert de matière à travers la membrane. L'entartrage a toujours lieu à la surface de la membrane car la concentration des sels est augmentée près de la membrane par la polarisation de concentration [23] ;

- c. **Germination ou ensemencement** : ce système consiste à provoquer les dépôts sur des germes cristallins que l'on a introduits dans la solution à raison de 10 à 20 g.L⁻¹. Ces germes peuvent être du carbonate de calcium, du sulfate de calcium ou du sulfate de baryum [23].

I.2.2.7.2. Colmatage par dépôt

Le colmatage par dépôt peut être de deux natures différentes qui peuvent coexister [23]:

- a. **Le colmatage particulaire ou colloïdal** : des colloïdes peuvent être agglomérés et adhérer à la membrane. Les colloïdes les plus courants sont des argiles de silicate d'aluminium (0,3-1 µm) et des colloïdes de fer. Les microorganismes déposés font aussi partie de ce colmatage [23] ;
- b. **Le colmatage par la matière organique** : la dégradation de la matière organique produit une matrice de macromolécules appelée acide humique (des substances humiques) [23].

I.2.2.7.3. L'adsorption dans la membrane

C'est un phénomène qui implique généralement les macromolécules (comme les protéines) présents dans le fluide à traiter et ayant une affinité physico-chimique pour le matériau membranaire. Ils s'adsorbent alors à la surface de la membrane ou dans ses pores. Ce phénomène est à long-terme dont les effets résultants (réduction du nombre ou de la taille des pores et donc augmentation de la résistance au transfert de matière et modification de la charge de surface de la membrane) se produisent très lentement [29].

L'importance de ce phénomène dépend de la nature du couple soluté/membrane, des conditions du milieu (T, pH, force ionique) et des conditions opératoires de filtration (concentration en soluté, vitesse de recirculation, temps de contact soluté/membrane). De manière générale, l'adsorption augmente avec l'élévation de la température et diminue à fort pH [29].

Après l'adsorption initiale, les solutés voient une « nouvelle » membrane, avec ses nouvelles caractéristiques déterminées par les solutés adsorbés. C'est pourquoi l'interaction entre ce phénomène et la formation d'un gel et/ou le dépôt d'un gâteau à la surface de la membrane sont des problèmes importants sur le long terme [30].

I.2.2.7.4. Le bio-colmatage

Les microorganismes tels que les bactéries, les algues, les virus, etc, excrètent des substances polymériques extracellulaires qui adhèrent à la surface de la membrane et provoquent la formation d'un biofilm. La première étape de la formation du biofilm est probablement l'adsorption des molécules organiques sur la surface de la membrane. Cette couche organique conditionne la surface de la membrane et améliore l'adhésion des microorganismes. L'étape suivante est donc l'adhésion des microorganismes sur la surface de la membrane conditionnée ; cette étape est suivie par l'adhésion microbienne, la croissance des cellules adhérentes et par la suite la production de polymère extracellulaire. En osmose inverse, le colmatage par biofilm est un phénomène majeur [23].

I.2.2.7.5. Résistance au colmatage

Le colmatage dans ses différentes formes ajoute une résistance au transfert de matière à celle de la membrane et la performance globale diminue significativement [23] :

$$J = (\Delta P - \Delta \Pi) / (\mu (R_m + R_c)) \dots \dots \dots \text{(Equation I.11)}$$

Avec : $\{J$: Flux d'eau à travers la membrane ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$), ΔP : Différence de pression (ou différence de la membrane) (Pa), $\Delta \Pi$: Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane (Pa), μ : Viscosité dynamique de l'eau (Pa.s), R_m : Résistance due à la membrane (m^{-1}), R_c : Résistance due au colmatage (m^{-1}) $\}$.

Pour récupérer les performances de la membrane, elle doit être périodiquement nettoyée. Le type de produit de nettoyage dépend largement du type de membrane et de la nature du colmatage [23].

I.2.3. Colmatage

I.2.3.1. Définition de colmatage

Le colmatage est le processus qui a pour conséquence une diminution des performances de la membrane, provoquée par le dépôt de solides suspendus ou dissous sur la surface externe de cette dernière, et sur ou à l'intérieur des pores de cette membrane (Figure I.21). Ce problème de colmatage est le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire, ce sujet fait l'objet de nombreuses études de recherche portant sur la modélisation de colmatage ou les mécanismes de colmatage ou les indices de colmatage [6].

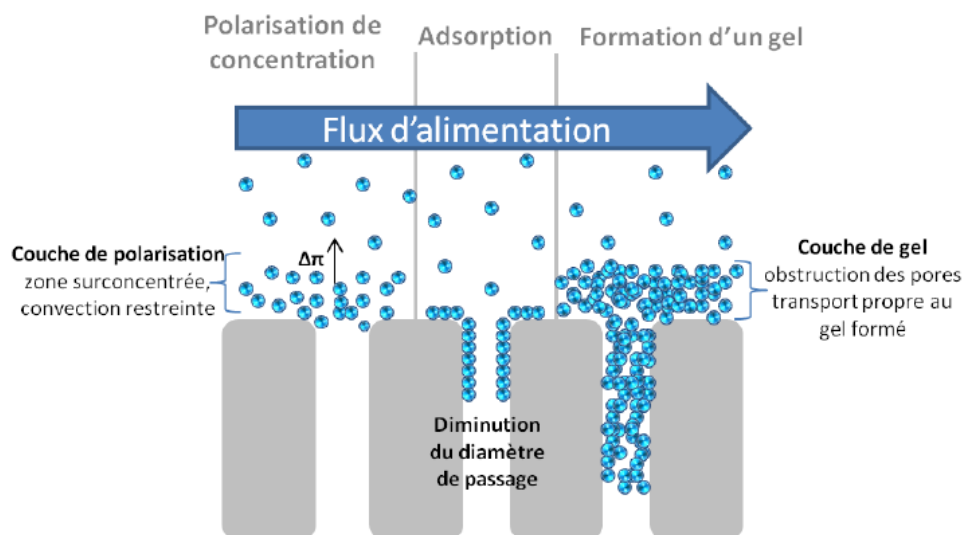


Figure I.21 : Schéma récapitulatif des principaux mécanismes de colmatage membranaire [3].

I.2.3.2. Les catégories des agents de colmatage

Les principaux agents colmatants peuvent se répartir en trois principales catégories [4]:

- a. **Les composés minéraux** parmi lesquels on compte les argiles et limons sous forme colloïdale, mais aussi des métaux (aluminium, fer, manganèse) et des sels dont les sulfates et carbonates de calcium [4],
- b. **Les composés biologiques** : micro-organismes qu'ils soient morts, vivants ou sous forme de débris qui peuvent donner lieu au colmatage par effet stérique et à la formation de bio films [4],
- c. **Les composés organiques** d'origine naturelle (acides humiques et fulviques, protéines, polysaccharides) ou les polymères utilisés en coagulation floculation lorsqu'il y a lieu [4].

De ce fait, les nombreux travaux de recherche réalisés jusqu'à présent dans le but de mieux appréhender le colmatage portent tant sur des suspensions colloïdales modèles (protéines, argiles,...) que sur des eaux réelles ou dérivées d'eaux réelles (substances humiques du commerce par exemple) [4].

I.2.3.3. Description de colmatage

La description de phénomènes de colmatage conduit bien souvent à des approches visant à dissocier et à identifier les divers mécanismes impliqués dans la diminution de flux.

I.2.3.3.1. Transfert et concepts fondamentaux

Lors de la filtration d'un solvant pur, la loi de Darcy est utilisée pour traduire le lien de proportionnalité entre flux de perméation J et pression transmembranaire P_{tm} :

$$J = P_{tm} / (\mu_s \cdot R_m) = Lp_0 \cdot P_{tm} \dots\dots\dots \text{(Equation I.12)}$$

Avec : $\{R_m$: est la résistance de la membrane, Lp_0 : la perméabilité de la membrane au solvant, μ_s : la viscosité à la température de l'expérience}.

Dans le cas de solutions contenant un soluté retenu par la membrane, s'ajoute une résistance au transfert via une différence de pression osmotique $\Delta\Pi$, opposée au gradient de pression P_{tm} , induite par la différence de concentration de part et d'autre de la membrane. La loi de Darcy modifiée permet alors de décrire l'écoulement avec :

$$J = (P_{tm} - \Delta\Pi) / (\mu_s \cdot R_m) \dots\dots\dots \text{(Equation I.13)}$$

I.2.3.3.2. Polarisation de concentration

La polarisation de concentration est la conséquence de l'accumulation de solutés au voisinage de la membrane. Un gradient de concentration est formé très rapidement (en quelques secondes de filtration) dans une couche dite «couche de polarisation». L'accumulation de solutés dans cette couche est la conséquence de deux mécanismes opposés [30]:

- Un mouvement de convection des molécules vers la membrane sous l'effet d'une force convective due à la perméation [30];
- Un mouvement de rétro-diffusion des molécules, dans le sens inverse, sous l'effet d'une force diffusives due au gradient de concentration [30].

Lors de la filtration et sous l'effet de la pression transmembranaire, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Alors que le solvant passe au travers, les solutés sont partiellement ou intégralement retenus et s'accumulent à la surface de la

membrane. Le gradient de concentration engendré entraîne un flux de rétro-diffusion de soluté, tendant ainsi à équilibrer les concentrations [30].

L’équilibre entre flux convectif et diffusif conduit à un profil de concentration sur une distance à la paroi δ correspondant à l’épaisseur de la couche polarisée (Figure I.22). La variation de concentration d’une espèce dans le temps (t) et dans l’espace (X) est décrite par la seconde loi de Fick (équation de continuité) [30] :

$$dC/dt = - dN/dX \dots\dots\dots(\text{Equation I.14})$$

Où :

$$N = J \cdot C - D \cdot (dC / dX) \dots\dots\dots (\text{Equation I.15})$$

Avec : $\{N$: Flux de matière, correspond à la différence entre les particules arrivant par convection et celles repartant par diffusion, D : Le coefficient de diffusion des espèces en présence, C : La concentration, X : la distance normale à la membrane}.

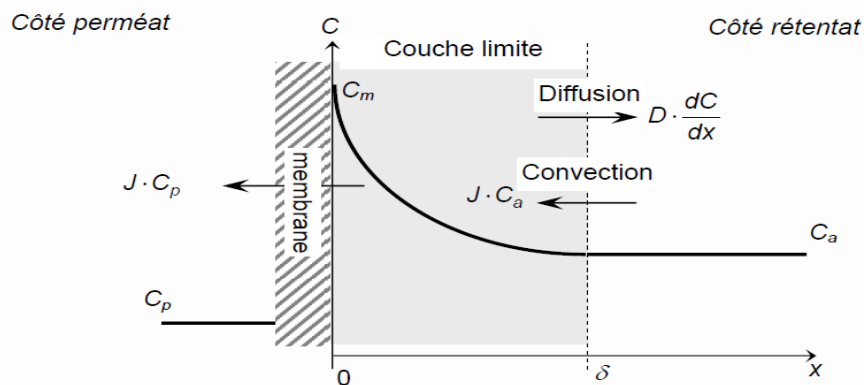


Figure I.22 : Evolution du profil de concentration à l'intérieur de la couche limite et polarisation de concentration [29].

Le bilan de matière peut alors être établi entre le flux de soluté côté perméat et l'équilibre diffusion convection côté rétentat [29].

I.2.3.3.3. Mécanismes de colmatage et approche phénoménologique

Les solutés et particules peuvent également colmater la membrane de façon plus ou moins irréversible du fait d'interactions physiques et/ou chimiques spécifiques entre la membrane et les composés présents en solution, ou entre les composés eux-mêmes, entraînant ainsi une résistance additionnelle au transfert. Ces interactions sont généralement attribuées à un ou plusieurs des mécanismes suivants [29]:

- a. Formation de dépôt ou de gel,
- b. Blocage des pores,
- c. Adsorption.

I.2.3.3.4. Limitation au transfert par la matière organique

Bien que le déclin de productivité des membranes soit systématiquement observé en traitement d'eau, l'origine et les mécanismes exacts du colmatage sont généralement difficilement identifiables et quantifiables. Le colmatage induit par la matière organique dépend de [4]:

- a. L'hydrodynamique du système ;
- b. Des caractéristiques de l'alimentation ;
- c. Des caractéristiques membranes.

I.2.3.4. Estimation du potentiel de colmatage

Pour caractériser le colmatage des membranes d'osmose inverse, différentes méthodes d'évaluation du potentiel de colmatage d'une eau ont été développés. Les plus utilisées sont le (SDI) et (MFI). La méthode est standardisée pour le SDI par l'ASTM (American Society for testing and materials) [23].

I.2.3.4.1. SDI (Silt Density Index)

Le *SDI* est considéré comme un paramètre représentatif du potentiel de colmatage d'une eau saline d'alimentation dans un procédé d'osmose inverse. Il dépend de la quantité de particules mais également des autres composants colloïdaux. Un essai de *SDI* consiste en la filtration d'un échantillon d'eau à travers une membrane de 0,45 µm (microfiltration) de surface filtrante. Le *SDI* est déterminé par une comparaison des temps de filtration, *t1* et *t2*, nécessaires pour obtenir un volume de filtration fixe respectivement au temps 0 et après un temps *t* [44].

$$SDI_t = [(1 - (t1/t2)) \cdot 100] / t \dots\dots\dots(\text{Equation I.16})$$

Avec : {*SDI* : Silt Density Index (% min⁻¹), *t1* : temps initial pour filtrer un échantillon de 500 ml (sec), *t2* : temps pour filtrer un échantillon de 500 ml après le temps *T* (sec), *t* : temps après le départ de la mesure (min)}.

Le SDI15 ($t = 15$ minutes) est défini par l'ASTM comme le temps nécessaire pour des essais précis et normalisés. Néanmoins, des temps (t) plus faibles (3, 5 et 10 minutes) sont utilisés dans la pratique afin d'éviter un colmatage important et un flux trop faible [44].

Le SDI est utilisé pour estimer le potentiel de colmatage causé par des matières organiques ou inorganiques en suspension et colloïdales. Les biopolymères (de faible poids moléculaire) qui amènent au biocolmatage ne sont pas retenus par la membrane de microfiltration, par conséquent le potentiel de biocolmatage ne peut pas être estimé par le test du SDI [44].

Toutefois, malgré toutes les limites posées par ce test, c'est celui qui est encore utilisé en routine par les traiteurs d'eau. On considère généralement que le SDI15 de l'eau d'alimentation doit être inférieur à 4 en osmose inverse. Les prétraitements sont mis au point pour amener le SDI de l'eau en de çà de cette valeur [44].

I.2.3.4.2. MFI (Modified Fouling Index)

C'est un indice estime le potentiel de colmatage d'une eau, cet indice est nommé « Modified Fouling Index » (MFI). Le MFI est basé sur le fait que la formation de dépôt est proportionnelle à la concentration de la matière colloïdale et particulaire [23].

La mesure du MFI est effectuée avec les mêmes membranes (0,45 μm) que la mesure du SDI. Cet indice a donc aussi pour objectif de caractériser la fraction particulaire des eaux plus que directement le colmatage des membranes d'osmose inverse. Le volume filtré est mesuré à la pression transmembranaire (2,07 bar) toutes les 30 secondes pendant le temps maximum de 20 minutes. Le MFI peut être calculé par [23]:

$$MFI = (\mu_{20} / \mu_T) \cdot (\Delta P / \Delta P_0) \cdot \text{Tana} \dots\dots\dots \text{(Equation I.17)}$$

Avec : $\{\mu_{20}$: Viscosité de l'eau à la température 20°C (Pa.s), μ_T : Viscosité de l'eau à la température de la solution (Pa.s), ΔP : Pression Transmembranaire appliquée (kPa), ΔP_0 : Pression Transmembranaire à 210 kPa (Référence), Tana : Pente de la partie linéaire de la courbe de $f(V)=t/V$.

En pratique, dans les usines d'osmose inverse, le MFI ne peut pas être corrélé avec le colmatage dû aux colloïdes. Ce dernier est certainement lié à la présence de particules

colloïdales plus petites que 0,45 μm . Par conséquent, le MFI présente la même limitation dans l'estimation du pouvoir de colmatage que le SDI [23].

I.23.4.3. MFI-UF (Modified fouling index by using ultrafiltration membrane)

Les limitations du SDI et du MFI amènent au développement de l'estimation du pouvoir colmatant d'une eau par le MFI en utilisant une membrane d'ultrafiltration (UF) en mode frontal, nommé MFI-UF [23].

Le but de la nouvelle méthode, MFI-UF, est de caractériser la formation de dépôt pendant l'expérience de filtration sur membrane d'UF et d'obtenir des valeurs de la résistance de colmatage due à la formation du dépôt formé par l'ensemble des particules et des colloïdes retenus par la membrane d'UF. Le MFI-UF est défini comme le MFI [23]:

$$MFI - UF = (\mu_{20} / \mu_T) \cdot (\Delta P / \Delta P_0) \cdot (S / S_0)^2 \cdot Tana \dots\dots\dots \text{(Equation I.18)}$$

Avec : $\{S$: Surface de la membrane (m^2), S_0 : Surface de la membrane du test de MFI ($17,34 \times 10^{-4}$, m^2). Où les valeurs de MFI-UF se situent de 2 000 à 13 300 s L^{-2} .

Le principal inconvénient du MFI-UF est que le flux d'eau filtrée est plus faible, donc le temps nécessaire pour le test est significativement important [23].

I.2.3.5. Prévoir / Anticiper

I.2.3.5.1. Caractérisation analytique des eaux

La caractérisation analytique du fluide à traiter peut également donner des informations sur la façon de conduire la filtration et sur la faisabilité même de l'opération. Ces caractéristiques sont partagées en plusieurs parties [24]:

- Paramètres globaux
- Composés dissous
- Composés particulaires

a. Paramètres globaux

- **La température** est un paramètre important dans les opérations de filtration ; en effet, il est important de connaître sa gamme d'évolution de façon à vérifier sa compatibilité

avec le matériau membranaire employé ; de plus, de faibles températures entraînent une viscosité importante, la conséquence en étant une diminution de flux [24].

- **Le pH** est également un élément qui a son importance et ce, à double titre : en effet, il peut conduire tant à un déplacement des équilibres d'adsorption qu'à la précipitation de sels pouvant mener à un blocage de la membrane [24].

b. Composés dissous

- **La conductivité du fluide** à traiter permet d'évaluer la quantité de sels en présence. En nanofiltration ou osmose inverse où les sels sont retenus, une conductivité élevée entraînera une contre pression osmotique élevée. Dans le cas où les sels ne sont pas retenus. Une force ionique élevée conduit à diminuer les forces de répulsion interparticulaires et facilite donc la déstabilisation suivie de formation de dépôt [24].

c. Composés particuliers

- **La turbidité et l'évaluation des matières en suspension** font partie des paramètres facilement accessibles et vont permettre de préjuger d'une certaine propension au colmatage particulière. La turbidité est par ailleurs un paramètre facilement accessible en ligne et est donc utilisée pour le choix de la conduite des opérations lorsque l'installation le permet, à savoir filtration frontale pour de faibles turbidités et mise en route de la recirculation pour minimiser le dépôt de particules lorsque la valeur seuil est dépassée [24].

L'analyse granulométrique des particules peut également amener des éléments pour l'anticipation du colmatage dans la mesure où une grande dispersion des composés conduira à une importante diversité des mécanismes. La caractérisation analytique du fluide à traiter, bien qu'étant jusqu'à présent la principale méthode utilisée pour le choix et le dimensionnement des installations de filtration présente un inconvénient de taille [24].

I.2.3.5.2. Limiter l'accumulation

De nombreux moyens physiques, chimiques et technologiques sont mis en œuvre pour limiter au mieux le colmatage. Parmi ces méthodes, on peut citer notamment [24]:

- Celles visant à **limiter les interactions** entre le fluide à traiter et la membrane ; il peut s'agir de prétraitement du fluide ou de la membrane elle-même [24]:

➤ **Prétraitement du fluide :**

Bien que ne devant pas se substituer aux fonctions de la membrane, un ou des prétraitements sont souvent nécessaires pour assurer qualité et rendement optimal de l'opération. La majorité de ces techniques étant généralement spécifique à un (ou des) composé(s), elles nécessitent d'être adaptées au fluide à traiter. Les caractéristiques du milieu jouaient également un rôle important ; ainsi, une simple modification du pH peut améliorer la productivité de l'opération [24].

➤ **Modification de la membrane :**

Elle a pour but de réduire les forces attractives entre membrane et soluté. Il peut s'agir d'une modification de la membrane lors de sa fabrication; il s'agit alors de déposer par filtration des surfactants non ioniques à la surface de la membrane qui ont conduit à limiter l'adsorption de matière organique naturelle; cette dernière technique peut poser des problèmes en production d'eau potable du fait de relargage éventuel : les produits choisis doivent alors être agréés en eau potable [24].

- Celles visant à **modifier l'écoulement** au voisinage de la membrane [24]:
 - Par **insertion d'obstacles** dans l'écoulement ce qui ne peut se faire dans la configuration fibres creuses,
 - Par **génération d'écoulement secondaire** qu'il s'agisse de vortex de Dean ou de Taylor, ces derniers nécessitant cependant une conception compliquée et un investissement important,
 - Par des **moyens mécaniques** tels que la mise en œuvre de filtres rotatifs ou de vibrations,
 - Par application d'**écoulements diphasiques** qui ont permis de doubler le flux en filtration de suspension d'argile sur des fibres creuses d'ultrafiltration.

I.2.3.5.3. Eviter la formation des dépôts

Eviter la formation d'un dépôt cohésif à long terme reste un des objectifs prioritaires dans les procédés membranaires puisque cela est synonyme d'une augmentation significative de la productivité. Depuis le milieu des années 90, les recherches se sont portées sur l'identification des conditions opératoires conduisant à la formation d'un colmatage irréversible. C'est ainsi qu'est apparu le concept de flux critique [24]:

a. Définition de la notion de flux critique

Le flux critique est défini comme étant le flux conduisant à la transition entre limitation au transfert réversible (polarisation de concentration) et colmatage irréversible (formation de dépôt ou de gel). Ainsi, le terme « critique » sera utilisé pour traduire la transition de phase que la matière peut subir au voisinage de la membrane, depuis une phase dispersée réversible (polarisation) à une phase condensée irréversible (dépôt ou gel) [24].

En ce qui concerne les protocoles à pressions imposées, le plus simple consiste à réaliser une série d'incrémentations de pression suivis d'une série de décréments. Plus récemment, cette méthode a été adaptée de façon à évaluer le caractère irréversible du colmatage au fur et à mesure de l'augmentation de pression: le principe est de réaliser des échelons de pression en alternant variations positives et négatives et d'observer le flux stationnaire atteint [24].

b. Conséquences en filtration tangentielle

En filtration tangentielle, il existe un flux critique en dessous duquel un colmatage irréversible peut être évité. Cependant, cette condition critique est directement liée à un autre paramètre opératoire : la vitesse de circulation [24].

Ainsi, pour une vitesse de circulation donnée, un flux critique peut être déterminé ou pour un flux de perméation donné, il existe une vitesse critique [24].

La généralisation de ces conditions critiques peut alors être définie par le produit du flux de perméat J et de l'épaisseur de la couche limite qui dépend elle-même de la vitesse tangentielle appliquée [24].

c. Limitation / extension au mode frontal

Dans la mesure où une filtration menée en mode frontal implique continuellement un état transitoire, une extrapolation directe du concept de flux critique, tel que défini en filtration tangentielle, semble difficile. De plus, il a longtemps été admis que pour des particules, un dépôt se forme dès le début de la filtration (modèle de filtration sur gâteau). Cependant, la filtration frontale de particules colloïdales chargées, les particules ne s'agrègent de façon irréversible à la surface de la membrane qu'à partir d'un moment donné, appelé temps critique : les forces hydrodynamiques supplantent les forces répulsives liées à leurs charges. Pour un temps plus faible, la matière accumulée est sous forme dispersée [24].

Par la suite, un modèle a été développé pour évaluer le degré de réversibilité en filtration frontale. Cette étude montra que la formation d'une couche irréversible compacte intervenait pour une valeur critique du couple « flux de perméation et masse accumulée » [24].

I.2.3.5.4. Agir / réagir

Au-delà des conditions critiques, volume filtré en mode frontal, ou vitesse de circulation en tangentielle, pour un flux donné, un dépôt se forme à la surface de la membrane du fait de la surconcentration occasionnée par l'opération de séparation. Selon le degré de réversibilité du colmatage, des rétrolavages, ou des nettoyages chimiques seront mis en œuvre [24].

I.2.4. Le nettoyage et décolmatage des membranes

Le nettoyage consiste à éliminer d'une surface donnée toute souillure visible ou invisible pouvant s'y trouver. Ceci est réalisé par la détergence, processus selon lequel les agents colmatants sont détachés de la surface où ils sont fixés, et mis en solution ou en suspension, et qui est la résultante de plusieurs phénomènes physico-chimiques survenant aux interfaces dans le système support/souillure/détergent [6].

I.2.4.1. Méthodes physiques de décolmatage

Nous pouvons décrire à ce stade les procédés hydrauliques de décolmatage comme une optimisation possible du fonctionnement de la technique de filtration sur membrane. Il existe plusieurs méthodes physiques de décolmatage : le backflush, le backpulse et la méthode par ultrasons [6]:

I.2.4.1.1. Backflush (rétrolavage ou contre lavage):

La technique du contre-lavage ou rétrolavage (backflush) est une méthode physique de décolmatage qui consiste à effectuer des rétrofiltrations brèves et périodiques par pressurisation du compartiment perméat du système membranaire. Cette technique, qui est utilisée industriellement, est parfois associée en complément d'un nettoyage chimique [6].

Les rétrolavages consistent à inverser le sens d'écoulement au travers de la membrane (Figure I.23) et le gradient de pression de façon à envoyer le perméat au travers de la membrane et ainsi permettre l'évacuation du dépôt et des particules participant au blocage des pores [4].

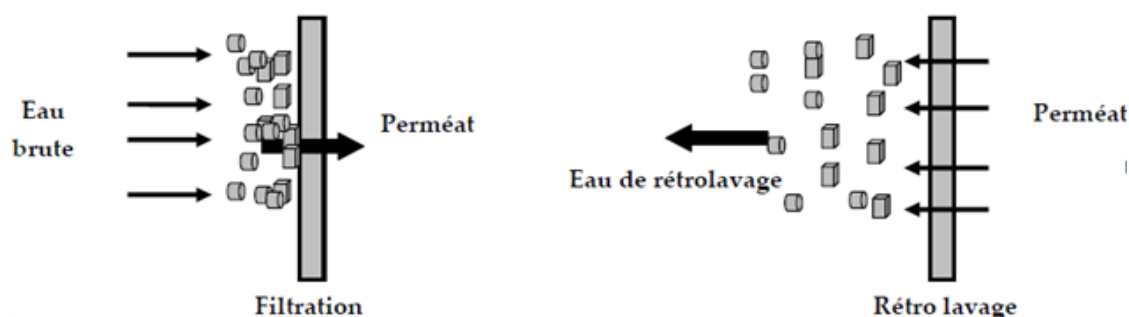


Figure I.23 : Représentation schématique des procédés de filtration et de rétrolavages [4].

Le « backflush » a l'effet bénéfique d'éliminer tout ou une partie du colmatage interne des pores, et évite l'effet de compactage de la couche d'encrassement sur la surface membranaire. L'efficacité du décolmatage dépend de la solution à filtrer, du type de colmatage (réversible/irréversible, interne/externe), de la fréquence et de l'amplitude de rétrolavage [1].

Quoi qu'il en soit, les rétrolavages, quel que soit leur mode de mise en œuvre, ne permettent généralement pas d'assurer la restauration intégrale à long terme de la perméabilité des membranes ; ainsi, il est d'usage de pratiquer des nettoyages chimiques [4].

I.2.4.1.2. Backpulse

Une technique très proche du rétrolavage, est le « backpulse ». La pression transmembranaire est inversée une fois toutes les 5 secondes sur une durée inférieure à la seconde (0,1 – 1 seconde), avec le but d'éliminer le dépôt de la surface de la membrane. Cela permet d'augmenter le flux net (calculé sur la base de gain de perméat moins ce qui est perdu

durant la rétrofiltration). Cette technique a l'avantage de permettre un décolmatage in-situ et est utilisée industriellement [6].

Les techniques « backflush » et « backpulse » ne peuvent être employées qu'avec des membranes de résistance mécanique suffisante pour éviter le décollement de la peau active [6].

I.2.4.1.3. Ultrasons

Une autre méthode de décolmatage utilise les ultrasons. L'intensité des vibrations des ondes ultrasonores doit toutefois être contrôlée pour ne pas détériorer la membrane. L'effet des ultrasons est relié au phénomène de cavitation : déformation, croissance et implosion de bulles formées quand une forte pression est appliquée à un milieu liquide. La destruction de cavité a une énergie suffisante pour vaincre les interactions et ainsi enlever la matière encrassante de la surface membranaire [6].

De nombreux auteurs ont montré que le nettoyage par ultrasons est efficace particulièrement dans le domaine de la laiterie [6].

I.2.4.2. Le nettoyage chimique et/ou enzymatique

Le décolmatage est une phase importante et cruciale afin de maintenir, autant que faire ce peut, les performances hydrauliques des unités de filtration haute et moyenne pression. Les étapes de rétrolavage ou backwash utilisées à un rythme plus ou moins élevé, nécessitent en complément la mise en œuvre de procédures de lavage chimique voire enzymatique. Si les protocoles de nettoyage mis en place par les opérateurs font partie du savoir faire des compagnies, ils peuvent également varier en fonction des sites et donc du colmatage rencontré [6].

Lorsque la dérive des capacités de la membrane prend une proportion trop importante, limite définie par le fabricant, des nettoyages plus poussés doivent être mis en œuvre de façon à restaurer la perméabilité de la membrane (Figure I.24) [4].

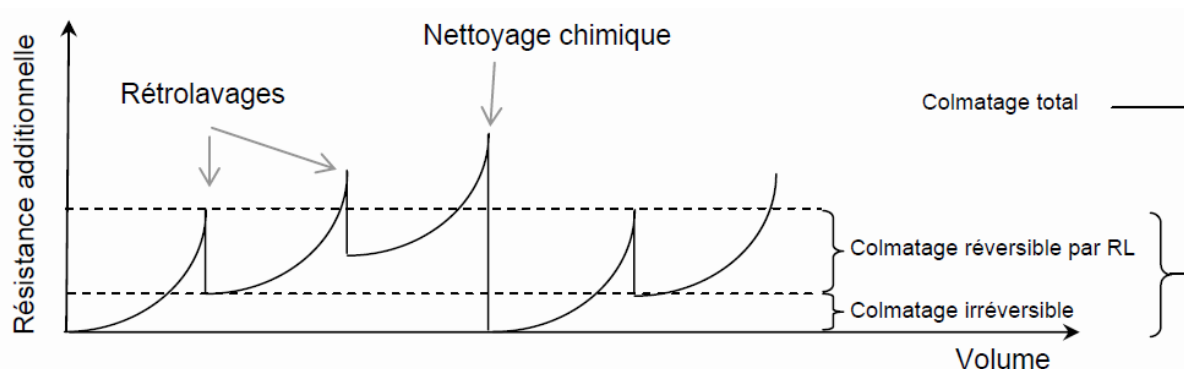


Figure I.24 : Efficacités comparées des rétrolavages et nettoyages chimiques [4].

Quoi qu'il en soit, les différents réactifs utilisés seuls ou de façon combinée peuvent être différenciés de par leur nature chimique. Leurs principes d'actions sont rappelés ci-dessous [6] :

I.2.4.2.1. Surfactants et détergents

Ceux sont des composés qui possèdent des structures hydrophiles et hydrophobes. Ils peuvent former des micelles avec l'huile, les matières grasses et les protéines contenues dans l'eau. Ils neutralisent les particules colloïdales chargées permettant ainsi leur resolubilisation ou leur remise en suspension. Ils sont généralement efficaces lorsque le colmatage est surtout généré par un biofilm [6].

I.2.4.2.2. Agents chaotropiques ou caustiques

Ils sont généralement appliqués lors de Colmatage organique ou d'origine biologique. En effet, ils dénaturent les substances organiques telles que protéines ou polysaccharides par hydrolyse ce qui a pour conséquence de les solubiliser. Par ailleurs, l'emploi de ce genre de réactifs induit une très forte augmentation de la charge négative portée par les substances humiques, ce qui accroît les forces électrostatiques de répulsion entre la membrane et ces macromolécules, facilitant ainsi leur élimination [6].

I.2.4.2.3. Oxydants

Les oxydants les plus communément utilisés pour effectuer le nettoyage des membranes sont le chlore (généralement sous forme d'hypochlorite de sodium NaOCl) et le peroxyde d'hydrogène. Ils éliminent les microorganismes par solubilisation ou hydrolyse de leurs cellules. Par ailleurs ils provoquent l'oxydation des groupements fonctionnels (cétones,

aldéhydes, acides carboxyliques, etc), ce qui augmente le caractère hydrophile des substances colmatantes, et diminue les forces d'adhésion entre les parties hydrophobes des macromolécules et la membrane, contribuant ainsi à son décolmatage [6].

I.2.4.2.4. Enzymes

Elles provoquent l'hydrolyse des exopolymères de nature protéique ou glycoprotéiques qui protègent les microorganismes. [6]

I.2.4.2.1. Agents complexant et acides

Les premiers éliminent les ions susceptibles d'interagir avec les matières organiques naturelles "M O N" (surtout les cations divalents) par la formation de complexes, les seconds ont une action reconnue pour éliminer les précipités inorganiques (d'oxydes métalliques ou tartre) [6] :

- D'un point de vue général, l'augmentation de la température améliore l'efficacité des procédés utilisés. En raison de la variabilité des matériaux membranaires utilisés et des solutions filtrées, l'efficacité des nettoyages chimiques reste empirique [6].
- L'augmentation de la concentration d'enzymes n'augmente pas l'efficacité contrairement, aux détergents dont l'efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration [6].
- Le rinçage lors du nettoyage des membranes peut être efficace pour éliminer les espèces colmatantes, mais il doit être réalisé à la même température que celle des produits chimiques utilisés. Dans le cas contraire, le rinçage peut conduire à une compaction de la membrane [6].

Le Tableau I.4 ci-dessous présente, les différents produits de nettoyage que l'on peut rencontrer. Il est à préciser que des formules commerciales complexes sont proposées pour combiner trois actions : hydrolyse alcaline et/ou enzymatique, effet complexant sur les éléments minéraux (fer et aluminium) et effet dispersant des matières organiques par l'action de tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques [6].

Tableau I.4 : Produits utilisés lors de nettoyages chimiques

Origine	Produites	Action	Inconvénient
Alcalins	<ul style="list-style-type: none"> • Hydroxyde (sodium et potassium), • Polyphosphates 	<ul style="list-style-type: none"> • Saponification des graisses et solubilisation des protéines • Dispersant, émulsifiant des graisses, agent d'hydrolyse des protéines, solubilisant des carbonates. 	<ul style="list-style-type: none"> • PH > 11 dans le cas d'alcalins chlorés pour éviter la corrosion • Élément nutritif des micro-organismes.
Acide	<ul style="list-style-type: none"> • Acide nitrique, chlorhydrique, phosphorique, hydroxyacétique, gluconique, citrique, lactique, sulfamique... 	<ul style="list-style-type: none"> • Dissolution de précipités de sels minéraux. 	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité limitée sur les dépôts de nature organique.
Tensio-actifs	<ul style="list-style-type: none"> • Cationiques • Anioniques et non ionique 	<ul style="list-style-type: none"> • Peu d'action • Améliorent l'efficacité du nettoyage et réduisent le temps de rinçage 	<ul style="list-style-type: none"> • Inopérants à pH acides • Adsorption sur certains matériaux membranaires
Complexant	<ul style="list-style-type: none"> • Orthophosphate, polysulfate, acide éthylène diamino tétra acétique (EDTA), sels de sodium. 	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction avec les ions multivalents (calcium, magnésium,...) qui conduit au déplacement des équilibres de précipitation 	<ul style="list-style-type: none"> • N'ont pas de conséquence sur la dureté de l'eau.

Bien entendu, ces nettoyages présentent plusieurs inconvénients de taille : arrêt de la production pour réaliser le nettoyage, consommation élevée en eau pour rincer l'installation, utilisation de produits chimiques néfastes pour l'environnement, traitement nécessaire des effluents de nettoyage, dégradation des propriétés mécaniques des membranes ... autant de raisons qui poussent les producteurs d'eau à trouver des solutions alternatives, pour minimiser au mieux l'utilisation de ces lavages poussés.

I.2.4.3. Efficacité du décolmatage physique et du nettoyage chimique

On détermine l'efficacité d'un nettoyage chimique ou enzymatique par sa capacité à ramener une surface membranaire d'un état colmaté à un état jugé propre. Sur quels critères peut-on apprécier la notion de propreté d'une membrane ? On se base en général sur la notion

de propreté hydraulique, critère sur lequel est également jugée l'efficacité du décolmatage. Les chercheurs Blanpain-Avet (2001) et Bégoin (2004), proposent deux critères supplémentaires : la propreté chimique et la propreté microbiologique [6] :

I.2.4.3.1. Propreté hydraulique

La propreté hydraulique est une méthode grossière pour juger l'efficacité du nettoyage, car elle est rapide, facile à mettre en œuvre et non destructive. On estime qu'un nettoyage est efficace lorsqu'il est capable de ramener les caractéristiques hydrauliques de la membrane à celles de la membrane initiale. Cela se traduit par le fait que le flux à l'eau de la membrane nettoyée doit être supérieur ou égal à 90% du flux à l'eau de cette membrane avant son utilisation. C'est le critère utilisé le plus couramment dans les laboratoires de recherche et dans les industries [6].

Pour estimer l'efficacité du nettoyage, on compare généralement le flux à l'eau de la membrane neuve après nettoyage au flux à l'eau de la membrane colmatée puis nettoyée. Cette démarche est celle de la réalité industrielle, mais ce critère n'est pas toujours correct car les tensioactifs des solutions détergentes peuvent s'adsorber irréversiblement sur la surface membranaire et changer ainsi les caractéristiques physico-chimiques et la résistance hydraulique de la membrane [6].

I.2.4.3.2. Propreté chimique

La propreté hydraulique n'est pas un critère assez fin pour évaluer l'état de surface de la membrane. La propreté chimique est caractérisée par l'absence d'agents colmatants ou de résidus de solutions de nettoyage sur la membrane. Ce critère est accessible avec l'utilisation de techniques analytiques performantes, mais malheureusement destructives à l'exception des mesures de potentiel d'écoulement (SP). D'où, l'intérêt de couplage des mesures de potentiel d'écoulement aux mesures de perméabilité hydraulique, afin de conclure sur l'efficacité hydraulique et chimique des membranes [6].

I.2.4.3.3. Propreté microbiologique

La propreté microbiologique est définie par l'absence de microorganismes vivants. La démarche actuelle consiste à autopsier des modules industriels ayant fonctionné sur une période prolongée pour en déterminer la propreté [6].

I.2.4.4. Effet des produits de nettoyage sur le matériau membranaire

L'utilisation fréquente des produits chimiques pour le nettoyage des membranes semble être responsable du changement de propriétés des membranes, à savoir la réduction de leur durée de vie et la dégradation du matériau. Ces effets sont spécialement observés sur les membranes organiques [6].

Chapitre III

CHAPITRE II :

METHODOLOGIE ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première partie est consacrée à la présentation de l'entreprise Cevital, à la description du processus de traitement par osmose inverse ainsi que les différentes étapes de l'échantillonnage. Les réactifs chimiques utilisés et les traitements proposés pour le lavage de la membrane suivis des analyses et de leurs descriptions sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

PARTIE II.1 : PRESENTATION DE L'ENTREPRISE CEVITAL ET LES DIFFERENTES ETAPES DE L'ECHANTILLONNAGES

II.1.1. Historique sur CEVITAL

CEVITAL SPA à été crée avec des fonds privés en 1998 ; elle est la première société privée dans l'industrie du raffinage des huiles brutes sur le marché Algérien. Cette l'entreprise à vu une évolution dans les cinq premières années [40]:

- 1999, l'entrée en production de la raffinerie d'huile et lancement de première marque d'huile de table de haute qualité ,100% tournesol « FLEURIAL » ;
- 2001, entrée en production de margarine et lancement de la première marque de margarine de table « FLEURIAL » ;
- 2003, entrée en production de la raffinerie du sucre (sucre blanc cristallisé aux normes de l'union européenne) ;
- 2005 ; c'est le lancement de trois nouveaux projets, dont deux sur le site de larda (verre plat ; fabrication industrielle de produits manufacturés en béton), et l'acquisition des eaux minérales LALLA KHADIDJA.

Pour cela, CEVITAL à besoin de grandes quantités d'eau pour répondre à tous ces besoins, de ce fait elle utilise de l'eau brute superficielle (barrage de Tichihaf) et des forages d'eau issue d'un puits artésien situé à IBOURASSEN (BEJAIA). Cette eau subit une déminéralisation au niveau de l'osmose inverse, et un traitement thermique et chimique au niveau de chaufferie et de la cogénération pour la production de la vapeur d'eau et du gaz

carbonique. Ces derniers, sont utilisés dans la raffinerie du sucre, la raffinerie d'huile et de la margarine [40].

Pour tout ce qui est des eaux résiduares issues des différentes unités, elles seront traitées dans la station d'épuration. Les eaux de rejet quant à elles sont évacuées par les égouts, les boues récupérées sont soit rejetées, soit incinérées et recyclées en agriculture [40].

Dans le laboratoire de Cevital, on a procédé à l'échantillonnage et à l'examen des différentes eaux utilisées notamment [40]:

- Les eaux brutes ;
- Les eaux de l'unité d'osmose inverse ;
- Les eaux de la chaufferie et de la cogénération ;
- Les eaux du circuit de refroidissement des eaux du circuit fermé de refroidissement ;
- Les condensats des raffineries 1600 T et 3000 T ; les eaux résiduares.

Au niveau de CEVITAL, l'eau brute utilisée est une eau obtenue à partir de deux sources [40]:

- La première source située au niveau d'IBOURASSEN (Bejaïa) sous forme d'un puits de forage artésien ;
- La deuxième source située au niveau du barrage de TICHIAF.

II.1.2. Description du processus de traitement par osmose inverse à CEVITAL

II.1.2.1. Processus de traitement par osmose inverse

L'unité d'osmose inverse est dotée de 4 lignes d'une capacité de la production de 400m^3 par heure d'eau déminéralisée ($100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ pour chaque ligne) plus 5 lignes regroupées en une seule qui est la ligne des rejets, permettant le recyclage des eaux de rejet des 4 précédentes lignes [40].

Ces 4 lignes sont alimentées en eau de forage (eau brute), après une préalable sédimentation elle est traitée avant son passage à travers des filtres à sable (20 filtres : 10 filtres de préfiltration, et 10 filtres de filtration). Ce traitement consiste à injecter en permanence $1,5$ à $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'hypochlorite de sodium (NaOCl) et ainsi de flocculant (TD-FLOC) à l'aide d'une pompe doseuse [40].

L'eau pré-filtrée est collectée dans un réservoir de 170m³, ensuite elle passe par un système de vannes et parallèlement reçoit une dose de métabisulfite de sodium (Na₂S₂O₅) et du séquestrant (TD- ASCAL), puis l'eau pré-filtrée traverse les filtres à cartouche (2 filtres) ayant un seuil de coupure de 2 µm [40].

L'eau filtrée parcourt le 1^{ère} étage de l'osmoseur, sous pression de l'ordre 18bars exercés par 3 pompes à haute pression [40].

Le perméat (eaux osmosées) est stocké dans un bac de 200 m³, tandis que les 1^{er} rejets (rétentat) sont introduits dans le 2^{ème} étage de l'osmoseur sous une pression de 10 bars [40].

II.1.2.3. Etapes du procédé de l'osmose inverse

Le système de traitement par osmose inverse comporte plusieurs étapes, parmi elles on peut citer [40]:

- **Un système d'alimentation en eau brute ;**
- **Un système de prétraitement composé de :**
 1. Système de stérilisation et de régénération du dioxyde de manganèse ;
 2. Prétraitement avec filtre à sable ;
 3. Réservoir de stockage de l'eau filtrée ;
 4. Groupe de déchloration ;
 5. Groupe de dosage du produit séquestrant ;
 6. Groupe de dosage du produit biocide ;
 7. Filtre à cartouche ;
 8. Système de contre-lavage.
- **Système d'osmose inverse ;**
- **CIP (Cleaning In Place).**

II.1.2.3.1. Système d'alimentation en eau brute

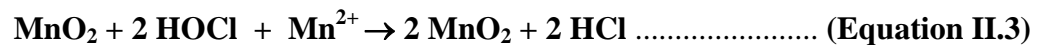
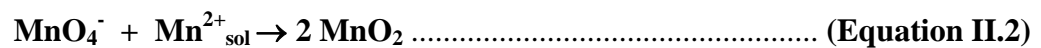
Après le passage par le filtre à sable et le filtre à cartouche, l'eau utilisée au niveau de l'osmose inverse est une eau provenant du puits de forage d'IBOURASSEN et de la station d'épuration de TICHIAF [40].

L'eau est pompée puis acheminée vers un bassin de prétraitement de 120 m de longueur et 30 m de largeur. A ce niveau de l'hypochlorite de sodium est introduit, en favorisant l'oxydation des irons ferreux et la formation de l'hydroxyde de fer capable de précipiter [40].

II.1.2.3.2. Système de prétraitement

a. Système de stérilisation et de régénération du dioxyde de manganèse

A l'entrée des filtres à sable, de l'hypochlorite de sodium est introduit avec une dose bien contrôlée, à fin de prévenir toutes proliférations bactériennes. De même le dosage en continu du chlore qui permet la régénération du dioxyde de manganèse par réaction catalytique du manganèse soluble, après oxydation superficielle du MnO_2 en MnO_4^- , suivant les réactions [40]:



Pour éliminer le fer, le produit TD-FLOC est introduit à une dose pour la defferisation en utilisant aussi le MnO_2 pyrolusite, par l'oxydation des ions ferreux en hydroxydes de fer [40].

b. Pré-filtration avec des filtres à sable

CEVITAL est dotée de 20 filtres à sable, 10 filtres de pré-filtration, et 10 filtres de filtration, qui ont une capacité de 50 m³/h pour chaque filtre. Dans ce cas, la filtration s'effectue le long d'un milieu poreux (le sable est constitué de multicouches en pyrolusite) plus ou moins tortueux, le mouvement de l'eau dans ces filtres est vertical, pénétrant par la partie supérieure du filtre et descendant à travers les couches filtrantes, qui retiennent les matières solides dans sa partie inférieure, qui se colmatara en profondeur au fur et à mesure de l'accumulation des particules en suspension lors du passage du fluide [40].

Ce système permet d'éliminer la plupart des particules en suspension, ayant un diamètre supérieur à 40 micro mètre, des huiles et des graisses contenues dans l'eau brute, produit une eau filtrée à basse turbidité prête pour l'étape d'osmose inverse [40].

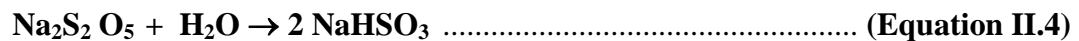
c. Réservoir d'eau filtrée

L'eau filtrée est stockée dans un réservoir intermédiaire, ce qui rend indépendante la section osmose [40].

d. Groupe de déchloration

La déchloration doit être effectuée avant l'osmose inverse, car le chlore résiduel peut détériorer les membranes d'osmose inverse [40].

Normalement, le métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) est utilisé pour la déchloration, pour son efficacité et son faible coût. Dans l'eau, il se produit du bisulfite de sodium [40]:



Le bisulfite de sodium réduit l'acide hypochloreux :



L'avantage du métabisulfite par rapport aux autres techniques (filtre à charbon actif) est qu'il est aussi un réducteur d'oxygène, ce qui ralentit considérablement le développement des germes sur l'osmoseur [40].

e. Groupe de dosage de produit séquestrant

Avant les filtres à cartouche, une quantité préétablie de produit séquestrant est dosée dans l'eau d'alimentation (Figure II.1), pour permettre la dispersion des carbonates de calcium, des sulfates de calcium, des sulfates de baryum...etc [40].

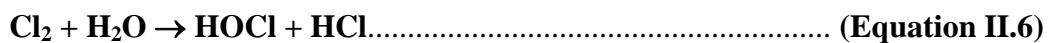
Il retarde ainsi leur précipitation, et de cette manière, les membranes s'encrassent moins rapidement et le nombre des CIP diminue [40].



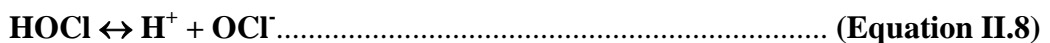
Figure II.1 : Photographie du dosage de produit séquestrant avant les filtres à cartouche.

f. Groupe de dosage de produit biocide

Pour éviter toute prolifération bactérienne et formation de biofilm, il est prévu de doser une fois par semaine, pendant une demi heure en introduisant une dose d'un produit biocide. Des biocides fréquemment utilisés pour assainir l'eau sont le chlore (Cl_2) ou les dérivés chlorés comme l'acide hypochloreux (HOCl), le dioxyde de chlore (ClO_2) ou l'hypochlorite de sodium (NaOCl). Le dosage (le nettoyage) s'effectue d'une demi-heure jusqu'à trois heures pour chaque ligne des membranes d'osmose inverse (ligne par ligne) [40].



Dans l'eau, l'acide hypochloreux se dissocie en ions hydrogène (H^+) et hypochlorite (OCl^-) :



La somme du Cl_2 , NaOCl , HOCl et OCl^- constitue le chlore résiduel libre. Une concentration en chlore résiduel libre de 0,5 à 1,0 doit être maintenue le long de la filière de prétraitement pour empêcher le colmatage de la membrane [40].

g. Filtre à cartouche

L'entreprise agro-alimentaire CEVITAL dispose de deux filtres à cartouches (Figure II.2), chaque filtre contenant 18 cartouches (Figure II.3) avec un orifice d'arrivée d'eau à

filtrer et un orifice de sortie d'eau filtrée. Ces filtres d'encombrement réduits, sont prévus pour éliminer toutes les particules ayant un diamètre inférieur à 40 microns [40].



Figure II.2 : Photographie filtre à cartouche. **Figure II.3 :** Photographie la cartouche.

h. Contre lavage

Pour éviter tout encrassement, des filtres à sable seront nettoyés par lavage qui s'effectue en deux phases [40]:

- **Premier phase :** L'air passe à travers ces filtres pour détacher du matériau filtrant les impuretés retenues ;
- **Deuxième phase :** On effectue un retour d'eau à fort débit assurant une mise en expansion des matériaux filtrant. Ce dernier permet d'extraire du lit et d'évacuer les impuretés détachées lors de la première phase.

II.1.2.3.3. Système d'osmose inverse

C'est la section principale de tout le système, pour les traitements de l'eau par osmose inverse (Figure II.4), il est composé de 4 lignes de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ chacune (Figure II.5). L'eau provenant des filtres de sécurité est envoyée aux lignes par des pompes à haute pression. Dans ces lignes, l'eau est séparée en eau déminéralisée (produit) et en concentré (eau de rejet). Cette dernière, est aussi filtrée par une cinquième ligne dans le but de répondre au besoin de l'entreprise à 100% ; le taux de récupération est de 98%. L'eau produite est stockée et acheminée vers les chaudières par deux pompes centrifuges (utilisation des vapeurs des eaux

osmosées dans la raffinerie du sucre) et l'autre partie de perméat des eaux osmosées est dirigée vers l'étape suivante, l'électrodionisation pour la production de l'eau ultra pure [40].

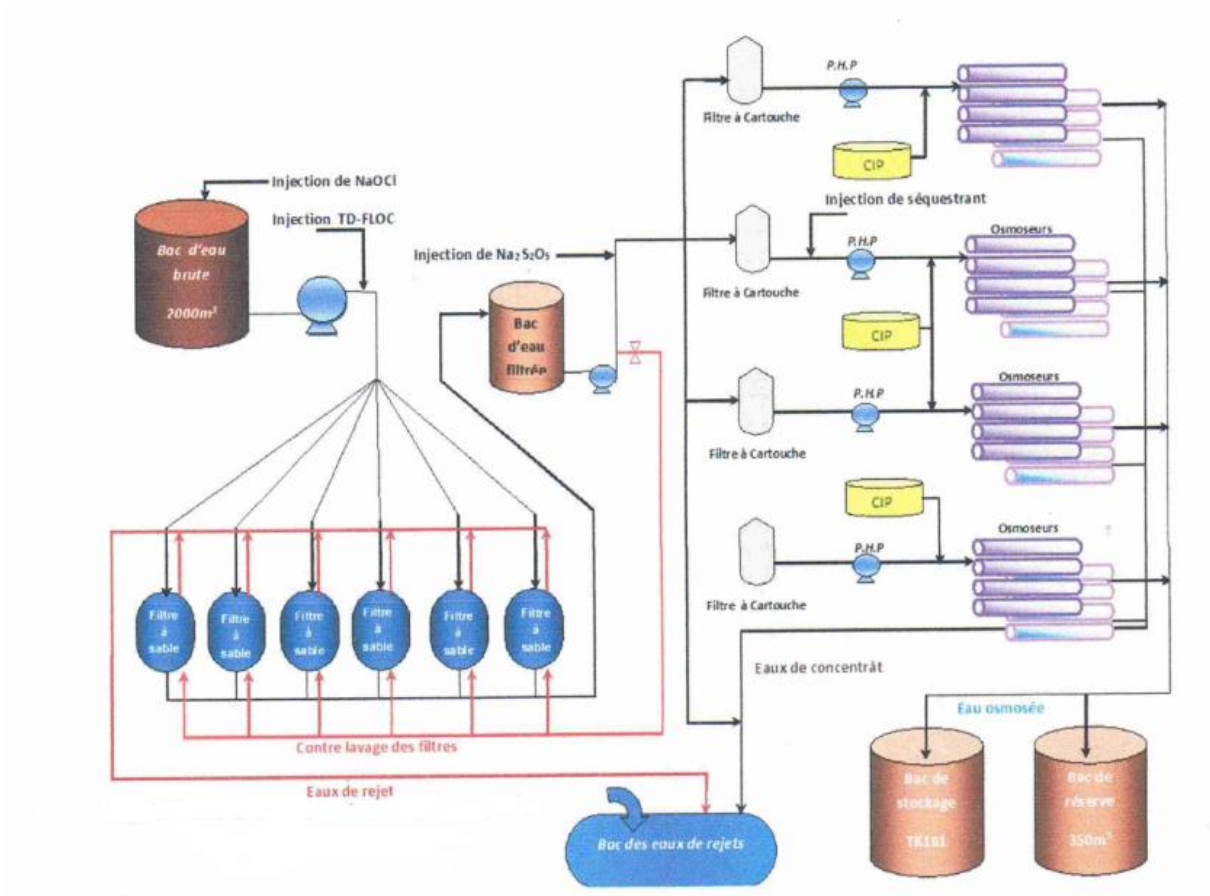


Figure II.4 : Schéma de processus de traitement de l'eau par osmose inverse à CEVITAL.



Figure II.5 : Photographie des lignes d'osmose inverse à CEVITAL.

Dans chaque ligne d'osmose inverse, on trouve six modules spiraux (Figure II.6). Ces derniers sont composés d'un enroulement compact de plusieurs membranes planes de même

composition, autour d'un tube percé qui permet également de collecter le perméat. Le nombre de membranes dépend de la taille du module [40].



Figure II.6 : Photographie d'un module spirale utilisé à CEVITAL.

Chaque feuille membranaire est composée de deux feuilles de films membranaires collées dos à dos par ses bords. Un espaceur (grille collectrice du perméat) sépare ces deux films membranaires.

Chaque feuille membranaire est séparée de la suivante par un espaceur rétentat (grille d'alimentation). Les espaceurs sont des grilles plus ou moins fines en polypropylène (PP), les géométries des espaceurs rétentat et perméat sont différentes. Un grillage extérieur maintient l'ensemble enroulé.

Ce module spiralé est beaucoup plus compact que les autres types de module, il est utilisé à CEVITAL dans le traitement de l'eau par osmose inverse, il est largement utilisé en industrie.

II.1.2.3.4. Nettoyage en place CIP (Cleaning In Place)

Lorsque la pression exercée sur la membrane est diminuée de 10 % pour les mêmes conditions d'exercice, il est nécessaire de laver les membranes dans le but de les débarrasser de toutes les particules et les minéraux qui provoquent le colmatage. Le lavage sur place s'effectue en deux phases :

- **Phase basique** en utilisant les produits suivants :
 - TD WASH 2 pour un faible entassement ;
 - TD WASH 3 + TD WASH 4 pour un fort entassement.

- **Phase acide** en utilisant les produits suivants :

➤ TD WASH 1 + TD WASH 1 FER selon l'approvisionnement.

Et en utilise aussi de HCl si l'entassement est fort avec l'apparition de carbonate (CO_3^{2-}).

II.1.3. Les analyses physico-chimiques

II.1.3.1. Le potentiel d'hydrogène (pH)

C'est un paramètre physique qui correspond à la concentration d'ions hydrogènes (H^+) présents en solution dans l'eau. Il détermine l'acidité ou l'alcalinité de l'eau, et il traduit la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14. La valeur 7 étant le pH neutre, il est mesuré à l'aide d'un pH-mètre ou par titrage volumétrique avec un indicateur coloré, le bleu de bromothymol [32].

II.1.3.2. La conductivité

Les mesures de conductivité permettent d'avoir très rapidement une idée sur la concentration des sels dissous dans l'eau. Une concentration élevée traduit soit des pH anormaux soit le plus souvent une salinité élevée. Elle conduira à un entartrage des conduites si l'excès est dû aux ions de calcium [33].

II.1.3.3. Les méthodes titrimétriques

II.1.3.3.1. Le titre hydrotimétrique total TH (dureté totale)

La dureté ou titre hydrotimétrique (TH) d'une eau (Figure II.7), correspond essentiellement à la présence de sels de calciums et de magnésium [34].

a. Le titre hydrotimétrique calcique (TH_{Ca}): Concentration globale en calcium (Figure II.8), elle est déterminée par l'expression de résultat [34]:

$$\text{TH}_{\text{Ca}} (^{\circ}\text{F}) = (0,02 (V_{\text{ech}} - V_{\text{blanc}})_{\text{EDTA}} / V_{\text{p}}) \cdot 5000 \dots\dots\dots \text{(Equation II.9)}$$

Avec : { TH_{Ca} : Le titre hydrotimétrique calcique, V_{ech} : Volume de EDTA versé pour titrer l'échantillon d'eau, V_{blanc} : Volume de EDTA versé pour titrer l'eau distillée, $^{\circ}\text{F}$: Degré français ($1^{\circ}\text{F} = 10\text{mg/l de CaCO}_3$)}.

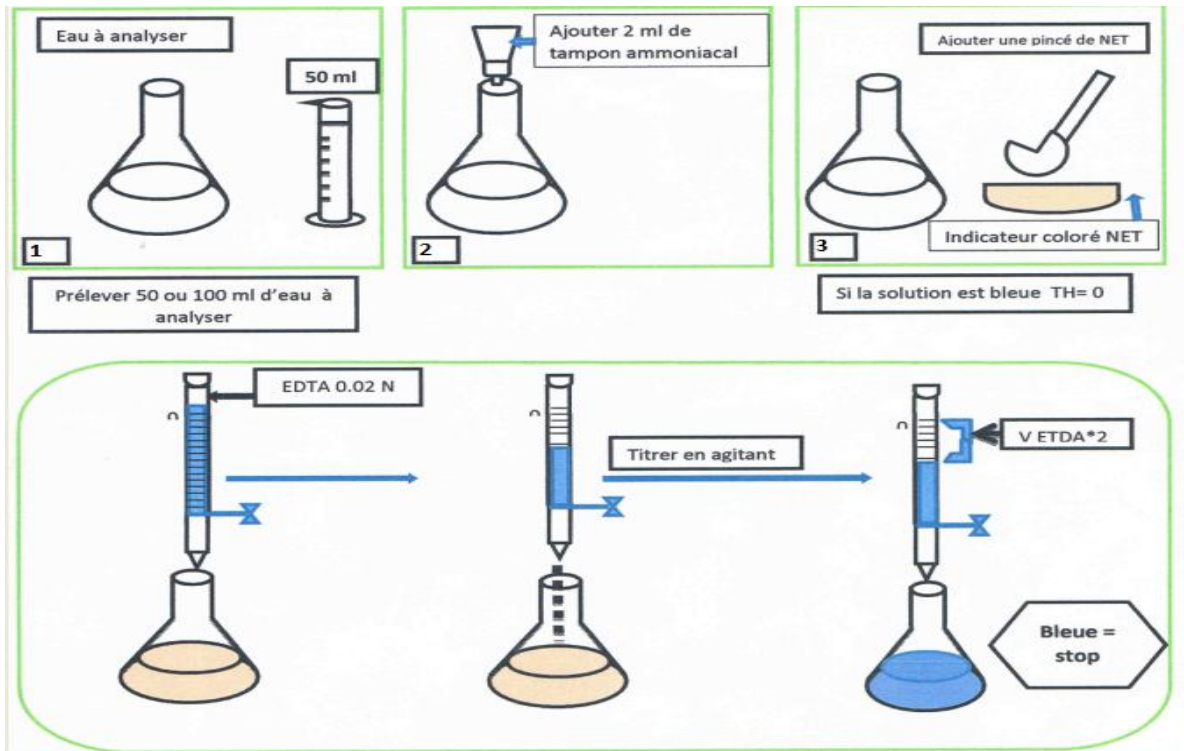


Figure II.7 : Schéma représentatif des étapes du titrage de la dureté totale.

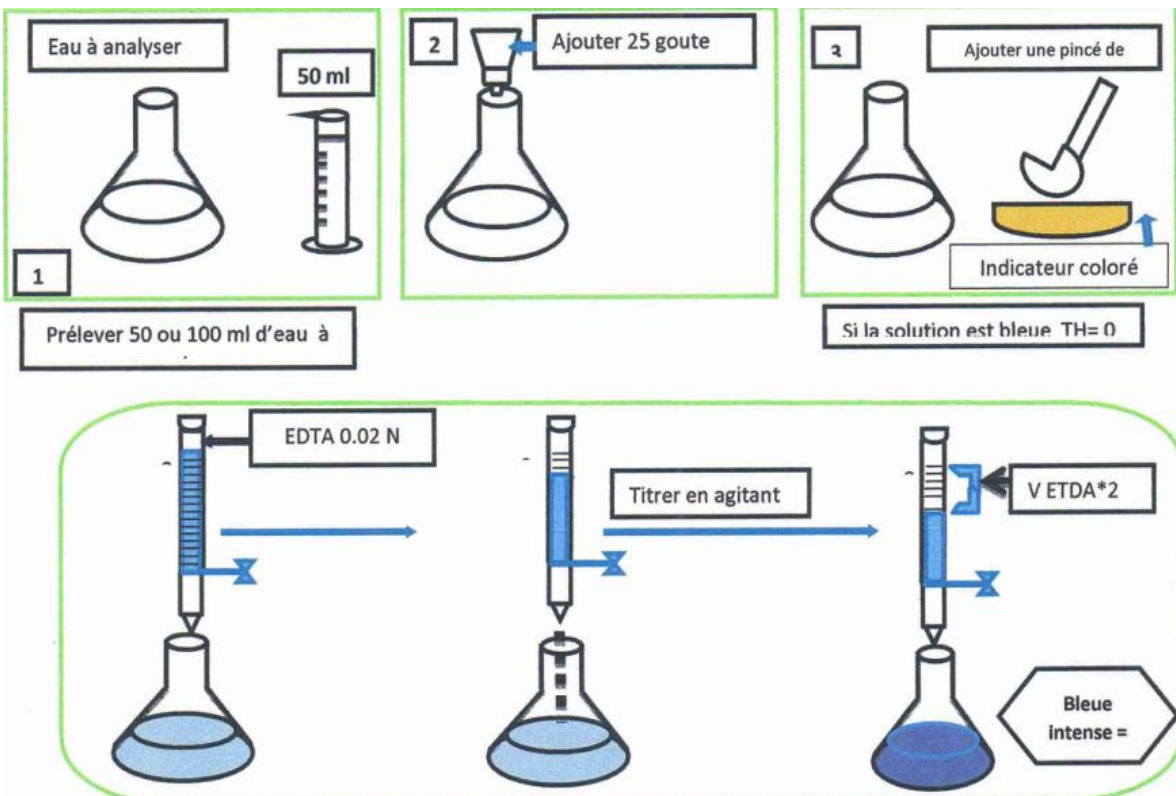


Figure II.8 : Schéma représentatif des étapes de titrage la dureté calcique.

- b. Dureté magnésienne (TH_{Mg}) :** Concentration globale en magnésium [34], elle peut être déterminée par le calcul en faisant la différence $TH_{Mg} \approx TH - TH_{Ca}$.
- c. Le titre alcalimétrique (TA) :** C'est la somme des concentrations des ions carbonates (CO_3^{2-}) et des ions hydroxydes (OH^-) déterminée par addition de la quantité d'acide sulfurique nécessaire au virage de la phénophtaléine du rouge à l'incolore à pH égal à 8,3 (Figure II.9). Si le pH est inférieur à cette valeur le TA est nul (incolore) [34].
- d. Le titre alcalimétrique complet (TAC) :** Il mesure la teneur en hydrogénocarbonate, hydroxyde libre et en carbonate contenus dans l'eau. Il est déterminé par addition de la quantité d'acide sulfurique nécessaire au virage du méthylorange, du jaune à l'orange à pH égal à 4,3 (Figure II.9). Le TAC est souvent exprimé en degré français [32].

II.1.3.3.2. Dosage des chlorures

- Dans un erlenmeyer, prendre un échantillon de 100 ml d'eau à analyser, ajouter 5 gouttes de chromate de potassium (K_2CrO_4) indicateur coloré, on remarque l'apparition de coloration rose.
- Titrer cette solution avec $AgNO_3$ à 0,02 N (nitrate d'argent), et agiter délicatement la solution jusqu'à l'obtention d'une teinte rouge brique signalant la fin de la réaction (Figure II.9).

$Cl^- (^{\circ}F) = V \text{ (ml)}$ où $V \text{ (ml)}$: Chute de la burette.

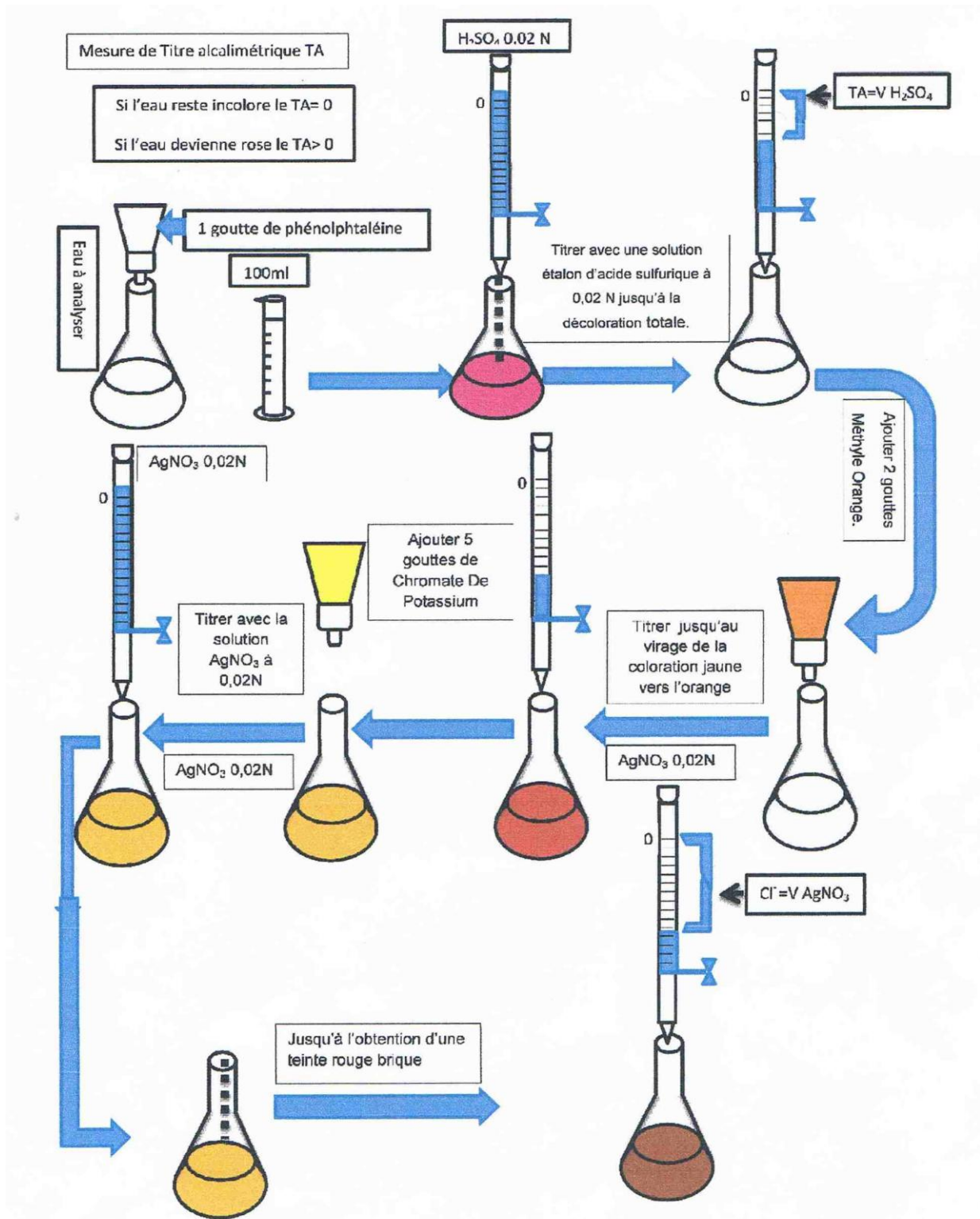


Figure II.9 : Schéma représentatif des étapes de la détermination de TA, TAC, et chlorure.

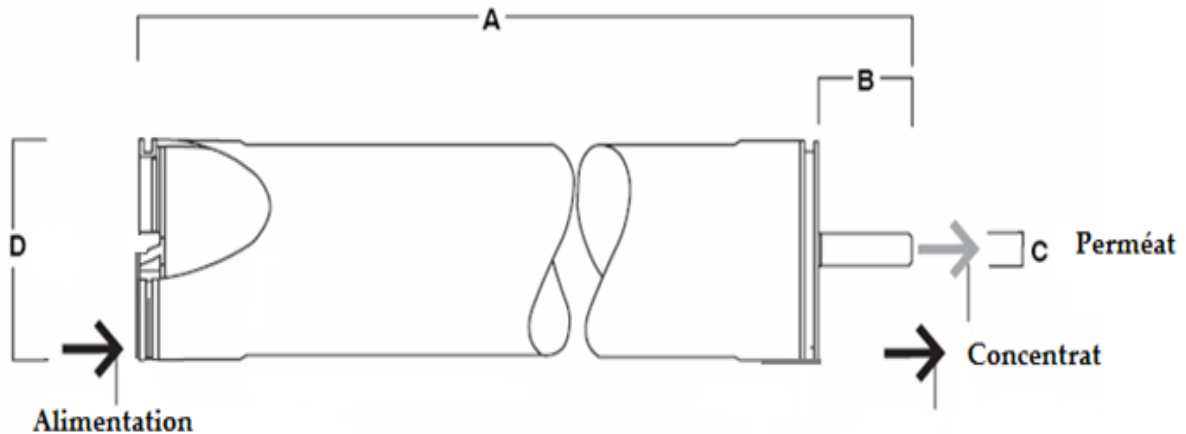
II.1.4. Diagnostic de la membrane spirale

Le diagnostic est utilisé pour décrire une série d'observations et d'essais effectués sur une membrane usée ou colmatée. Elle comprend les étapes suivantes :

II.1.4.1. La sélection d'échantillons représentatifs

L'approche adoptée dans ce travail repose sur une étude de colmatage des membranes d'osmose inverse à CEVITAL après usage. On a récupéré un module pour réaliser les essais de diagnostic.

La sélection d'échantillons de membrane usée est basée sur l'historique de mesure de performance (taux de rétention, flux de perméat, perte de charge...etc) sur site. L'élément membranaire possédant initialement des performances mais qui sont détériorées, doit être choisis pour l'examen. La membrane usée sélectionnée est la membrane **TW30HP** fabriquée par entreprise **FILMTEC MEMBRANE** des états unis, est une membrane composite dont la couche active est en polyamide aromatique. Cette membrane est placée dans des modules spiralés de 0,117 m de diamètre et de 1 m de longueur avec une surface active de 7 m² (Figure II.9). Ce module est le dernier module de la ligne des rejets. Cette opération doit être soigneusement effectuée pour éviter toute contamination externe, et l'échantillon est enveloppé par la suite dans un sac imperméable puis envoyé au laboratoire.



A (mm)	B (mm)	C (mm)	D (mm)
1049	56	19	117

Figure II.10 : Dimensions du module spiral de TW30HP [1].

II.1.4.2. Caractéristiques des membranes TW30HP et les recommandations d'utilisation fournies par le fabricant

Les caractéristiques du module utilisé sont indiquées dans le tableau II.1 qui suit :

Tableau II.1: Les caractéristiques de module TW30HP [1].

MEMBRANE		TW30HP Filmtec
Performance	- Flux de perméation	27.04 L.h ⁻¹ .m ⁻²
	- Rétention NaCl	99.00%
	- Perméabilité hydraulique	1.12
Type	- Module	Spirale
	- Matériau	Polyamide aromatique
	- Surface	07.00 m ²
Conditions d'utilisation	- Pression appliquée maximale	15.5 bar
	- Exposition totale au chlore actif	0.1 mg.L ⁻¹
	- Température maximale alimentation	45°C
	- pH (plage d'utilisation conseillée)	2-13
	- Turbidité maximale alimentation	1.0 TU

II.1.4.3. Observation visuelle externe des membranes usées

L'observation visuelle externe a pour but d'apprécier l'état de dégradation des différents composants de la membrane usée, tels que :

- Le joint d'étanchéité (côté rétentat et côté perméat) ;
- L'enveloppe extérieure ;
- La tête d'emportage.

II.1.4.5. La dissection des membranes usées

La découpe du module, est réalisée en coupant ce dernier en trois disques : l'entrée ; le milieu ; la sortie. Chaque disque faisant 15 cm de longueur, est scié au niveau de la coque en fibre de verre en partant de la surface de la membrane à l'aide d'une scie (Figure II.10).

Les feuillets en contact avec la coque sont retirés et ne sont pas conservés. Les feuillets de membrane liés aux tubes collecteurs sont récupérés.



a) Le module complet utilisé à Cevital,



-S-

-M-

- E-

b) Les 3 disques : entrée (E) ; milieu (M) ; sortie (S),

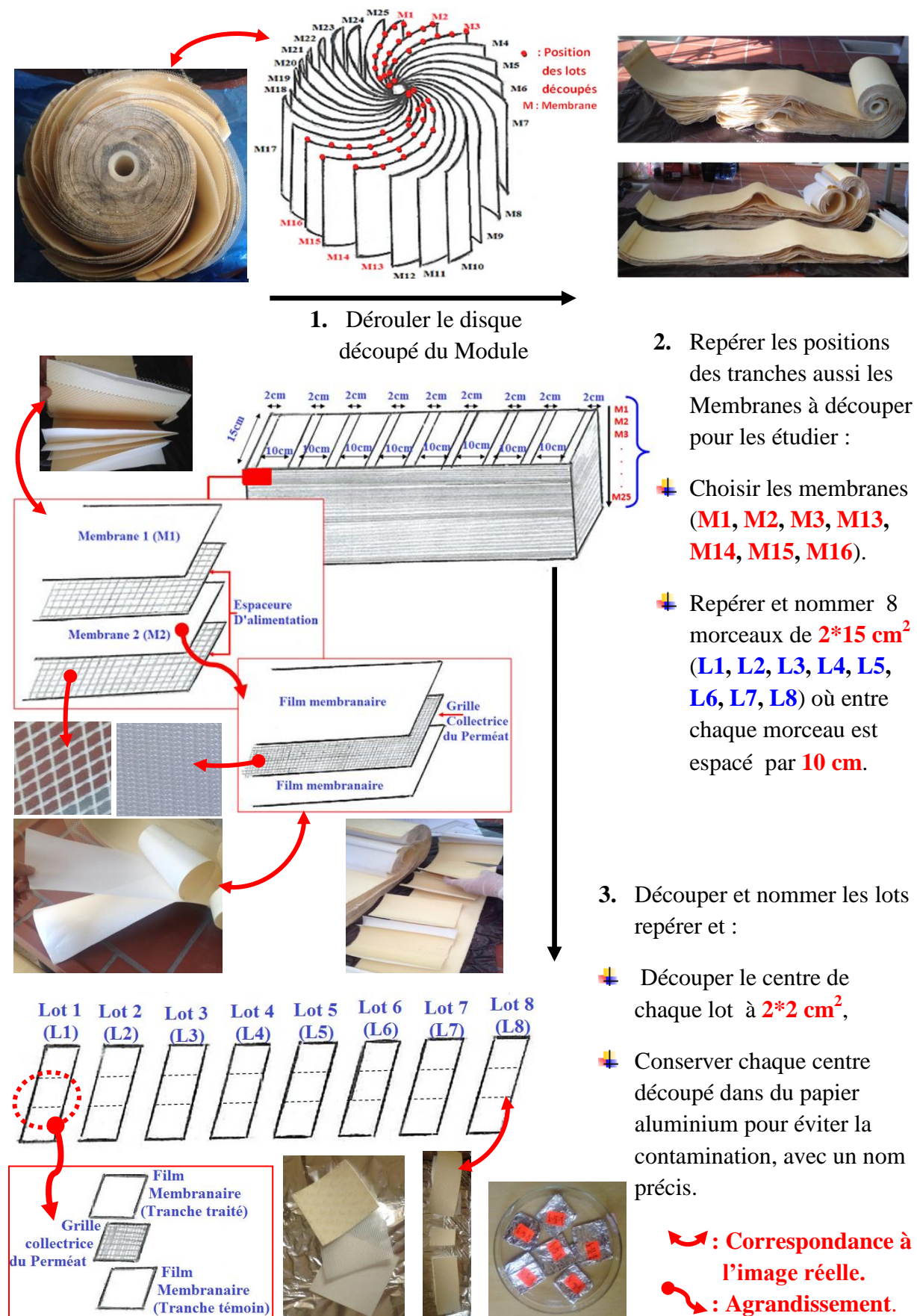


c) Le milieu,

d) La coque.

Figure II.11 : Photographie de la dissection de modules usés.

D'après l'observation visuelle externe et interne, on a remarqué que le disque du milieu est le plus colmaté. C'est pour cela qu'il à été choisi pour un diagnostic plus approfondi. On doit d'abord dérouler l'ensemble des membranes superposées, ensuite découper chacune d'elles en 8 lots de dimensions $2*15 \text{ cm}^2$, espacés périodiquement de 10 cm, la Figure II.11 ci-dessous montre la suite de découpage suivi :



Sur l'organigramme (Figure II.12) qui suit, nous avons résumé toutes les étapes des différents traitements effectués sur les échantillons de membrane.

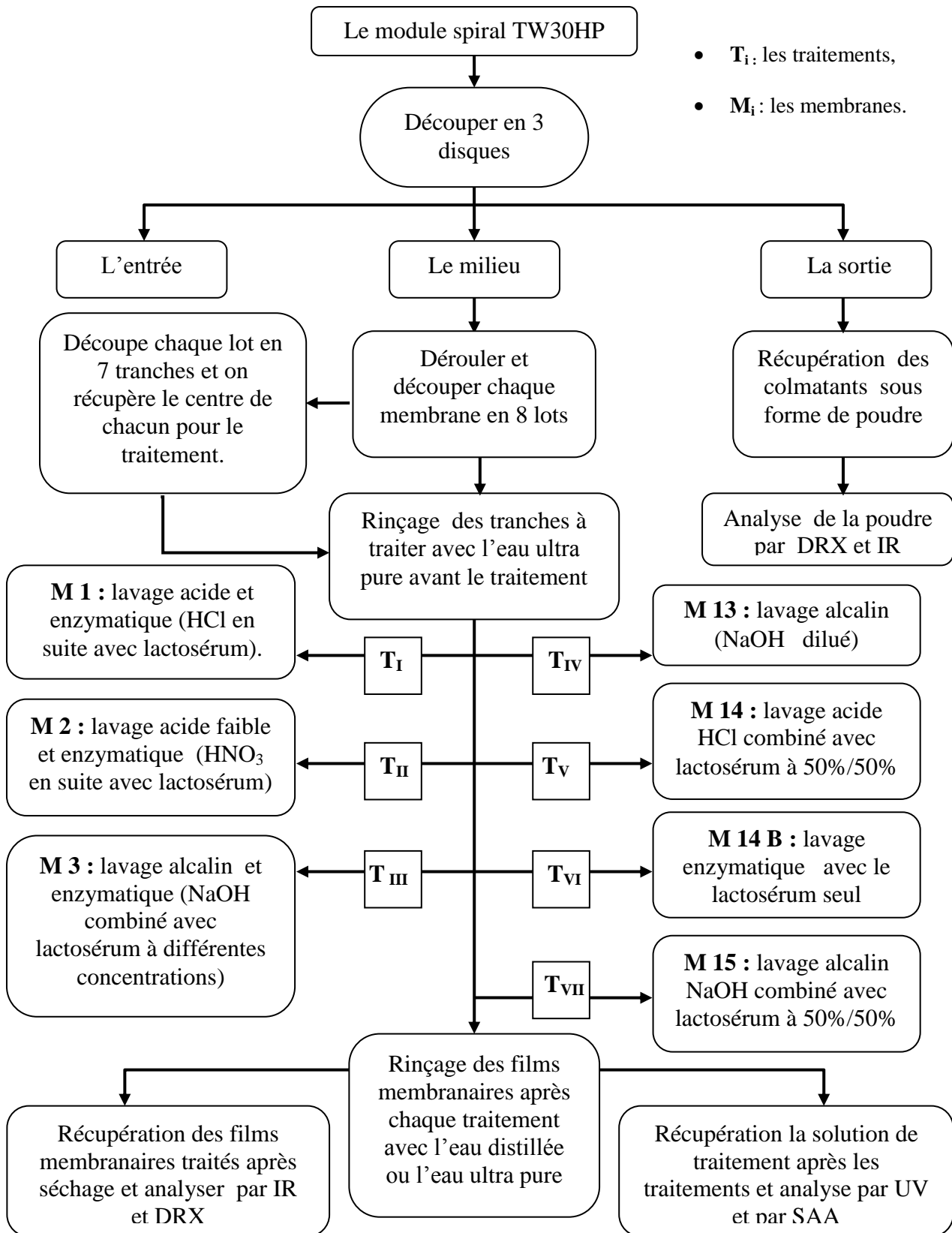


Figure II.13 : Organigramme de l'ensemble des traitements suivis dans la partie pratique.

II.1.4.6. Préparation de la solution de traitement

Après découpage de la membrane en tranches de films membranaires (2*2 cm) à traiter, une série de solutions sont préparées pour le décolmatage des films, soit avec les solutions d'acide ou de base seuls, soit mélangés avec le sérum de lait (lactosérum), ou bien avec les solutions de sérum de lait seul.

On prépare pour cela, les solutions de traitement comme indiquées dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Les différentes solutions utilisées pour le traitement des échantillons des membranes d'osmose inverse colmatées.

Traitement	La membrane	La solution de traitement
Traitement 1 (T ₁)	Membrane 1	HCl à 0,02 N suivie par le lactosérum
Traitement 2 (T ₂)	Membrane 2	HNO ₃ à 0,02 N suivie par le lactosérum
Traitement 3 (T ₃)	Membrane 3	NaOH à 0,02 N combiné avec le lactosérum à des différents volumes.
Traitement 4 (T ₄)	Membrane 13	NaOH à 0,02 N seule à des différentes concentrations (diluées).
Traitement 5 (T ₅)	Membrane 14	HCl à 0,02 N combinée avec le lactosérum
Traitement 6 (T ₆)	Membrane 14 Bas	Par le lactosérum seul à différentes dilutions.
Traitement 7 (T ₇)	Membrane 15	NaOH à 0,02 N combiné avec le lactosérum (50%/50%).

II.1.4.6.2. Mode opératoire

a. Préparation de la solution de traitement 1

- On prépare une solution de HCl à 0,02 N à partir de HCl concentré à 37 %, dans une fiole de 500 ml.
- Puis, on verse le même volume de 30ml de cette solution préparée dans une série de bécher de 50 ou de 100 ml. Ensuite, on introduit une des tranches de film de membrane, de l'un des 8 lots, dans les 30 ml de solution, sous agitation magnétique continue pendant 30 min, à une vitesse de 600 tr.h⁻¹ et à température ambiante.
- A la fin du traitement, on récupère les films traités qu'on rince avec l'eau distillée ou l'eau ultra-pure. Ce traitement, est suivi d'un second traitement avec 30 ml de

lactosérum naturelle, dans lequel on plonge séparément les précédents films, sous agitation magnétique pendant 30 min.

- A la fin du second traitement, on retire les différents films qu'on rince avec l'eau distillée ou l'eau ultra-pure. On sèche par la suite les films pendant une nuit dans une étuve à 27-30°C.
- Après séchage, les films seront analysés par infrarouge et par DRX, tandis que les solutions après traitement seront analysées par SAA pour déterminer les éléments Fe, Ca, Na, par UV-visible pour estimer SiO_2 et par titrage acido-basique pour déterminer les carbonates, qui sont libérés par décolmatage des films des membranes.

b. Préparation de la solution de traitement 2

- On Prépare une solution de HNO_3 à 0,02 N, dans une fiole de 500 ml. Les mêmes étapes seront suivies comme celles du précédent traitement. Les échantillons de membranes qui subiront ce traitement, seront sélectionnés des mêmes tranches et des mêmes lots que précédemment.

c. Préparation de la solution de traitement 3

- On prépare une série de solutions de même volume (30 ml) constituées de 15 ml de NaOH à 0,02 N mélangé avec différents volumes et pourcentages de lactosérum naturelle, selon le tableau II.3.
- Puis, on introduit chacun des films des 8 lots de la membrane traité dans les différentes solutions préparées, sous agitation magnétique pendant 30 min, à une vitesse de 600 tr.h^{-1} et à la température ambiante.
- Rincer avec l'eau distillée et sécher pondant 8h dans l'étuve à 27°C.

Tableau II.3 : Les solutions de traitement T 3 à différents pourcentages NaOH/LAC, (LAC : Lactosérum).

Tranche	Tranche de lot1	Tranche de lot2	Tranche de lot3	Tranche de lot4	Tranche de lot5	Tranche de lot6	Tranche de lot7	Tranche de lot8
Mélanges T3 NaOH/LAC (en %)	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100	100 /0	50/50	50/ 50

d. Préparation de la solution de traitement 4

Pour cette étape, on prépare une série de solutions de même volume (30 ml) avec NaOH à 0,02 N, et à différentes concentrations par dilution d'un volume de celle-ci, selon le tableau II.4 Comme suit :

Tableau II.4 : Les solutions de traitement avec de NaOH à 0,02 N dilué seul à différentes concentrations.

Tranche	Tranche de lot 1	Tranche de lot 4	Tranche de lot 5	Tranche de lot 6	Tranche de lot 8
Pourcentage (%) de NaOH 0,02 N	100	80	60	40	20

e. Préparation de la solution de traitement 5

Cette étape est réalisée pour étudier l'importance du colmatage de la membrane, au niveau de chacune des tranches située dans les différents lots et positions dans la membrane.

- Des mélanges de 30 ml de HCl à 0,02 N + lactosérum à 50% en volume totale pour chacun, ont été préparés, en additionnant 15 ml de HCl (0,02 N) à 15 ml de lactosérum naturelle dans des béchers de 100 ml. On introduit les tranches dans les solutions sous agitation magnétique pendant 30 min, a une vitesse de 600 tr.h⁻¹ et à température ambiante.
- A la fin du traitement, les films sont lavés avec l'eau distillée ou l'eau ultra-pure, puis séchées pendant une nuit dans une étuve à 27-30°C.

f. Préparation de la solution de traitement 6

Pour cette étape, on étudie l'influence du lactosérum seul sur le décolmatage des films membranaires de l'osmoseur inverse, et cela est fait par le procédé suivant :

- On prépare une série de solutions de 30 ml de lactosérum dans des béchers 100 ml, dans lesquelles on introduit pour chacun une tranche de film membranaire des différents lots (du L1 à L8). Et on continue avec la même procédure de temps d'agitation, de rinçage et de séchage des films, que le traitement 1.

g. Préparation de la solution de traitement 7

Dans ce traitement, on examine l'influence du NaOH avec le lactosérum (solution alcaline) sur le décolmatage des films membranaires :

- On prépare une série de 30 ml de mélanges de mêmes volumes de NaOH 0,02 N et de lactosérum, en mélangeant 15 ml de NaOH à 0,02 N avec 15 ml de lactosérum naturelle dans des béchers de 100 ml. Puis, on poursuit avec les mêmes étapes que les précédents traitements.

PARTIE II.2 : LES ANALYSES DES TRAITEMENTS ET LEURS DESCRIPTIONS

II.2.1. Contrôles physicochimiques des traitements et des films traités.

II.2.1.1. Les réactifs chimiques

Les expériences menées dans le cadre de cette étude et dans diverses conditions ont nécessité des réactifs chimiques, présentés dans le tableau II.5 :

Tableau II.5 : Les réactifs chimiques utilisés.

Réactifs	Formule chimique	Fournisseur
De bleu de bromothymol	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	Biochem Chemopharma
Hydroxyde de sodium, pureté 98 %	NaOH	Biochem Chemopharma
Acide nitrique 53 %	HNO_3	Panreac
Etalon commercial de silicate de sodium		
Acide chlorhydrique 35-38 %	HCl	BiochemChemopharma
Molybdate d'ammonium 99 %	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	BiochemChemopharma
D'acide oxalique 98 %	$C_2H_2O_4$	Panreac
Lactosérum		

II.2.1.2. Lactosérum

Le lactosérum, également appelé petit-lait ou sérum, est la partie liquide issue de la coagulation du lait. Le lactosérum est un liquide jaune-verdâtre, composé d'environ 94 % d'eau, de sucre (le lactose), de protéines et de très peu de matières grasses.

Le lactosérum est formé d'eau, de lactose, de protéines globulaires solubles et de sels minéraux. Deux grandes classes de lactosérums sont souvent distinguées en fonction du coagulant employé :

- **Le lactosérum doux**, obtenu par coagulation du lait avec de la présure (la chymosine). Elle donne un caillé mou, gélatineux et très imperméable.
- **Le lactosérum acide de caséinerie**, obtenu par coagulation du lait par acidification provoquée par le métabolisme des bactéries lactiques. Elle donne un caillé cassant, ferme et perméable [35].

Dans notre étude en a utilisé le lactosérum acide de caséinerie et leur composition sont présentées dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Les compositions d'un lactosérum acide de caséinerie [36].

Les compositions	Lactosérum acide (Caséine)
Liquide %	94
Extrait sec %	6,00
pH	4,60
Composition en g.L⁻¹	
Lactose	74,00
Protéines	12,00
Cendres	12,00
Acide lactique	1,80
Matière grasse	0,50
Matière minérale	
Ca %	1,80
P %	1,50
NaCl	7,50

Le lactosérum acide (caséine) contient la plus grande partie de l'eau du lait. Il est constitué de 94 % d'eau, de 4 à 5 % de lactose, de protéines solubles (9 % de ms), et de sels minéraux. Le lactose est le seul sucre comestible d'origine animale. C'est un diholoside constitué d'un D-galactose uni à un D-glucose par une liaison osidique 1-4.

II.2.1.2.1. Lactosérum (Caséine)

Le mot vient du latin "Caseus" qui veut dire fromage. La caséine (Figure II.13) est une protéine. Celle-ci est composée de différents fragments dans le lait: α_1 , α_2 , β , γ et K. La dernière (K signifiant kappa) permet au lait de rester homogène et non pas décanté. Elle est riche en acides aminés et en phosphore. On l'appelle un composant azoté du lait. Elle précipite après adjonction de présure (enzyme digestive protéolytique se trouvant exclusivement dans l'estomac du bébé) ou avec l'acide chlorhydrique [8].

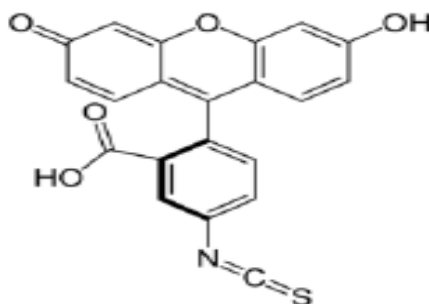


Figure II.14 : La forme chimique de Caséine [39].

II.2.1.2.2. Valorisation du lactosérum

Jusque dans les années 1970, le lactosérum sert majoritairement à l'alimentation du bétail et à l'élaboration de préparations laitières très anciennes et pauvres en matières grasses : recuite, ricotta, brocciu, sérac, brunost, etc. Les fromageries écoulent le maximum de leur lactosérum dans les porcheries voisines. Le rejet dans les cours d'eau est à l'origine de pollution grave due à la fermentation des matières organiques.

Les progrès de la technologie permettent ces dernières décennies de résoudre les problèmes de valorisation d'un produit qui contient la moitié de la matière sèche du lait. À cette fin, une série d'extractions sont réalisées [39] :

- Eliminer l'eau, le principal constituant du lactosérum,
- Extraire le lactose,
- Enrichir et extraire les protéines sériques et
- Eliminer une partie des minéraux.

L'industrie du lactosérum se développe considérablement depuis les années 2000 et voit la progression de marchés qui se chiffrent en milliards d'euros, de **poudre de lactosérum**, de

protéines de lactosérum, de fractions de protéines de lactosérum, sans parler du marché du lactose, du lactose pharmaceutique, des perméats et des dérivés du lactose [39].

II.2.2. Analyses physicochimiques du suivi du traitement de décolmatage des membranes

- **Analyse quantitative des solutions de traitement**

- Dosage de carbonates par volumétrie acido-basique,
- Analyse de la silice par spectrophotométrie UV- Visible,
- Analyse du fer et du calcium par spectrophotométrie d'adsorption atomique (SAA).

- **Analyse qualitative des membranes disséquées**

- Analyse par spectroscopie Infrarouge ;
- Analyse par la diffraction de rayon X (DRX).

II.2.2.1. Dosage acido-basique des carbonates CO_3^{2-}

- **Réactifs utilisés :**

- La solution de bleu de bromothymol : c'est un indicateur coloré à 0,1 g dans 100ml donc à 0,01 % ;
- Solution de NaOH à 0,02 N.

- **Mode opératoire**

- On dose indirectement les carbonates des films des membranes par dosage des acides restant après traitement ;
- On prélève 4 ml des solutions à la fin de chaque traitement avec une pipette de 5 ml, on l'introduit dans un erlenmeyer de 100 ml, puis on ajoute 6ml d'eau distillée avec une pipette de 10 ml, et 2 gouttes d'indicateur coloré, le bleu de bromothymol et on titre ensuite la solution par addition goutte à goutte de la solution NaOH à 0,02 N, jusqu'à ce que la solution vire d'une couleur jaune au bleu verdâtre. On note le volume de NaOH versé V_b .
- On applique le même mode opératoire pour les solutions avant traitement, on note le volume de NaOH versé V_a .
- On répète au moins 2 fois les deux titrages. On calcule la moyenne des volumes.

- **Expression des résultats**

$$[CO_3^{2-}] = (N_{NaOH}/2) \times ((V_b) - (V_a)) / 10 \dots \dots \dots \text{(Equation II.9)}$$

Avec : $\{V_b$: Volume de NaOH avant le traitement (ml), V_a : Volume de NaOH après le traitement (ml)}.

II.2.2.2. Dosage de la silice par spectrophotométrie UV- Visible

II.2.2.2.1. Principe

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative et qualitative fondée sur la mesure de la quantité d'énergie absorbée par les molécules traversées par un faisceau de lumière monochromatique à une longueur d'onde fixée, l'énergie absorbée correspond à une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau excité, l'intensité de cette absorption est en fonction de la concentration de l'espèce absorbante, elle est exprimée par la loi de Beer – Lambert [40].

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot L \cdot C \dots \dots \dots \text{(Equation II.10)}$$

Avec : $\{A$: l'absorption, I_0 : Intensité de lumière d'entrée, I : Intensité de lumière à sortie, ϵ : Le coefficient d'absorption molaire ($cm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot L$), L : L'épaisseur de la solution traversée, C : Concentration de la substance absorbante (mol)}.

Il est fondé sur la détermination de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. On utilise donc un système de type monochromateur pour fixer la longueur d'onde et un photomultiplicateur vient enregistrer l'absorbance correspondante. Il suffit de faire varier la longueur d'onde sur une plage adéquate pour obtenir un spectre. Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersant (prisme) ou un système diffractant (réseau). Le faisceau est dédoublé. Un faisceau traverse la cuve et l'autre sert de référence (passe à travers une cuve de solvant). Un photomultiplicateur enregistre le spectre de transmission $T = I / I_0$ puis traite l'information de façon à donner l'absorption. Le spectre est ensuite affiché et traité par un ordinateur qui détermine les différentes longueurs d'onde d'absorption maximale ainsi que les absorptions correspondantes.

Pour mesurer l'absorbance A en solution aqueuse à une longueur d'onde donnée, on place dans le spectrophotomètre, une cuve en plastique (milieu aqueux et domaine du visible), en verre (visible) ou en quartz (UV)) quel que soit le milieu, contenant la solution de

référence, puis on sélectionne la longueur d'onde, ensuite on fait le « blanc » (on dit aussi : on règle le zéro du spectrophotomètre) : A (solution de référence + cuve) = 0. On place, dans le spectrophotomètre une cuve identique à celle de la référence contenant la solution à analyser, puis on lit la valeur de l'absorbance A , par comparaison au blanc et à une courbe d'étalonnage.

II.2.2.2.2. Dosage de la silice (SiO_2)

La silice est dosée par colorimétrie en présence de molybdate d'ammonium et en milieu acide le pH est compris entre 2,3 et 2,4 il se forme de l'acide molybdosilique jaune, l'intensité de la couleur est proportionnellement à la concentration de la silice, on élimine l'interférence due aux phosphatées en ajoutant de l'acide oxalique qui détruit sélectivement l'acide molybdophosphorique susceptible de se former [41].

- **Réactifs utilisés**

- Etalon commercial de silicate de sodium à 1000 mg.L^{-1} (SCP SCIENCE Canada, 1000 mg.L^{-1} , $\text{H}_2\text{O.tr}^{-1}$. HF) ;
- Acide chlorhydrique HCl concentré à (50 %) ;
- Solution de molybdate d'ammonium;
- Solution d'acide oxalique.

- a. Préparation de la solution fille à 10 mg.L^{-1} de Si^{4+} :**

Nous prélevons 1 ml de la solution mère à 100 mg.L^{-1} dans une fiole de 100 ml, et compléte jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

- b. Dosage et courbe d'étalonnage**

On verse 10 ml d'étalon dans un tube à essai et on ajoute 0,2 ml d'acide chlorhydrique, puis 0,4 ml de la solution molybdate d'ammonium, on agite pour bien mélanger et on laisse au repos pendant 7 min, puis on ajoute 0,4 ml de la solution d'acide oxalique et on agite quelques minutes. Une coloration jaune claire se développe. On mesure l'absorbance après quelques minutes (15 min), après l'addition de l'acide oxalique, car le complexe molybdosilicate est plus stable au bout d'un certain temps. Par la suite, on mesure l'absorbance de chacun des étalons à $\lambda = 410 \text{ nm}$ par rapport au blanc préparé dans les mêmes conditions mais

ne contenant pas le silicium. On trace la courbe $A=f(C)$ à la longueur d'onde maximale de 410 nm (Figure II.14).

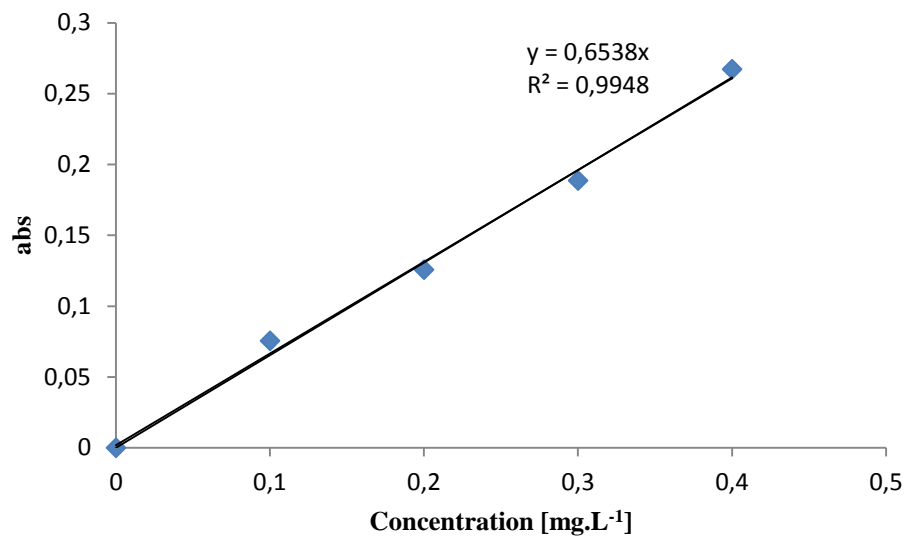


Figure II.15 : Courbe d'étalonnage de la silice.

c. Dosage de l'échantillon de la solution après traitement

On introduit 20 ml de la solution après traitement dans un tube à essai propre et sec, puis on ajoute 0,4 ml d'acide chlorhydrique, ensuite 0,8 ml de la solution molybdate d'ammonium, on agite et on le laisse reposer 7 min, puis on ajoute 0,6 ml de la solution d'acide oxalique et on agite quelques instants puis on laisse au repos pendant quelques minutes (15 min). On mesure par la suite l'absorbance de l'échantillon ainsi préparé par rapport au blanc. La concentration en silice est déterminée à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage.

II.2.2.3. Analyse par spectrophotométrie d'adsorption atomique (SAA)

En chimie analytique, la spectrométrie d'absorption atomique est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon. Elle peut servir à mesurer la concentration de plus de 60 métaux différents en solution. Elle fait partie des méthodes classiques d'analyse en chimie analytique. Basée sur le principe de la spectrophotométrie, elle conduit beaucoup plus à des données quantitatives. L'absorption est utilisée généralement pour faire un dosage, l'élément est connu, on détermine sa concentration par rapport à des étalons [40].

II.2.2.3.1. Principe de dosage par SAA

Le principe de base de cette méthode repose sur la mesure d'absorption d'une radiation lumineuse, par une substance ramenée à l'état d'atomes libres. Cette absorption est proportionnelle à la concentration en cation contenus dans l'échantillon d'eau [40].

II.2.2.3.2. Mode opératoire

- Avant commencer le dosage par l'absorption atomique il faut introduire les conditions expérimentales de l'analyse pour chaque cation dosé.
- Mettre d'abord en marche le micro-ordinateur et introduire les données (la méthode de dosage de flamme ou au four, éléments à doser, la longueur d'onde de résonance de l'élément, nombre et concentration des étalons, l'unité de concentration).
- Ouvrir les bouteilles gaz carburant et combustible (air+acétylène).
- Allumer la flamme.
- Sélectionner la lampe qui correspond à l'élément à doser.
- Attendre quelques minutes pour chauffer la lampe après on passe l'échantillon à blanc.
- Puis, on fait appel à des données en mémoire des mesures effectuées sur des étalons contenant l'élément à doser.

Si la courbe d'étalonnage n'est pas mémorisée, on pourra préparer d'autres étalons correspondant aux domaines de concentrations déterminées au préalable. Puis en mesure leurs absorbances, en faisant passer les étalons l'un après l'autre par le capillaire qui aspire le liquide de la solution et sera pulvérisé puis atomisé à la flamme. On note l'absorbance et la concentration. Les résultats sont consignés dans un tableau puis sont mémorisés dans un fichier [40].

- Après l'établissement de toutes ces conditions, l'appareil est prêt pour le dosage.
- Pour les expériences que nous avons réalisées, nous avons commencé par l'injection de l'eau distillée dans la flamme, c'est-à-dire le blanc, ensuite les échantillons d'eau acidifiée par HNO_3 concentré.
- Les différents échantillons d'eau, ont été préparés dans des tubes à essai de 25 ml.

En pratique le même mode opératoire pour les cations Na^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} et Fe^{3+} .

II.2.2.3.3. Appareillage

Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique comportent quatre parties principales (Figure II.15):

Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la chambre d'absorption (flamme ou four) (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4) [1].

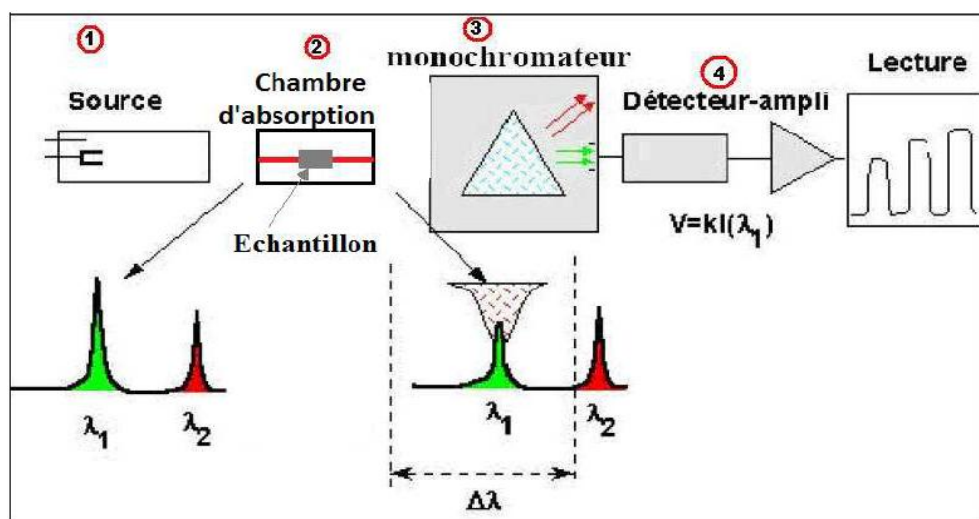


Figure II.16 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

II.2.2.3.4. Dosage de Ca^{2+} par SAA

- Préparation d'une solution mère de Ca^{2+} à 100 mg.L^{-1}

On prend $0,03669 \text{ g}$ de CaCl_2 pour préparer 100 ml de solution mère de Ca^{2+} à 100 mg.L^{-1} . acidifier avec une goutte de HNO_3 et compléter avec l'eau distillé au trait de jauge.

- Préparation d'étalons de Ca^{2+}

On prépare une série des étalons à volume 20 ml . On trace la courbe d'étalonnage $A=f(C)$ du calcium par SAA (Figure II.16) :

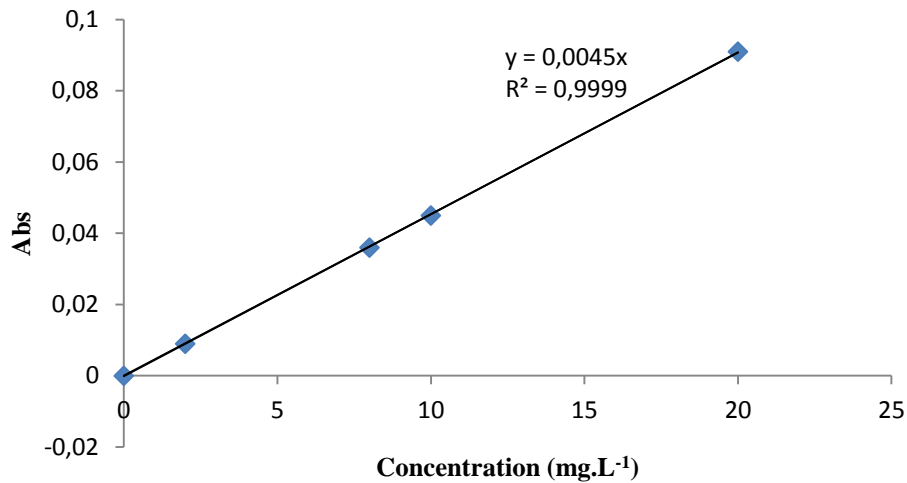


Figure II.17 : Courbe d'étalonnage de calcium Ca^{2+} par SAA.

II.2.2.3.5. Dosage du Na^+

- **préparation de solution mère de Na^+ à 100 mg.L^{-1}**

Pour préparé 100ml de la solution mère en peser 0,0254 g du NaCl dissoudre dans 100 ml d'eau distillé acidifier avec une goutte de HNO_3 .

- **Préparation des étalons de Na^+**

En prépare une série des étalons à volume 20 ml. Puis en trace la courbe d'étalonnage $A = f(C)$ du sodium par SAA (Figure II.17).

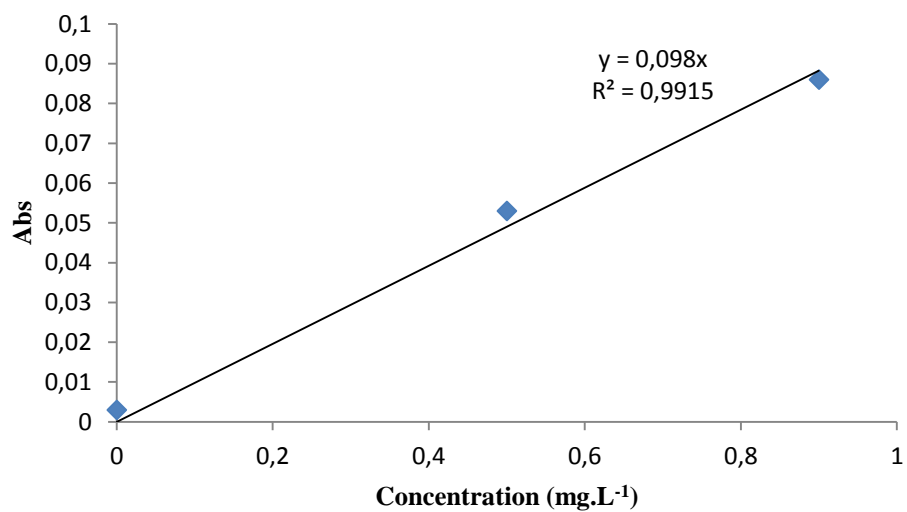


Figure II.18 : Courbe d'étalonnage du sodium Na^+ par SAA.

II.2.2.3.6. Dosage de Fe^{2+}

On prépare 1 L de solution mère de Fe^{3+} à une concentration de 1 g.L^{-1} , par dissolution d'une prise d'essai de 8,721 g de produit de $\text{H}_4\text{Fe SO}_8, 12 \text{ H}_2\text{O}$ à une pureté de 99 % et de masse molaire de $482,19 \text{ g.mol}^{-1}$, dans une fiole de 1 L, complétée avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

En prend 2,5 ml de la solution mère de Fe^{3+} à 1 g.L^{-1} dans une fiole de 25 ml, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution fille, dans e but d'avoir une solution fille à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

- **Préparation des étalons de Fe^{2+}**

En prépare une série d'étalons à volume 25 ml, Puis en trace la courbe d'étalonnage $A=f(C)$ du Fe^{3+} par SAA (Figure II.18).

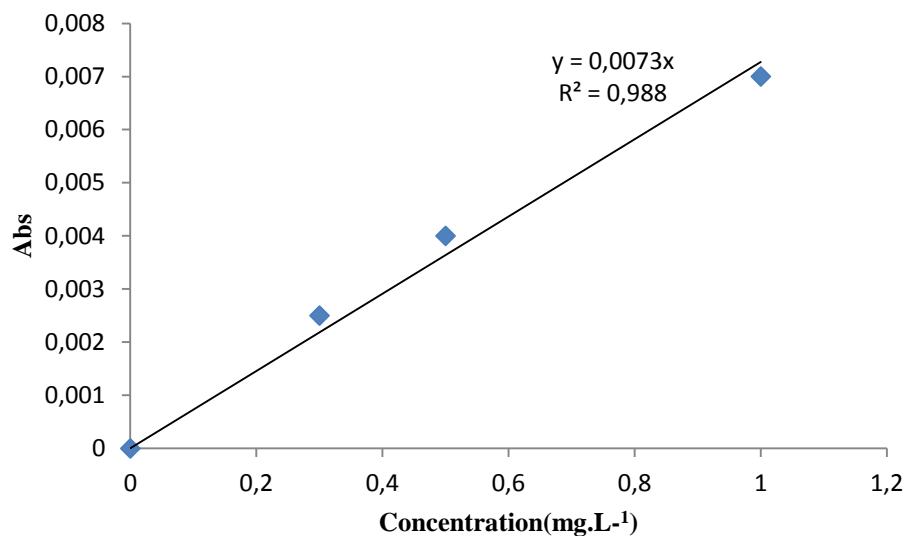


Figure II.19 : Courbe d'étalonnage de Fe^{3+} par SAA.

- **Dosage du fer dans les solutions de traitement**

On prélève 4 ml des solutions après traitement dans un tube à essai de 25 ml propre est sec, on ajoute 16 ml d'eau distillée, puis en mesure l'absorbance de chacune des solutions ainsi diluées par SAA par rapport a la courbe d'étalonnage.

II.2.2.4. Analyse qualitative par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

II.2.2.4.1. Définition

La lumière infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique (Figure II.19) située dans le domaine de nombres d'onde inférieurs à 12500 cm^{-1} . Ce domaine est subdivisé en trois catégories [1]:

12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} : Proche IR

4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} : IR Moyen

Inférieur à 400 cm^{-1} : IR Lointain

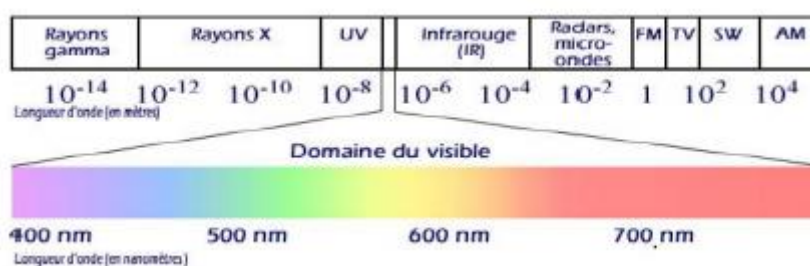


Figure II.20 : *Domaine des radiations infrarouges (IR).*

Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction matière-rayonnement. Par l'action d'un rayonnement incident, une molécule est capable de passer d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau supérieur E_2 . On parle de spectroscopie infrarouge lorsque le rayonnement incident a une longueur d'onde de l'ordre du micromètre et que seules les énergies vibrationnelles et rotationnelles des molécules sont modifiées.

D'un point de vue général, le matériel utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Figure II.20). Comme son nom l'indique, le principe est basé sur une transformée de Fourier. Une source émet un faisceau infrarouge (étape 1) qui traverse un interféromètre (étape 2). Le faisceau traverse ensuite l'échantillon (étape 3) et est analysé par un détecteur (étape 4). Un traitement informatique (étape 5) basé sur une transformée de Fourier transforme le signal obtenu par le détecteur en un spectre infrarouge (étape 6) de l'échantillon correspondant.

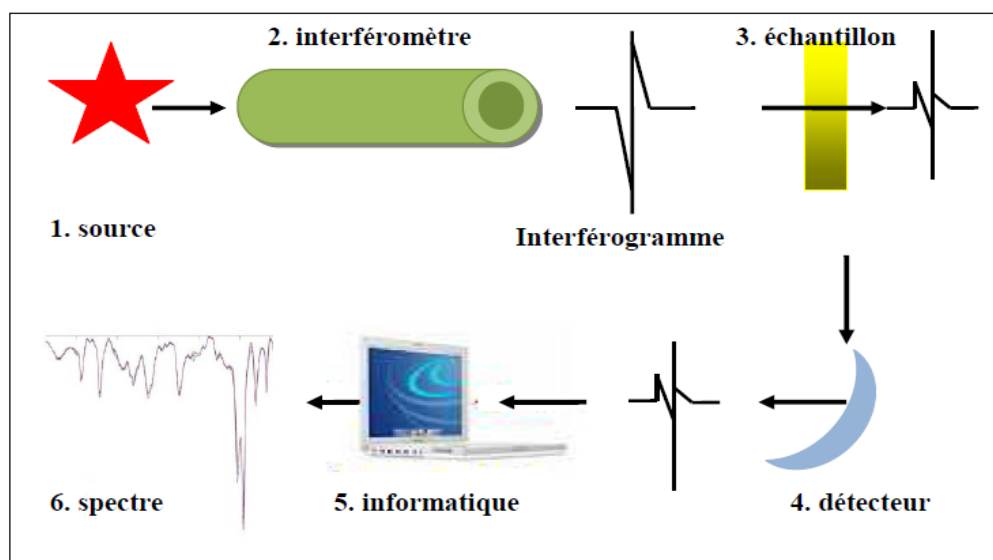


Figure II.21 : Schéma général de principe de fonctionnement d'un spectromètre IR-TF [1].

II.2.2.4.2. Analyse de films de la membrane en polyamide [1]

Les spectres FTIR de films de la membrane en polyamide avant le traitement sont obtenus en transmission. A cet effet, un échantillon de film est positionné sur un cache, servant de support. Les conditions d'acquisition et de traitement des spectres sont similaires à celles réalisées pour les échantillons de membrane après traitement.

Les films de polyamide sont rincés au préalable, avec de l'eau ultra pure, puis séchés dans une étuve à 27-30 °C pendant une nuit, avant analyse en FTIR.

II.2.2.5. Analyse par diffraction de rayons (DRX)

II.2.2.5.1. Principe

La diffraction X permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique 3D (réseau) et les distances entre atomes (taille de la maille, typiquement de quelques Å) constituent schématiquement une carte d'identité "unique" pour chaque composé [28].

Le principe simplifié est le suivant: un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités

des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence [28]. La loi de Bragg [15] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \dots\dots\dots \text{(Equation II.10)}$$

Avec : $\{d_{hkl}$: Est la moitié de la déviation, elle correspond à la distance inter-reticulaire séparant 2 plans successifs de même famille de plans de diffraction, n : Est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », λ : Est la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$)}

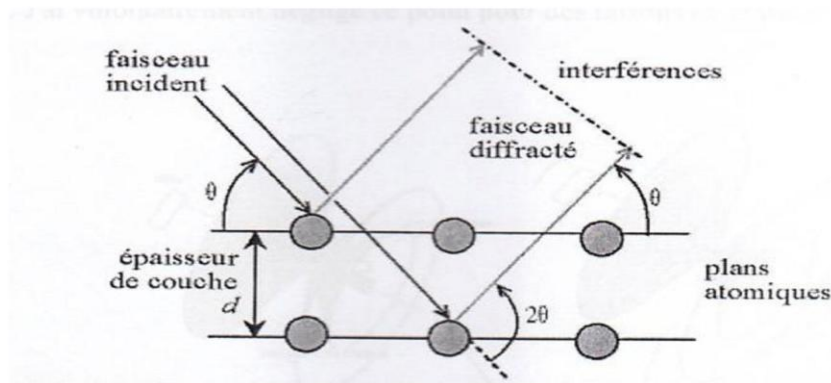


Figure II.22: Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices [13].

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon (θ_{hkl} , $2\theta_{hkl}$) ou pour le tube de rayons X (θ_{hkl} , $2\theta_{hkl}$). Ce dispositif s'appelle un « goniomètre », puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction (Figure II.22).



Figure II.23 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS [13].

II.2.2.5.2. Analyse des films membranaires par DRX

L'Analyse par diffraction de rayons X (DRX) de films ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) des membranes en polyamide avant et après le traitement, est faite en plaçant le film sur une porte à échantillon en acier inox (Figure II.23). Les conditions d'acquisition et de traitement des spectres sont fixées pour l'ensemble des échantillons de membrane [16].

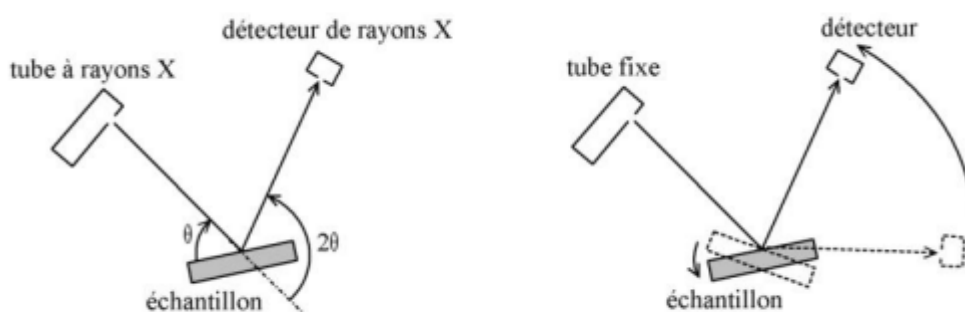


Figure II.23 : Montage de diffraction de RX par un échantillon [28].

Les films de polyamide ont été lavés avec de l'eau ultra pure puis séchés dans une étuve à $27-30^\circ\text{C}$ pendant une nuit, avant l'analyse par DRX.

Les colmatants sous forme de poudre de couleur marron sont récupérée directement de la surface des membranes, après déroulement de celles-ci et avant découpage, puis analysée après séchage et broyage par DRX, dans le but d'identifier les composants et la nature des colmatants contenus dans la poudre [28].

Chapitre III

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction

Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à la présentation des résultats obtenus après le traitement de décolmatage des membranes de l'osmoseur inverse, par des analyses effectuées sur les solutions des sept traitements et sur les membranes traitées.

III.2. Résultats de l'observation visuelle externe, interne des membranes usées

III.2.1. Observation visuelle externe

L'observation visuelle externe des modules usés d'osmose inverse TW30HP, de l'usine Cevital, montre une dégradation de ce produit par coupure des enveloppes extérieures en fibre de verre.

Pour savoir les causes provoquant cette dégradation, des visites dans l'usine de Cevital ont permis de constater, que plusieurs modules usés enlevés ont la même dégradation physique (coupure des enveloppes extérieures).

Donc la dégradation observée peut être causée soit par une forte pression mise en service, soit par un mauvais montage des modules membranaires dans les carters de pression, ou bien par obstruction des ouvertures des membranes due à des colmatants provoquant ainsi un effet de surpression exercée sur celles-ci.

III.2.2. Observation visuelle interne

Après l'étape de la dissection en trois disques d'environ 15 cm de long, et par observation visuelle interne du disque du milieu du module, on remarque des traces de couleurs rouges est bien visibles sur la surface de la coque en fibre de verre, sur l'enveloppe intérieure et sur le côté alimentation du module. Ainsi, une couche brune d'aspect visqueux déposée sur la totalité des feuilles membranaires.

La présence de la coloration en rouge de certaines parties du module peut signifier l'existence de fuites d'oxyde de fer provenant des carters de pression oxydés. Le recouvrement de la totalité de surfaces membranaires par une couche indique la présence du colmatât, dont la nature reste encore à déterminer.



Figure III.1 : Photographie d'observation visuelle interne des membranes usées.

III.3. Les résultats et discussion de l'analyse par la diffraction de rayon X (DRX)

Sur la Figure III.2, nous avons représenté le diffractogramme X (numéro 1 de cette figure) de la poudre de colmatants, récupérée à la surface des membranes du disque de sortie après déroulement des membranes, par comparaison avec des diffractogrammes X (numéro 2, 3, 4 et 5 de cette figure) de référence de phases pures de silice (SiO_2), d'oxydes de fer (FeO), trioxyde de fer (Fe_2O_3) et de carbonates de calcium (CaCO_3).

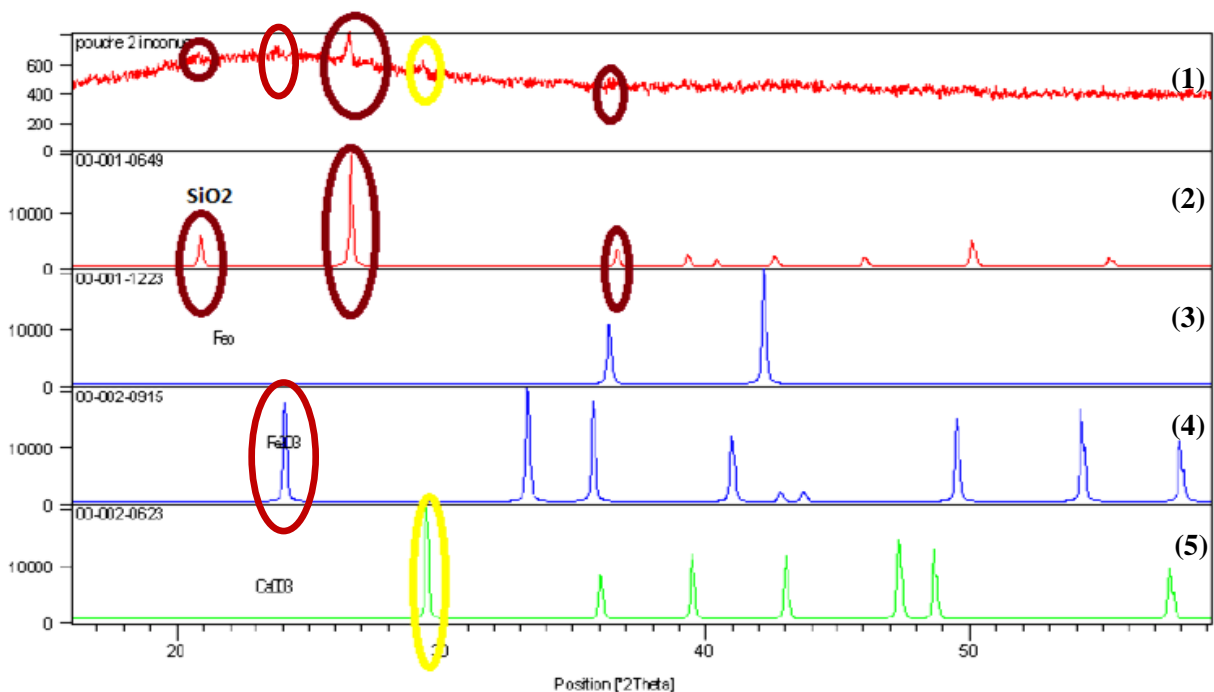


Figure III.2 : Analyse par diffraction X (DRX) de la poudre du colmatat ((1) : Diffractogramme de la poudre du colmatât, (2) : Diffractogramme de référence de phases pures de SiO_2 , (3) : Diffractogramme de référence de phases pures de FeO , (4) : Diffractogramme de référence de phases pures de Fe_2O_3 , (5) : Diffractogramme de référence de phases pures de CaCO_3).

Cette analyse nous a permis de définir la nature des colmatants à partir des pics de diffraction caractéristiques de chacune des phases pures qui entrent dans la composition de la poudre.

L'apparition des pics à $2\theta = 26^\circ$, 21° , et 37° , indiquent la présence de la silice SiO_2 , et aussi l'appariation du pic à 24° et à 30° indique respectivement la présence des oxydes de fer et du carbonate de calcium CaCO_3 .

D'après cette analyse, nous pouvons conclure que les membranes de filtration d'osmose inverse sont essentiellement colmatées par la silice, les carbonates du calcium et les oxydes de fer, provenant de l'eau brute traitée par celles-ci.

III.4. Résultats et discussion du traitement I sur la membrane (M 1)

Ce traitement est appliqué sur la membrane M1, il contient deux lavages successifs, le premier est fait avec du HCl 0,02 N, suivi du deuxième lavage avec le sérum de lait (lactosérum naturel).

III.4.1. Carbonates

➤ Premier lavage avec HCl (0,02 N)

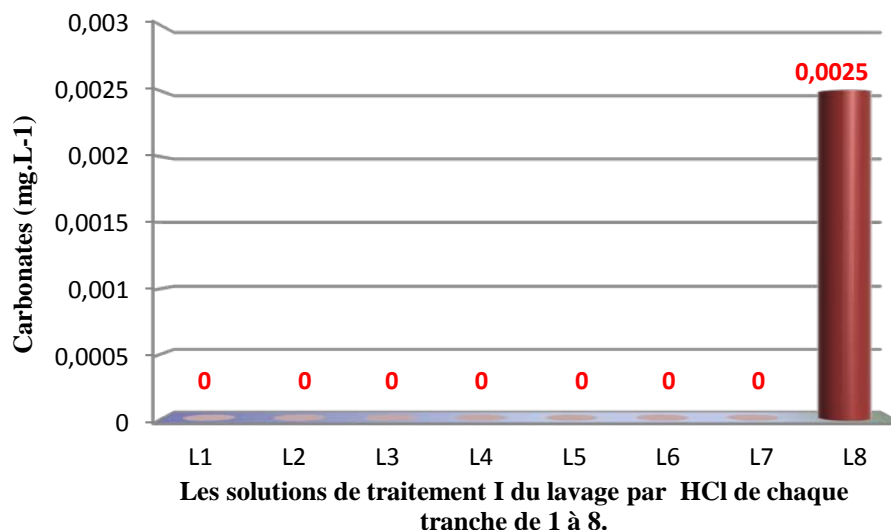


Figure III.3 : Variations de la concentration de carbonate dans les solutions de traitement I lavage1 par HCl 0,02 N des tranches des 8 lots de la membrane M1.

La Figure III.3 montre que les concentrations des carbonates sont nulles dans toutes les solutions après lavage du traitement I des tranches des lots (L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7), sauf

dans la solution après lavage de la tranche du lot L8, où cette dernière se situe à l'intérieur du disque de la membrane à proximité de la sortie du perméat, où nous avons détecté la présence de carbonates.

L'apparition des carbonates dans la dernière solution de traitement de la tranche du lot 8, met en évidence la présence d'une quantité de colmatât sous forme des carbonates, qui se déposent préférentiellement à l'intérieur du module, qui sont dissous par HCl à 0,02 N.

➤ **Deuxième lavage avec le sérum de lait (lactosérum naturel pur de pH : 4,6)**

La Figure III.4 montre la concentration des carbonates apparus dans la solution de traitement après le deuxième lavage par le lactosérum naturel, pour les mêmes tranches après rinçage avec l'eau ultrapure à la suite du 1^{er} lavage avec HCl (0,02 N).

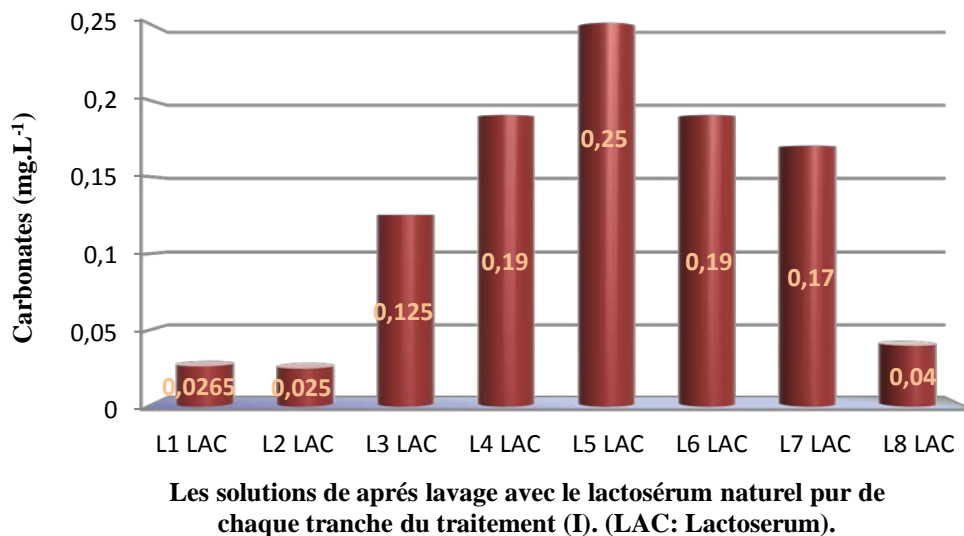


Figure III. 4 : Les concentrations des carbonates dans les solutions de traitement I après lavage (2) avec le lactosérum naturel pur des tranches des 8 lots de la membrane M1.

Après ce deuxième lavage, des fortes concentrations des carbonates sont apparus dans les solutions après lavage des tranches des lots (L3, L4, L5, L6, L7), la plus élevée est de 0,25 mg.L⁻¹ de la tranche L5, prélevée pratiquement au milieu du disque. Ceci, prouve que le lactosérum naturel est plus efficace pour dissoudre et éliminer les carbonates que la solution de HCl 0,02 N. Ce qui montre, que ce n'est pas la meilleure solution pour éliminer tous les carbonates.

D'après ce traitement, nous pouvons conclure qu'il y a une forte concentration du colmatât sous forme de carbonate qui est déposé au milieu et en profondeur du disque membranaire, et plus proche de la sortie du collecteur perméat.

III.4.2. Silice

➤ Premier lavage avec HCL 0,02 N

La Figure III.5 présente les différentes concentrations de silice dans les solutions après traitement I du lavage 1 par HCl 0,02 N.

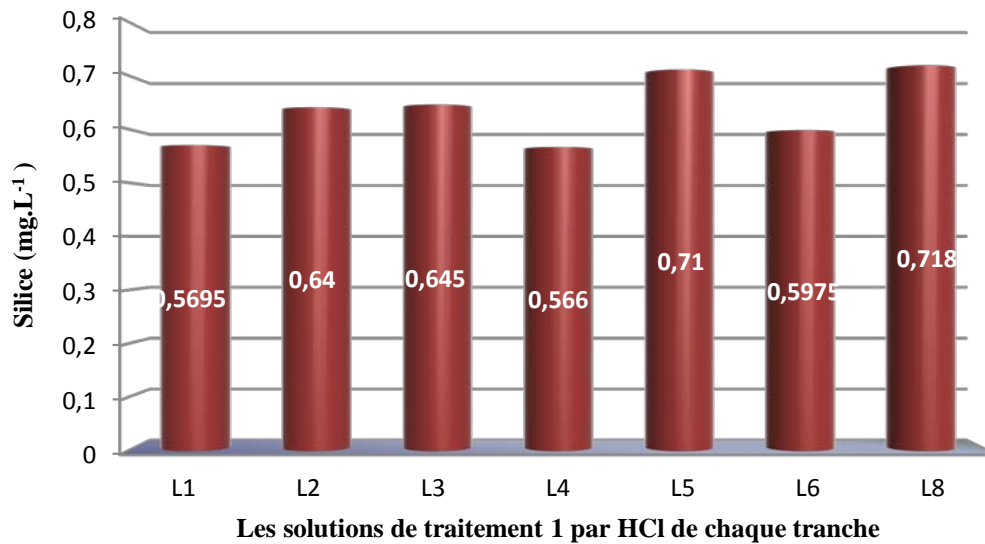


Figure III. 5 : Les concentrations de la silice dans les solutions de traitement I après lavage 1 par HCl 0,02 N des tranches des 8 lots de la membrane M1.

Après ce premier lavage, une apparition de la silice est remarquée dans toutes les solutions de traitement I après lavage des tranches de chaque lot (L1, L2, L3, L4, L5, L6, L8) à différentes concentrations, où la plus élevée est de 0,71 mg.L⁻¹ qui est détectée dans les tranches du lot 5 et 8.

Ce traitement nous permet de conclure, qu'il existe du colmatât sous forme de silice déposée sur la surface, au milieu et en profondeur à proximité du collecteur du perméat, de la membrane M1, où cette dernière est plus colmatée avec de la silice dans sa moitié coté collecteur du perméat.

➤ Deuxième lavage avec le lactosérum

La Figure III.6 montre les concentrations en silice dans les solutions de traitement I après lavage 2 avec le lactosérum naturel et pur.

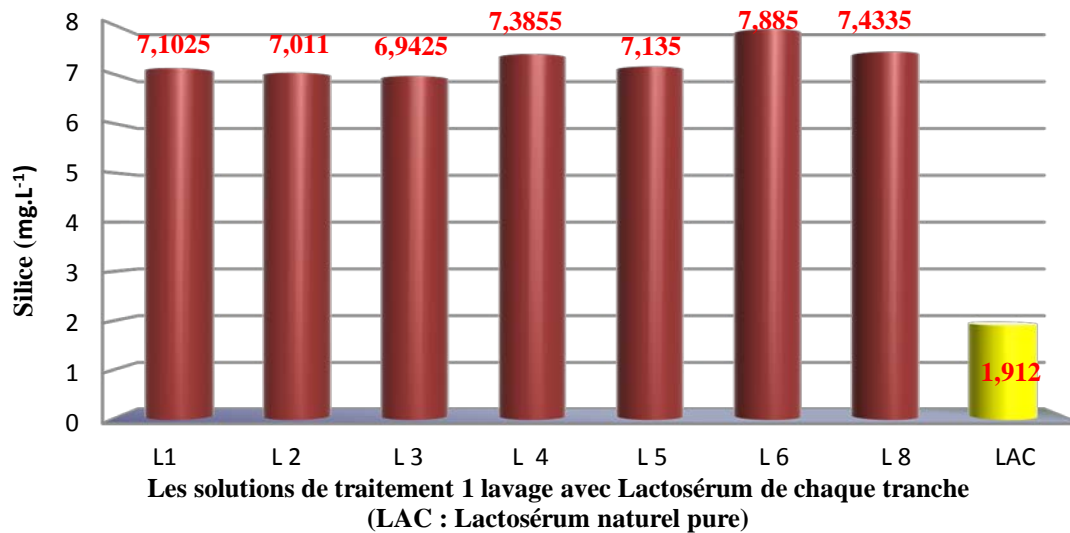


Figure III. 6 : Les concentrations de la silice dans les solutions de traitement I après lavage 2 avec le lactosérum naturel et pur, des tranches des 8 lots de la membrane M1.

Après ce lavage, une forte concentration en silice est apparue dans les solutions de traitement I après lavage avec le lactosérum naturel de toutes les tranches des 8 lots de la membrane M1, et cela est par comparaison avec la teneur en silice trouver dans le lactosérum naturel et pur (solution témoin).

La concentration la plus élevée de 7,885 mg.L⁻¹ est observée dans la tranche du milieu du lot 6. Celle-ci est 10 fois plus élevée que celle dissoute par HCl 0,02 N du même lot.

Ces résultats trouvés, nous permet de conclure que le lactosérum naturel et pur est plus efficace que la solution de HCl 0,02 N, pour éliminer la silice qui se trouve au niveau de la membrane M1, située à l'intérieur de l'empilement du module. Aussi cette membrane est fortement colmatée par la silice.

III.4.3. Fer

➤ Premier lavage avec HCl 0,02 N

La Figure III.7 présente la variation des concentrations en fer dans les solutions après traitement 1 du lavage 1 des tranches des 8 lots.

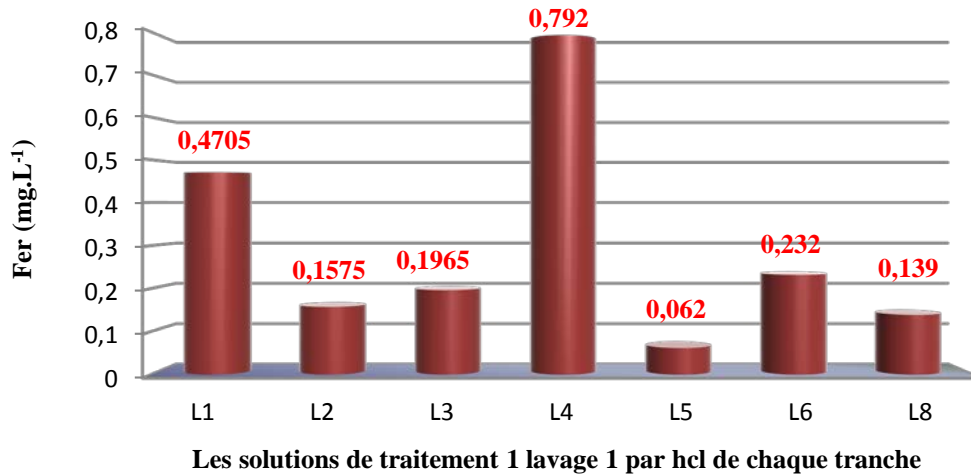


Figure III. 7 : Les concentrations en fer dans les solutions de traitement I après lavage 1 avec HCl 0,02 N des tranches des 8 lots de la membrane M1.

La concentration la plus élevée en fer trouvé est de 0,792 mg.L⁻¹, remarquée dans la solution de traitement après lavage de la tranche du lot L4. Cela signifie que le fer se trouve d'avantage au milieu de la membrane M1. Aussi dans la solution de la tranche du lot L1 avec 0,4705 mg.L⁻¹ dans la partie externe de la membrane M1.

Par conclusion, le fer se concentre beaucoup plus vers l'extérieur et au milieu de la membrane M1 du disque.

➤ **Pour le deuxième lavage avec le lactosérum naturel et pur (pH : 4,6)**

La Figure III.8 présente la variation des concentrations en fer dans les solutions de traitement I après lavage 2 des tranches des 8 lots.

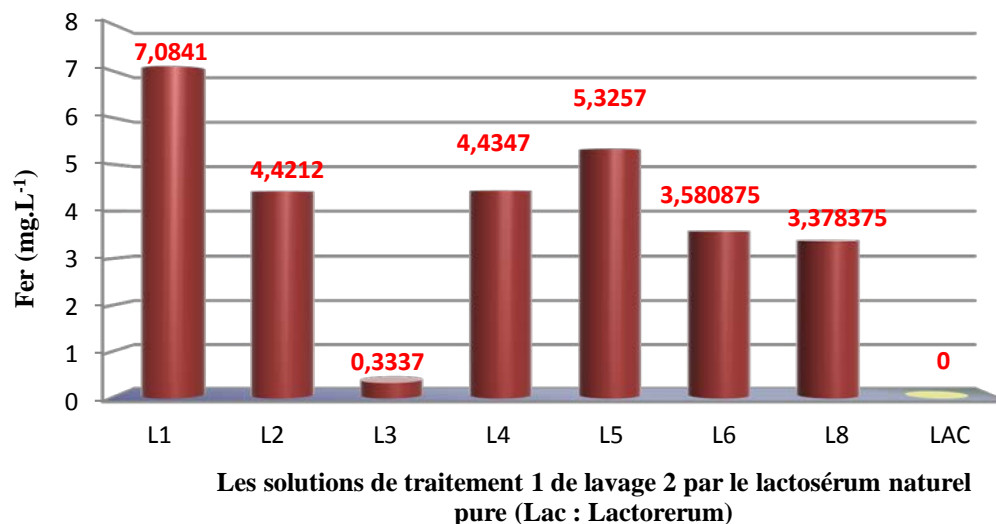


Figure III. 8 : *Les concentrations en fer dans les solutions de traitement I après lavage 2 par lactosérum naturel et pur, des tranches des 8 lots de la membrane M1.*

La concentration en fer est nulle dans le lactosérum naturel et pur (solution témoin), et forte dans celle apparue dans les solutions de traitement I après lavage 2, où la plus élevée est de 7,0841 mg.L⁻¹ dans la tranche du milieu du lot L1, Celle-ci est 14 fois plus élevée que celle dissoute par HCl 0,02 N du même lot, et les concentrations apparus dans les solutions après lavage des tranches des lots (L2, L4, L5, L6, L7, L8), sont supérieurs environ 4 fois plus que celles dissoutes par le lavage 1 avec HCl à 0,02 N.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que cette membrane est fortement colmatée par le fer. Et le lactosérum est plus efficace que la solution de HCl 0,02 N, pour éliminer le fer qui se dépose sur la membrane M1.

III.4.4. Dosage de calcium

➤ Pour le premier lavage avec HCl à 0,02 N

La Figure III.9 présente les teneurs en calcium dans les solutions de traitement 1 après lavage 1 par l'HCl à 0,02 N.

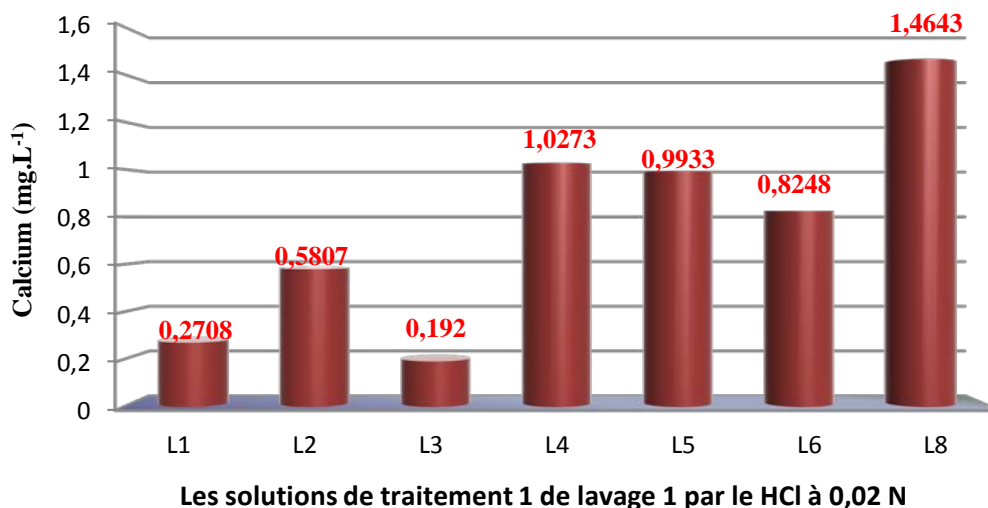


Figure III. 9 : *Les concentrations en calcium dans les solutions de traitement I après lavage 1 avec le lactosérum naturel, des tranches des 8 lots de la membrane M1.*

La concentration la plus élevée en calcium (1,46 mg.L⁻¹) est apparue dans la solution de traitement après lavage de la tranche L8, suivi par des concentrations importantes apparues

dans les solutions des tranches de (L4, L5, L6). Cela signifie que le calcium se trouve davantage au centre du disque de la membrane à proximité de la sortie du perméat.

Cette apparition de calcium, met en évidence la présence d'une quantité du colmatât sous forme de calcium, qui se dépose à l'intérieur du module, et dissous par HCl 0,02 N.

➤ **Pour le deuxième lavage avec le lactosérum naturel et pur (pH : 4,6)**

La Figure III.10 montre les variations des teneurs en calcium dans les solutions de traitement I après lavage 2 avec le lactosérum naturel et pur.

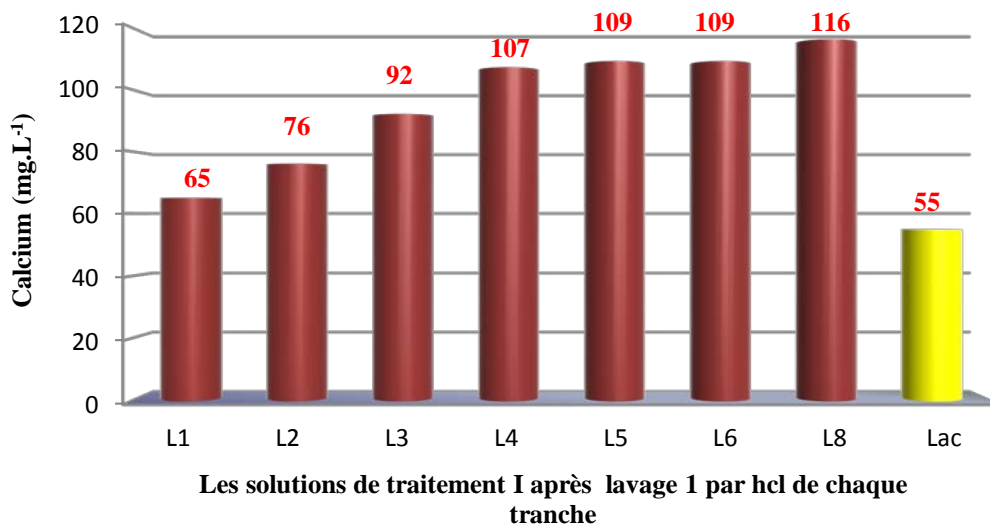


Figure III. 10 : Les concentrations en calcium dans les solutions de traitement I après lavage 2 par lactosérum naturel, des tranches des 8 lots de la membrane M1.

La concentration de calcium apparue dans le lactosérum naturel (solution témoin) est de 55 mg.L⁻¹, cela signifie que le calcium est l'un des composés du lactosérum.

Les concentrations en calcium apparus dans les solutions après lavage 2 des tranches des lots (L4, L5, L6, L8) est presque 2 fois plus élevées que celle de la solution témoin. et aussi ces derniers sont très élevés par rapport aux celles apparus dans les solutions de traitement après le lavage 1.

Alors nous pouvons conclure d'après ces résultats, que cette membrane est fortement colmatée par le calcium qui se dépose préférentiellement à l'intérieur du module. Aussi le lactosérum est plus efficace que l'HCl 0,02 N, pour éliminer le calcium déposé sur la membrane M1.

III.4.5. Sodium

➤ **Pour le premier lavage avec HCL à 0,02 N**

La Figure III.11 montre les variations des teneurs en sodium dans les solutions de traitement 1 après lavage1 avec HCL à 0,02 N.

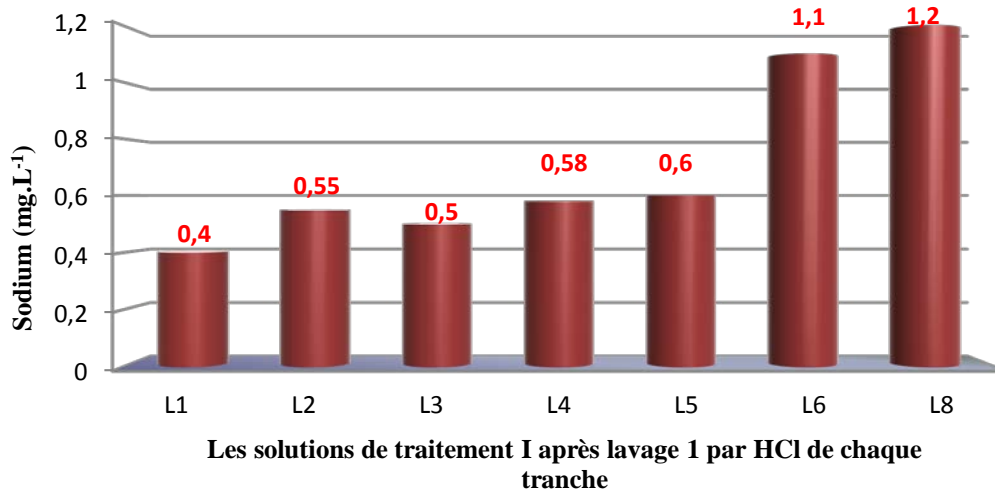


Figure III. 11 : *Les concentrations en sodium dans les solutions de traitement 1 après lavage 1 avec HCl à 0,02 N, des tranches des 8 lots de la membrane M1.*

La concentration de sodium la plus élevée est de 1,1 mg.L⁻¹ et 1,2 mg.L⁻¹ remarquées dans la solution après lavage des tranches L6 et L8.

Nous pouvons conclure que le sodium se concentre beaucoup plus à proximité de la sortie du perméat de la membrane M1. Ainsi, il se trouve davantage à l'intérieur du module.

➤ **Pour le deuxième lavage avec lactosérum naturel et pur (pH : 4,6)**

Les résultats de dosage du sodium par SAA pour les solutions de traitement I de lavage 2 avec le lactosérum sont présentés dans la Figure III.12.

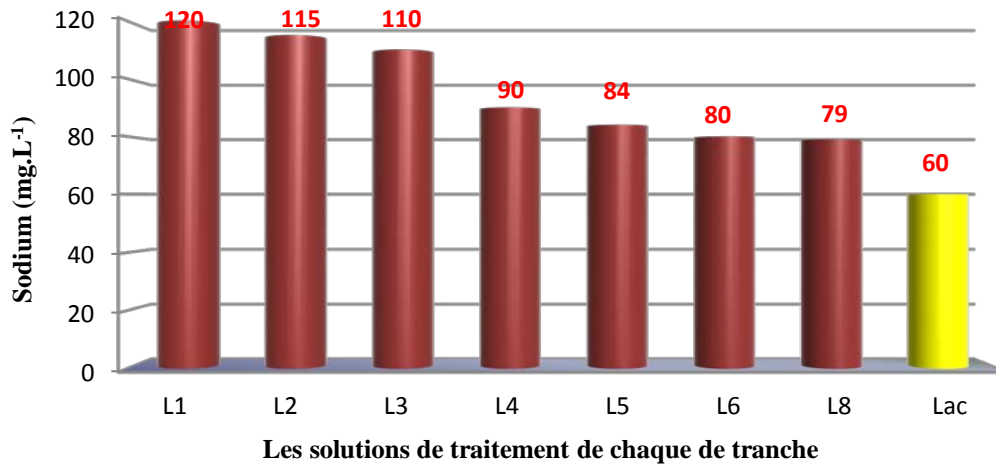


Figure III. 12 : *Variation des concentrations en sodium dans les solutions de traitement 1 du lavage 2 par le lactosérum, des tranches des 8 lots de la membrane M1.*

La concentration de sodium apparue dans le lactosérum naturel (solution témoin) est de 60 mg.L⁻¹, cela signifie que le sodium est l'un des composés du lactosérum.

Tandis que les concentrations de sodium des solutions après lavage 1 des tranches des lots (L1, L2, L3) respectivement est de (120 mg.L⁻¹, 118 mg.L⁻¹ et 110 mg.L⁻¹) sont très élevées par rapport à celle de la solution témoin, et aussi aux teneurs apparus dans les solutions de traitement de lavage 1.

Cela permet de conclure, que cette membrane est fortement colmatée par le sodium déposé préférentiellement à l'extérieur du module. Aussi le lactosérum naturel et pur est plus efficace que la solution de HCl 0,02 N, pour éliminer ce sodium déposé sur la membrane.

III.5. Résultats et discussion du traitement II sur la membrane M2

Ce traitement est appliqué sur la membrane M2, située après la membrane M1. Il contient deux lavages successifs, le premier est fait avec une solution de HNO₃ 0,02 N, et suivi par le deuxième lavage avec le lactosérum naturel et pur de pH : 4,6.

III.5.1. Carbonates

➤ Pour le premier lavage avec le HNO₃ 0,02 N

La Figure III.13 montre la variation des concentrations de carbonate dans les solutions de traitement 2 après lavage 1 par HNO₃ des tranches des 8 lots de la membrane M2.

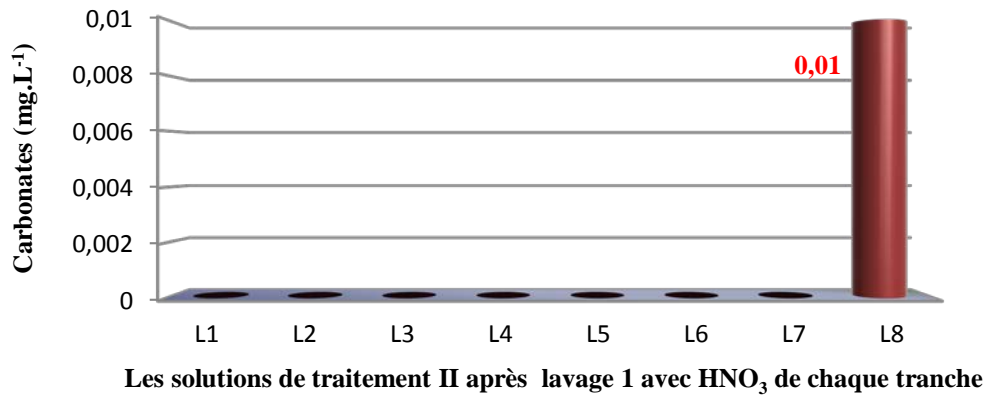


Figure III. 13 : Les concentrations en carbonates dans les solutions de traitement II du lavage 1 par HNO₃ 0,02 N, des tranches des 8 lots de la membrane M2.

La concentration des carbonates est nulle dans les solutions après lavage des tranches des lots (L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7), sauf pour celle du lot (L8) avec 0,001 mg.L⁻¹ seulement. Cela signifie que les carbonates se trouvent beaucoup plus à l'intérieur du module, et que la solution de HNO₃ à 0,02 N est moins efficace que HCl à 0,02 N pour dissoudre les carbonates.

➤ Pour deuxième lavage avec le lactosérum

La Figure III.14 montre les concentrations de carbonate dans les solutions de traitement II après le lavage 2 avec le lactosérum naturel et pur, appliqué à la membrane M2.

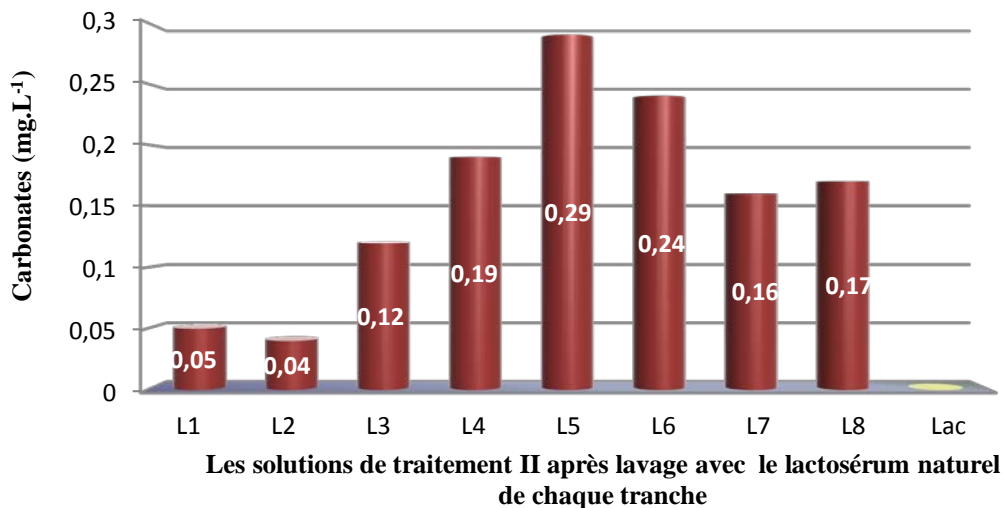


Figure III.14 : Les concentrations des carbonates dans les solutions de traitement II après le lavage 2 avec le lactosérum naturel et pur, sur les tranches des 8 lots de la membrane M2.

La concentration des carbonates est nulle dans le lactosérum naturel, mais elle est apparue dans les solutions de traitement après lavage de toutes les tranche des 8 lots, la plus

élevée est de $0,29 \text{ mg.L}^{-1}$ de la tranche L5, suivi par celles trouvés dans les solutions des tranches (L4, L6, L7, L8). Ceci, prouve que le lactosérum naturel est plus efficace que l' HNO_3 (0,02 N) pour dissoudre les carbonates.

D'après ce traitement, nous pouvons conclure qu'il existe une forte concentration de colmatât sous forme de carbonates, situé au milieu, en profondeur du disque membranaire, et plus proche de la sortie du collecteur perméat. Aussi HNO_3 (0,02 N) n'est pas la meilleure solution pour éliminer tous ces carbonates.

III.5.2. Silice

➤ Premier lavage avec l' HNO_3 0,02 N

La Figure III.15 montre la concentration de silice apparue dans les solutions de traitements II après le lavage 1, appliqué sur les tranches des 8 lots de la membrane M2.

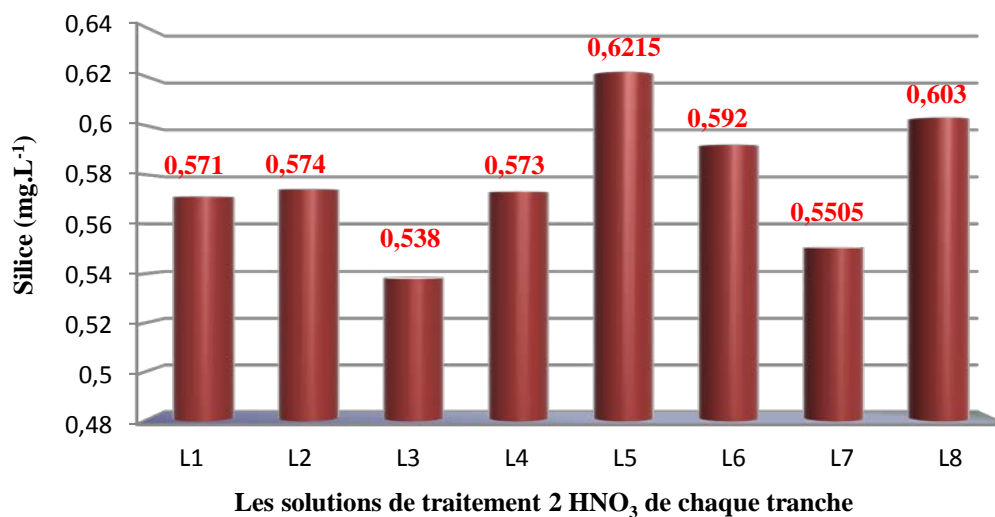


Figure III.15: Les concentrations de silice dans les solutions de traitement II après lavage 1 avec HNO_3 0,02 N des tranches des 8 lots de la membrane M2.

La silice est apparue dans toutes les solutions de traitement après lavage des tranches des 8 lots à différentes concentrations, la plus forte, est de $0,62 \text{ mg.L}^{-1}$ de L5, suivi par des concentrations moins élevées et importantes des L6 et L8. Ce qui signifie que la silice se situe beaucoup plus au milieu et coté collecteur du perméat de la membrane M2.

Ces résultats sont en accord avec les précédents résultats obtenus avec la solution de HCl 0,02 N pour la membrane M1. Ce qui prouve, que plus qu'on se dirige vers l'extérieur du module loin du centre du disque, plus la concentration en silice (le colmatât) diminue.

➤ Deuxième lavage avec le lactosérum

La Figure III.16 montre les résultats obtenus après dosage de la silice par analyse UV-Visible pour les solutions après lavage 2, appliqué à la membrane M2.

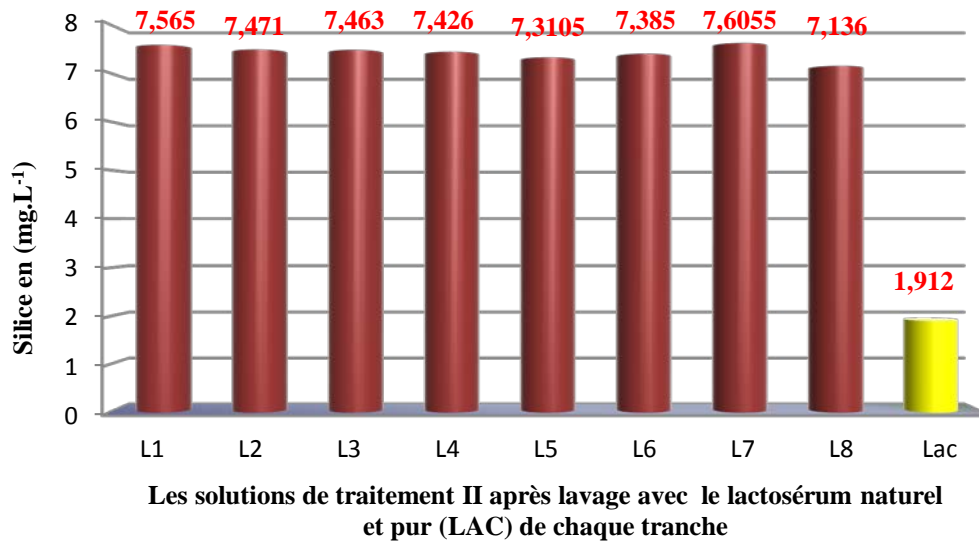


Figure III.16: Les concentrations de silice dans les solutions de traitement II après lavage 2 avec le lactosérum naturel et pur, sur les tranches des 8 lots de la membrane M2.

Malgré que ces tranches aient été déjà traitées avec un premier lavage par HNO₃ (0,02 N), des concentrations importantes en silice sont apparus dans toutes les solutions après le deuxième lavage de ces mêmes tranches avec le lactosérum naturel, comparées aux concentrations du lactosérum naturel pur (solution témoin) et à ceux du lavage 1 avec HNO₃.

Par ailleurs, ces concentrations sont proches et très élevées jusqu'à 7,6 mg.L⁻¹ de la tranche L7. De plus, celle-ci est proche de celle obtenue précédemment dans le traitement I.

Alors nous pouvons conclure que le lavage 1 avec HNO₃ est moins efficace que le lactosérum naturel, pour éliminer toute la silice déposé sur les films membranaires. Aussi la silice se répartie pratiquement de la même façon, toute au long de la membrane M2.

III.6. Résultats et discussion de Traitement III appliqué sur la membrane M3

Ce traitement est appliqué sur la membrane M3 (située après la membrane M2), dans le but de vérifier l'influence de l'alcalinité sur la dissolution du colmatât.

Un premier lavage est réalisé avec une solution de NaOH 0,02 N, mélangée avec la solution de lactosérum naturel et pur (pH : 4,6) à différents pourcentages en volume.

III.6.1. Carbonates

La Figure III.17 montre les concentrations en carbonates des solutions après lavage avec une solution de lactosérum naturel combinée avec NaOH (0,02 N) à différente concentration (des solutions alcalines) du traitement III, appliqué à la membrane M3. Cela, est dans le but de favoriser un milieu alcalin pour rendre les enzymes de lactosérum naturel plus actives vis-à-vis de la dégradation et de la dissolution des éléments chimiques des colmatants.

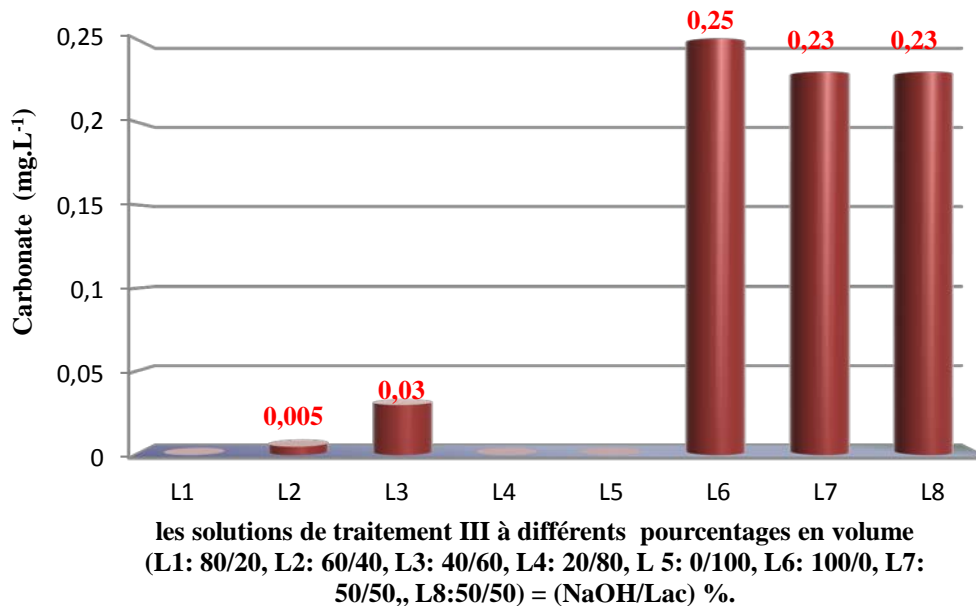


Figure III.17: Les concentrations en carbonates dans les solutions NaOH/Lactosérum naturel du traitement III après lavage des tranches des 8 lots de la membrane M3.

L'apparition la plus élevée de carbonate est dans la solution de L6 (100% lactosérum) avec 0,25 mg.L⁻¹, aussi une autre apparition de 0,23 mg.L⁻¹ dans les solutions du L7 et L8 (50% /50%).

Nous pouvons conclure que le lactosérum pur sans ajout, arrive à mieux réagir et éliminé les carbonates. Mais aussi il peu réagir dans un mélange avec 50% en volume de NaOH (0,02 N). De plus, les résultats peuvent également dépendre de la position des lots dans la membrane, où, plus ceux-ci sont situés vers le centre du module (plus proche du collecteur de perméat), plus les concentrations en carbonates sont relativement plus élevées.

Inversement, nous pouvons dire que plus le taux de NaOH augmente dans les mélanges, plus la tanche du lot (L1, L2, L3, L4, L5) est située vers l'extérieur du module, plus les concentrations en carbonate sont faibles et moins concentrés dans la membrane M3.

De plus, la comparaison avec les précédents résultats trouvés dans les traitements I et II, montrent que les carbonates sont concentrés différemment dans les trois membranes. Pour la première, ils sont plus concentrés dans les lots du milieu, pour la deuxième membrane ils sont plus concentrés à la périphérie et à l'intérieur du module, tandis que pour la troisième il serait plus concentré vers l'intérieur du module (plus proche du collecteur de perméat).

En conclusion, les résultats du traitement 3 montrent que les enzymes du lactosérum sont moins actives et réagissent peu dans un milieu alcalin.

III.6.2. Silice

La Figure III.18 représente les concentrations de silice dans les solutions de traitement III après lavage de chaque tranche des 8 lots de la membrane M3.

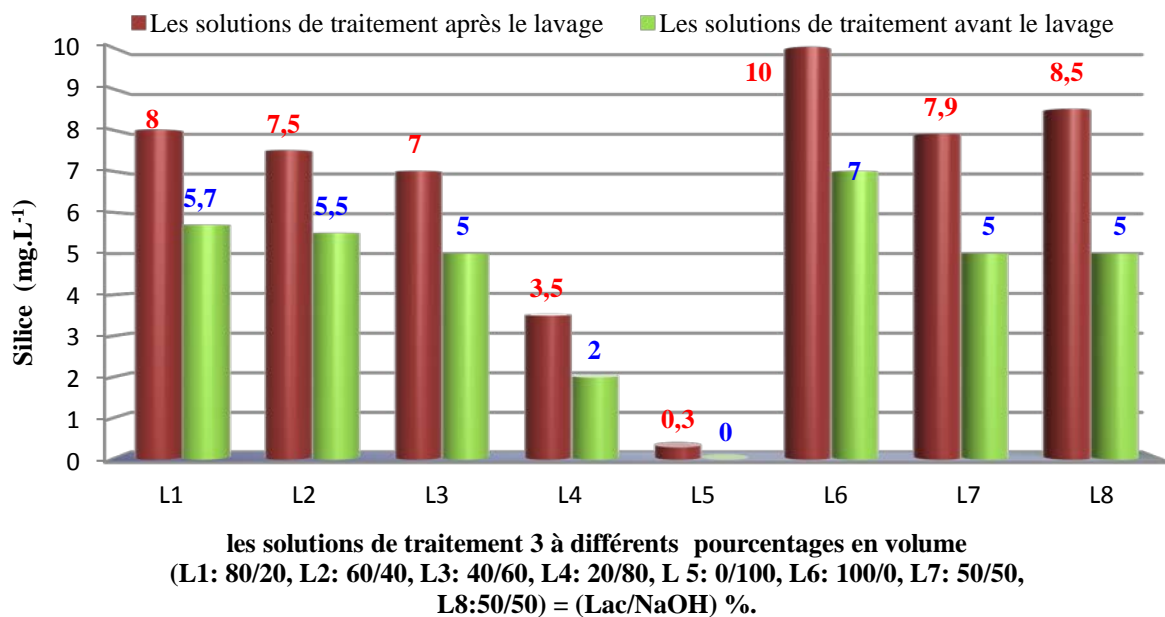


Figure III.18: Les concentrations en silice dans les solutions de traitement III (Lac : Lactosérum/NaOH), des tranches des 8 lots de la membrane M3.

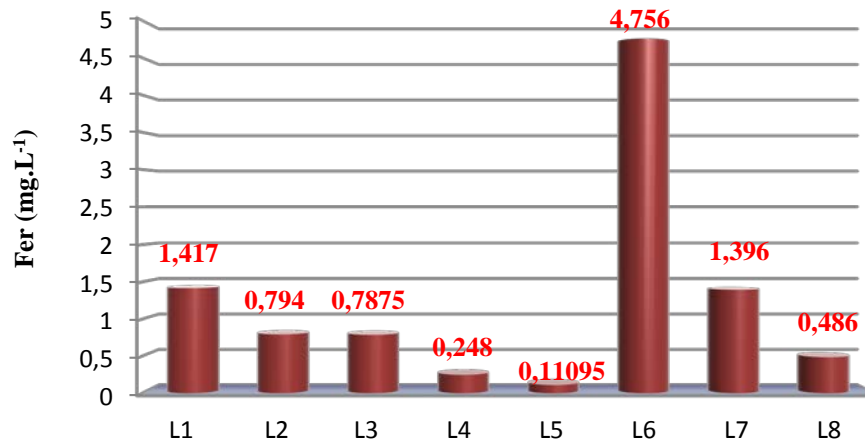
Dans les solutions de traitement avant lavage, des différents teneurs en silice sont apparus, cette différence dépend des taux de lactosérum existe dans ces solutions, et même chose dans les solutions de traitement après lavage.

Dans la solution de traitement avant lavage, la teneur en silice est nul dans la solution L5 100% NaOH (0,02 N), et une très faible teneur apparue avec 0,3 mg.L⁻¹ dans la même solution mais après lavage. Dans la solution de traitement de la tranche L6 (100% lactosérum

naturel), avant lavage, la concentration en silice est de 7 mg.L^{-1} , après lavage est de 10 mg.L^{-1} . Cela confirme que le lactosérum naturel sans ajout arrive à dissoudre la silice.

III.6.3. Fer

La Figure III.19 présente les résultats obtenus après dosage du fer par SAA.



Les solutions après traitement avec NaOH combiné avec Lactosérum naturel à différentes concentrations de chaque tranche (L1 : 80/20, L2: 60/40, L3: 40/60, L4: 20/80, L5: 0/100, L6: 100/0, L7: 50/50, L8: 50/50) = (LAC/NaOH) %

Figure III.19 : Les concentrations en fer dans les solutions de traitement III après lavage 2.

Dans la solution de traitement après lavage des tranches (L1, L2, L3, L4, L5) la concentration de fer diminue de $1,417 \text{ mg.L}^{-1}$ dans L1 jusqu'à $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$ dans L5, et cela plus que la concentration de NaOH augmente dans la solution (NaOH est dominant), et cela favorise un milieu basique pour les enzymes de lactosérum. Aussi une faible apparition de fer dans les solutions de traitement après lavage des tranches des lots L7 et L8 (50% lactosérum et 50% NaOH) avec $1,396 \text{ mg.L}^{-1}$ et $0,486 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivement.

Par contre dans la solution de traitement après lavage de la tranche de L6 (100% lactosérum naturel), une forte teneur en fer est apparue avec $4,756 \text{ mg.L}^{-1}$. Cela veut dire que le lactosérum seul arrive à dissoudre le fer qui se dépose sur les films membranaires traités.

Nous pouvons conclure que les enzymes de lactosérum naturel favorisent et s'activent dans des milieux acides plus que basiques. Alors pour l'objectif d'obtenir des résultats meilleurs pour dissoudre les colmatants, il faut favoriser un milieu acide pour ces enzymes.

III.6.4. Calcium

La Figure III.20, présente les résultats obtenus après dosage du calcium par SAA.

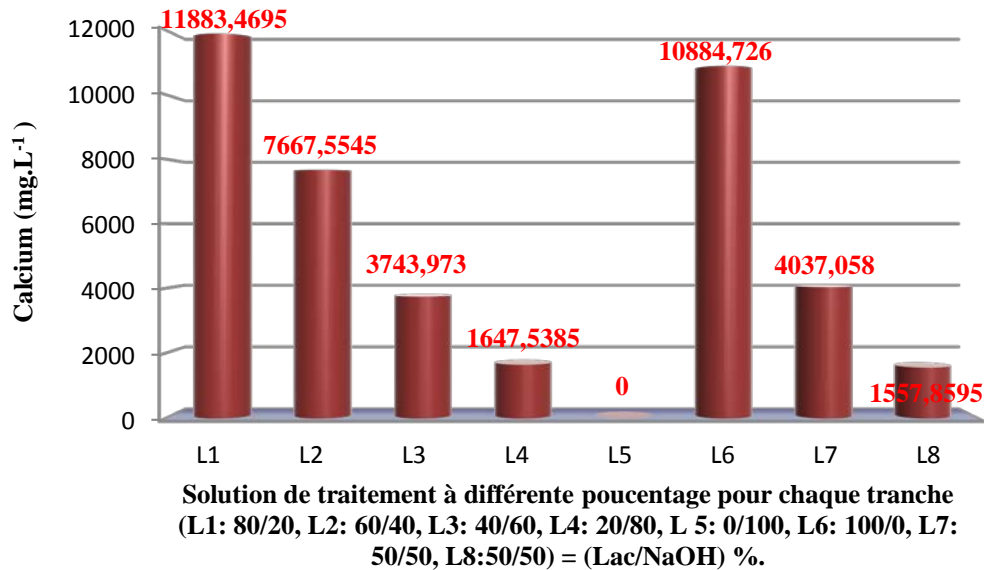


Figure III.20: Les concentrations de calcium dans les solutions de traitement III après lavage.

On sait bien que le calcium à l'origine est un composé du lactosérum, et cela signifie la forte concentration du calcium, apparue dans la solution de traitement après lavage de la tranche de L1 (80% lactosérum naturel et 20% de NaOH), aussi dans celle de la tranche de L6 (100% lactosérum naturel), et dans ceux des autres tranches, la concentration de calcium diminue en fonction de la diminution de la quantité de lactosérum dans la solution traitante.

Les tranches L7 et L8 sont traitée avec une même solution, mais les concentrations de calcium détectés sont différentes, cela signifie une libération de calcium par les tranches traitées, et que la quantité du calcium déposé sur les tranches est différente.

Ce traitement nous permet de conclure que la présence du lactosérum dans le mélange avec NaOH (0,02 N) est capable d'éliminer le calcium déposé sur les tranches traitées.

III.6.5. Sodium

La Figure III.21, présente les résultats obtenus après dosage du sodium par SAA.

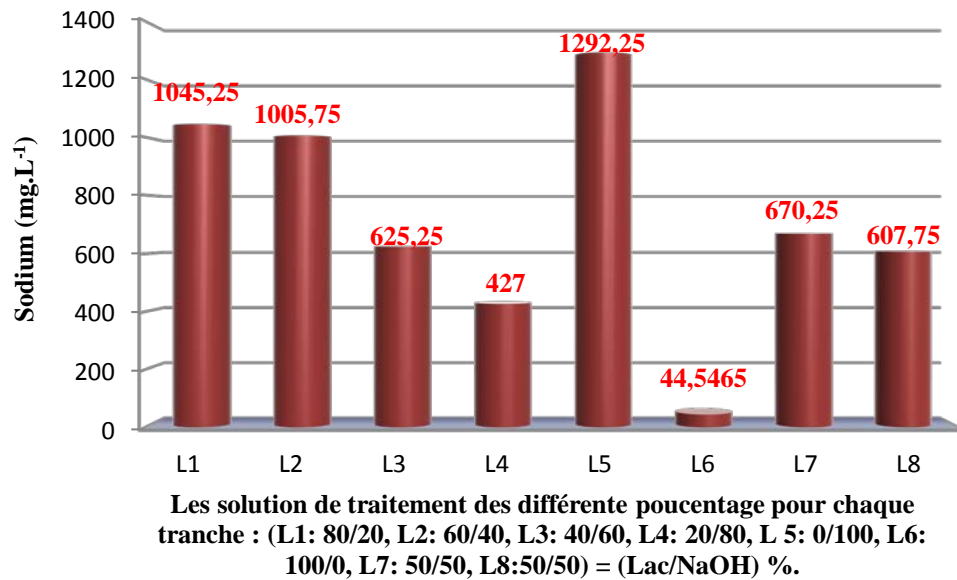


Figure III.21: Les concentrations de sodium dans les solutions de traitement III après lavage.

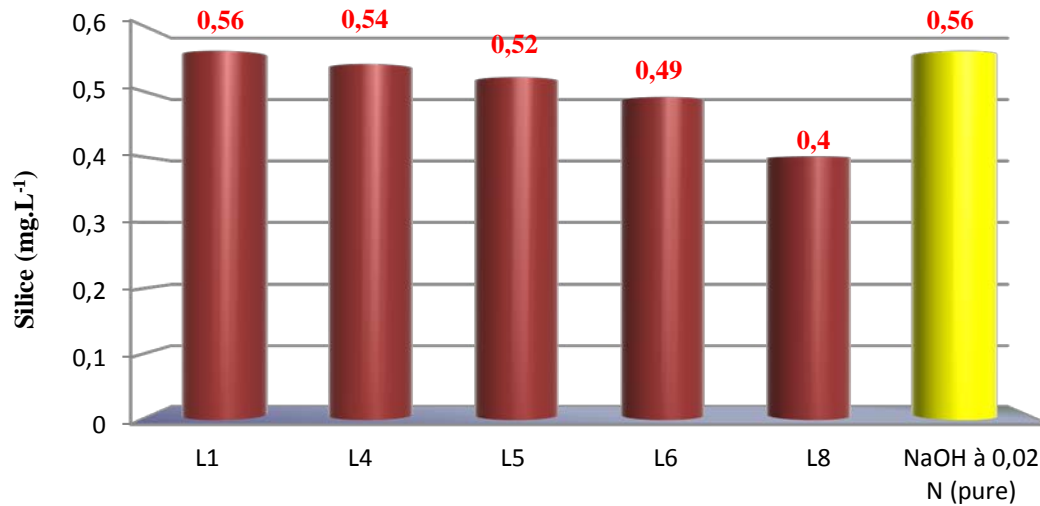
Comme le calcium, le sodium est l'un des composés du lactosérum, et cela signifie la forte apparition de sodium dans la solution de traitement après lavage de la tranche de L5 (100% lactosérum), et dans ceux des tranches des autres lots, une diminution des concentrations de sodium sont apparus en fonction de la diminution de la quantité de lactosérum trouvé dans la solution traitante. Aussi une certaine quantité de sodium est libéré par les tranches après le lavage, cela signifie la différence de concentration de sodium dans les solutions après lavage des tranches L7 et L8 même si la solution traitante est la même (50% lactosérum et 50% NaOH).

III.7. Résultats et discussion de Traitement IV appliqué sur la membrane M13

Ce traitement est appliqué sur la membrane M13, avec une solution de NaOH à 0,02 N diluée à différentes concentration (20%, 40%, 60%, 80%, 100%). L'objectif de ce traitement est d'étudier l'influence de la normalité de NaOH sur la dissolution du colmatât.

III.7.1. Silice

La Figure III.22, présente la concentration de silice obtenue après dosage par SAA.



Les solutions de traitement IV après lavage avec NaOH (0,02 N) à différents pourcentages pour les tranches : (L1: 100, L4: 80, L 5: 60, L6: 40, L8: 20) = (NaOH) %. Et pour la solution de traitement de NaOH à 0,02 N avant lavage.

Figure III.22: Les concentrations de la silice dans les solutions de traitement IV après lavage avec différents taux en NaOH 0,02 N des 8 lots de la membrane M13.

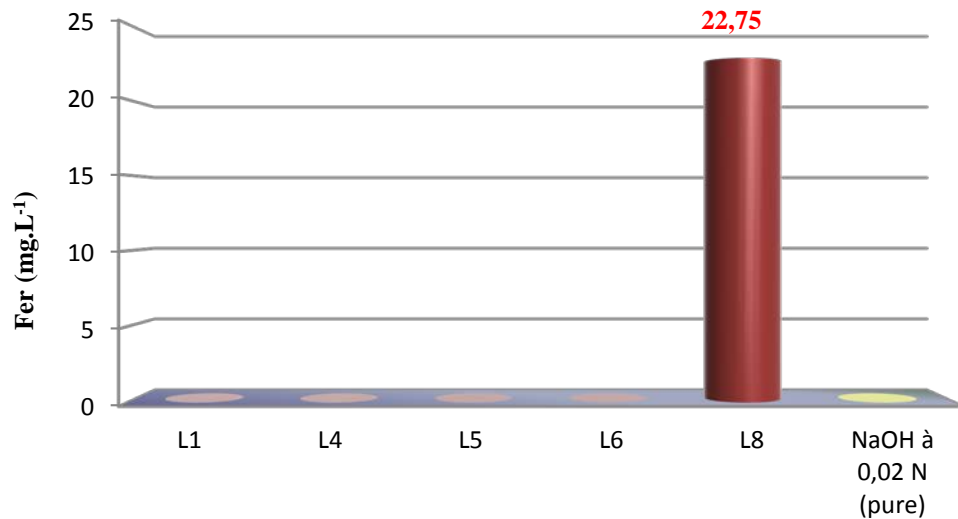
La concentration de la silice diminue de 0,56 mg.L⁻¹ de L1 jusqu'à 0,4 mg.L⁻¹ de L8, et cela en fonction de la diminution de la quantité de NaOH trouvé dans la solution traitante, aussi sont inférieurs à la concentration de NaOH pur (solution témoin), sauf dans celle de L1 elles sont identiques. La présence de la silice dans la solution de NaOH pur est due à ça contamination par les verreries utilisés lors de la manipulation.

Cela signifie que la silice existant dans les membranes ne se dissout pas dans le milieu alcalin quel que soit la normalité de NaOH (100% : 0,02 N ; 80% : 0,016 N ; 60% : 0,012 N ; 40% : 0,008 N; 20% : 0,004 N), bien au contraire la concentration de silice préexistante dans le réactif de départ (NaOH pur) se dépose préférentiellement sur les membranes, cela signifie la diminution de la concentration de la silice.

Ce traitement IV, permet de conclure que le lavage avec l'NaOH sans ajout, ne permet pas de dissoudre et éliminer la silice, par contre, il favorise son dépôt sur les films membranaires, et provoque l'augmentation de leur colmatage.

III.7.2. Fer

La Figure III.23, présente les résultats obtenus après dosage du fer par SAA.



Les solutions de traitement IV après lavage avec NaOH (0,02 N) à différent pourcentage pour les tranches : (L1: 100, L4: 80, L 5: 60, L6: 40, L8: 20) = (NaOH) %. Et pour la solution de traitement de NaOH à 0,02 N avant lavage.

Figure III.23: Les concentrations de fer dans les solutions de traitement IV après lavage avec NaOH dilué à différentes concentration des 5 lots de la membrane M13.

Nous notons qu'il y'a une absence de fer dans les solutions après lavage de L1 (100% NaOH), de L4 (80% NaOH), de L5 (60% NaOH) et de L6 (40% NaOH), sauf pour le cas du lot L8 (20% NaOH) à plus grande dilution et plus faible normalité de NaOH (0.004 N), qui montre une libération des ions ferriques dans un milieu faiblement alcalin.

D'après ces résultats, on conclue que non seulement le fer se concentre à l'intérieur du module, mais de plus il se dissout dans un milieu de plus faible concentration en NaOH.

III.7.3. Calcium

Les résultats du dosage du calcium par SAA, montrent que les concentrations en calcium sont nulles pour le traitement IV avec variation de la concentration en NaOH, et cela dans toutes les solutions après traitement, quelque soit le lot. Ce qui signifie que le calcium existant dans la membrane ne se dissout pas dans un milieu, ce qui permet de conclure que la solution de NaOH à différentes dilution n'est pas efficace pour éliminer le calcium que se trouve sur les films membranaires, les même résultats pour le dosage de sodium.

III.8. Résultats et discussion de traitement V appliqué sur la membrane M14

Ce traitement est appliqué sur la membrane M14 située à mi-chemin entre le centre et la périphérie du disque étudié. Ce traitement est un lavage avec une solution de HCl (0,02 N)

combinée avec le lactosérum naturel, où le volume de chacun est de 50% en volume total de cette solution. Cette étude permet de déterminer l'influence du HCl sur l'efficacité du lactosérum vis-à-vis de la dissolution des colmatants existant dans membrane M14.

III.8.1. Carbonates

La Figure III.24, présente les résultats obtenus après dosage de carbonates par titrage.

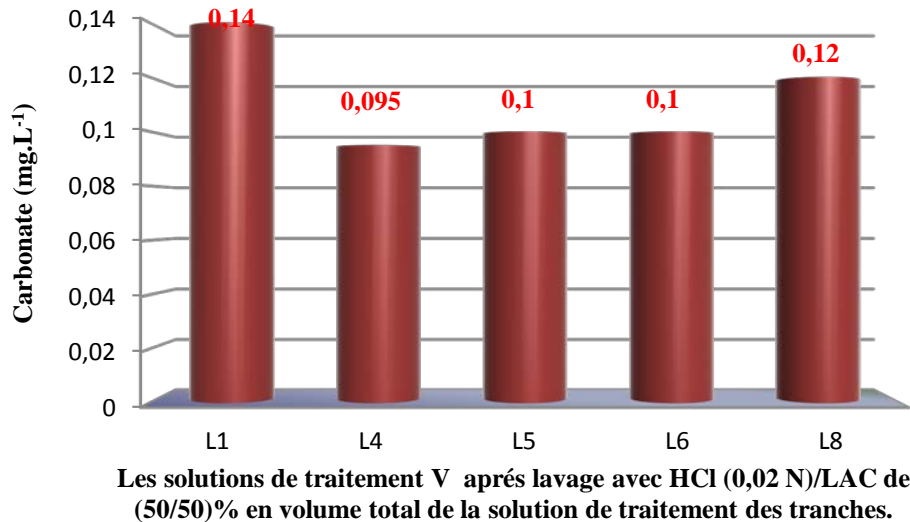


Figure III.24: Variation des concentrations en carbonates dans les solutions de traitement V après lavage avec (50% HCl, 50% LAC), dans les lots de la membrane M14.

La grande quantité de carbonates apparue est dans la solution de traitement après lavage de la tranche L1 (0,14 mg.L⁻¹) par rapport aux solutions des autres lots. Cela veut dire que le lot L1 situé vers la périphérie du module, contient plus de carbonates. Néanmoins, on conclut que les carbonates se répartissent plus ou moins dans toute la membrane, soit vers l'extérieur, soit au milieu, ou à l'intérieur du module. De plus, le mélange HCl/lactosérum est plus efficace pour la dissolution des carbonates que HCl (0,02 N) seul.

III.8.2. Silice

La Figure III.25, présente les résultats obtenus après dosage de la silice par l'UV.

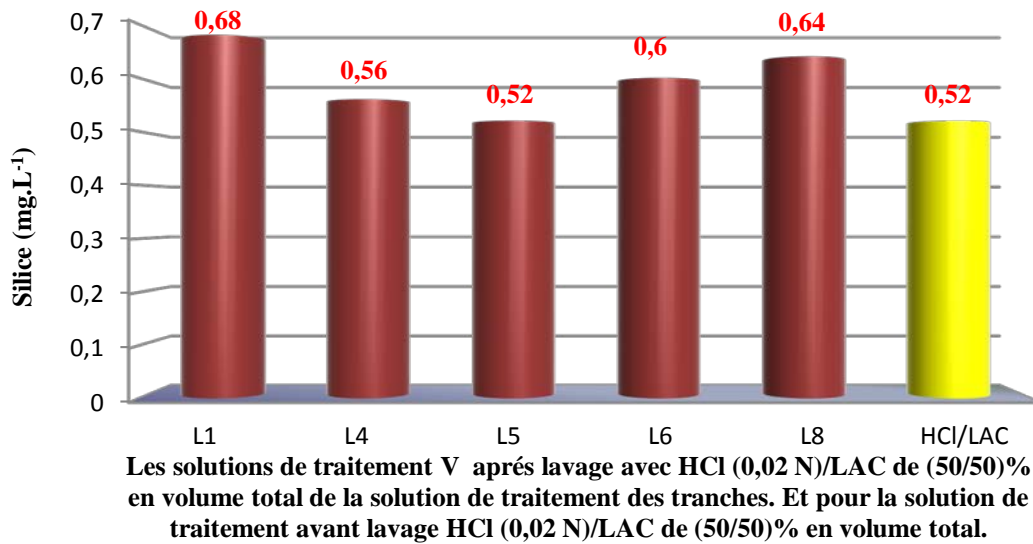


Figure III.25: Les concentrations de la silice dans les solutions de traitement V après lavage avec (50% HCl, 50% LAC), des lots de la membrane M14.

Une absence de libération de silice dans le lot central L5 (même concentration que le témoin), une concentration relativement plus élevée dans le lot L1 (0,16 mg.L⁻¹) et L8 (0,12 mg.L⁻¹). Tandis que dans les lots L4 (0,04 mg.L⁻¹) et L6 (0,08 mg.L⁻¹) sont plus faibles.

Par conclusion, la silice est moins présente dans la membrane M14 située au milieu de l'empilement membranaire, et que la dissolution est moins importante dans le mélange (50% HCl, 50% LAC), que dans les précédents traitements avec HCl, HNO₃, et Lactosérum seuls.

III.8.3. Fer

La Figure III.26, présente les résultats obtenus après dosage du fer par SAA.

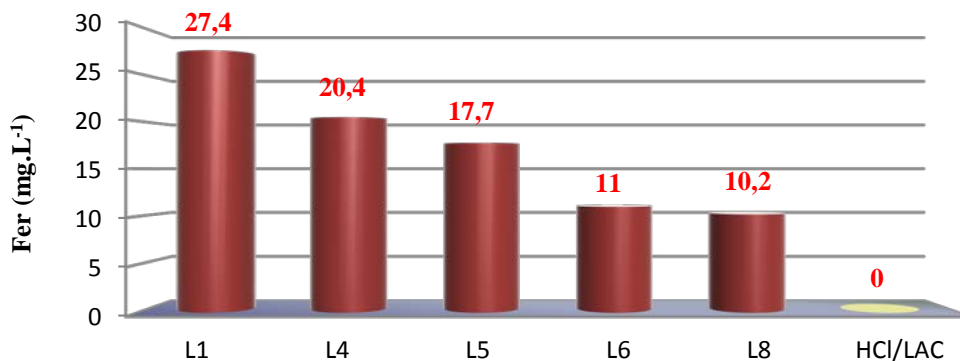
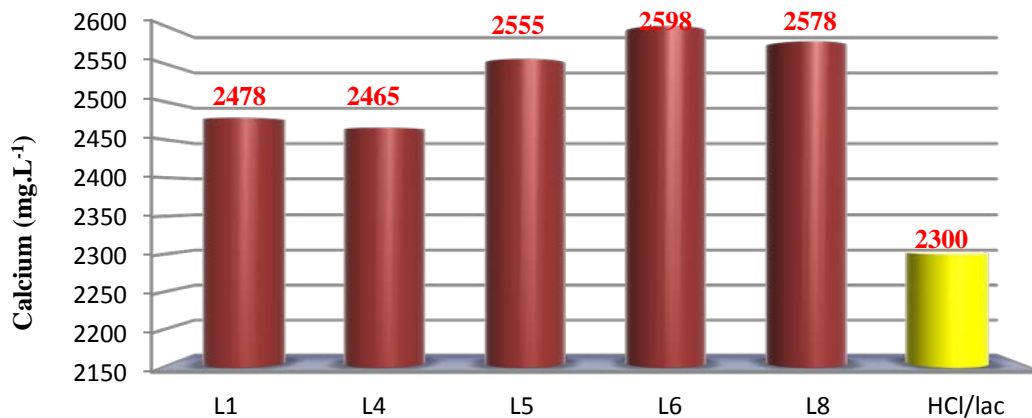


Figure III.26: Les concentrations en fer dans les solutions de traitement après lavage avec (50% HCl, 50% LAC), des lots de la membrane M14.

Une forte concentration de fer est remarquée dans la solution de L1 (27 mg.L^{-1}), et celles-ci diminuent de L1 à L8 (9 mg.L^{-1}), lorsque nous passons de partie périphérique vers la partie interne du module, ce qui montre que le fer se concentre beaucoup plus dans les membranes situées le plus vers l'extérieur du module.

III.8.4. Calcium

La Figure III.27, présente les résultats obtenus après dosage du calcium par SAA.



Les solutions de traitement V après lavage avec HCl (0,02 N)/LAC de (50/50)% en volume total de la solution de traitement des tranches. Et pour la solution de traitement avant lavage HCl (0,02 N)/LAC de (50/50)% en volume total.

Figure III.27: Les concentrations de calcium dans les solutions de traitement V après lavage (50% HCl, 50% LAC), des 5 lots de la membrane M14.

Malgré que le calcium est l'un des composés du lactosérum, la concentration apparue après lavage est plus élevée dans les solutions des lots (L1, L4, L5, L6, L8), par rapport à la solution témoin avant lavage (HCL/LAC).

En conclusion, le mélange HCl/LAC est très efficace pour éliminer et dissoudre les colmatant sous forme de calcium déposé sur la membrane M14.

III.8.5. Sodium

La Figure III.28, présente les résultats obtenus après dosage du sodium par SAA.

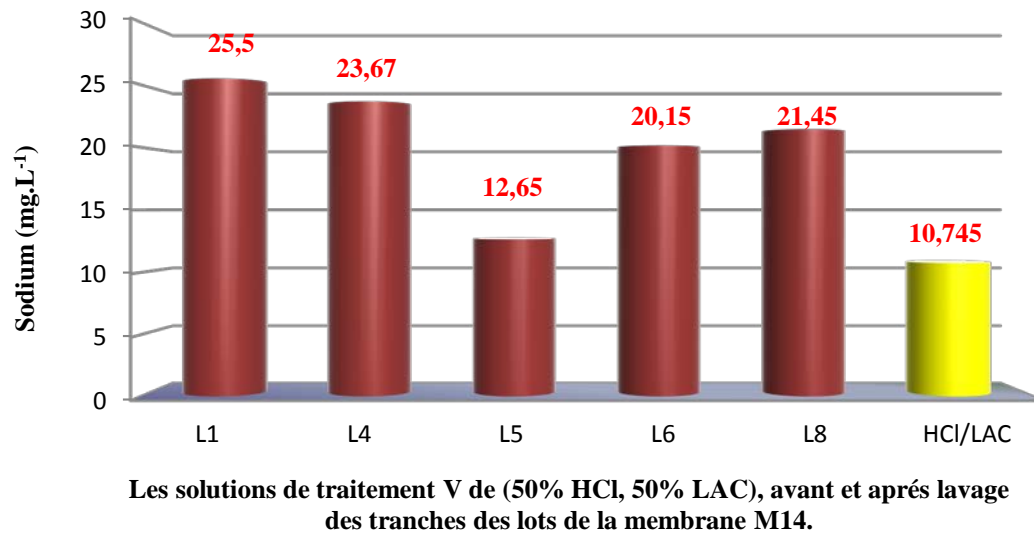


Figure III.28 : Les concentrations de sodium dans les solutions de traitement V après lavage (50% HCl, 50% LAC), des 5 lots de la membrane M14.

Des concentrations de sodium sont apparues dans les solutions de traitement après lavage qui sont toutes plus grande à celles trouvés initialement dans le lactosérum, Ce qui montre que le sodium est fortement déposé sur les lots situés le plus à l'extérieur du module.

En conclusion, la meilleure solution pour l'élimination du sodium et calcium, et les minéraux de façon générale, est le mélange de 50% HCl (0,02N) et 50% lactosérum naturel.

III.9. Résultats et discussion de traitement VI appliqué sur la membrane M15

Ce traitement est appliqué sur la membrane M15, située vers la périphérie après la membrane M14, ce traitement est réalisé par un lavage avec une solution de NaOH 0,02 N combiné avec le Lactosérum, où le volume de chacun est de 50% en volume total de cette solution. L'objectif est de vérifier l'influence du NaOH sur l'efficacité du lactosérum vis-à-vis de la dissolution du colmatât.

III.9.1. Carbonates

La Figure III.29, présente les résultats obtenus après dosage des carbonates par titrage.

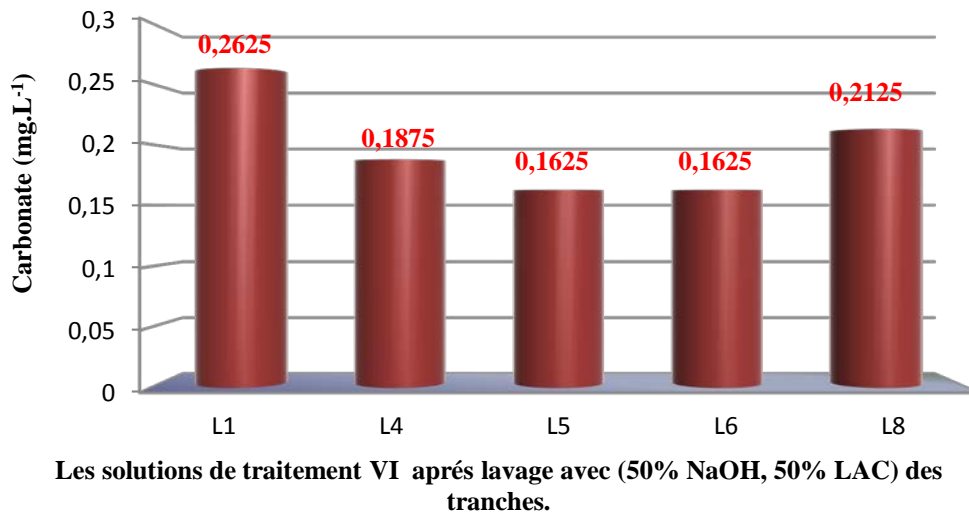


Figure III.29 : Les concentrations des carbonates dans les solutions de traitement VI après lavage (50% NaOH, 50% LAC), des lots de la membrane M15.

Une présence des carbonates sont apparus dans toutes les solutions après lavage des tranches, mais ces valeurs décroissent de $0,26 \text{ mg.L}^{-1}$ de la tranche de L1 jusqu'à $0,16 \text{ mg.L}^{-1}$ de la tranche de L6, tandis que celle de la tranche de L8 est de $0,21 \text{ mg.L}^{-1}$.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le traitement III (50% HCl, 50% LAC) dans les lots 7 et 8. Ce qui prouve que la concentration en carbonates est presque la même d'une membrane située à l'intérieur, à une membrane localisée vers la périphérie du module. D'où, la quantité des carbonates situés toute au long du module est pratiquement la même et de même importance.

Par conclusion, la solution de traitement (50% NaOH, 50% Lactosérum) peut éliminer les carbonates déposés sur la membrane.

III.9.2. Silice

La Figure III.30, montre les résultats obtenus après dosage de la silice par l'UV visible.

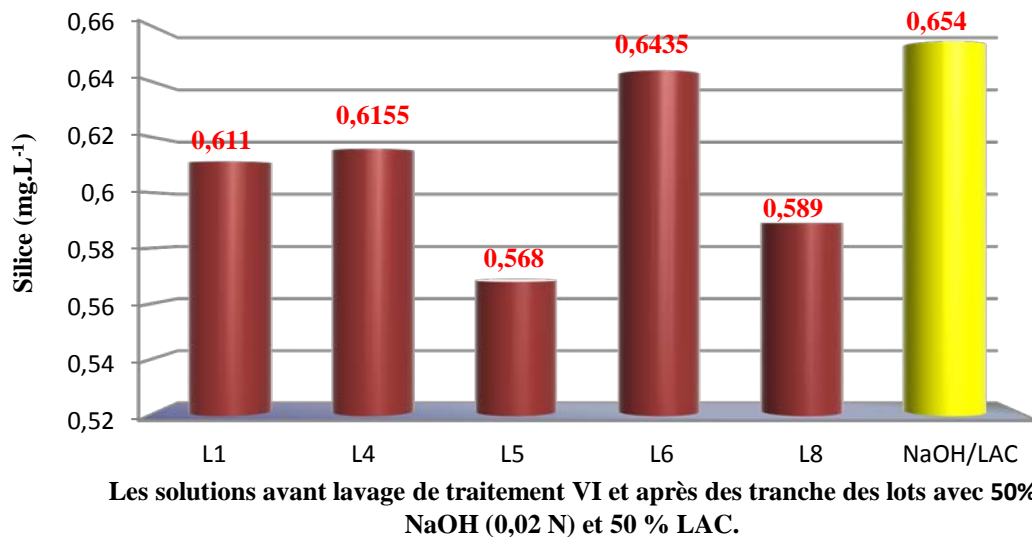


Figure III.30 : Les concentrations en silice dans les solutions de traitement VI après lavage (50% NaOH, 50% LAC), des lots de la membrane M15.

Les résultats trouvés sont les mêmes constatés dans le lavage précédent avec le mélange HCl/LAC, qui montrent que la silice contenue dans le lactosérum naturel (pur), se dépose sur les membranes et beaucoup plus dans le lot 5 du milieu.

En conclusion, les membranes les moins profondes (situées vers l'extérieur du module) renferment moins de silice que celles des plus internes (membrane M1) proche de la sortie du collecteur de perméat.

III.9.3. Fer

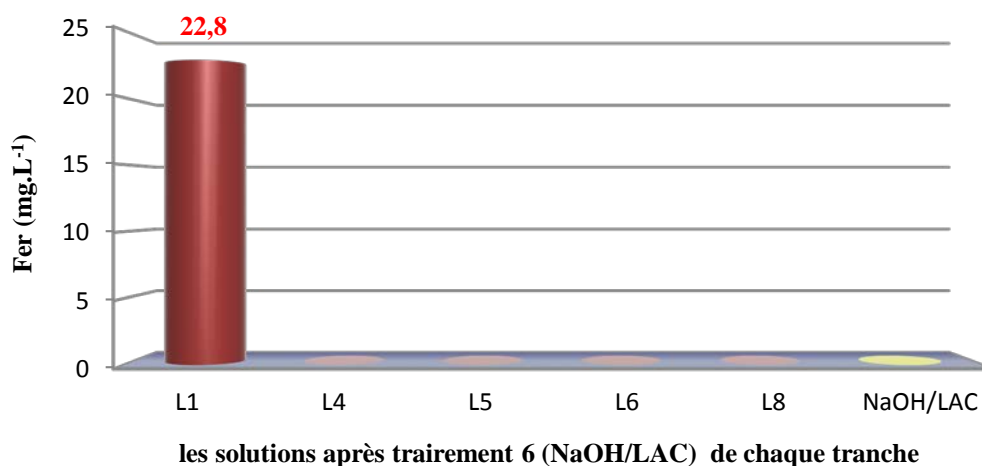


Figure III.31: Les concentrations de fer dans les solutions de traitement VI après lavage avec (50% NaOH et 50% LAC), des lots de la membrane M15.

Avant lavage, La concentration de fer dans les solutions le traitement est nulle, aussi dans les solutions après lavage avec (50% NaOH et 50% LAC) des tranches des lots (L4, L5, L6 et L8), sauf celle du lot L1 où la concentration est atteint une valeur élevée de $22,8 \text{ mg.L}^{-1}$.

Par conclusion, le fer se concentre plus dans la partie périphérique de la membrane M15 situé vers l'extérieur du module, et elle est colmatée en fer plus que les membranes précédentes.

III.9.4. Calcium

La Figure II.31, présente les résultats obtenus après dosage du calcium par SAA.

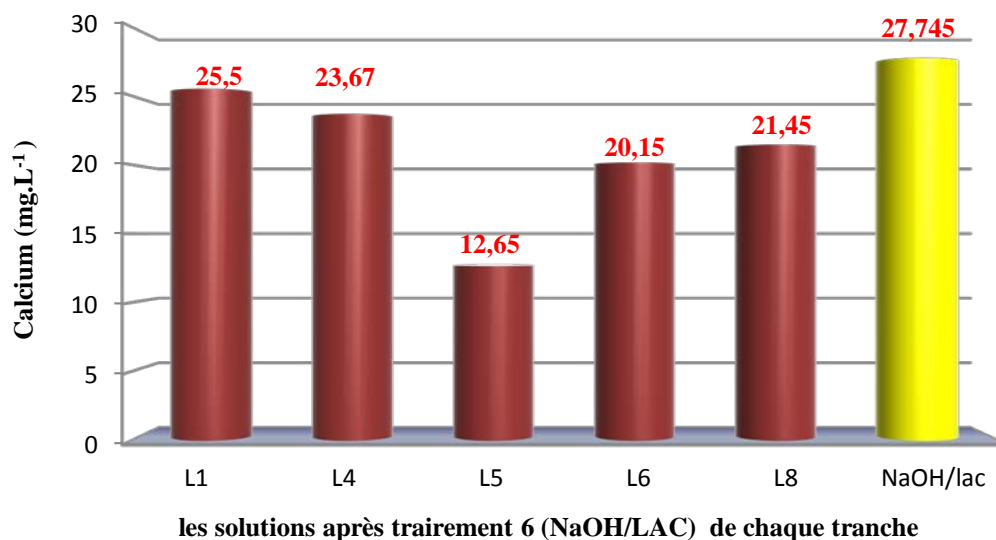


Figure III.32 : Les concentrations de calcium dans les solutions de traitement VI après lavage (50% NaOH, 50% LAC), des lots de la membrane M15.

La valeur enregistrée dans la solution de traitement avant lavage est supérieur aux valeurs apparues dans toutes les solutions après lavage des tranches des lots (L1, L4, L5, L6, L8). Cette diminution prouve que les tranches membranaires captent le calcium de lactosérum.

Par conclusion, la solution (50% NaOH, 50% LAC) n'est pas efficace pour dessouder le calcium, et que les enzymes de lactosérum ne s'active pas dans le milieu alcalin.

III.9.5. Sodium

La Figure III.33, présente les teneurs en sodium obtenues après dosage par SAA.

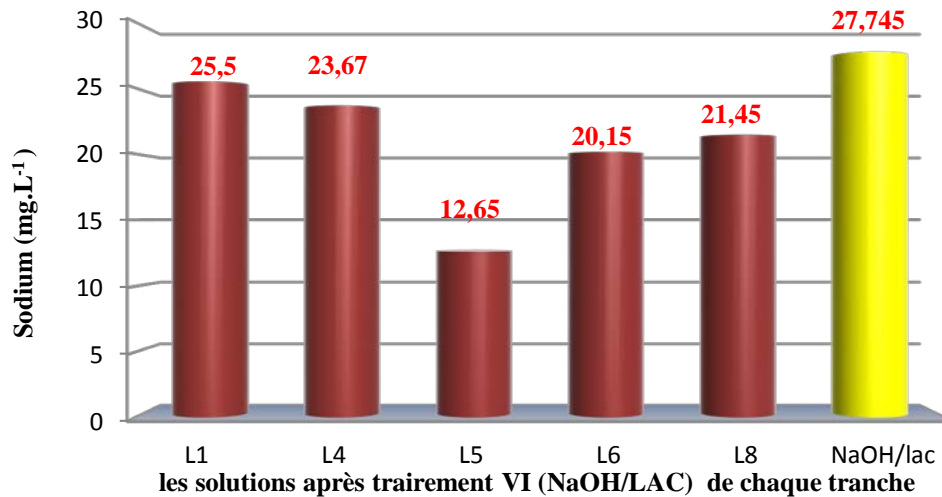


Figure III.33: Les concentrations en calcium dans les solutions de traitement VI après lavage (50% NaOH, 50% LAC), des lots de la membrane M15.

On sait que le sodium est l'un des composés de lactosérum, pour cela une forte teneur en sodium est apparue dans les solutions de traitement avant et après lavage des tranches. Mais celle apparue avant lavage est supérieure à celles apparues après lavage des tranches de tous les lots (L1, L4, L5, L6, L8). Comme précédemment, cette diminution prouve que les tranches lavées captent le sodium du lactosérum, et les enzymes de ce dernier ne sont pas activés dans ce milieu alcalin pour que le sodium soit dissout.

Par conclusion, cette solution de traitement VI (50% NaOH, 50% LAC) n'est pas efficace pour dissoudre le sodium situé au niveau de tranches étudiées, car le milieu alcalin n'est pas favorable pour l'activation des enzymes de lactosérum pour éliminer ce sodium.

III.10. Résultats et discussion du traitement VII effectué sur la membrane M14

Ce traitement est appliqué sur les témoins de la membrane M14, avec un lavage fait par le lactosérum naturel pure.

III.10.1. Carbonate

La Figure III.34, montre les résultats obtenus après le dosage des carbonates par titrage.

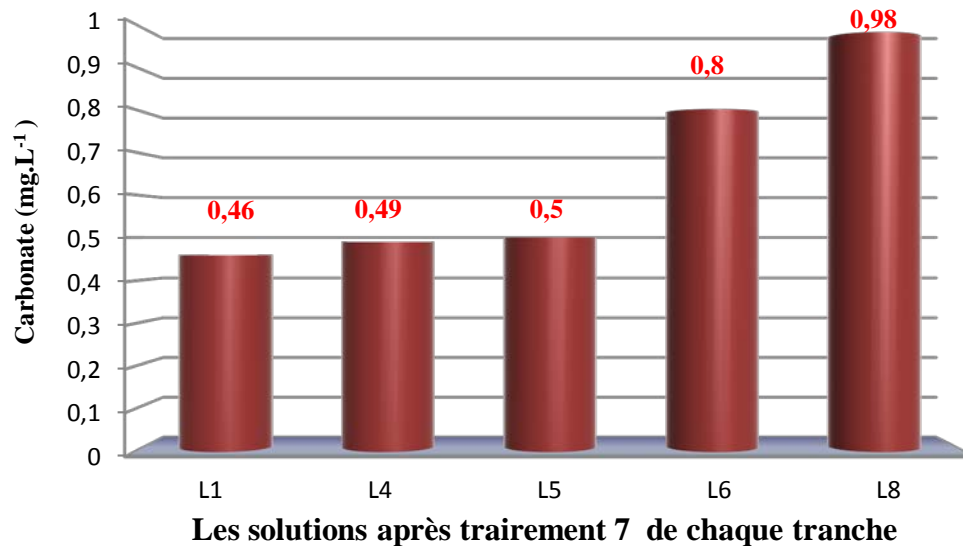


Figure III.34 : Les concentrations en carbonate dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14.

Une présence des carbonates dans toutes les solutions après lavage de tous les lots, où une augmentation quantitative est remarqué du lot L1 de $0,46 \text{ mg.L}^{-1}$ au lot L8 de $0,98 \text{ mg.L}^{-1}$ même si la solution traitante est toujours la même.

Par conclusion, la solution 100% lactosérum arrive à dissoudre le colmatât (les carbonates), et que la quantité de ce dernier situé au niveau de la membrane M14 (coté M15) augmente plus que la position du lot ce rapproche du collecteur de perméat.

III.10.2. La silice

La Figure III.35, présente les teneurs en silice obtenues après dosage par UV- Visible.

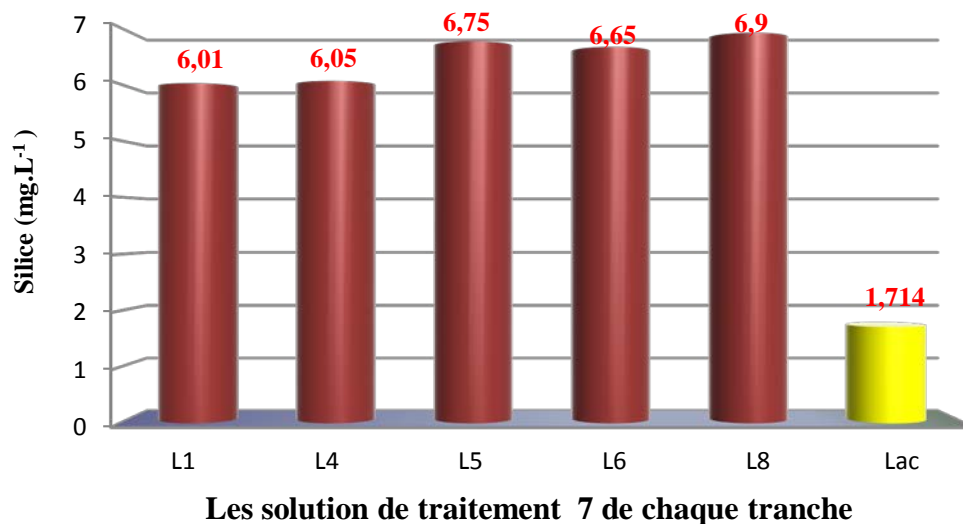


Figure III.35: Les concentrations en silice dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14.

On remarque la présence de la silice dans toutes les solutions après traitement atteindre la valeur maximale au lot L8 (6,8 mg.L⁻¹), on comparant avec la solution témoin avant traitement (1,9 mg.L⁻¹).

D'après ces résultats nous pouvons conclure que le lactosérum arrive à dessouder la silice déposée sur la membrane traitées.

III.10.3. Fer

La Figure III.36, présente les teneurs en fer obtenues après dosage par SAA.

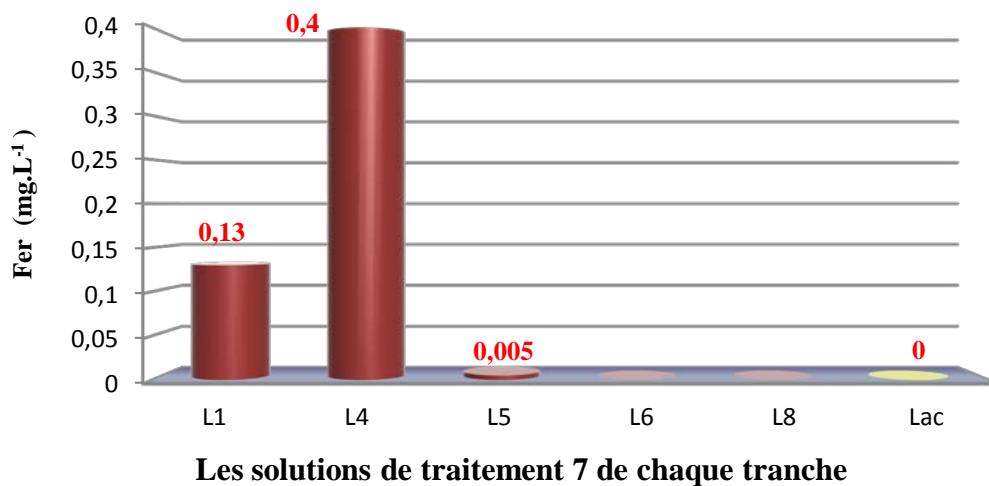


Figure III.36 : Les concentrations en fer dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14.

On remarque que dans la solution avant traitement le lactosérum les teneurs en fer est nul, mais les solutions après traitement L1 et L4, il y a une apparition de la silice cela veut dire que, les solutions traitante arrive à dessouder la silice déposée sur les ranches membranaire traitées, et la variation dans les teneurs apparue est dû à la différence quantitatif que se dépose sur les films.

III.10.4. Calcium

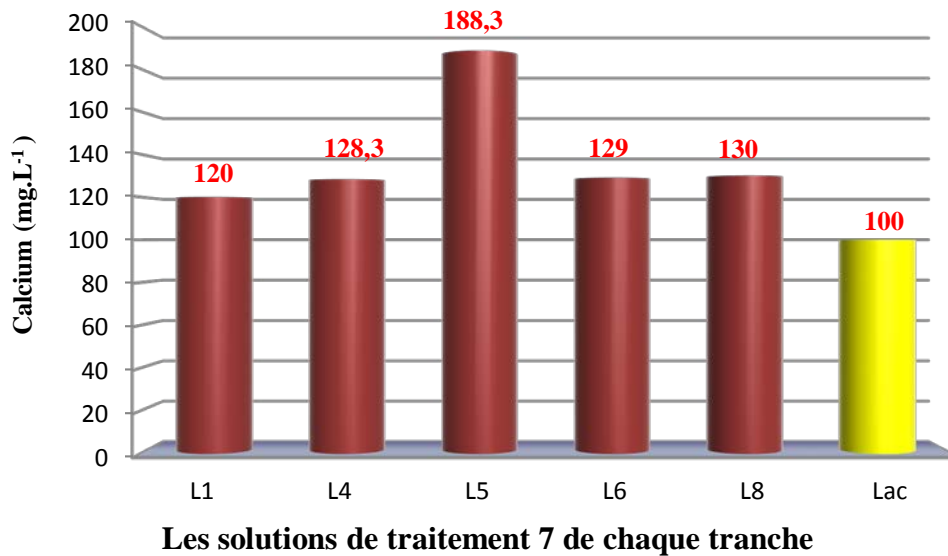


Figure III. 37: *Les concentrations en calcium dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14.*

Nous remarquons des concentrations en calcium apparues dans les solutions après traitement supérieure à celle existant initialement dans le lactosérum du traitement 7, Ce qui montre que le calcium est fortement déposé sur membranes traitées.

Les teneurs en calcium obtenues dans les solutions après traitement des tranches (L1, L4, L6, L8), où on remarque comme tous les traitements précédents le lactosérum arrive à dissoudre le calcium déposée sur la surface ou à l'intérieur des pores des films membranaires. On remarque aussi la quantité de calcium dissoute est plus grande dans les solutions après traitement des tranches (L5, L6, L8) que dans (L1, et L4).

III.10.5. Sodium

La Figure III.38 ci-dessous, montre les résultats obtenus après dosage de sodium par SAA. Où une présence de sodium est remarquée dans les solutions après lavage de tous les lots, et elles sont toutes supérieures à celle de lactosérum naturel (pur) avant lavage, où une augmentation quantitative est remarquée du lot L1 de 560,99 mg.L⁻¹ au lot L8 de 780,3 mg.L⁻¹ même si la solution traitante est toujours la même (100% LAC), et sont toutes supérieures à ce dernier (500 mg.L⁻¹).

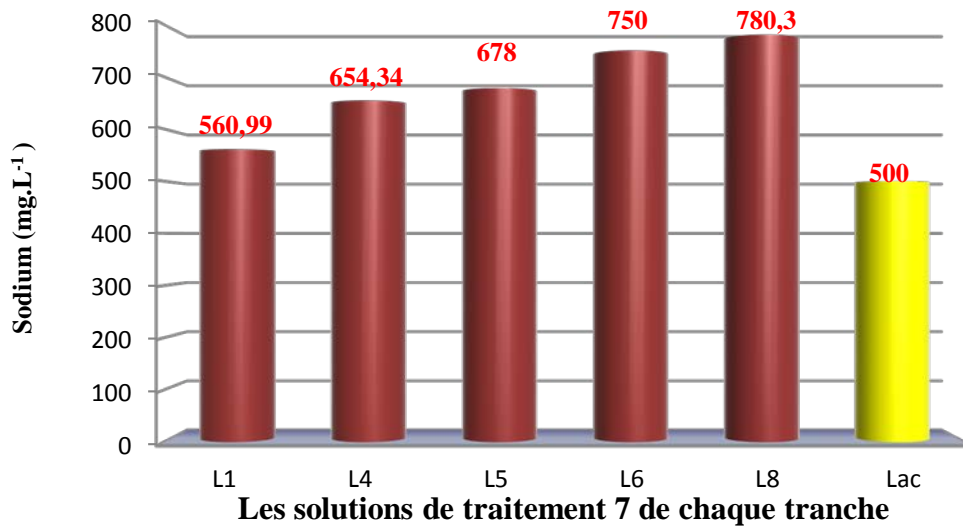


Figure III.38 : Les concentrations en sodium dans les solutions de traitement VII après lavage avec 100% lactosérum naturel et pur, des lots de la membrane témoin M14.

Par conclusion, la solution 100% lactosérum arrive à dissoudre le colmatât (le sodium), et plus que le lot soit proche du collecteur de permet plus que ce dernier augmente.

IV.1. Les résultats d'analyse qualitative par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

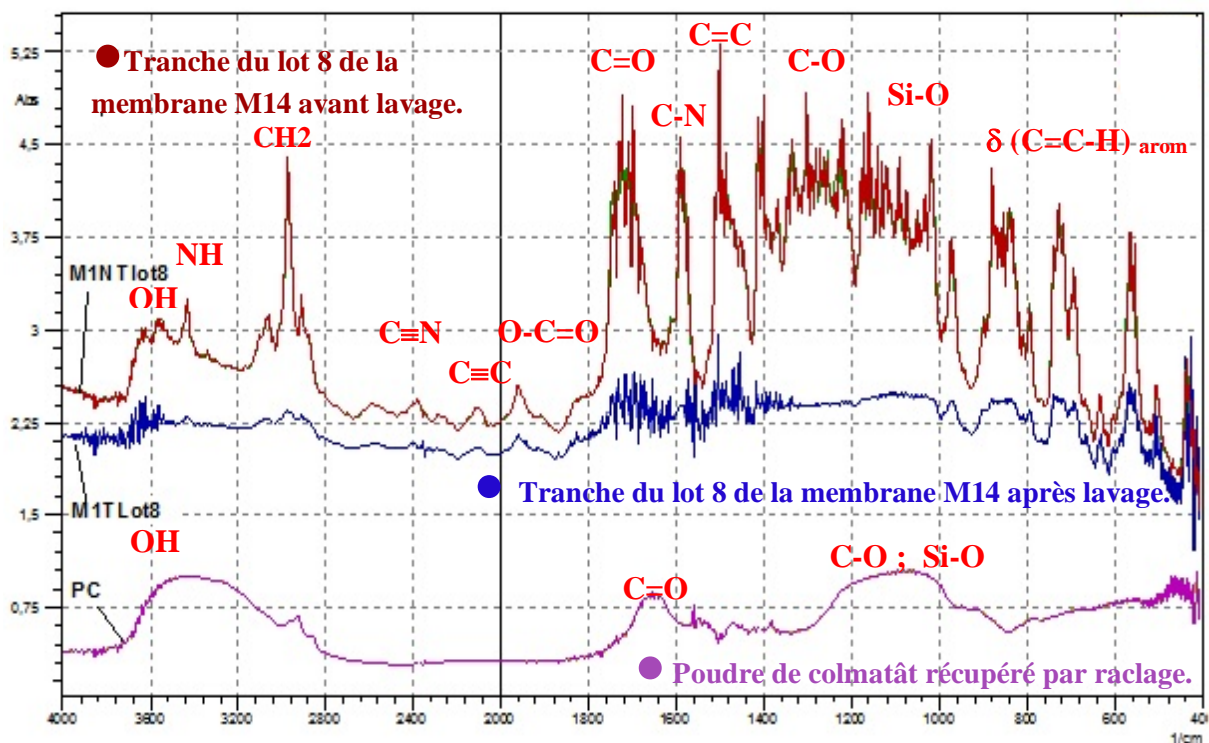


Figure III.39 : Comparaison des spectres IR de la poudre du colmatât, et de la tranche du lot 8 de la membrane M14 avant et après lavage avec la solution (50%HCl et 50%LAC).

D'après ces spectres, la poudre du colmatât (PC) contient essentiellement des carbonates identifiés par la bande d'élongation du (C=O) à environ 1660 cm^{-1} du CO_3^{2-} , et des bandes (OH) large entre 3000 et 3700 cm^{-1} du groupement silanol, (Si-OH) de la silice ou du (OH) octaédrique des argiles. Une troisième bande très large est attribuée à l'élongation de (Si-O) du silanol ou des oxydes de Si dans l'argile, et la liaison (C-O) des carbonates.

Le spectre IR avant lavage de la tranche du lot 8 de la membrane M14 (M1NTlot8), montre qu'elle contient plusieurs impuretés organiques azotés de bandes caractéristiques (C≡N, C≡C, O-C=O, NH, C-N, C=C-H_{arom}), en plus des carbonates et de la silice, dont les bandes sont masquées par les premières bandes.

Par contre, le spectre IR de cette tranche mais après lavage avec (50% HCl et 50% LAC) (M14Tlot8), montre soit une absence ou bien une nette diminution des bandes IR de toutes les impuretés, minérales (carbonates, silice) et organiques (amides, aromatiques, protéiques,...).

Ce qui montre que le lavage avec (50% HCl et 50% LAC), est très efficace pour l'élimination ou la réduction à un seuil minimal des colmatants existant dans la membrane.

III.11. Conclusion

D'après tous les traitements de nettoyages que nous avons réalisé sur les tranches des films, découpés dans les différentes membranes du disque choisie pour l'étude, nous pouvons constater que :

- Les membranes des modules d'osmose inverse de l'installation de la production des eaux pures de CEVITAL, sont colmatées suivant le sens d'écoulement du perméat, comme pour la silice et les carbonates, plus on avance vers le collecteur du perméat plus la quantité de ces deux derniers sont plus importantes.
- Le nettoyage enzymatique avec les enzymes de lait (lactosérum) est plus efficace que le nettoyage acide (avec 100% HCl) et le nettoyage alcalin (avec 100% NaOH). Aussi ce lactosérum est efficace dans le milieu acide que dans le milieu basique ou alcalin.
- Plus la quantité en acide augmente plus l'efficacité du nettoyage enzymatique est bonne, et le pH est faible (acide) mieux sera traitée la membrane, à la surface ou à l'intérieurs des pores.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

. Ce travail à porté sur l'étude de l'état de vieillissement des membranes usées d'osmose inverse (OI), d'un module spiral (TW30HP) prélevées à l'unité de production des eaux pures du complexe CEVITAL-Bejaia, qui sont fabriqués par entreprise FILMTEC MEMBRANE des états unis. Le vieillissement des membranes est une limitation majeure des procédés membranaires. La diminution des performances de ces procédés est directement liée aux effets du vieillissement. Donc, il est nécessaire d'améliorer la compréhension des phénomènes impliqués dans ce dernier à l'échelle locale.

L'utilisation d'autopsie comme méthode d'analyse, est apparue comme le meilleur moyen d'étudier le vieillissement des membranes. Alors, dans ce travail, des essais d'autopsie sont appliqués sur le module choisi.

Avant l'autopsie, des observations visuelles de la surface de ce module ont été effectuées afin de préciser son état de dégradation. Elles révèlent que ce module est soumis à des sollicitations mécaniques lors de son fonctionnement. Cette sollicitation participe au vieillissement causé par la rupture mécanique de l'enveloppe extérieure et intérieure.

Afin d'analyser et de comprendre les liens entre la dégradation des performances de ce module, son vieillissement et les traitements lors des opérations de lavage, des essais de décolmatage ont été réalisés via différents lavages : HNO_3 , HCl , NaOH , Lactosérum pure, HNO_3 +Lactosérum pure, HCl +Lactosérum pure, NaOH +Lactosérum pure.

Des analyses de quantification et d'identification (IR, DRX, UV-visible, SAA, titrage des carbonates, PH, conductivité) ont permis de révéler un taux de colmatage élevé dans le sens d'écoulement du perméat. En outre, le dépôt du colmatât (Silice, Sodium, fer, Carbonate de Calcium, Calcium) est fortement trouvé dans l'extrémité des membranes attachée au collecteur du perméat.

La durée de vie limitée des membranes usées sont expliquée par la présence des taux de dépôts du colmatât, aussi par le lavage fréquent avec des produits chimiques (des acides et des détergents). Donc les prétraitements utilisés dans l'usine de CEVITAL ne sont pas favorables pour protégés les membranes du vieillissement.

D'après cette étude, le nettoyage enzymatique avec les enzymes de lait (lactosérum) dans un milieu acide, se révèle être le meilleur traitement de décolmatage comparé au nettoyage chimique. Par conséquent, ce traitement pourrait être envisagé à grande échelle compte tenu son caractère non agressif vis-à-vis des membranes, permettant ainsi de protéger ces dernières du vieillissement et d'augmenter leurs durées de vie. En outre, ce traitement est éco-compatible et sans danger pour l'environnement par rapport au lavage avec l'HCl haute concentration.

Aussi pour augmenter la durée de vie de ces membranes, on peut ajoutée des prétraitements avant l'osmose inverse à ceux utiliser déjà à CEVITAL. Cela, afin de diminuer la concentration des agents colmatant dans les eaux brutes lors de leur arrivés à l'installation d'osmose inverse. A partir de cette idée on peut faire un recyclage des modules contenant les membranes vieilles avec ces pores élargies, cela signifie que ces membranes deviennent inutiles pour les filtrations membranaires d'osmose inverse, ainsi, elles peuvent être utilisés pour les nanofiltrations. Cette idée valorise aussi la diminution des déchets non biodégradables par ce recyclage, pour mieux protéger l'environnement des polymères constituant ces membranes (polyamides, polysulfones, et polyesters).

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **BELGAID. D, (2015)**, « Etude comparative sur le vieillissement de membranes d'osmose inverse exploitées sur sites industriels : Maïnis (Ténès), Céramit (Sidi Akkacha), Chlore (Mostaganem) », Mémoire de MAGISTER en Sciences de l'Eau et Développement Durable, Université HASSIBA BEN BOUALI, CHLEF.
- [2] **EL KHEBBAZE. H, (2008)**, « Traitement des solutions modèles du lait pur des membranes des nanofiltration et d'osmose inverse », Thèse de DOCTORAT en chimie, Université de RENNES 1, FRANCE.
- [3] **LEITNER. L, (2013)**, « Etude d'un procédé de filtration membranaire à sélectivité variable et contrôlée utilisant des membranes de polydiméthylsiloxane en milieu organique : application à la séparation », Thèse de DOCTORAT en Génie Chimique. Université de LORRAINE, France.
- [4] **BESSIERE. Y, (2005)**, « Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtre critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage », Thèse de DOCTORAT en Génie des Procédés et de l'Environnement, Université PAUL SABATIER, FRANCE.
- [5] **BOUKHIAR. S, (2016)**, « Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit », Mémoire de MASTER en Génie des Procédés et d'Environnement. Université HASSIBA BEN BOUALI, CHLEF.
- [6] **KECILI. K, (2006)**, « Etude et caractérisation de membranes synthétiques organiques immergées de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) employées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine : Intensification des opérations de déconditionnement et de nettoyage », Thèse de DOCTORAT, Université PIERRE ET MARIE CURIE (Paris VI), FRANCE.
- [7] **FIEVET. P, (2007)**, « Les procédés de filtration membranaire appliqués au traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation chimique », Presses Universitaires de FRANCHE-COMTE, FRANCE.

- [8] **BERLAND. J-M, JUERY. C, (2002)**, « Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau ». Document technique N°14 de fonds national pour le développement des adductions d'eau.
- [9] **FIEVET P, CRINI G, (2009)**, « Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthode et intérêts Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application », Presses Universitaires de FRANCHE-COMTE, FRANCE.
- [10] **REMIGY. J-C, (2008)**, « Sandrine DESCLAUX, "Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules" » », Techniques de l'ingénieur, J 2 791.
- [11] **SFORÇA. M, YOSHIDA. L, I. V. P. ET NUNES, (1999)**, « Organic-inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane », Journal of Membrane Science.
- [12] **YUJUN. S, FUAN. L, BENHUI. S, (2005)**, « Preparation, characterization and application of thin film composite nanofiltration membranes », Journal of Applied Polymer Science 9.
- [13] **BENAISSA. F-Z, (2013)**, « Etude sur le procédé d'osmose inverse pour le dessalement des eaux faiblement saumâtres », Mémoire de MASTER en Technologies de Traitement des Eaux, Université ABOUBAKR BELKAÏD, TLEMCEN.
- [14] **ESPINASSE. B, (2003)**, « Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage », Thèse de DOCTORAT, Université PAUL SABATIER, TOULOUSE III, FRANCE.
- [15] **SAIDOU NOUROU DIOP (2010)**, « Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nano filtration et par adsorption sur argile », Thèse de DOCTORAT, université CHEIKH ANTA DIOP, DAKAR.
- [16] **APTEL. P, MOULIN. P, et QUEMENEUR. F, (2003)**, « Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes, traitements des eaux et effluents», Cahier CFM N°2.
- [17] **NDEYE WEMSY. D, (2013)**, « Le nettoyage : Une étape clef pour une production durable par procédé à membrane. Réflexion sur le lien entre conditions de production et

- nettoyabilité de membranes PES de l'industrie laitière », Thèse de DOCTORAT, Université de RENNES 1, BRETAGNE.
- [18] **ESCODA. A, (2011)**, « Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores. » Thèse de DOCTORAT en Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté, FRANCE.
- [19] **BESSEDIK. M,** « Traitement de l'eau II », Cours niveau Master I université de TLEMCEM.
- [20] **ARZAT. A, PH.D,** Chercheur en procédé alimentaire « La séparation membranaire : comment maintenir la performance des membranes ? » Siège Social et Station Expérimentale en Acériculture-142, Rang Lainesse-Saint Norbert d'Arthabaska (Québec)-G0P 1B0, centre de recherche de développement et de transfert technologique acéricole.
- [21] **ALAM. I, KERROUM. A (2008)**, « Optimisation de fonctionnement d'une unité de traitement des eaux a IN SALAH », Mémoire pour l'obtention du Diplôme DEUA en Hydraulique, Université ABOUBAKR BELKAID, TLEMCEM.
- [22] **MAUREL. A, (2001)**, « Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres », 1ème édition 11, rue Lavoisier, PARIS, FRANCE.
- [23] **TANSAKUL. C, (2009)**, « Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse », Thèse de DOCTORAT en Génie des Procédés et de l'Environnement, Université de TOULOUSE, FRANCE.
- [24] **SEMINAIRE INTERNATIONAL (2009)**, « Le dessalement des eaux: une opportunité pour les régions en pénurie d'eau? » Tanger 8-10 mai 2009.
- [25] **LACHHABE. A (2004)**, « Comparaison entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration pour le dessalement de l'eau de faibles concentrations en sel », Mémoire d'Ingénieur Etat en Hydraulique, Université ABOUBAKR BELKAID, TLEMCEM.
- [26] **ROVEL. J-M, (2010)**, « Dessalement de l'eau de mer », Techniques de l'Ingénieur.

- [27] **ETTORI. A, (2011)**, « Vieillissement chimique de membranes d'osmose inverse », Thèse DOCTORAT en Génie des Procédés et de l'Environnement, Université de TOULOUSE III, FRANCE.
- [28] **MERICQ. J-P, (2009)**, « Approche intégrée du dessalement d'eau de mer : Distillation membranaire sous vide pour la réduction des rejets salins et possibilités de couplage avec l'énergie solaire ». Thèse de DOCTORAT, Université de TOULOUSE, FRANCE.
- [29] **REMIZE. P-J (2006)**, « Etude des rétrolavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel. Application à la production d'eau potable en filtration frontale », Presses Universitaires de TOULOUSE, FRANCE.
- [30] **Crozes. G, (1994)**, « Contribution à l'étude du colmatage irréversible en ultrafiltration appliquée au traitement d'eau potable », Presse universitaire de TOULOUSE, FRANCE.
- [31] **RODIER. J, (2005)**, L'analyse de l'eau : « Eaux naturelles, eaux résiduaires eaux de mers 8eme édition, Editeur Dunod ».
- [32] **LOUP. J, (1974)**, Les eaux terrestres, édition : Masson et Cie, 1974.
- [33] **HENRY. M-T, BEAUDRY. J-P, (1993)**, « Chimie des eaux », édition le griffon d'argile.
- [34] **BOURGEOIS C.M, LARPENT J.P, (1996)**, « Microbiologie alimentaire, Aliments fermentés et fermentations alimentaires, t. 2, TEC & DOC, (Les fromages à pâtes fraîches, molle, pressée ou persillée, J.P. Larpent) ou acidification chimique».
- [35] **LUQUET. F, (1990)**, « Lait et produits laitiers : vache, brebis, chèvre, t. 2, Lavoisier, Tec et Doc, « Produits dérivés des fabrications fromagères (par Sottiez) ».
- [36] **DELACROIX. N, J-M, (2008)**, « Le lait ami ou ennemi », Editions Médicis, PARIS, FRANCE.
- [37] Caséine, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cas%C3%A9ine>.
- [38] **WERNER. J, BAUER ET BADOUD, (2010)**, « Science et technologie des aliments principes de chimie des constituants et de technologie des procédés», Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes.

- [39] **AZEGAGH. C, AOUGAR. A, (2006)**, « Analyse physico-chimique des eaux des sources de la région de yakouren - TIZI OUZOU», Mémoire de fin de cycle en vue de l'obtention du diplôme D.E.U.A en Chimie Industrie, Université A-MIRA, BEJAIA.
- [40] **ISSAADI. M, KHEBAT. A, (2015)**, « Etude et contrôle du procédés combine osmose inverse-electrodéionisation par analyse physico-chimique de eaux de process de CEVITAL ». Mémoire de MASTER en Génie des Procédés et d'Environnement, Université A-MIRA, BEJAIA.

Annexes

ANNEXES

I. La verrerie

- Pipettes de 1, 2, 5 et 10 ml ;
- Erlenmeyer de 100 ml ;
- Burettes graduées ;
- Poire ;
- Béchers ;
- Pissettes ;
- Entonnoirs ;
- Fioles de 50, 100 et 250 ml ;
- Eprouvettes ;
- Barreaux magnétiques ;
- Spatules ;
- Verres de montre ;
- Tubes à essais ;
- Porte tubes ;
- Mortier et un pilon ;
- Papier filtre ;
- Papier absorbant.

II. Les solutions préparées :

II.1. Préparation d'un V= 250 ml d'une solution de NaOH à 0,02N, de M=40 g.mol⁻¹, d'une pureté de 98 %, de marque PAREAC :

- NaOH 0,005 g ;
- Fiole 250 ml ;
- Ajouter d'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.2. Préparation d'un V= 250 ml d'une solution de NaOH à 1N, de M=40 g.mol⁻¹ et une pureté de 98 % de marque PAREAC :

- NaOH 0,101 g ;
- Fiole 250 ml ;
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.3. Préparation d'un V= 250 ml d'une solution de NaOH à 2N, de M=40 g.mol⁻¹, d'une pureté de 98 %, de marque PAREAC :

- NaOH 0,505 g ;
- Fiole 250 ml ;
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.4. Préparation d'un V= 250 ml d'une solution de NaOH à 4N et M=40 g.mol⁻¹ et une pureté de 98 % de marque PAREAC :

- NaOH 1,0101 g ;
- Fiole 250 ml ;
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.5. Préparation d'un V=100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 50 % et de pureté à 35,4 % de marque biochem chemopharma :

- Acide chlorhydrique pure (HCl) 50 ml ;
- Fiole 100 ml ;
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.6. Préparation d'un V=100 ml d'une solution d'acide oxalique :

- Acide oxalique 7,5 g ;
- Fiole 100 ml ;
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.7. Préparation d'un V=100 ml d'une solution de Molybdate d'ammonium :

- Molybdate d'ammonium 10 g ;
- Fiole 100 ml ;
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.8. Préparation de la solution de bleu bromothymol :

- Ethanol 25 ml ;
- Fiole 50 ml ;
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.9. Préparation de la solution de HCL à 0,02 N :

- HCl pur 0,04 ml ;
- Fiole 500 ml ;
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.10. Préparation de la solution de HNO₃ à 0,02 N :

- HNO₃ pur 0,05 ml ;
- Fiole 500 ml ;
- Ajouter l'eau distillée jusqu'au tri de jauge.

II.11. Préparation des 4 mélanges de 200 ml de HCL à 0,02N/HNO₃ à 0,02N

- Pour une solution de HCl à 80 % et HNO₃ à 20 % par rapport au volume totale :
- HCl 160 ml ;

- HNO_3 40 ml ;
- Firole 200 ml ;
- Pour une solution de HCl à 60 % et HNO_3 à 40 % par apporte au volume totale :
- HCl 120 ml ;
- HNO_3 80 ml ;
- Firole 200 ml ;
- Pour une solution de HCl à 50 % et HNO_3 à 50% par apporte ou volume totale :
- HCl 100 ml ;
- HNO_3 100 ml ;
- Firole 200 ml ;
- Pour une solution de HCL à40% et HNO_3 à 60% par apporte ou volume totale :
- HCl 80 ml ;
- HNO 120 ml ;
- Firole 200 ml ;
- Pour une solution de HCL à100% et HNO à 0% par apporte ou volume totale :
- HCl 200 ml ;
- HNO 0 ml ;
- Firole 200 ml ;

II.12. Préparation de solution mère de Na^+ à 100 ml :

- NaCl 25,4 g ;
- Eau distille 100 ml ;
- Firole 100 ml ;
- Acidifier avec une goutte de HCl.

II.13.Préparation de la solution mère de Mn^{2+} à 100 ml :

- MnSO_4 0,0314g ;
- Eau distillée 100 ml ;
- Firole 100 ml ;
- Acidifier avec une goutte de HCl.

II.14.Préparation d la solution mère de Ca^{2+} à 100 ml :

- CaCl_2 36,6907ml ;
- Eau distille 100 ml ;
- Firole 100 ml ;
- Acidifier avec une goutte de HCl.

III. Définition

III.1. Produit biocide

Le mot biocide (étymologiquement : bio + cide « qui tue la vie »), désigne une large famille de substance chimique qui regroupe les pesticides, les antiparasitaire et les antibiotique à usages médicaux, vétérinaire, domestique ou industriel, les désinfectants de l'eau, de l'air de sols, surface de travail...etc.

III.2. Produits séquestrant

Les séquestrant, au sens chimique, sont des ligands qui formule des complexes chimiques avec les ions métalliques, tels que le cuivre, le fer et le nickel, qui servent comme catalyseurs dans l'oxydation des matières grasses. Donc, ils limitent la disponibilité de ces cations, aussi sont en quelque sorte des agents conservateurs et des antioxydants. Les séquestrant communs sont :

- Acide éthylène-diamine-tétra-acétique ($C_{10}H_{16}N_2O_8$).
- Acitrate de sodium (CH_3COONa).

III.3. Séquestrant (TD-ASCAL)

C'est le nom commercial du séquestrant utilisé avant les filtres à cartouche utilisé dans l'unité de production des eaux pures au niveau du complexe CEVITAL.

III.4. Flocculant (TD-FLOC)

C'est un nom commercial du flocculant utilisé au niveau des filtre a sable. Un flocculant est un polymère (une longue molécule constitué par la répétions d'un motif de base), qui emprisonne les matières colloïdales agglomérées et forme ainsi des flocs volumineux qui déposent par sédimentation et peuvent être plus facilement arrêtés par les filtres.

III.5. L'hypochlorite de sodium NaOCl

C'est un composé chimique de formule brute NaOCl. C'est un solide blanc très instable couramment utilisé en solution aqueuse comme agent désinfectant et agent de blanchiment, notamment sous forme d'eau javel pour un usage domestique.

III.6. Métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_3$)

Le Métabisulfite de sodium ou pysosulfit de sodium, c'est un désinfectant, antioxydant et conservateur alimentaire jaunâtre. Il est couramment utilisé dans le brassage et vinification pour désinfecter les équipements. Il est utilisé comme agent de nettoyage pour les membranes d'osmose inverse utilisé dans le traitement d'eau potable et pour les systèmes de dessalement. Il est également utilisé pour éliminer les chloramine d'eau potable après traitement.

III.7. TD WACH 1

C'est un nom commercial de la solution acide utilisée pour le lavage des membranes au niveau de CEVITAL.

III.8. TD WACH 2

C'est nom commercial de la solution basique utilisée pour le lavage des membranes utilisés dans l'unité de production des eaux pures au niveau du complexe CEVITAL.

III.9. Pyrolusite

Dioxyde naturel de manganèse, dont la molécule contient un atome de manganèse et deux atomes d'oxygène (MnO_2)

III.10. La candela (cd)

L'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence 540×10^{12} hertz et dont l'intensité énergétique dans cette direction est $\frac{1}{683}$ watt par stéradian ».

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier le colmatage, la durée de vie et l'état du vieillissement des membranes d'osmose inverse(OI). Pour ce faire, on s'est attelés dans notre travail de fin à étudier un module usagé, prélevé dans l'unité de production des eaux ultra-pure au niveau du complexe CEVITAL- de Béjaia. Afin d'analyser et de comprendre les liens entre la dégradation des performances de ce module, son vieillissement et les traitements lors des opérations de lavage, des essais d'autopsie et de décolmatage ont été réalisés via différents lavages : HNO₃, HCl, NaOH, Lactosérum pure, HNO₃+Lactosérum pure, HCl+Lactosérum pure, NaOH+Lactosérum pure.

Une analyse visuelle de la surface du module couplée à des analyses de quantification et d'identification (IR, DRX, UV-visible, SAA, titrage des carbonates, PH, conductivité) ont permis de révéler un taux de colmatage élevé dans le sens d'écoulement du perméat. En outre, le dépôt du colmatât (Silice, Sodium, fer, Carbonate de Calcium, Calcium) est fortement trouvé dans l'extrémité des membranes attachée au collecteur du perméat.

Le nettoyage enzymatique avec les enzymes de lait (lactosérum) dans un milieu acide faible, se révèle être le meilleur traitement de décolmatage comparé au nettoyage chimique. Par conséquent, ce traitement pourrait être envisagé à grande échelle compte tenu son caractère non agressif vis-à-vis des membranes, permettant ainsi de protéger ces dernières du vieillissement et d'augmenter leurs durées de vie. En outre, ce traitement est éco-compatible et sans danger pour l'environnement,

Mots-clés : Osmose inverse, membrane, colmatage, vieillissement chimique, durée de vie, autopsie de membranes, lavage des membranes, décolmatage.