



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM.
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE.
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : M/2011

MEMOIRE

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

OPTION : Procédés Membranaires et Matériaux Polymériques

Par :

BOUALEM FATMA

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EFFET DES
MEMBRANES POLYMERIQUES BIODEGRADABLES SUR
DES MICROORGANISMES UTILISES DANS DES PROCEDES
DE CATALYSE ET DE SEPARATION**

Soutenu le : 08 Novembre 2011 à 13hDevant le JURY composé de :

Président	: Mr M. BELHAKEM	Professeur (U. Mostaganem)
Examineur	: Mr A. KHELIFA	Professeur (U. Mostaganem)
Examinatrice	: Mme K. HAMMADI	Maitre de conférences A (U. Mostaganem)
Encadreur	: Mr M. DJENNAD	Maitre de conférences A (U. Mostaganem)

Dédicaces

J'ai le plaisir de dédier mon travail :

A mes chers parents, sans eux je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.

A mon frère Mohamed et sa femme.

A toute la famille Boualem.

*A la famille Benaïed : Brahim, Aïcha, Karima, Zoulikha, Samia,
Fatima, Nour.*

Remerciements

Je remercie Dieu qui guide mes pas et qui m'a donné le courage et la volonté de surmonter toutes les difficultés durant mes études.

Je tiens à exprimer mon profond remerciement à Dr. M. DJENNAD pour avoir dirigé ce mémoire. Je lui adresse ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, ainsi que pour ses précieux conseils et sa disponibilité.

Je remercie vivement Pr. M. BELHAKEM de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à remercier Pr. A. KHELIFA professeur à l'université de Mostaganem pour sa participation à ce jury.

Mes remerciements sincères à M^{me}. K. HAMMADI, maître de conférences à l'université de Mostaganem pour ses conseils avisés qui m'ont beaucoup aidé durant mes travaux expérimentaux. Je lui adresse un grand merci pour avoir accepté d'être membre du jury.

Mes plus sincères remerciements vont également à M^{me}. K. Bouhadiba, maître assistante à l'université de Mostaganem, pour son aide, ses conseils et ses remarques judicieuses tout durant mon stage pratique au niveau de laboratoire de chimie "N° 17 et 18" et de microbiologie.

Un remerciement particulier s'adresse à monsieur le directeur du laboratoire de chimie Pr. M. BELHAKEM et son équipe de recherche.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à mes collègues :

M^{elle}. K. Benabed, M^{elle}. W. Boubker, M^{elle}. M. Hammou, M^{elle}. M. Ferhate, M^{me}. Z. Mekibes, M^{me}. S. Bengoua et également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Résumé

La synthèse des membranes a été conduite par plusieurs techniques, une méthode simple (inversion de phase induite par solvant) a été utilisée pour la synthèse des membranes polymériques biodégradables à base de bentonite (traitée, non traitée) et d'amidon de maïs, déposé sur un support poreux, sous forme de disques. Des couches minces d'épaisseurs 100-300µm ont été obtenues. La synthèse des membranes est suivie d'une application microbiologique. Différents microorganismes (des bactéries et des champignons) sont testés par la technique de filtration. Il a été observé que ces membranes retiennent les champignons et laissent passer les bactéries.

Mots clés : synthèse, membrane polymérique, microorganismes, filtration.

Abstract

A simple technique (solvent phase inversion) has been used to prepare biodegradable polymeric membranes based on a mixture of clay (chemical treated, no treated) and starch. The disc samples of 100-300µm thickness were deposit on required filter papers. Different microorganisms (bacteria and fungi) have been prepared to conduct the performance of these membranes. The porous materials were retained the fungi and freely passed the bacteria.

Key words: synthesis, polymeric membranes, microorganisms, filtration.

تركيب الأغشية يتم بطرق عديدة؛ طريقة سهلة (تحويل الطور عن طريق المذيب) استعملناها لتركيب أغشية بوليميرية تتحلل طبيعياً مصنوعة من البنتونيت (المعالج، الغير المعالج) (مسامي له شكل . في الأخير تحصلنا على طبقات رقيقة (رقيقة) سمكها يتراوح بين 100 - 300 ميكرومتر.

د التركيب الاصطناعي للأغشية المسطحة، نقوم باستعمالها ك () فى مجال الميكروبيولوجي. قمنا باختبار محاليل تحتوى على كائنات دقيقة (بكتيريا و فطريات) استعملت في مرحلة الترشيح؛ لوحظ ان البكتيريا عبرت الاغشية البوليميرية بعكس الفطريات.

: التركيب (التصنيع) البوليميري، الأجسام الدقيقة، الترشيح.

Abréviations

A: Monomère.

B: Monomère.

PE: Polyéthylène.

PVC: Polychlorure de vinyle.

PS: Polystyrène.

PP : Polypropylène.

C₆H₁₂O₆: Glucose.

pH : Potentiel hydrogène.

TR : Taux de rétention.

C_{SP}: Concentration de la solution perméat.

C_{SI}: Concentration de la solution Initiale.

SC : Seuil de coupure.

A : Perméabilité d'une membrane.

J_P : Flux de perméation.

P_m : Pression transmembranaire effective.

Q_P : Débit volumétrique de perméation.

S : Surface effective de la membrane.

R_m : Résistance hydraulique d'une membrane.

ξ: Porosité membranaire.

MF : Microfiltration.

UF : Ultrafiltration.

NF : Nanofiltration.

OI : Osmose Inverse.

BT : Bentonite traitée.

BNT : Bentonite non traitée.

C_A : Concentration de l'amidon.

C_{BT} : Concentration de la bentonite traitée.

C_{BNT} : Concentration de la bentonite non traitée.

V : Volume de mélange binaire (Amidon/Bentonite).

S : Surface de la membrane synthétisée.

e, e₁, e₂, e₃ : Epaisseur de la couche mince des membranes synthétisées.

R : Rayon de la membrane synthétisée.

D : Diamètre de la membrane synthétisée.

GN : Gélose Nutritif.

BN : Bouillon nutritif.

Liste des figures

Chapitre I : Polymères : Généralités et polymères utilisés

Figure I.1 : Types de homopolymères	7
Figure I.2 : Différents types de copolymères	8
Figure I.3 : Polychlorure de vinyle	9
Figure I.4 : Mécanisme de biodégradation	11
Figure I.5 : Morphologie de l'amidon	13
Figure I.6 : Structure de l'amylopectine	14
Figure I.7 : Structure de l'amylose	14
Figure I.8 : Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon	15
Figure I.9: Types de bentonite	17

Chapitre II : Membranes polymériques et procédés de séparation membranaire

Figure II.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective	21
Figure II.2 : Membrane dense	23
Figure II.3 : Membrane asymétrique (anisotropes)	23
Figure II.4 : Représentation schématique d'une membrane multicouche	24
Figure II.5 : Membrane symétrique (isotropes)	25
Figure II.6 : Membrane anisotropique composite	25
Figure II.7 : Membrane à charge électrique	26
Figure II.8 : Différents modules membranaires utilisés à l'échelle industrielle	28
Figure II.9 : Cellule de Filtration Frontale	32
Figure II.10 : Écoulement tangentiel	32
Figure II.11 : Module d'osmose inverse	37
Figure II.12 : Rétention d'espèces par les différents procédés baromembranaires	39
Figure II.13 : Membrane de polytetrafluoroéthylène (PTFE) préparé par l'agglomération	39
Figure II.14 : Membrane polytetrafluoroéthylène (PTFE) préparé par l'étirage	40
Figure II.15 : Membrane polytetrafluoroéthylène (PTFE) préparé par l'inversion de phase induite par solvant	40

Chapitre III : Synthèse des membranes polymériques biodégradables

Figure III.1 : Préparation de la solution d'amidon	44
Figure III.2 : Préparation du mélange (amidon/bentonite)	45
Figure III.3 : Étalement du mélange (amidon/bentonite)	46
Figure III.4 : Membrane polymérique synthétisée	46
Figure III.5 : Évolution de concentrations des polymères pour les différentes membranes synthétisées en BT et BNT	47
Figure III.6 : Évolution de la température de séchage des membranes synthétisées à partir de la BT	48
Figure III.7 : Évolution de la température de séchage des membranes synthétisées à partir de la BNT	48
Figure III.8 : Évolution du temps de séchage des membranes synthétisées à partir de la BT	49
Figure III.9 : Évolution du temps de séchage pour les membranes synthétisées à partir de la BNT	49
Figure III.10 : Évolution du temps séchage des différentes membranes synthétisées à partir de « BT et BNT »	50
Figure III.11 : Évolution du temps de séchage de la membrane M8	52
Figure III.12 : Évolution de l'épaisseur de la membrane M8	52

Chapitre IV : Microorganismes

Figure IV.1 : Principales formes des bactéries	56
Figure IV.2 : Enterococcus faecalis observée par M.E.B	57
Figure IV.3 : Forme des staphylococcus	59
Figure IV.4 : Forme de staphylococcus aureus	60
Figure IV.5 : Aspergillus observée par le microscope	62
Figure IV.6 : Penicillium observée par le microscope électronique	63

Chapitre V: Filtration des microorganismes par les membranes synthétisées

Figure V.1 : Ensemencement des souches	67
Figure V.2 : Technique de filtration membranaire appliquée par les microorganismes	68
Figure V.3 : Technique de repiquage des bactéries sur le GN en boîte de pétri	68
Figure V.4 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M1 La souche : <i>Staphylococcus aureus</i>	70
Figure V.5 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M5 La souche : <i>Staphylococcus aureus</i>	70
Figure V.6 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M9 La souche : <i>Staphylococcus aureus</i>	70
Figure V.7 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M4 La souche : <i>Staphylococcus aureus</i>	71
Figure V.8 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M1 La souche : <i>E. faecalis</i>	71
Figure V.9 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M3 La souche : <i>E. faecalis</i>	72
Figure V.10 : Évolution de l'épaisseur de la membrane "M3" en fonction du temps de filtration pour la souche bactérienne « <i>E. faecalis</i> »	72
Figure V.11 : Ensemencement du filtrat pour la membrane M10 La souche : <i>Penicillium sp</i>	73
Figure V.12 : Ensemencement du filtrat pour la membrane M7 La souche : <i>Aspergillus sp</i>	73

Liste des tableaux

Chapitre I : Polymères : Généralités et polymères utilisés

Tableau I.1 : Principales caractéristiques et propriétés de l'amidon	12
--	----

Chapitre II : Membranes polymériques et procédés de séparation membranaire

Tableau II.1 : Description des modules	27
Tableau II.2 : Caractéristiques des procédés de séparation membranaire	38

Chapitre III : Synthèse des membranes polymériques biodégradables

Tableau III.1: Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF)	43
Tableau III.2 : Caractéristiques chimiques de la bentonite (ENOF)	43
Tableau III.3: Test de solubilité de l'amidon	44
Tableau III.4: Composition et codification des membranes synthétisées en BT	46
Tableau III.5: Composition et codification des membranes synthétisées en BNT	47
Tableau III.5: Paramètres de synthèse de la membrane M8 ($C_{BT} = 25\text{g/l}$)	52

Chapitre V: Filtration des microorganismes par les membranes synthétisées

Tableau V.1 : Résultats de la technique de filtration	69
Tableau V.2: Résultats de la filtration de souche « E.faecalis » par la membrane "M3" pour trois volumes d'étalement différents	72

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	1
 Chapitre I : Polymères : Généralités et polymères utilisés	
I.1. Introduction	3
I.2. Définition du polymère	4
I.3. Classification des polymères	5
I.3.1. Selon leur nature chimique	5
I.3.1.1. Polymères minéraux	5
I.3.1.2. Polymères organiques	5
I.3.1.3. Polymères mixtes	6
I.3.2. Selon la structure des chaînes	6
I.3.2.1. Homopolymères	6
I.3.2.2. Copolymères	7
I.3.3. Selon leur origine	8
I.3.3.1. Polymères naturels	8
I.3.3.2. Polymères synthétiques	9
I.3.3.3. Polymères de transformation	9
I.3.4. Selon leur structure	9
I.4. Biodégradation	10
I.4.1. Définition	10
I.4.2. Biodégradabilité	10
I.4.3. Mécanisme de biodégradation	10
I.5. Polymères de synthèse utilisés	12
I.5.1. Amidon	12
I.5.1.1. Définition	12
I.5.1.2. Origine botanique	12
I.5.1.3. Morphologie	13
I.5.1.4. Composition chimique de l'amidon	13
I.5.1.5. Structure supramoléculaire	14

I.5.1.6. Propriétés chimiques	15
I.5.1.7. Utilisations industrielles de l'amidon	16
I.5.2. Bentonite	16
I.5.2.1. Définition	16
I.5.2.2. Différentes variétés de bentonite	17
I.5.2.3. Applications des bentonites	17
I.5.2.4. Traitement des argiles en vue de l'obtention de la bentonite activée....	18

Chapitre II : Membranes polymériques et procédés de séparation membranaire

II.1. Introduction	19
II.2. Définition d'une membrane	21
II.3. Classification des membranes	22
II.3.1. De part leur nature	22
II.3.1.1. Membranes minérales (inorganiques)	22
II.3.1.2. Membranes organiques	22
II.3.2. De part leur porosité	22
II.3.2.1. Membranes poreuses	22
II.3.2.2. Membranes denses	23
II.3.3. De part leur fabrication	23
II.3.3.1. Membranes anisotropes (ou asymétriques)	23
II.3.3.2. Membranes isotropes (ou symétriques)	25
II.3.3.3. Membranes composites	25
II.3.3.4. Membranes à charge électrique	25
II.4. Modules	26
II.4.1. Définition	26
II.4.2. Types de modules	26
II.5. Caractéristiques des membranes	29
II.5.1. Sélectivité d'une membrane	29
II.5.2. Seuil de coupure	29
II.5.3. Perméabilité d'une membrane	29
II.5.4. Résistance d'une membrane (R_m)	30
II.5.5. Porosité membranaire	30

II.6. Principes de mise en œuvre des membranes	31
II.6.1. Écoulement frontal	31
II.6.2. Écoulement tangentiel	32
II.6.3. Mécanisme de transport dans les canaux d'écoulement tangentiel	33
II.7. Présentation des procédés de séparation membranaire	34
II.7.1. Microfiltration (MF)	34
II.7.2. Ultrafiltration (UF)	35
II.7.3. Nanofiltration (NF)	36
II.7.4. Osmose inverse (OI).....	36
III.7.5. Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire	38
II.8. Préparation des membranes	39
II.8.1. Agglomération	39
II.8.2. Etirage	40
II.8.3. Technique d'inversion de phase induite par un solvant	40

Chapitre III : Synthèse des membranes polymériques biodégradables

III.1. Introduction	41
III.2. Technique de synthèse	41
III.3. Polymères de synthèse	42
III.4. Caractérisations du support	42
III.5. Caractéristiques de la bentonite (ENOF)	43
III.6. Préparation de la solution d'amidon	44
III.7. Préparation du mélange binaire (amidon / bentonite)	45
III.8. Préparation des membranes polymériques	45
III.9. Calcul de l'épaisseur des membranes synthétisées	50

Chapitre IV : Microorganismes

IV.1. Introduction	54
IV.2. Microorganismes	54
IV.2.1. Définition	54
IV.2.2. Classification des microorganismes.....	55
IV.2.3. Taille des microorganismes	55
IV.3. Bactéries	56
IV.3.1. Définition.....	56
IV.3.2. Formes et dimensions des bactéries.....	57
IV.3.3. Bactéries utilisées dans la technique de filtration.....	57
IV.3.3.1. Enterococcus faecalis.....	57
IV.3.3.2. Les <u>staphylococcus</u>	58
IV.3.3.2.1. Définition.....	58
IV.3.3.2.2. Écologie et habitat.....	58
IV.3.3.2.3. Morphologie.....	58
IV.3.3.2.4. Culture.....	59
IV.3.3.2.5. <u>Staphylococcus aureus</u>	59
IV.3.3.2.5.1. Définition	59
IV.3.3.2.5.2. Morphologie	59
IV.3.3.2.5.3. Culture	60
IV.4. Champignons	60
IV.4.1. Définition	60
IV.4.2. Classification des champignons	61
IV.4.3. Champignons utilisés dans la technique de filtration	61
IV.4.3.1. Aspergillus sp	61
IV.4.3.2. Penicillium sp	63
IV.5. Filtration des microorganismes	64

Chapitre V: Filtration des microorganismes par les membranes synthétisées

V.1. Introduction	65
V.2. Matériels et méthodes	65
V.2.1. Techniques d'ensemencement	65
V.2.2. Origine des souches	65
V.2.3. Composition chimique de certains milieux de culture	65
V.2.4. Activation des souches	66
V.2.4.1. Activation des bactéries (E. faecalis, staphylococcus aureus)	66
V.2.4.2. Activation des champignons (Aspergillus sp, Penicillium sp)	67
V.2.5. Ensemencement des souches	67
V.2.6. Incubation des souches	67
V.2.7. Technique de filtration des souches	67
V.2.8. Ensemencement après filtration	68
V.3. Résultats de la technique de filtration membranaire.....	69
V.3.1. Résultats de repiquage des bactéries (E. faecalis, staphylococcus aureus) après filtration	70
V.3.2. Résultats de repiquage des champignons (Aspergillus sp, Penicillium sp) après filtration	73
Conclusion générale	75
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

Les procédés de séparation membranaire ont pris leur essor dans les années 70 en particulier grâce au développement des matériaux et des techniques de fabrication des membranes. Les dommages irréversibles de la pollution sur l'environnement ont fait prendre conscience de la nécessité de s'orienter vers des procédés moins consommateurs d'énergie, favorisant ainsi le développement des techniques membranaires dans toutes les branches de l'industrie.

Ces procédés sont de plus en plus appliqués dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés comme les industries chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, textiles, la production d'eau potable, la protection de l'environnement . . . etc.

Les procédés de séparation membranaire regroupent un grand nombre de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de diverses forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique). Dans le cas de la filtration en phase liquide réalisée au moyen de procédés baromembranaires, c'est-à-dire utilisant un gradient de pression comme force motrice, on distingue quatre techniques répertoriées sous les noms de microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI). La micro-, l'ultra- et la nanofiltration mettent en jeu des membranes possédant une structure poreuse tandis que les membranes d'osmose inverse sont des matériaux denses.

La microfiltration est utilisée pour séparer des espèces dont la taille est de l'ordre du micromètre (cellules animales, levures, bactéries...), l'ultrafiltration pour séparer des espèces de taille comprise entre ~2 et 100 nm (peptides, protéines, virus) et la nanofiltration pour traiter des espèces de taille inférieure à 2 nm (sucres, colorants, sels...).

Les membranes de filtration (osmose inverse OI, nanofiltration NF, ultrafiltration UF, microfiltration MF) sont des membranes semi-perméables (permsélectives) qui permettent la rétention de solutés ou de particules contenus dans un solvant. Les membranes sont habituellement composées d'une couche sélective assurant la séparation, associée à un support renforçant la résistance mécanique. Leurs performances, qui correspondent à celles de la couche sélective, sont caractérisées par leur perméabilité au solvant et leur sélectivité.

Les membranes sont fabriquées à partir de divers matériaux telle que les polymères naturels, les membranes polymériques microporeuses sont préparées par plusieurs techniques telles que : l'agglomération, l'étirage et l'inversion de phase.

Dans ce contexte, notre travail se fixe comme objectif d'élaboration des membranes polymériques biodégradables à base d'amidon de maïs et de bentonite sodique « traitée et non traitée », suivi d'une application microbiologique (filtration des microorganismes).

Pour cela nous divisons ce travail en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la définition et classification des polymères puis à la présentation des polymères utilisés pour la synthèse des membranes.

Le second chapitre retrace une étude bibliographique sur les membranes, leur classification, leur caractéristique et leur mise en forme. Aussi, les procédés membranaires et les techniques de préparation des membranes polymériques ont été passés en revue.

Le troisième chapitre présente l'élaboration des membranes à partir des polymères naturels amidon de maïs et bentonite « traitée et non traitée ».

Le quatrième chapitre, présente un abrégé sur les microorganismes en général, les bactéries et les champignons utilisés pour la technique de filtration membranaire.

Enfin, le dernier chapitre regroupe les résultats de la technique de filtration des microorganismes (bactéries et champignons) et interprétation de ces résultats.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale de ce travail et les perspectives qui en découlent.

Chapitre I

Polymères :

Généralités et polymères utilisés

I.1. Introduction

"Si l'homme a déjà vécu l'âge de pierre et l'âge de bronze, et s'il vit encore à l'âge du fer, il n'est pas exagéré de dire qu'il rentre dans l'âge des matières plastiques".

Les matériaux jouent un rôle déterminant dans toutes les mutations technologiques. L'apparition des matériaux polymères entraîne pour notre monde une révolution comparable à celle introduite au siècle dernier par le développement de la métallurgie.

Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaire.

Depuis le début des années 1950, la production des polymères est en continuelle ascension et avec une pente beaucoup plus élevée que celle des autres matériaux, cette production croissante résulte d'une utilisation accrue dans le monde moderne que nous vivons. Les domaines d'utilisation des polymères sont très diverses et variés, l'emballage reste le secteur qui consomme le plus de matières plastiques (39%), suivi de celui du bâtiment et des travaux publics (23%) et du domaine des transports (13%).

Les matériaux organiques ou polymères constituent l'une des trois grandes classes des matériaux avec les matériaux métalliques et les céramiques et verres.

Ces trois classes ont été établies selon la structure et les liaisons qui font la cohésion du matériau ainsi que son comportement et le domaine de son utilisation.

Pour les métaux nous avons des liaisons métalliques, dans les céramiques et les verres nous rencontrons des liaisons covalentes et ioniques tridimensionnelles, quant aux polymères qui peuvent être naturels (caoutchouc, cellulose, protéines...) ou synthétiques, avec l'enchaînement covalent, nous pouvons avoir des interactions de Van der Waals, des liaisons hydrogène (polyamides) et parfois des interactions ioniques. [1]

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

Les polymères sont utiles à cause de leur force et durabilité dans beaucoup d'applications. Cependant, après que la vie utile d'un polymère est sur, désirs de société qu'il dégrade dans le dos d'environnement pour matières naturelles. [75]

Un polymère peut se présenter sous forme liquide (plus ou moins visqueux) ou solide à température ambiante. À l'état solide, il peut être utilisé comme matériau moyennant des propriétés mécaniques suffisantes [2]. Un polymère liquide à température ambiante peut être transformé en matériau s'il est réticulable ; les élastomères sont des matériaux obtenus par réticulation de polymères linéaires liquides à température ambiante. Les polymères ont un comportement viscoélastique. En effet, ils démontrent simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux. [3]

Les polymères sont des matériaux formés de longues molécules- ou macromolécules à liaisons covalentes- englobant les matières plastiques et les caoutchoucs. [3]

Ce chapitre regroupe un certain nombre de généralités relatives aux polymères (définition et classification), les polymères utilisés pour la synthèse des membranes (l'amidon et la bentonite).

I.2. Définition du polymère

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre *d'unités* de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés *motifs*). [5].

Un polymère tridimensionnel est constitué d'une seule macromolécule qui se développe dans les trois directions de l'espace; cette macromolécule tridimensionnelle atteint des dimensions macroscopiques. [6]

Une macromolécule est une molécule de masse moléculaire élevée, généralement constituée par la **répétition** d'atomes ou de groupes d'atomes, appelés **unités constitutives** et dérivant, de fait ou conceptuellement [1,7], de molécules de faible masse moléculaire [5]. Dans de nombreux cas, une molécule peut être considérée comme ayant une masse moléculaire élevée lorsque l'addition ou la suppression d'une ou de quelques unités n'a qu'un effet négligeable sur les propriétés moléculaires. [5]

En fait, il n'existe que très peu d'exemples de macromolécules qui ne soient obtenues par la répétition d'une unité structurale. On les trouve plutôt dans le domaine des macromolécules naturelles, certaines protéines notamment. [8]

I.3. Classification des polymères

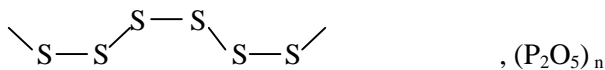
Il existe autant de modes classification des polymères que de critères ou propriétés retenus pour les caractériser. Nous indiquons ci après les classifications les plus courantes : [9]

I.3.1. Selon leur nature chimique

On distingue des polymères minéraux, les polymères organiques et les polymères mixtes, ces derniers comportent à la fois des groupements organiques et minéraux.

I.3.1.1. Polymères minéraux

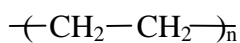
Ils sont constituée soit de chaines renfermant un seul corps simples (diamant, graphite, phosphore, soufre...) soit de chaines renfermant plusieurs hétéroatomes (silicates, acide polyphosphoriques). [9]



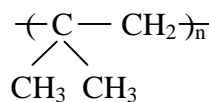
I.3.1.2. Polymères organiques

C'est la classe la plus riche ; ils constituent la presque totalité des polymères d'utilisation courante. Les principaux polymères organiques de synthèse sont : [9]

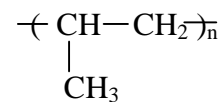
- les polyoléfines :



(PE)



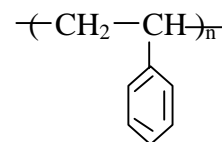
(PIB)



(PP)

- Les polyvinyles: $\text{-(CH}_2\text{-CH Cl)-}_n$

(PVC)



(PS)

- Les polyamides: $\text{H-(HN(CH}_2\text{)}_6\text{NH-CO(CH}_2\text{)}_6\text{CO)-}_n\text{OH}$

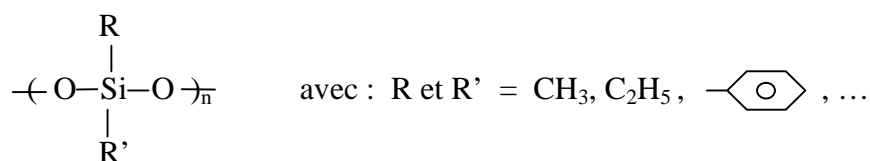
(Nylon 6-6)

I.3.1.3. Polymères mixtes

Doué de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ($> 300-350\text{ }^{\circ}\text{C}$), ils connaissent depuis quelques années des progrès constants tant sur le plan de la généralisation de leur utilisation que sur le plan de la mise au point de produits nouveaux. L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux.

Les grands représentants de cette classe sont surtout les silicones. [9]

Exemple:



I.3.2. Selon la structure des chaînes

On distingue deux grandes familles principales : * Les homopolymères.

* Les copolymères.

Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés.

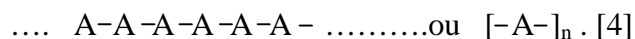
Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler. [3]

I.3.2.1. Homopolymères

Ce sont des polymères dont la structure est formée par répétition d'une seule « unité constitutive » ou « mère ». Ils sont obtenus par polymérisation d'une espèce monomère.

Par exemple, un monomère **A** peut par polymérisation former la molécule composée de **n** unités constitutives $[-A-]$ liés entre eux par des liaisons covalentes.



Ils peuvent être linéaires (l) ou ramifiés (r) "linear- or branched-polymers" (figure I.1). [9]



Figure I.1 : Types de homopolymères. [77]

I.3.2.2. Copolymères

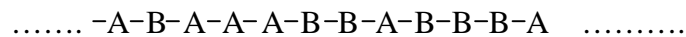
Ce sont des polymères avec des chaînes constituées de deux ou plusieurs monomères de natures différentes [9]. Ces polymères sont obtenus par polymérisation :

- De deux espèces de monomères : **bipolymères** contiennent deux constitutives A et B.
- De trois espèces de monomères : **terpolymères** contiennent trois constitutives.
- De plus.

On distingue les familles suivantes :

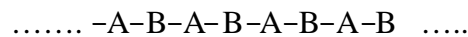
❖ Copolymères statistiques (*statistical copolymers*) :

Alternance statistique des monomères (les unités constitutives sont réparties de façon aléatoire), ce sont les plus nombreux. (Figure I.2).



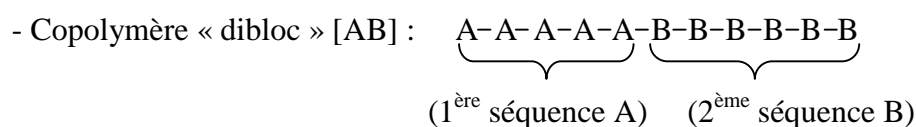
❖ Copolymères alternés (*alternating copolymers*) :

Les polymères statistiques et alternés ont des propriétés intermédiaires entre celles des deux homopolymères $[A]_n$ et $[B]_m$ formés à partir des deux monomères différents. (Figure I.2).



❖ Copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc (*block copolymers*) :

Ce sont des molécules où chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite (block) pour former de longues séquences (Figure I.2). Par exemple :



❖ *Copolymères séquencés et greffés (graft copolymers) :*

L'exemple le plus simple est celui d'une chaîne d'un homopolymère principale, sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées (Figure I.2). Par exemple: [4]

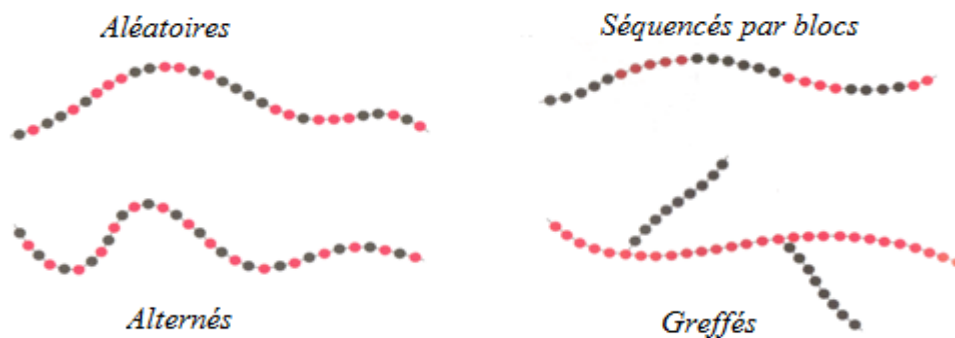
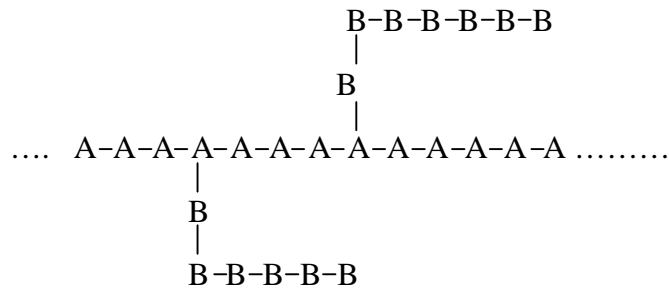


Figure I.2 : Différents types de copolymères. [77]

I.3.3. Selon leur origine

On distingue des polymères naturels, les polymères synthétiques et les polymères de transformation. [9]

I.3.3.1. Polymères naturels

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme, ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et microorganismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la cellulose (papier), la lignine (bois). Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issus des plantes oléagineuses (tournesol, soja), enfin, on pourrait citer les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel). [3]

I.3.3.2. Polymères synthétiques

Polymères synthétiques sont obtenus par des réactions de polymérisation

Exemple : Le polychlorure de vinyle est un polymère de synthèse très important. [9]



Figure I.3 : Polychlorure de vinyle. [10]

I.3.3.3. Polymères de transformation

Ils sont obtenus par modification des chaînes macromoléculaires naturelles ou synthétiques (modifications chimiques).

Exemple : la cellulose sur laquelle les fonctions OH sont remplacées par des fonctions éther ou ester. [9]

I.3.4. Selon leur structure

- Polymères amorphes, caractérisés par une absence d'ordre des chaînes macromoléculaires. Celles-ci s'enlacent les unes les autres, se replient sur elles mêmes.
- Polymères semi-cristallins, caractérisés par la présence d'arrangements réguliers des chaînes macromoléculaires reliés dans une matrice amorphe, le taux de cristallinité caractérise l'importance de structure cristalline. [9]

I.4. Biodégradation

I.4.1. Définition

La biodégradation est la décomposition de matières organiques par des microorganismes comme les bactéries, les champignons ou les algues. [79]

I.4.2. Biodégradabilité

La biodégradabilité d'un matériau peut être définie comme la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse. [80]

Dans **un milieu aérobie**, c'est-à-dire en présence d'oxygène, la biodégradation produit de l'eau, du dioxyde de carbone et de biomasse.

Polymère biodégradable $\xrightarrow{\text{Microorganismes}}$ CO₂ + H₂O + biomasse

Biomasse : matériau inorganique.

Dans **un milieu anaérobie**, c'est-à-dire sans oxygène, la biodégradation est compromise car l'oxygène est nécessaire aux microorganismes aérobies. La biodégradation peut quand même avoir lieu par un procédé anaérobie qui produit du méthane dont la combustion dégagera du dioxyde de carbone. [79]

I.4.3. Mécanisme de biodégradation

La biodégradation est un processus se déroulant en deux étapes (voir la figure I.4).

Première étape: dégradation du matériau, c'est-à-dire la coupure de la chaîne macromolécule.

Cette étape peut se faire selon différents mécanismes:

- Action enzymatique: une enzyme spécifique peut s'attaquer à certains groupements chimiques du polymère, conduisant à une réduction de la longueur de chaîne.
- Action de la lumière (photodégradation): les UV provoquent l'oxydation du polymère.
- Action d'agents oxydants (oxodégradation): l'oxydation et la coupure de chaînes sont cette fois provoquées par des agents chimiques oxydants (activés par la chaleur ou les UV), présents dans la formulation de départ.

Deuxième étape: il s'agit de phénomène de biodégradation à proprement parler: les résidus (visibles à l'œil nu ou non) issus de la première étape sont alors assimilés et digérés par des microorganismes.

La vitesse de biodégradation est influencée par de nombreux facteurs:

- le milieu de biodégradation: aérobie, anaérobie, terrestre, aquatique, température, hygrométrie...
- la nature du polymère: fonctions chimiques, hydrophobicité, ramifications, réticulations, masse moléculaire, cristallinité...
- les caractéristiques des objets: épaisseur, rugosité, taille... [79]

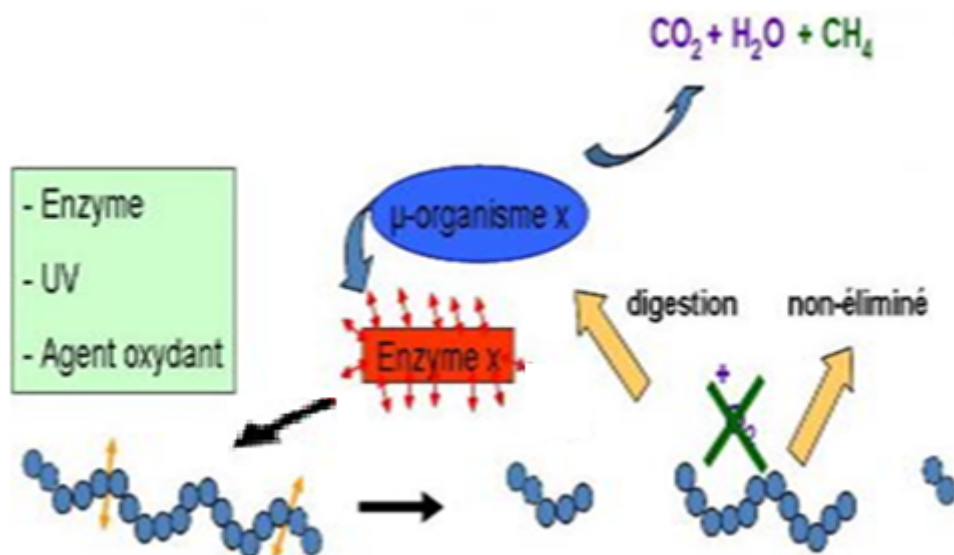


Figure I.4 : Mécanisme de biodégradation. [79]

Les matériaux avec les quels on a élaboré nos membranaires est la bentonite, qui est de la famille des argiles et l'amidon de maïs qui est un polymère naturel biodégradable.

I.5. Polymères de synthèse utilisés

I.5.1. Amidon

I.5.1.1. Définition

L'amidon : C'est un polymère formé de plusieurs milliers d'unités de glucose ($C_6H_{12}O_6$)_n, reliées par des liaisons -glycosidiques entre un atome de carbone de l'un des glucoses. [13]

Autrement dit, L'amidon : est un glucide complexe (polyoside ou polysaccharide) composé de chaînes de molécules de D-Glucose. Il s'agit d'une molécule de réserve énergétique pour les végétaux supérieurs et un constituant essentiel de l'alimentation humaine. [11,12]

L'amidon se présente sous la forme d'une poudre blanche et douce au toucher, elle peut être trouvée dans les graines de céréales : maïs, blé, orge, riz... [13].

Le tableau (I.1) regroupe les différentes propriétés de l'amidon.

Tableau I.1 : Principales caractéristiques et propriétés de l'amidon. [11,12]

Apparence :	Poudre blanche, inodore, insoluble dans l'eau froide
Propriétés chimiques :	Formule brute : $(C_6H_{12}O_6)_n$
Propriétés physiques :	Température de fusion : 200 °C (décomposition)
	Solubilité : 50 g/l (eau, 90 °C)
	Masse volumique : 550 à 700 kg·m ⁻³ 1,5 g·cm ⁻³

I.5.1.2. Origine botanique

L'amidon se trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes :

- les graines (en particulier les céréales (maïs, froment) et les légumineuses).
- les racines.
- les tubercules et rhizomes (pomme de terre, patate douce, manioc, etc.).
- les fruits (banane) où l'amidon. [11,12]

I.5.1.3. Morphologie

L'amidon à une morphologie Granulaire et semi cristalline.

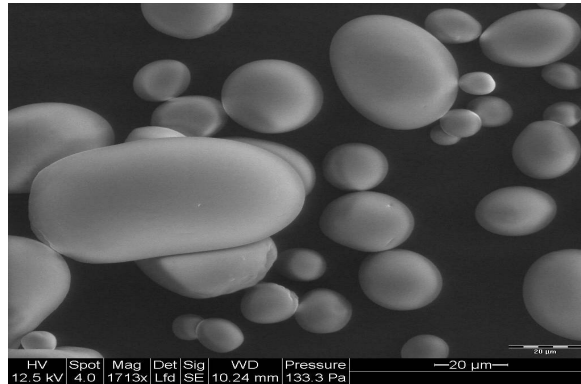


Figure I.5 : Morphologie de l'amidon. [11]

I.5.1.4. Composition chimique de l'amidon

L'amidon est un mélange de deux homopolymères, l'amylose et l'amylopectine (entre 20-30% d'amylose et entre 70-80% d'amylopectine) appartiennent à la famille des polysaccharides de formule chimique générale $(C_6H_{12}O_6)_n$. Ces deux homopolymères sont associées par liaisons hydrogène intermoléculaires, qui diffèrent par leur degré de branchement et leur degré de polymérisation. [11,12]

- L'amylose est une molécule d'amidon composée de 200 unités de D-glucoses. Elle est soluble dans l'eau et se colore en bleu foncé en présence d'iode, légèrement ramifié.
- l'amylopectine, est une molécule d'amidon, très ramifiée et insoluble dans l'eau. Elle se colore en rouge en présence d'iode, molécule ramifiée avec de longues branches toutes les 24 à 30 unités glucoses. [13]

Les structures de l'amylose (figure I.7) et amylopectine (figure I.6) sont représentées dans les schémas suivants :

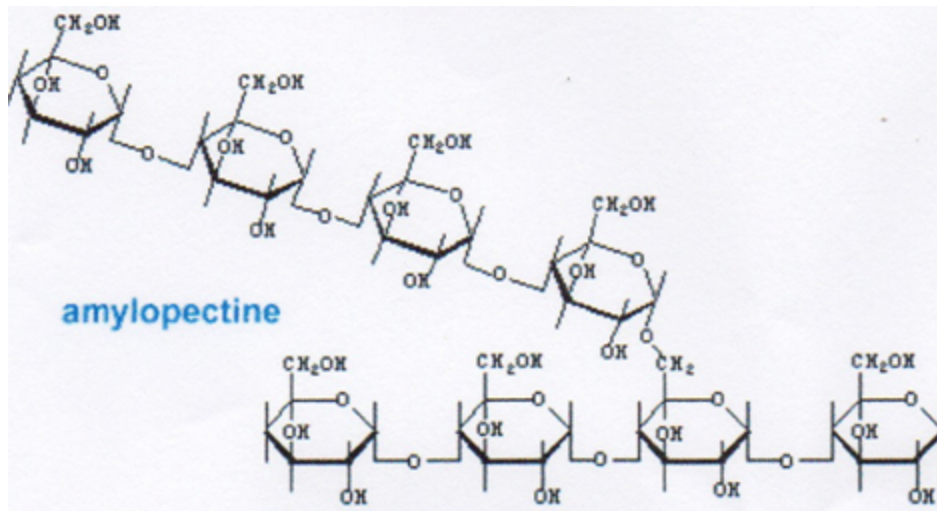


Figure I.6 : Structure de l'amylopectine. [78]

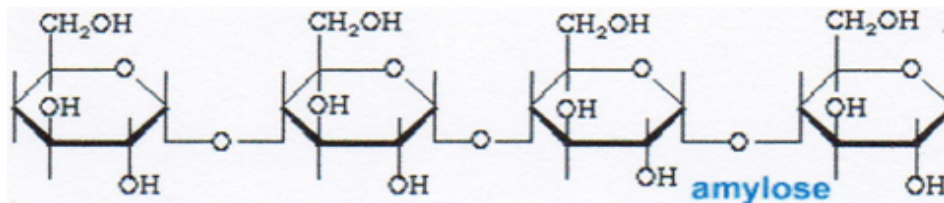


Figure I.7 : Structure de l'amylose. [78]

I.5.1.5. Structure supramoléculaire

Le grain d'amidon se présente sous forme de granules semi-cristallins : l'amylopectine est organisée en feuillets et forme ainsi la zone cristalline, tandis que l'amylose forme une zone amorphe entre les différents feuillets.

Il se présente sous la forme de grains formés de zones concentriques alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile ». La grosseur, la forme et la structure de ces grains sont variables avec la plante dont provient l'amidon. Il n'existe donc pas un seul mais plusieurs amidons ayant des propriétés voisines, mais légèrement différentes selon leur origine (figure I.8). [78]

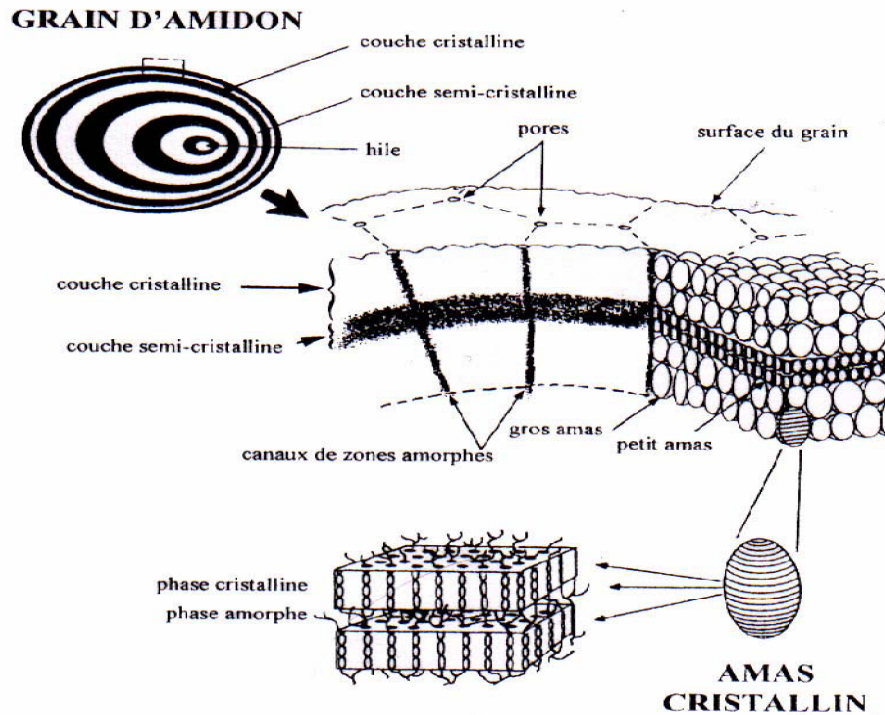


Figure I.8 : Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon [78]

I.5.1.6. Propriétés chimiques

L'amidon est insoluble dans les solvants aqueux dans des conditions normales de température et de pression, elle est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther [13]. Dans le cas des solvants organiques, l'amidon est soluble dans le diméthylsulfoxyde dans des conditions douces; l'ajout de sel (bromure de lithium ou chlorure de lithium).

Le chauffage légèrement à 60°C de l'amidon mélangé à l'eau fait gonfler l'amidon et donne l'empois d'amidon (solution transparente et gélatineuse). L'amidon mélangé à l'eau finit par se dissoudre lorsqu'il est maintenu suffisamment longtemps en ébullition : sa dissolution donne un produit soluble, l'amidon soluble ou amylopectine. [13]

I.5.1.7. Utilisations industrielles de l'amidon

Les débouchés industriels sont essentiellement l'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries, boulangeries, l'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles. L'empois d'amidon était aussi utilisé autrefois, pour l'empesage des vêtements.

L'amidon issue de céréales est utilisé pour produire des édulcorants, tels que le sirop d'orge malté, le sirop de maïs, le sirop de riz brun.

L'amidon peut être trouvé dans les graines de céréales : maïs, blé, orge, riz..., c'est qu'avec *l'amidon de maïs* et de la bentonite qu'on a élaboré nos membranes.

L'amidon de maïs est une matière première extraite du maïs qui représente une solution alternative à la matière plastique. [11,12]

I.5.2. Bentonite

I.5.2.1. Définition

La bentonite est une argile de type montmorillonite (un minérale argileux) qui est formée par le vieillissement de cendres volcaniques. Comme toute argile d'origine volcanique qui est constituée de montmorillonite porte le nom de bentonite, le terme peut englober des matériaux de compositions différentes. Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium.

C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau, il gonfle de 5 à 30 fois de son volume initial et absorbe 6,5 fois son poids en eau. Il s'agit donc d'une argile à grande surface interne. [14]

Elle possède diverses propriétés. Notamment, elle absorbe les protéines, réduit l'activité des enzymes. [15]



Figure I.9 : Types de bentonite. [15]

I.5.2.2. Différentes variétés de bentonite

Il existe deux types de bentonites :

- la bentonite à base de sodium, qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.
- la bentonite à base de calcium, qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques dont les résultats restent à prouver, notamment dans le domaine du système digestif. [16]

La bentonite qu'on a utilisée pour synthétiser nos membranes est la bentonite sodique délivrée de la société BENTAL « E.N.O.F » de l'unité de Mostaganem.

I.5.2.3. Applications des bentonites

Le débouché le plus important de la bentonite se situe dans les techniques du génie civil, particulièrement dans l'étanchéité des édifices, la construction de digues, la réalisation de fondations spéciales (parois moulées, pieux)....

La bentonite est également utilisée dans les techniques de géothermie (pompes à chaleur) pour empêcher les tuyaux de geler.

On l'utilise dans l'industrie alimentaire pour clarifier les jus de fruits et le beurre de cacao lors de leur fabrication.

Elle est également utilisée comme fluide de forage servant à la tenue des parois et à l'évacuation des matières forées.

La bentonite peut être utilisée comme produit de collage en œnologie pour l'élimination des protéines des vins blancs et rosés. [16]

I.5.2.4. Traitement des argiles en vue de l'obtention de la bentonite activée

Les argiles bentoniques (les gisements) extraites de la carrière de M'ZILA sont transportées par camions vers l'unité de Mostaganem « E.N.O.F » pour y subir un traitement qui se résume comme suit :

➤ **Concassage**

Le tout venant à l'état naturel est soumis à un concassage des roches de bentonite en vue d'obtenir des particules de dimensions inférieures à 20 mm.

➤ **Activation**

- L'argile concassée est activée par voies sèche.
- Pour la bentonite de forage : - au carbonate de soude Na_2CO_3 (3,5 - 4%).
- et la magnésie MgO (0,5 - 1%).
- Pour la bentonite de fonderie : - au carbonate de soude Na_2CO_3 (4 - 5%).

L'enrichissement de l'argile par le cation sodium (Na^+) et magnésium (Mg^+), est effectué pour l'amélioration de ses propriétés.

➤ **Séchage**

Le produit activé est alors séché à une température de 300 °C - 400 °C dans un four rotatif de séchage.

➤ **Broyage**

Le traitement se poursuit par broyage des morceaux de bentonite dans un broyeur à pendules.

➤ **Tamisage et ensachage**

Tamisage de la poudre de bentonite pour obtenir une granulométrie de 74 microns mètres. La bentonite est ensuite ensachée dans des sacs à valves de 25 et /ou 50 Kgs. [17]

Chapitre II :
Membranes polymériques et
procédés de séparation membranaire

II.1. Introduction

La technique de séparation membranaire est connue depuis un certain temps mais son développement reste récent. Depuis les années 70 on retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des boissons, des jus de fruit ou du traitement des eaux. Ces procédés consomment relativement peu d'énergie et sont sélectifs.

Les technologies séparatives conventionnelles telles que distillation, cristallisation, filtration et extraction par solvant, se sont récemment enrichies d'un groupe de procédés qui, comme élément principal, utilisent des *membranes*. [18]

Ces procédés membranaires sont utilisés pour *séparer* et/ou *concentrer* des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide. [19]

Disposés sur le trajet de mélanges chimiques, celles-ci sont capables d'en séparer les constituants en fonction de propriétés de transfert, et sont pour cette raison qualifiées de permselectives.

Les membranes sont actuellement utilisées sur une large échelle pour produire de l'eau douce à partir d'eau de mer ou d'eau saumâtre, pour traiter des effluents industriels gazeux ou liquides, et en récupérer éventuellement les constituants valorisables ; pour fractionner, concentrer, purifier des solutions macromoléculaires dans les industries alimentaires et pharmaceutiques, pour débarrasser le sang des urées et de toxines diverses, ou pour y introduire à un rythme lent et déterminé certaines substances indispensables.

Des caractéristiques communes rendent ces techniques séparatives (microfiltration, ultrafiltration, osmose inverse...etc.) particulièrement séduisantes : dans de nombreux cas, elles sont plus rapides, plus efficaces et plus économiques que les procédés conventionnels ; effectuées la plupart du temps à température ambiante, elles permettent de traiter des constituants thermosensibles ou thermodégradables sans altérer leurs qualités physicochimiques, biochimiques. Ces avantages sont particulièrement importants pour les industries relevant de la biotechnologie (pharmaceutique ou alimentaire), ou dans le domaine médical. [18]

Les grands marchés sont actuellement l'industrie agro-alimentaire (stabilisation, clarification, extraction ou concentration de produits), la pharmacie et le traitement de l'eau (potable, de procédé ou ultrapure). Le traitement des effluents et des eaux usées, en particulier par bioréacteur à membrane (réacteur couplé avec un procédé membranaire), est en pleine

expansion. La chimie et les industries de traitement de surface (huile de coupe par exemple) sont également utilisateurs de ces techniques.

Ce développement devrait s'amplifier, du fait de l'émergence des besoins de protection de l'environnement (dépollution des effluents, procédés propres....) et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles offertes par les procédés à membranes. Parallèlement aux applications, des recherches de plus en plus poussées ont pour objet de mieux comprendre le fonctionnement des membranes, d'en créer de plus performantes ou plus spécifiques, et aussi de mettre au point des procédés permettant d'accéder à de nouvelles applications. [19]

L'élément le plus important est bien sur la membrane elle-même. Au sens large, une membrane permselective est une interphase séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une spécifique. Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotrope ou anisotrope, solide ou liquide, ionique ou neutre ; son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres, et le transport y avoir lieu par diffusion ou convection, induit par des gradients de concentration, de pression, de potentiel électrique, ou de température. Le terme *membrane* inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structures. [18]

Ce chapitre regroupe un certain nombre de généralités relatives aux membranes (définition, les types des membranes et leurs caractéristiques, la mise en œuvre des membranes), procédés de séparation membranaire et les techniques de préparation des membranes polymériques.

II.2. Définition de la membrane

Une membrane peut être décrite comme une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur qui, sous l'effet d'une force de transfert (le gradient de pression, de concentration, d'activité ou de potentiel électrique), va permettre ou interdire le passage de certaines espèces entre deux milieux qu'elle sépare. La séparation par membrane permet donc de purifier, concentrer ou fractionner une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers une barrière sélective.

Une membrane peut aussi être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (voir figure II.1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être :

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;
- La charge électrique,... etc. [20]

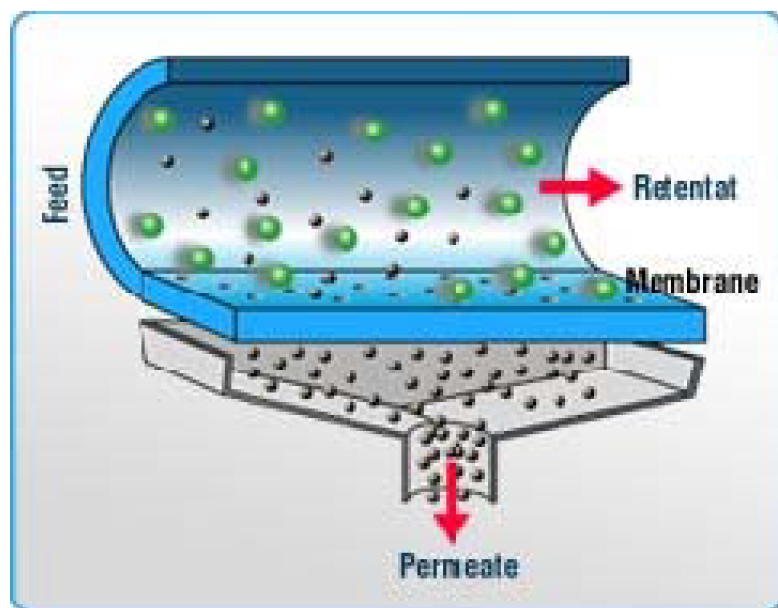


Figure II.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective. [23]

II.3. Classification des membranes

II.3. 1. De part leur nature

Les membranes sont fabriquées à partir de différents matériaux, On distingue les membranes de nature *organique* (polymères de synthèse) de celles de nature *minérale* (de type céramique). Les membranes minérales sont plus robustes à l'utilisation (résistance mécanique, chimique et thermique) que les membranes organiques, mais plus coûteuses. [19]

II.3.1.1. Membranes minérales ou céramiques (inorganiques)

Les membranes minérales ou céramiques sont de type composite (zircone ZrO_2 sur support carbone macroporeux ou sur alumine Al_2O_3 , ou oxyde de titane TiO_2 sur alumine ou encore totalement en carbone ou alumine). [23, 24]

Elles sont largement répandues car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop être altérées.

Elles ont une excellente résistance chimiques, mécaniques et surtout thermique. [26]

II.3.1.2. Membranes organiques

La plupart d'entre elles sont actuellement fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, les polyamides, ...etc.), dont les qualités (facilité de mise en forme, élasticité par exemple) leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90% des membranes d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) sont actuellement constituées de membranes organiques. En revanche, elles présentent une faible résistance mécanique aux hautes pressions, une résistance thermique limitée, une durée de vie plus faible que les membranes céramiques. [26]

II.3.2. De part leur porosité

II.3.2.1. Membranes poreuses

Ce type de membranes est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0.01 à 1 micron. Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celle de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenues, [27, 28, 29, 30] et les particules de plus petite taille passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et distribution de taille de pores. En général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des

membranes poreuses, par exemple en microfiltration ou ultrafiltration. [25, 30]

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

- Soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropores.
- Soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm environ dans le cas de mésopores.
- Soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas de macropores. [31, 32]

II.3.2.2. Membranes denses

Cette membrane consiste en un film dense à travers le quel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane [33, 34].



Figure II.2 : Membrane dense. [35]

II.3.3. De part leur fabrication

Pour obtenir une perméabilité sélective élevée, compatible avec l'usage industriel il est nécessaire que la barrière (la couche mince qui est la membrane) soit la plus mince possible. Il en résulte une certaine fragilité qui a été palie par la considération de la barrière mince par différent moyenne (supports) que ce soit, un support à pores de même nature ou de nature différente. [40]

II.3.3.1. Membranes anisotropes (ou asymétriques)

Les membranes asymétriques (ou anisotropes), dont la structure varie d'une couche à l'autre. Celles-ci présentent une structure hétérogène (figure II.3). [40]

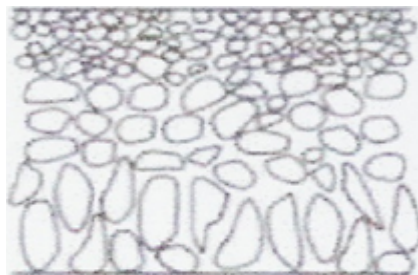


Figure II.3 : Membrane asymétrique (anisotrope). [40]

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation et de perméabilité sont assurées par la fine couche extérieure, alors que la structure interne assure le support mécanique [23, 34]. Les bénéfices résultant en gain de flux sont tels que la plupart des procédés de séparation commerciaux utilisent des membranes anisotropes. Les technologies de fabrication conventionnelles de membranes permettent de fabriquer des membranes suffisamment résistantes et sans défaut, d'épaisseur minimale de 20 μm . [30, 32]

Les membranes organiques de microfiltration à nanofiltration ont une matrice organique de 100 à 200 μm qui sert de support à la membrane filtrante ou peau dont l'épaisseur se situe entre 0,1 et 1 μm . [31]

Les membranes minérales, aussi asymétriques, sont composées d'une matrice à base d'alumine ou de carbone sur laquelle sont appliquées une ou plusieurs couches d'oxydes minéraux.

La peau est dense ou poreuse selon l'application envisagée et la tenue mécanique peut encore être améliorée par l'incorporation d'un support textile. [24, 25]

Une membrane asymétrique est en général constituée d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active (régissant les propriétés de rétention) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression (figure II.4). [22]

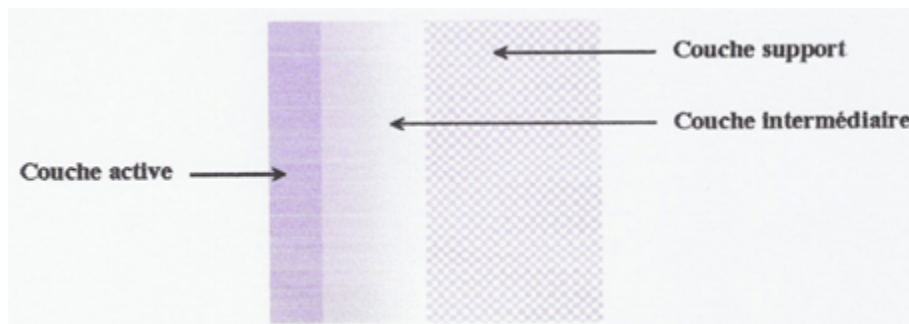


Figure II.4 : Représentation schématique d'une membrane multicouche. [22]

II.3.3.2. Membranes isotropes (ou symétriques)

Les membranes symétriques (ou isotropes) sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur (dont la structure est homogène). Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses (figure II.5). [22]

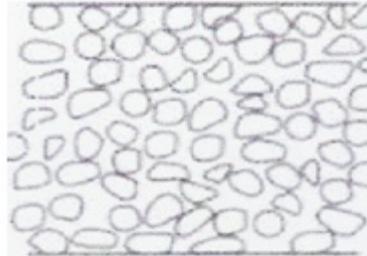


Figure II.5 : Membrane symétrique (isotrope). [22]

II.3.3.3. Membranes composites

Ces membranes sont de type organique et anisotrope. Cependant les deux couches la composant sont formées de polymères différents [24, 25]. Les membranes composites de nanofiltration et d'osmose inverse sont formées d'une matrice de 200 μm au centre, sur laquelle est appliquée une couche anisotrope de 40 μm de polymère poreux qui supporte une fine couche de 0,3 à 3 μm de polymère ajouté conférant à la membrane ses propriétés de rétention et de flux (figure II.6). [24, 36, 37]

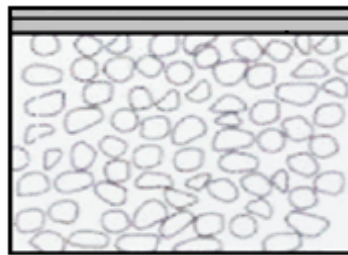


Figure II.6 : Membrane anisotropique composite. [35]

II.3.3.4. Membranes à charge électrique

Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage des cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions. [24, 36, 37] Donc la séparation avec des membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores. La séparation est contrôlée par la charge et la

concentration des ions. Par exemple, les ions monovalents sont plus difficilement retenus que les ions bivalents, dans les solutions à force ioniques élevées, la sélectivité diminue.

On rencontre ce type de membranes principalement en électrodialyse, mais aussi en osmose inverse. [38, 39, 40]

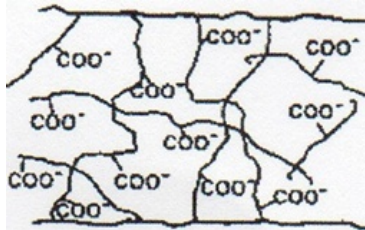


Figure II.7 : Membrane à charge électrique. [40]

II.4. Modules

II.4.1. Définition

Ensemble élémentaire d'une installation de séparation par membranes comprenant un ou plusieurs éléments filtrants (membranes) et les éléments nécessaires à leur insertion dans un procédé.

II.4.2. Types de modules

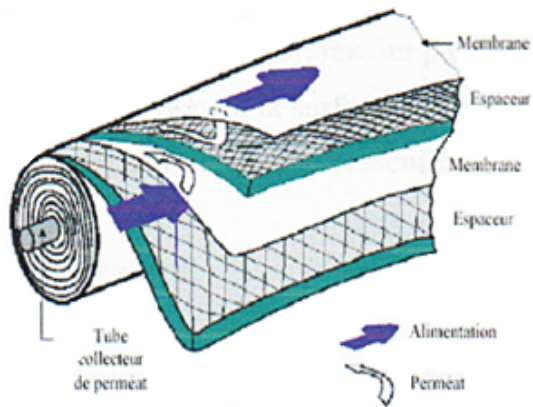
Il existe plusieurs types de modules qui correspondent aux différentes géométries de membranes (planes, tubulaires, fibres creuses) représentés dans le tableau (II.1).

Les quatre types de module disponibles de nos jours pour des applications industrielles sont les suivants :

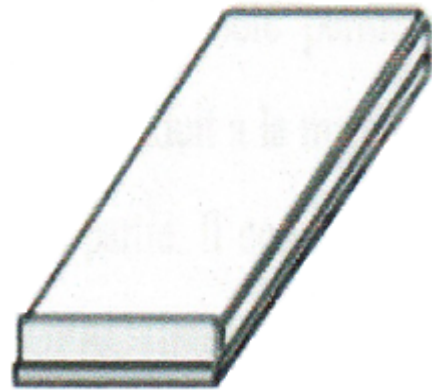
- Module à membrane plane.
- Module à membrane tubulaire.
- Module à membrane spiralé.
- Module à fibre creuse.

Tableau II.1 : Description des modules [19, 41]

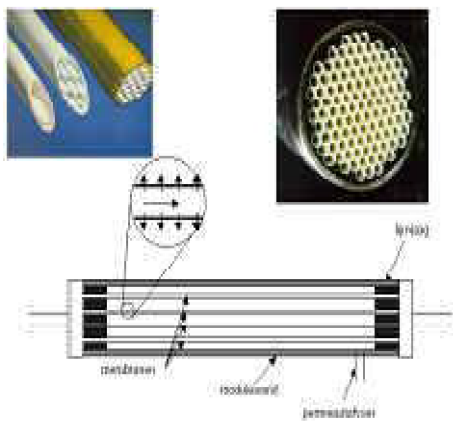
Module	Description	Caractéristiques	Matériau
Tubulaire	Membranes sous forme de tube (jusqu'à 13 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie simple. - Grands consommateurs d'énergie. - Facilité de nettoyage et de remplacement. - Le fluide à traiter peut circuler à l'intérieur ou à l'extérieur des tubes. - Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés). - Coûts d'installation relativement Importants. 	<ul style="list-style-type: none"> - organique (rare) - minéral
Spirale	Membranes planes roulées en spirale	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité de filtration élevée. - Coût moindre. - Sensibilité au colmatage (pré-traitement nécessaire). - Difficultés possibles au nettoyage. - Réservé aux produits peu concentrés et au traitement d'eau. 	<ul style="list-style-type: none"> - organique
Plans	Membranes planes	<ul style="list-style-type: none"> - Système plus souple et plus modulable. - Système peu compact. - Très bien adapté à certaines applications ne nécessitant pas de pression de fonctionnement trop élevées. 	<ul style="list-style-type: none"> - organique - minéral (rare)
Fibres creuses	Membranes sous forme de capillaire (tube de 1 à 2 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Canaux très fins de l'ordre d'un cheveu- Fragile. - Sensibilité au colmatage. - Inapplicable hors traitement de l'eau. 	<ul style="list-style-type: none"> - organique



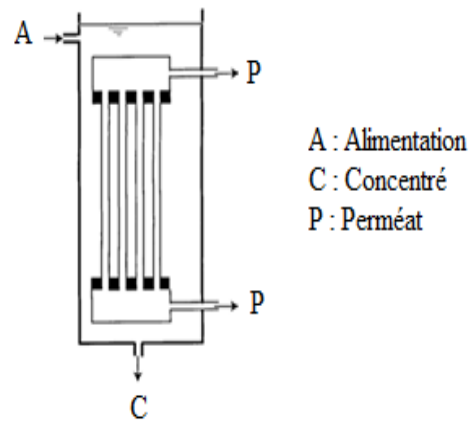
a)- Module Spirale



b)- Module Plan



e)- Module à membrane tubulaire



d)- Module à fibre creuse

Figure II.8 : Différents modules membranaires utilisés à l'échelle industrielle. [26]

II.5. Caractéristiques des membranes

II.5.1. Sélectivité d'une membrane

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle, c'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quel composé de la solution a traversé.

Autrement dit c'est l'aptitude d'une membrane à séparer les constituants d'un mélange.

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR :

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SI}} \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Ou

C_{SP} : concentration du perméat

C_{SI} : concentration de la solution initiale

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

- $TR = 0 \%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;
- $TR = 100 \%$ signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane. [42]

II.5.2. Seuil de coupure

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane est la masse molaire critique du plus petit composé modèle retenu à 90% par la membrane [42]. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Dalton = 1 g/mole) est utilisé pour l'ultrafiltration et la nanofiltration. Il permet également d'estimer si les molécules visées vont être retenues ou non. [43]

II.5.3. Perméabilité d'une membrane

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_P) et la pression transmembranaire effective (P_m) :

$$A = \frac{J_P}{\Delta P_m} \dots\dots\dots (\text{II.2})$$

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

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad \dots\dots\dots (II.3)$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation (II.3), dans l'équation (II.2), on obtient :

$$A = \frac{Q_p}{S \Delta P_m} \quad \dots\dots\dots (II.4)$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de P_m . [43]

II.5.4. Résistance d'une membrane

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

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S \Delta P_m}{Q_p} \quad \dots\dots\dots (II.5)$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire. [43]

II.5.5. Porosité membranaire

La porosité membranaire est un critère essentiel dans une opération de séparation par membrane. Elle correspond à la fraction de vide dans le matériau membranaire et désigne l'ensemble de vide par lequel le flux liquide traverse l'épaisseur filtrante. Le sens physique de cette porosité est donné par l'équation (II.6). L'estimation de la valeur de cette propriété de la membrane peut se faire soit pendant la mise au point du matériau, soit avant son usage régulier dans un procédé. Les méthodes d'estimation sont expérimentales et regroupent par exemples la microscopie électronique à transmission (MET) ou à balayage (MEB), les méthodes porométriques (mesure du point du bulle...) et la méthode d'immersion suivie de pesée.

Dans le cas particulier des méthodes microscopiques (MET et MEB), une étape de traitement ou d'analyse d'image est nécessaire pour estimer la porosité filtrante membranaire . [44, 45]

$$\xi \% = \frac{VOLUME\ DE\ VIDE}{VOLUME\ SOLIDE + VOLUME\ DE\ VIDE} \dots\dots\dots (II.6)$$

II.6. Principes de mise en œuvre des membranes

Dans cette section, nous allons décrire les deux grands types de mise en œuvre des membranes :

- L'écoulement frontal;
- L'écoulement tangentiel.

Lorsque l'on effectue une filtration sur membrane, on obtient:

- **Le rétentat** (molécules et/ou particules retenues par la membrane).
- **Le perméat** ou **filtrat** (molécules qui passent à travers la membrane).

Cette technique permet par exemple de séparer par filtration un liquide des micro-organismes qu'il contient pour pouvoir les dénombrer.

II.6.1. Écoulement frontal

En écoulement frontal, l'écoulement se fait dans une seule direction soit perpendiculairement à la surface de la membrane.

Ce type de mise en œuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres (voir figure II.9). Le principal avantage de cette façon de tester les membranes est sa simplicité [46]. En effet, il n'est pas utile de recirculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le montage expérimental. [47]

En filtration frontale, l'accumulation de matière à la surface de la membrane gêne la filtration (phénomène de colmatage de membrane). [19]

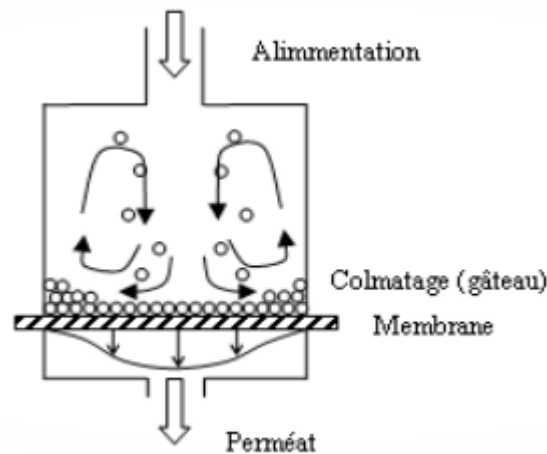


Figure II.9 : Cellule de filtration frontale. [47]

II.6.2. Écoulement tangentiel

Dans ce mode de mise en œuvre, il y a deux écoulements : un écoulement à travers la membrane qui est perpendiculaire à la surface de la membrane comme en écoulement frontal et un écoulement tangentiel à la surface de la membrane (figure II.10). Dans ce mode de mise en œuvre, il y a donc nécessairement une entrée (l'alimentation) et deux sorties (le perméat et le courant qui correspond à l'eau qui n'est pas passée à travers la membrane et qui est appelé concentré ou rétentat). Ce type de mise en œuvre est utilisé aussi bien à grande échelle (industrielle) qu'à l'échelle laboratoire. Dans ce dernier cas, il faut noter que cela oblige à utiliser des volumes plus grands que dans le cas de l'écoulement frontal [43].

En filtration tangentielle, la circulation du rétentat tangentiellement à la membrane permet de limiter cette accumulation et ainsi de diminuer le colmatage. [19]

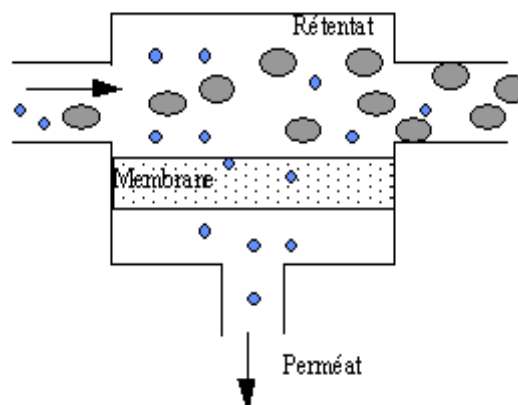


Figure II.10 : Écoulement tangentiel. [19]

II.6.3. Mécanisme de transport dans les canaux d'écoulement tangentiel

Lors de la filtration membranaire, une particule est soumise à plusieurs types de forces à proximité de la membrane [48]. Dans tous les cas, il y a une force d'entraînement vers la membrane due au courant convectif c'est-à-dire à la perméation à travers la membrane. Il existe aussi des forces qui tendent à éloigner les particules ou les solutés de la surface de la membrane et donc qui tendent à réduire leur accumulation à la surface de la membrane :

- Force de diffusion Brownienne : phénomène bien connu qui entraîne les colloïdes et les molécules des zones de fortes concentrations vers les zones de faibles concentrations et qui est dû aux chocs aléatoires avec les molécules du fluide; la diffusion est d'autant plus forte que le gradient de concentration est fort et que la molécule est petite;
- Force d'inertie pour les plus grosses particules ;
- Force d'entraînement tangentiel à la surface de la membrane qui peut occasionner un « transport en surface » des plus grosses particules qui « glissent » à la surface de la membrane;
- Force de diffusion induite par cisaillement pour les colloïdes; ce type de diffusion est causé par les contacts entre particules. Le résultat est une migration latérale des particules. [49]

II.7. Présentation des procédés de séparation membranaire

II.7.1. Microfiltration (MF)

La microfiltration est une technique de séparation liquide-particules sur membrane mise en œuvre à basse pression dans laquelle les particules retenues ont des dimensions comprises entre 0,05 et 10 micromètres. Elle permet d'éliminer la matière en suspension, les bactéries, les graisses ainsi que certaines macromolécules ou d'autres impuretés. Elle est utilisée pour la production d'eau potable et pour le traitement des eaux usées. [18]

Les espèces sont sous la forme de solutés ou de particules qui sont retenus à la surface de la membrane par effet d'exclusion. Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique). [50]

La pression transmembranaire varie environ de 0,05 à 3 bars. La MF se prête non seulement à la séparation solide-liquide [31] mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau. [51] Elle est utilisée, entre autre, pour la production d'eau potable et pour le traitement des eaux usées.

La microfiltration concerne des particules microniques ou des colloïdes, et peut faire entrer dans cette catégorie la plupart des bactéries et des êtres vivants unicellulaires, ainsi que la plupart des émulsions. A l'exception des virus et des enzymes, les micro-organismes présents dans une suspension biologiquement active ou dans une eau polluée peuvent pratiquement tous être éliminés par microfiltration à travers une membrane microporeuse. Cette technique offre sur ses concurrentes (distillation, congélation, évaporation sous vide) l'avantage de ne pas altérer les autres constituants par chauffage et réaction chimique ; par ailleurs, elle est souvent moins coûteuse. En général, seul le filtrat offre un intérêt pratique ou les colloïdes ou les cellules piégées dans la structure microporeuse de la membrane ne sont pas récupérés. [18]

La MF sert aussi de prétraitement en industrie agro-alimentaire [52] en particulier en amont d'un autre procédé membranaire soit pour concentrer soit pour clarifier un lactosérum avant l'opération suivante [53]. Dans le cas où la MF a un rôle de clarification, le principal atout est la diminution du colmatage des membranes placées en aval dans le procédé. [54]

II.7.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration est une technique de séparation sur membrane dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes et d'autres impuretés).

Elle concerne des solutions de composés ioniques ou moléculaires de masse molaires élevée, typiquement compris entre 1 et 1000 kg.mole⁻¹, et même au-delà. La séparation s'effectue à l'aide de membranes microporeuses, par un mécanisme qui s'apparente encore à une filtration à travers des pores ultrafins. [18]

- Principe de l'ultrafiltration

L'ultrafiltration permet d'extraire le solvant et les solutés ioniques ou moléculaires d'une solution contenant en outre des macrosolutés, qui eux sont préférentiellement retenus. Le mécanisme séparatif est analogue à une filtration à travers des pores ultrafins.

L'ultrafiltration permet d'atteindre trois objectifs :

- Concentration de solutions macromoléculaires (enzymes, protéines, polymères variés,....etc.).
- La rétention de macrosolutés plus ou moins nocifs, présents notamment dans les effluents industriels, ou simplement dans l'eau destinée à un usage médical.
- Fractionnement par élimination des petits solutés : récupération des protéines à partir du lactosérum, de l'alcool polyvinylique dans les eaux mères de l'industrie textile...etc. [18]

L'ultrafiltration repose, comme la microfiltration, sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. L'UF est employée pour séparer les matières dissoutes. La différence avec la MF est due au plus faible diamètre de pores des membranes employées. La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle [52].

L'UF fonctionne en mode tangential et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer la perméation des fluides traités (de 3 à 10 bars environ). [52]

Les membranes d'UF permettent d'enlever les colloïdes, les particules, et les macromolécules, certaines membranes d'UF (dans le domaine qui est le plus proche de la NF) sont capables d'enlever aussi les virus et une partie de la couleur. [55]

L'UF est habituellement utilisée dans le cours de procédés de fractionnement, de concentration et de purification : le produit peut être le filtrat, le concentré ou même les deux. L'UF est utilisée par exemple pour éliminer les contaminants et recycler les eaux de procédé dans la fabrication de jus de fruits. Elle sert aussi à récupérer les enzymes dans la production de bière [52]. Citons son emploi dans l'industrie textile pour le recyclage des eaux de lavage [56]. L'UF est aussi employée pour réduire la toxicité des effluents dans les usines de blanchiment de pâte à papier et même leur couleur [57], l'UF s'appliquera sur de petites unités afin d'obtenir un recyclage avant le rejet et le mélange des effluents qui deviennent ensuite trop complexes. En réduisant la toxicité et le volume d'effluent final, l'usage en boucle fermée du perméat et du concentré serait possible. Se dessine en fait l'emploi de l'UF comme un outil de prévention et, défaut si la pollution existe, comme un moyen de tri des effluent afin d'envoyer des solutions moins chargées vers les stations classiques. [38, 52]

II.7.3. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration (NF) est une opération de séparation par membrane mise en œuvre à moyenne pression dans laquelle la taille des molécules retenues est de l'ordre du nanomètre. [21]

La NF permet d'éliminer les virus, les pesticides et les herbicides, elle a été surtout utilisée dans l'adoucissement de l'eau (enlèvement des ions bivalents, en l'occurrence le calcium et le magnésium responsables de la dureté).

La technique NF est un procédé de choix pour le traitement des eaux de surface (eaux de lacs et rivières) et des eaux saumâtres (eaux de qualité intermédiaire entre une eau de surface et l'eau de mer du point de vue de la salinité). [59]

La NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents [58] ou plus généralement au dessalement d'effluents [60] et plus récemment à la désacidification. [61]

II.7.4. Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse est un procédé de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes semi-perméables qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels sous l'effet d'un gradient de pression.

L'écoulement s'effectue en continu tangentiellement à la membrane. Une partie de la solution à traiter se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes : le perméat et le rétentat.

L'osmose inverse est la technique de séparation sur membrane disponible la plus fine. L'OI sépare les particules, ou autres matières en suspension, dont la dimension particulière peut aller jusqu'à 0,001 microns. Elle permet d'éliminer les ions métalliques et d'éliminer complètement les sels aqueux. [18]

Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer, des eaux saumâtres ;
- La production d'eau de process ;
- Concentration de jus de fruits...

Les membranes couramment employées sont asymétriques, constituées de feuilles plates en acétate de cellulose, de fibres creuses en polyamides aromatique ou d'un film mince composite ou une couche extrêmement fine de polymère très hydrophobe est placée sur un support microporeux usuellement fait en polysulfone. [52, 53]

Les performances d'un module d'osmose inverse sont non seulement déterminées par la structure de la membrane mais aussi par la nature et la concentration des solutés à séparer qui déterminent, en fonction de la pression osmotique, la pression à appliquer. De plus, il faut veiller à la température et au pH. [28, 61]

La plus commune des utilisations pour l'osmose inverse est le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. Le but est de supprimer les sels dissous et les matières organiques de l'eau. [18]

L'osmose inverse est le procédé par lequel l'eau passe au travers d'une membrane ultra fine, semi-perméable (voir la figure II.11). Cette membrane est perméable qu'aux molécules les plus fines, c'est à dire H_2O . Ce procédé naturel ne stocke pas les contaminants, à l'inverse des filtres classiques. Le procédé est dit "inverse" car il nécessite une pression suffisante pour "forcer" l'eau pure à passer à travers la membrane.

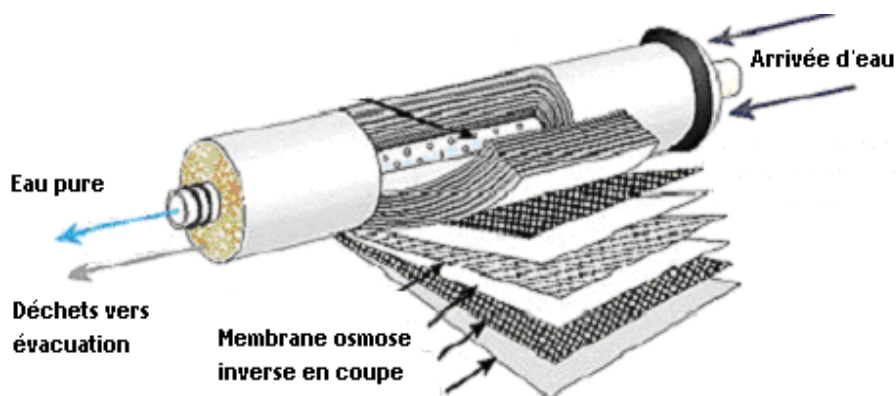


Figure II.11 : Module d'osmose inverse. [26].

L'eau par osmose inverse est idéale. Sont ainsi éliminés totalement ou en quasi-totalité, nitrates, pesticides, bactéries, microbes, calcaire, mercure, plomb, et autres métaux lourds ainsi que tout ce qui est dissous. [18]

II.7.5. Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire

Le tableau suivant illustre les caractéristiques des différents procédés membranaires à gradient de pression.

Tableau II.2: Caractéristiques des procédés de séparation membranaire. [19, 41]

Procédés	Origine de la sélectivité	Force motrice	Diamètre des pores	Débit spécifique	Procédés concurrents
Microfiltration MF	Différence de taille entre les particules ou molécules à séparer	pression 0,1 à 3 bar	0,1 à 10 μm	100 à 1500 l/h/m^2	Filtration Centrifugation
Ultrafiltration UF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	pression 3 à 10 bars	0,01 à 0,1 μm	40 à 200 l/h/m^2	Evaporation Distillation Echange d'ions
Nanofiltration NF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	pression 10 à 50 bars	~ 1 nm	50 à 100 l/h/m^2	Evaporation OI Echange d'ions
Osmose inverse OI	Différence de solubilité et de diffusion dans la membrane des molécules à séparer	pression 30 à 100 bars	membrane dense < 0,5 nm	10 à 60 l/h/m^2	Evaporation Distillation Echange d'ions

Les filtrations membranaires, opérations de séparations utilisant un gradient de pression en tant que force motrice peuvent être distinguées selon la taille moyenne des pores de membranes mises en œuvre mais aussi par les gammes de pression transmembranaire utilisées pour réaliser la séparation. La figure (III.12) présente les opérations à mettre en œuvre en fonction des composés à retenir, et les pressions qui y sont associées.

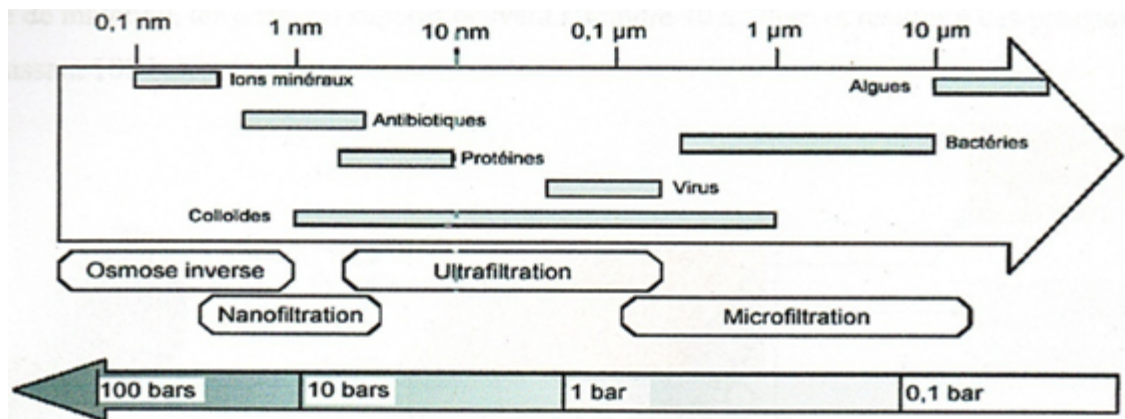


Figure II.12 : Rétention d'espèces par les différents procédés baromembranaires. [26]

II.8. Préparation des membranes

Les membranes polymériques microporeuses sont préparées par diverses techniques : agglomération, étirage et inversion de phase. [74]

II.8.1. Agglomération

L'agglomération est une technique simple : une poudre des particules polymères est pressée dans un film ou un plat et agglomérée juste au-dessous du point de fusion. Le procédé rapporte à une structure microporeuse ayant la porosité dans la gamme de 10-40% et une distribution de grandeurs de pore plutôt irrégulière. [74]

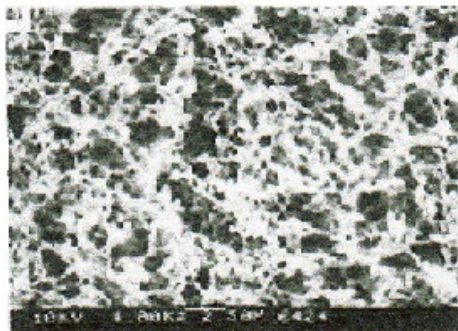


Figure II.13 : Membrane de polytetrafluoroéthylène (PTFE) préparée par l'agglomération. [74]

II.8.2. Étirage

Ces membranes sont préparées par étirement d'un film homogène de polymère fait à partir d'un matériau partiellement cristallin, on obtient une structure avec des lamelles dans un sens et des filaments fins dans le sens perpendiculaire. Les pores n'ont plus une forme ronde mais une forme allongée. Ce procédé de synthèse donne une structure poreuse relativement uniforme ayant une porosité environ de 90%. [74]

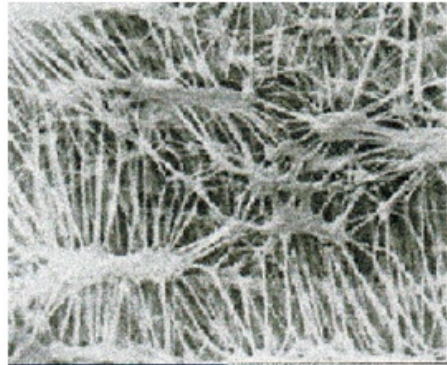


Figure II.14 : Membrane polytetrafluoroéthylène (PTFE) préparé par l'étirage. [74]

II.8.3. Technique d'inversion de phase induite par un solvant

Les membranes polymère sont généralement produites par un procédé d'inversion de phase. Des polymères qui sont solubles à une certaine température dans un solvant ou un mélange approprié de solvant ; l'entrée d'un solvant dans une solution de polymère provoque la formation de deux phases différentes, une phase riche en polymère, constituant la matrice continue du matériau (la structure polymère) et une phase discontinue pauvre en polymère à l'origine des pores de la membrane. [74]

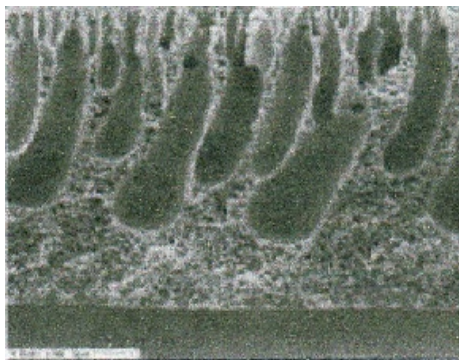


Figure 15 : Membrane polytetrafluoroéthylène (PTFE) préparé par l'inversion de phase induite par solvant. [74]

Chapitre III :
Synthèse des membranes
polymériques biodégradables

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter en détails le procédé de synthèse choisi des membranes polymériques asymétriques biodégradables.

Cette étude expérimentale consiste à l'utilisation de la technique d'inversion de phase induit par solvant pour la préparation des membranes de filtration à partir des polymères naturels « amidon de maïs » et « bentonite traitée et non traitée », déposé sur un support poreux, sous forme de disque.

Les applications membranaires requièrent l'élaboration des films (homogènes et continus). La méthode d'inversion de phase induit par solvant permet d'obtenir des couches minces à forte porosité.

Cette méthode permet d'obtenir plusieurs membranes polymériques biodégradables, asymétriques, planes et poreuses pour différentes concentrations des polymères.

Dans ce travail, nous visons essentiellement l'élaboration des membranes polymériques biodégradables en calculant leur épaisseur.

III.2. Technique de synthèse

Après une étude bibliographique détaillée des différentes techniques de synthèse des membranes polymères, nous avons opté pour la technique d'inversion de phase induite par solvant, cette dernière étant la plus adéquate pour nos polymères disponibles avec un cout raisonnable.

D'un point de vue pratique, l'inversion de phase induite par solvant est employée pour préparer des membranes asymétriques poreuses. Ce processus est articulé sur les étapes suivantes :

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

Pendant la troisième étape, la miscibilité des polymères homogènes de la solution dans deux phases : une phase pleine riche de polymère, qui forme la structure de la membrane, et une phase liquide, qui a comme conséquence la formation des pores de la membrane. [74]

Les solvants sont des substances qui ont le pouvoir de dissoudre des matières. Ils servent en premier lieu à rendre possible l'action d'étendre des matières sur une surface. En outre, ils jouent un rôle non négligeable au cours du séchage (capacité d'évaporation).

La dissolution d'un polymère dans un solvant est gouvernée essentiellement par trois paramètres :

- La température ;
- La nature chimique du polymère ;
- La qualité du solvant.

Le solvant est utilisé pour rendre le système temporairement plus fluide. Le choix initial du solvant détermine souvent la famille d'additifs organiques utilisés, en fonction de leur compatibilité avec un milieu aqueux ou non aqueux. [74]

L'eau est le solvant le plus utilisé pour des questions de coût, de sécurité et de disponibilité. Dans notre travail on a utilisé comme solvant l'eau distillée, à cause de son affinité chimique avec le mélange.

III.3. Polymères de synthèse

Amidon de maïs : polymère naturel végétal (amidon alimentaire disponible sur le marché national communément appelé : Maizena).

Bentonite traitée : polymère naturel (tableau III.1 et tableau III.2).

Bentonite non traitée : polymère naturel (tableau III.1 et tableau III.2).

III.4. Caractérisation du support

Le support utilisé est un disque de 7 cm de diamètre en papier filtre, il est de type MACHEREY-NAGEL (Filtrierpapiere fur qualitative Analysen).

III. 5. Caractéristiques de la bentonite (ENOF)

Nous avons travaillé avec la bentonite sodique de Mostaganem provenant du gisement de M'zila, en nous basant sur les caractéristiques déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité «ENOF» de Mostaganem. Les caractéristiques minéralogiques et les caractéristiques chimiques sont présentées respectivement dans le tableau (III.1) et le tableau (III.2).

Tableau III.1: Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF).

Montmorillonite	Hydromica	Beidellite	Glaucomie	Accessoires	Densité	pH
50 - 55 %	10 - 15 %	10 %	5 - 10 %	10 - 20 %	0,80 - 1	8 - 9

Aspect : poudre.

Granulométrie : 75µm.

Couleur : grise, beige clair.

D'après le tableau (III.1), on observe que la montmorillonite est la composante principale de la bentonite et le pH est basique.

Chimiquement, les bentonites sont des silicates hydratés d'alumine ou de magnésie contenant des proportions variables de cations alcalins ou alcalino-terreux.

La formule chimique de la bentonite brute : $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)_n$

Tableau III.2 : Caractéristiques chimiques de la bentonite (ENOF).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
55 - 67%	15 -20,7%	0,6 -2,27%	1,06 - 7%	0,21 -2,91%	1,40 - 2,22%	0,6 -0,97%

D'après le tableau (III.2), on observe que la silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de la bentonite. La teneur en oxyde de fer (Fe₂O₃) et en oxyde de calcium (CaO) est relativement faible. Par ailleurs les autres constituants sont présents à l'état de traces.

III. 6. Préparation de la solution d'amidon

Comme l'amidon est insoluble dans l'eau froide, les solutions d'amidon préparées à différentes concentrations sont portées à une température de (70 °C) et sous agitation magnétique pendant une durée de 90 minutes (figure III.1).



Figure III.1 : Préparation de la solution d'amidon.

Le tableau (III.3) regroupe les résultats de la solubilité de l'amidon.

Tableau III.3: Test de solubilité de l'amidon.

Essais	La masse d'amidon (g)	Volume d'eau distillée (ml)	Le temps d'agitation (min)	L'observation
1	0.1	40	90	Précipitation de l'amidon
2	0.3	40	90	Précipitation de l'amidon
3	0.5	40	90	Précipitation de l'amidon
4	1	40	90	Une solution homogène
5	1.5	40	90	Une solution homogène, peu dense
6	2	40	90	Une solution homogène, dense
7	3	40	90	Une solution homogène, trop dense
8	5	40	90	Une solution homogène, trop dense

D'après ces résultats, la solution d'amidon retenue est de concentration en 25g/l, cette solution est appelée empois d'amidon.

III.7. Préparation du mélange binaire (amidon / bentonite)

A 20 ml de la solution d'amidon préparée, on additionne différentes quantités de bentonite traitée et non traitée.

Le mélange est porté sous l'agitation magnétique pour une durée de deux heures pour assurer une meilleure mixtion (figure III.2).

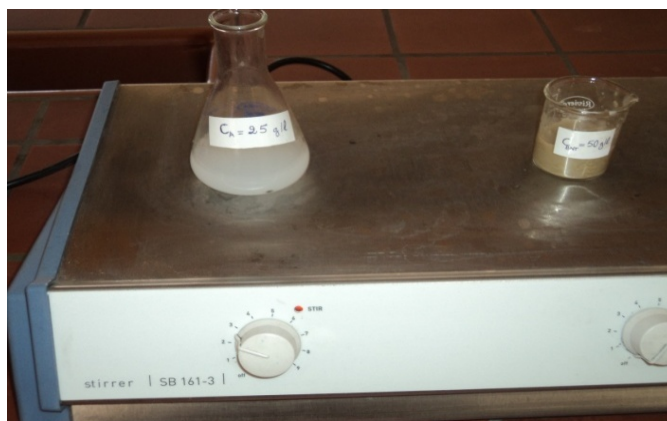


Figure III.2 : Préparation du mélange (amidon/bentonite).

III.8. Préparation des membranes polymériques

Le support est déposé sur une plaque en verre commerciale, plane, lisse et sous forme de disque.

On prélève 1 ml (0,6 ou 0,8 ml) du mélange qu'on étale sur ce support en papier filtre de forme circulaire à l'aide d'un rouleau après l'avoir rigoureusement lavé avec l'eau distillée (figure III.3).

Les membranes préparées sont portées à l'étuve à une température modérée (70 à 90 °C).

Les membranes synthétisées mises dans le papier aluminium, sont stérilisées dans étuve pendant 20 min à une température de 70 °C.

Le dépôt de couche mince du mélange final est une étape délicate et importante. Elle doit permettre d'obtenir une membrane ayant une bonne qualité de surface, sans défaut et sans fissure.

La membrane plane a été obtenue par dépôt de la bentonite (traitée et non traitée) et de l'amidon pour différentes concentrations sur un support poreux, la membrane synthétisée est représentée dans la figure (III.4).

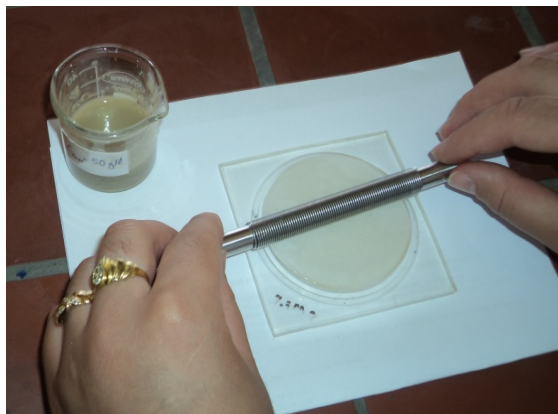


Figure III.3 : Étalement du mélange (amidon/bentonite).

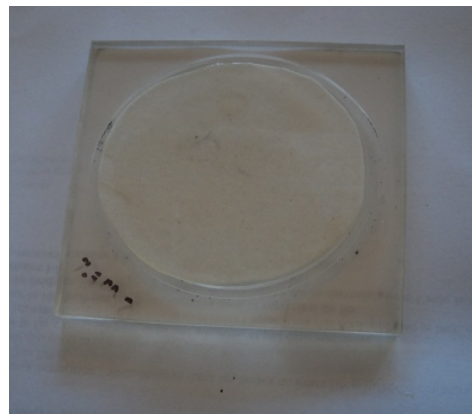


Figure III.4 : Membrane polymérique synthétisée.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau III.4: Composition et codification des membranes synthétisées en bentonite traitée (BT).

C_A (g/l)	C_{BT} (g/l)	Références de la membrane	Temps de séchage (min)	Température de séchage (°C)
25	0,05	M1 _T	20	90
25	0,25	M2 _T	20	80
25	0,5	M3 _T	15	80
25	2,5	M4 _T	15	80
25	4	M5 _T	15	80
25	5	M6 _T	15	80
25	10	M7 _T	15	80
25	25	M8 _T	15	80
25	35	M9 _T	20	70
25	50	M10 _T	15	80

Avec : C_A est la concentration de l'amidon.

C_{BT} est la concentration de la bentonite traitée.

Tableau III.5: Composition et codification des membranes synthétisées en bentonite non traitée (BNT).

C_A (g/l)	C_{BNT} (g/l)	Références de la membrane	Temps de séchage (min)	Température de séchage (°C)
25	0,05	M1 _{NT}	20	90
25	0,25	M2 _{NT}	20	80
25	0,5	M3 _{NT}	15	90
25	2,5	M4 _{NT}	15	80
25	4	M5 _{NT}	15	80
25	5	M6 _{NT}	15	80
25	10	M7 _{NT}	15	80
25	25	M8 _{NT}	20	70
25	35	M9 _{NT}	20	70
25	50	M10 _{NT}	15	80

Avec : C_{BNT} est la concentration de la bentonite non traitée.

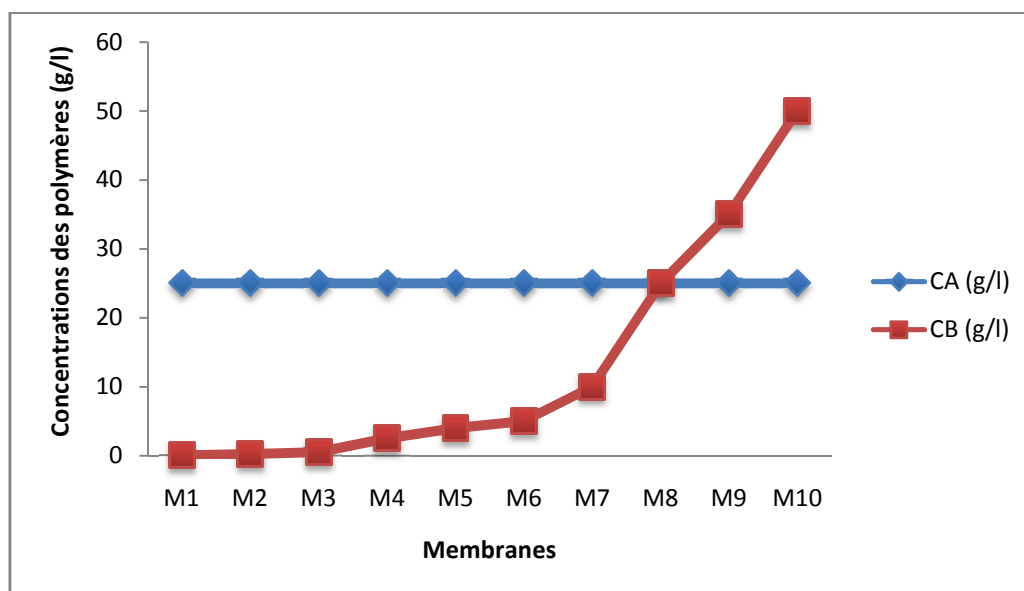


Figure III.5 : Évolution de concentrations des polymères pour les différentes membranes synthétisées en BT et BNT.

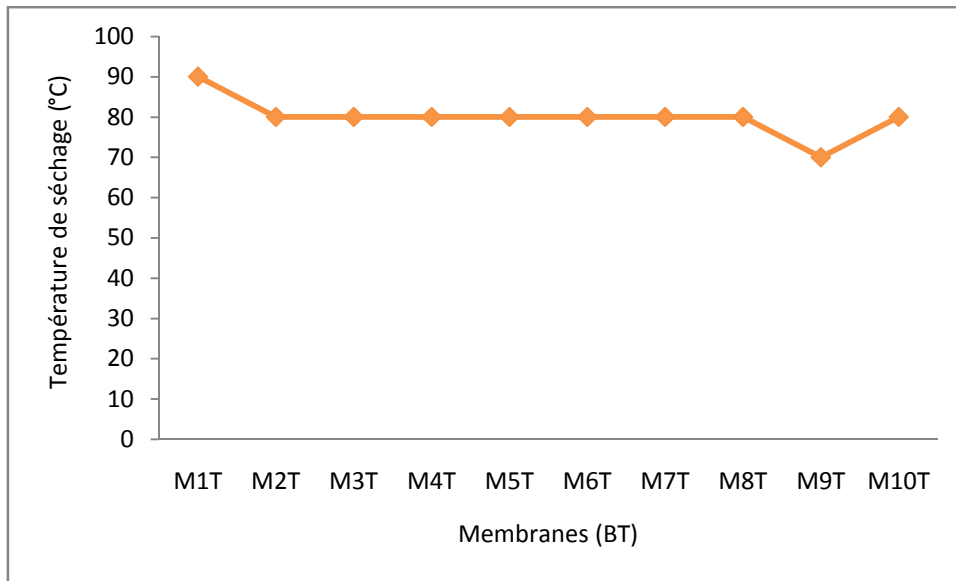


Figure III.6 : Évolution de la température de séchage des membranes synthétisées à partir de la BT.

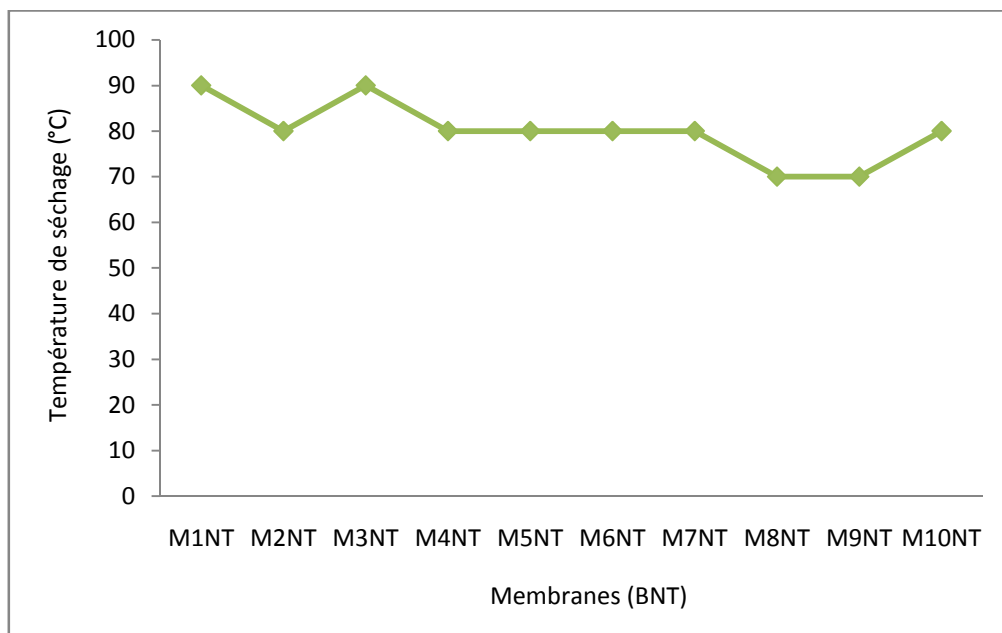


Figure III.7 : Évolution de la température de séchage des membranes synthétisées à partir de la BNT.

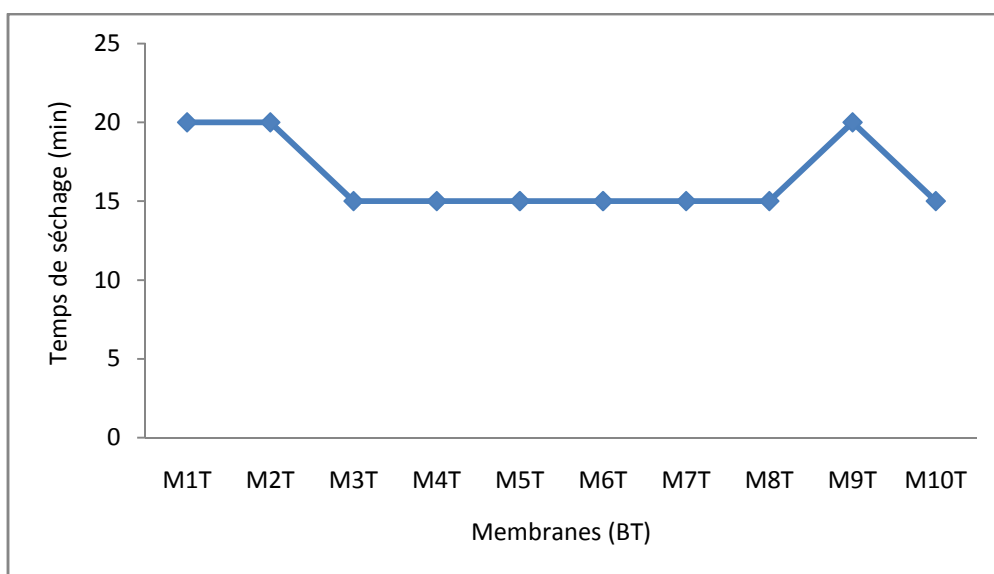


Figure III.8 : Évolution du temps de séchage des membranes synthétisées à partir de la BT.

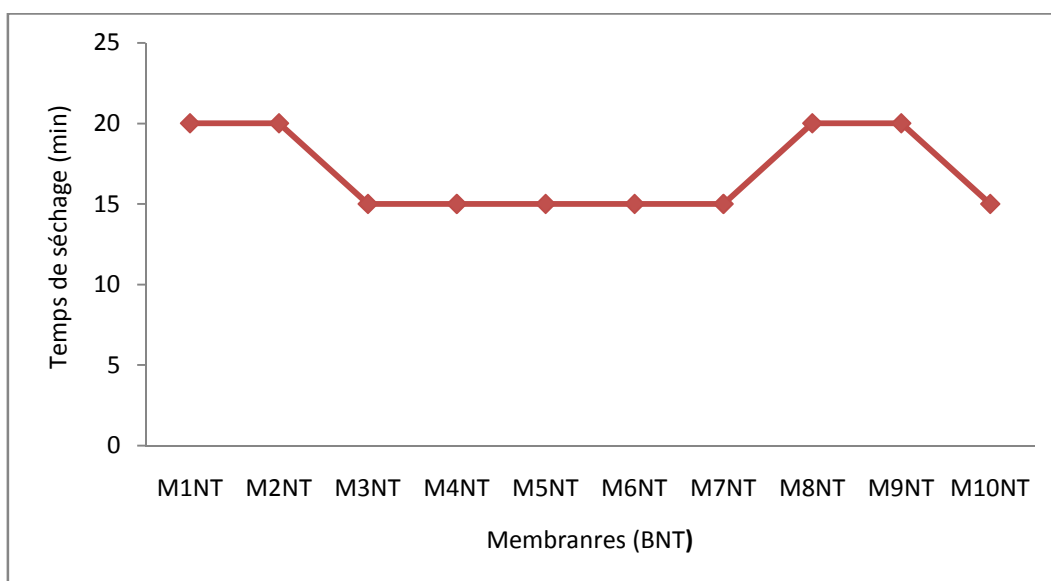


Figure III.9 : Évolution du temps de séchage des membranes synthétisées à partir de la BNT.

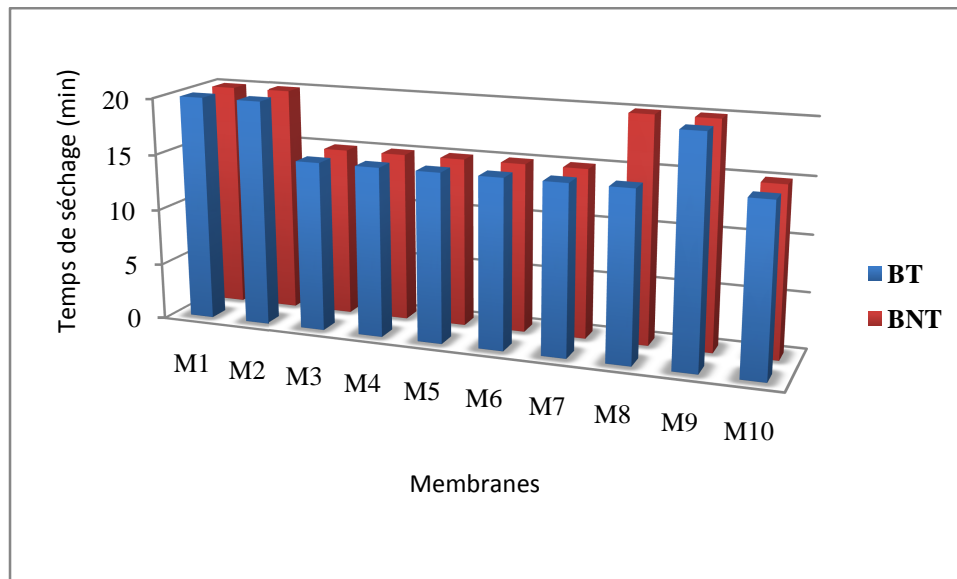


Figure III.10 : Évolution du temps de séchage des différentes membranes synthétisées à partir de « BT et BNT ».

Les résultats représentés par les figures (III.8), (III.9) et (III.10) montrent une fluctuation du temps de séchage autour d'une valeur moyenne de 15 minutes pour les deux types de bentonite utilisés dans la synthèse des membranes.

L'évolution de temps de séchage est conditionnée par la composition chimique des membranes synthétisées et les conditions de la manipulation (par exemple la température de séchage dans l'étuve).

III.9. Calcul de l'épaisseur des membranes synthétisées

$$V = S.e \quad \text{D'où : } e = \frac{V}{S}$$

$$R = \frac{D}{2} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Avec :

V : volume de mélange binaire (amidon /bentonite).

S : surface de la membrane synthétisée.

e : épaisseur de la membrane synthétisée.

R : rayon de la membrane synthétisée.

D : diamètre de la membrane synthétisée.

➤ *Pour un volume d'étalement de 1ml ($V_1 = 1 \text{ ml}$)*

$$e_1 = \frac{V_1}{S} = \frac{V_1}{\pi \cdot r^2} = \frac{10^{-6}}{3,14 \cdot (3,5 \cdot 10^{-2})^2} = 0,026 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$e_1 = 260 \text{ } \mu\text{m}$$

➤ *Pour un volume d'étalement de 0,8ml ($V_2 = 0,8 \text{ ml}$)*

$$e_2 = \frac{V_2}{S} = \frac{V_2}{\pi \cdot r^2} = \frac{0,8 \cdot 10^{-6}}{3,14 \cdot (3,5 \cdot 10^{-2})^2} = 0,020 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$e_2 = 200 \text{ } \mu\text{m}$$

➤ *Pour un volume d'étalement de 0,6ml ($V_3 = 0,6 \text{ ml}$)*

$$e_3 = \frac{V_3}{S} = \frac{V_3}{\pi \cdot r^2} = \frac{0,6 \cdot 10^{-6}}{3,14 \cdot (3,5 \cdot 10^{-2})^2} = 0,015 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$e_3 = 150 \text{ } \mu\text{m}$$

Tableau III.6: Paramètres de synthèse de la membrane M8 ($C_{BT} = 25\text{g/l}$).

C_A (g/l)	C_{BT} (g/l)	Volume du mélange « amidon/bentonite » (ml)	Temps de séchage (min)	Température de séchage (°C)
25	25	0,6	8	80
		0,8	10	80
		1	15	80

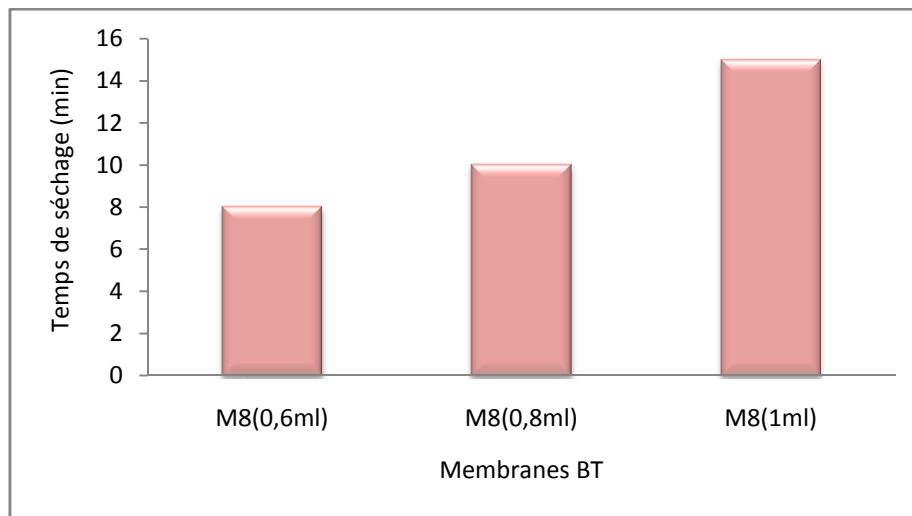


Figure III.11 : Evolution du temps de séchage de la membrane M8.

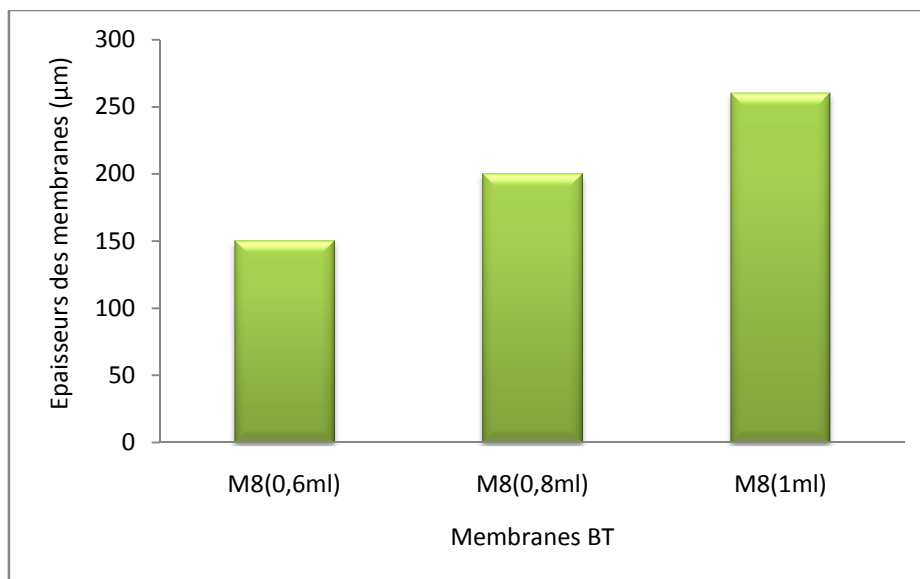


Figure III.12 : Evolution de l'épaisseur de la membrane M8.

Les résultats de la figure (III.11) montrent que le temps de séchage de la membrane M8 dans l'étuve augmente avec l'augmentation du volume d'étalement (amidon/bentonite).

Un autre paramètre qui influe sur la durée de temps de séchage est le volume de solvant utilisé pour la préparation de la solution binaire (amidon/bentonite).

On observe d'après les résultats représentés par la figure (III.12), une augmentation de l'épaisseur des membranes synthétisées avec l'augmentation de la quantité du mélange étaler (amidon /bentonite) sur le support poreux.

La synthèse des membranes polymériques est influencée par plusieurs facteurs :

- La composition chimique du mélange.
- Le type de solvant.
- Le volume d'étalement (volume du mélange préparé).
- La température de séchage.
- Le temps de séchage.

Les membranes que nous avons synthétisées sont des membranes polymériques, biodégradables, asymétriques que l'on veut utiliser pour la filtration des microorganismes (les bactéries et les champignons).

Chapitre IV :
Microorganismes

IV.1. Introduction

La microbiologie est une sous-discipline de la biologie consacrée à l'étude des microorganismes [62], êtres vivants très petit dont la taille est nettement inférieure au pouvoir de résolution de l'œil humain. Elle s'exprime en microns, le millionième de mètre, c'est-à-dire elle concerne des organismes invisibles à l'œil nu et qui doivent être examinés au microscope. [63]

Les micro-organismes unicellulaires étaient les premières formes de vie à se développer sur Terre, il y a approximativement quatre milliards d'années.

Les microorganismes sont souvent décrits comme unicellulaires, quelques protistes unicellulaires sont visibles à l'œil nu et quelques espèces multicellulaires sont microscopiques.

La taille moyenne des cellules bactériennes est de 0,5 à 1 μm , mais il existe certaines bactéries ayant une taille de plus de 50 μm . Les cellules eucaryotes ont un diamètre allant de 5 à 20 μm .

Les micro-organismes sont présents dans presque tous les habitats existants dans la nature, y compris dans des environnements a priori hostiles tels que les pôles, les déserts, les geysers, les rochers et la mer profonde. Certains types de micro-organismes, appelés extrêmophiles, se sont adaptés aux conditions extrêmes de vie. [64]

Nous avons consacré ce chapitre pour la description des microorganismes (les bactéries et les champignons) en générale et celles utilisés pour la technique de filtration dans laboratoire de microbiologie, on utilisant notre membranes polymériques synthétisées.

IV.2. Microorganismes

IV.2.1. Définition

Les microorganismes sont des êtres vivants invisibles à l'œil nu, unicellulaires ou pluricellulaires mais dans ce cas, les cellules ne sont pas différenciées en tissu. Ce terme regroupe des organismes de structure procaryote (virus, bactéries) et eucaryote (algues, protozoaires et champignons).

Les microorganismes ont été observés pour la première fois en 1674 par Van Leeuwenhoek mais ils ne sont réellement identifiés que 200 ans plus tard.

Les microorganismes sont probablement les premiers êtres vivants apparus sur terre, ils seraient donc les ancêtres communs de tous les êtres vivants. Apparus il y a 3,8 milliards d'années, ils ne sont observés que bien plus tard, grâce au microscope qui permit à Pasteur de mettre à mal la théorie de la génération spontanée et à Koch de découvrir le bacille responsable de la Tuberculose, découvertes qui révolutionnèrent la vision des hommes sur le monde. [65, 66]

IV.2.2. Classification des microorganismes

Il existe deux groupes de microorganismes : *les procaryotes* (ou bactéries, munis d'un proto-noyau) et *les eucaryotes* (munis d'un vrai noyau).

- Procaryotes :
 - Archaea, archéobactéries.
 - Eubactéries.
- Eucaryotes :
 - Algues.
 - Champignons.
 - Protozoaires. [62]

IV.2.3. Taille des microorganismes

Ces êtres infiniment petits -leur taille varie de 300 micromètres pour la Paramécie à 0,03 μm pour le virus de la fièvre aphteuse- ont un grand rôle dans le bon fonctionnement de la planète. En effet, ils effectuent 90% des réactions biochimiques produites sur terre, sans eux la vie sur terre serait anéantie.

Les bactéries sont les plus petits organismes vivants connus capables de se reproduire seuls. Le colibacille *Escherichia coli*, bactérie de notre flore intestinale, mesure en moyenne 1 μm sur 2 μm . Quelques rares bactéries sont plus longues, tels les bacilles du charbon (6 μm) et des spirochètes géants (500 μm), d'autres un peu plus petites (0,2 μm).

Comme signalé au début, les microorganismes sont de très petite taille (d'où leur nom) :

- procaryotes (bactéries) : de l'ordre de 0,5 à 3 μm (pour la largeur), pas de limite en longueur ; le pouvoir séparateur de l'œil humain est de 100 μm (10^{-6}m soit 0.1 mm), ces micro-organismes sont donc tous invisibles à l'œil nu.
- eucaryotes : très variable de 2 à 200 μm (pour la largeur), pas de limite en longueur ; certains eucaryotes sont visibles à l'œil nu (notamment les algues), d'autres ne sont visibles que sous forme d'agrégats (cas des champignons, dont les parois plasmiques émettent des filaments sur une grande longueur relativement à leur taille). Tous les eucaryotes ne s'agrègent pas ainsi (notamment les protozoaires, invisibles à l'œil nu). [62]

Les bactéries ont des formes variées : forme sphérique ou coque, bâtonnet droit ou bacille, bâtonnet incurvé ou vibron, forme spiralée.

IV.3. Bactéries

IV.3.1. Définition

Les bactéries (Bacteria) sont des organismes vivants unicellulaires procaryotes (caractérisées par une absence de noyau et d'organites) de taille 0,2 à 50 μm . La plupart des bactéries possèdent une paroi cellulaire glucidique. Les bactéries mesurent quelques micromètres de long et peuvent présenter différentes formes : des formes sphériques (coques), des formes allongées ou en bâtonnets (bacilles), des formes plus ou moins spiralées. L'étude des bactéries est la bactériologie, une branche de la microbiologie.

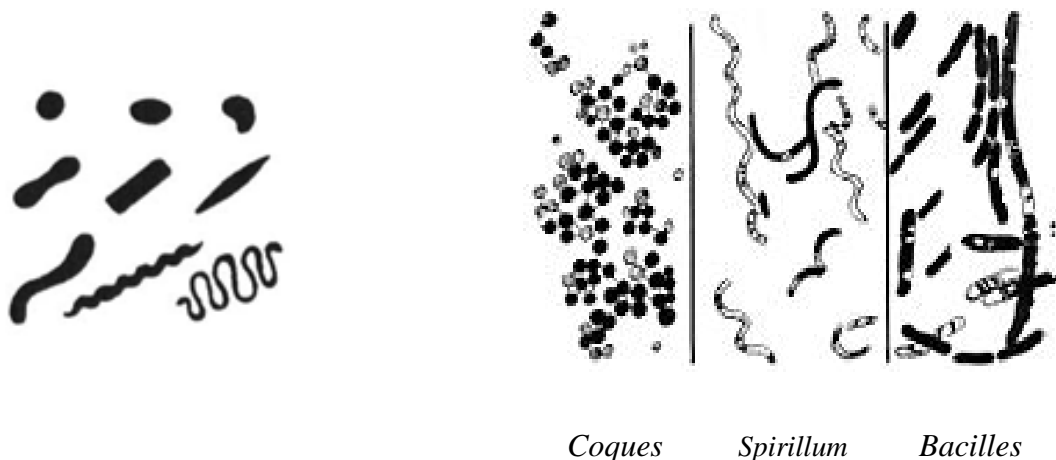


Figure IV.1 : Principales formes des bactéries. [67]

Un exemple de cocci : *Staphylococcus aureus*.

Un exemple de bâtonnets : *Escherichia coli*.

Un exemple de spirales : *Treponema pallidum*.

Les bactéries sont ubiquitaires et sont présentes dans tous les types de biotopes rencontrés sur Terre. Elles peuvent être isolées du sol, des eaux douces, marines ou saumâtres, de l'air, des déchets radioactifs, de la croûte terrestre, sur la peau et dans l'intestin des animaux. [67]

IV.3.2. Formes et dimensions des bactéries

Il existe différentes formes de bactéries, chaque forme ayant une appellation particulière : [67]

- les bactéries sphériques appelées coques, de 1 à 2 μm de diamètre ○
- les bactéries en forme de bâtonnets appelées bacilles de 1 à 10 μm ◻
- les bactéries incurvées appelées vibrions ◡
- les bactéries spirilles. 〰

IV.3.3. Bactéries utilisées dans la technique de filtration

IV.3.3.1. *Enterococcus faecalis*

Enterococcus faecalis est une bactérie commensale à Gram positif, habitant le tube digestif des humains et d'autres mammifères. Comme d'autres espèces du genre *Enterococcus*, *E. faecalis* peut causer des infections mortelles chez l'homme et le singe, particulièrement dans un environnement hospitalier : le haut niveau de résistance naturelle aux antibiotiques de la bactérie contribue à sa pathogénicité[62]. *E. faecalis* se présente comme un microorganisme non-mobile, anaérobie facultatif, Il a une taille comprise entre 0,6 et 2 μm , il fermente le glucose sans production de gaz. De même, il réduit la teinture de tournesol, mais ne liquéfie pas la gélatine. Sa croissance en bouillon nutritif est compatible avec son caractère anaérobie facultatif. [63]

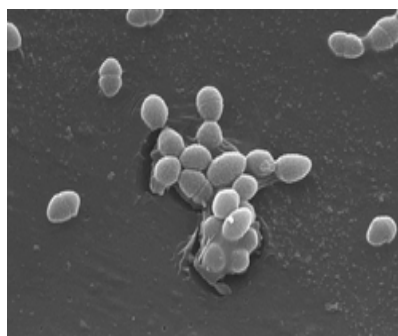


Figure IV.2 : *Enterococcus faecalis* observée par M.E.B. [63]

IV.3.3.2. Les staphylococcus

IV.3.3.2.1. Définition

Staphylococcus est une bactérie du genre: coques, coagulase positive pour *Staphylococcus aureus*, négatif pour les autres.

Une vingtaine d'espèces de la famille de *staphylocoques* sont actuellement identifiées, dont l'espèce principale : *Staphylococcus aureus*, responsable de nombreuses infections humaines et animales.

Les *staphylocoques* sont des cellules sphérique de 0,5 à 2,5 µm généralement regroupées en amas, ils sont immobiles et ne forment pas de spores ; ils sont aérobies ou anaérobies facultatifs, Gram (+), fermentent les sucres en produisant de l'acide lactique. L'espèce *Staphylococcus aureus* ou « *staphylocoque doré* » possède toutes ces caractéristiques, ajoutant à cela qu'elle est coagulase (+), il est noté que les *staphylocoques* sont ubiquistes, très largement distribués dans l'environnement. [82]

La recherche des staphylocoques présente un intérêt pratique surtout dans les eaux destinées à la baignade. [70]

IV.3.3.2.2. Écologie et habitat

Ubiquitaire, les staphylocoques sont présents sur de nombreux sites. Ils sont capables de vivre :

- en saprophytes (dans l'environnement extérieur).
- en commensaux sur les épithéliums de l'homme et des animaux. [70]

IV.3.3.2.3. Morphologie

Les staphylocoques sont des coques arrondis, en amas réguliers ou par deux, de 0,7 à 1 µm de diamètre (les staphylocoques blancs sont souvent un peu plus volumineux que les staphylocoques dorés), immobiles, dépourvus de spores et de capsules. Ils apparaissent le plus souvent en amas dits en grappes de raisin. Les amas sont particulièrement nets dans des préparations faites à partir de cultures sur milieux solides. Dans des cultures liquides et

produits pathologiques, les amas sont beaucoup plus petits (3 à 4 éléments - ou même formes isolées ou en paires = diplocoques). [70]

IV.3.3.2.4. Culture

Les staphylocoques poussent aisément sur les milieux usuels, donnant un trouble uniforme en milieux liquides et, sur gélose, des colonies rondes, lisses, blanches (staphylocoques blancs) ou dorées (staphylocoques dorés), opaques, atteignant 2 à 3 mm de diamètre (ou un enduit confluent si l'ensemencement est massif). [70]

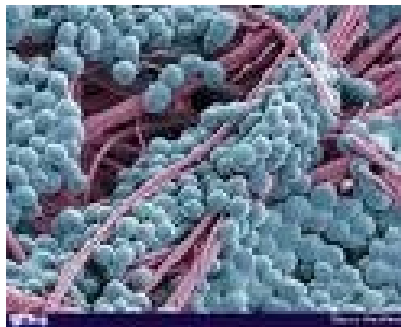


Figure IV.3 : Forme des staphylococcus. [70]

IV.3.3.2.5. Staphylococcus aureus

IV.3.3.2.5.1. Définition

Staphylococcus aureus (staphylocoque doré) est l'espèce la plus pathogène du genre *Staphylococcus*. Elle est responsable d'intoxications alimentaires, d'infections localisées suppurées et, dans certains cas extrêmes, de septicémies physiques (greffe, prothèses cardiaques). Elle se présente comme une coque en amas (grappes de raisin), Gram (+). [75]

IV.3.3.2.5.2. Morphologie

Aspect : ce sont des coques gram positif arrondis d'environ 1 μm de diamètre, immobile, dépourvus de spores, ils possèdent une capsule polysaccharide.

Groupement : ils apparaissent le plus souvent en amas dit « grappes de raisin ». Cependant ils peuvent également être isolés, par paires ou en très courte chaîne. [75]



Figure IV.4 : *Forme de staphylococcus aureus.* [75]

IV.3.3.2.5.3. Culture

Staphylococcus aureus est une bactérie anaérobie facultative préférentielle, et se développe bien sur les milieux minimum (milieux de bases). C'est une bactérie mésophile (37 °C de croissance optimal), neutrophile (pH 7 optimal) et halophile (se développe à de fortes concentrations de NaCl). [75]

IV.4. Champignons

IV.4.1. Définition

Les champignons sont dépourvus de pigments photosynthétiques de taille 5 à 10 µm. On parle de moisissures pour désigner les champignons chez lesquels les organes de fructification ont une structure nettement filamenteuse.

Les champignons sont présents dans le sol, plantes, débris végétaux, lichen, parasites de l'homme, des animaux et des plantes.

Les champignons sont "absorbotrophes" : ils se nourrissent par absorption. Ils sécrètent des enzymes qui digèrent des polymères dans le milieu extérieur, ce mécanisme chimique transforme par exemple les glucides en monomères (petites molécules) qui sont ainsi absorbés.

Par exemple : la levure, eucaryote unicellulaire. [62]

IV.4.2. Classification des champignons

Il existe deux catégories de champignons, les champignons nuisibles et les champignons utiles.

- **Champignons utiles (les comestibles)** sont souvent utilisés en cuisine. *Exemples: la trompette de la mort, la girolle etc...*

L'industrie chimique utilise aussi des champignons pour produire les acides, des enzymes pour les lessives et des colorants.

- **Champignons nuisibles (vénéneux)** sont parfois très dangereux. Ils peuvent provoquer des maladies chez les animaux ou ils peuvent aussi abîmer les constructions. [62]

IV.4.3. Champignons utilisés dans la technique de filtration

IV.4.3.1. *Aspergillus* sp

Nom **Aspergillus** est donné à un genre de champignons imparfaits.

Les **Aspergillus** sont des champignons filamenteux, de type moisissure, dont la colonie se présente sous forme duveteuse. Le thalle, hyalin, présente un mycélium cloisonné portant de nombreux conidiophores dressés, terminés en vésicule. Le genre **Aspergillus** se distingue des *Penicillium* par l'aspect des conidiophores qui sont terminée par une tête renflée, alors qu'ils sont divisés en articles chez les *Penicillium* donnant ainsi l'aspect de petits pinceaux.

Les *Aspergillus* ont une répartition mondiale. Ils se développent sur la matière organique en décomposition, dans le sol, le compost, les denrées alimentaires, les céréales. Ils sont présents dans l'environnement humain, notamment dans les plantes, les fruits, la poussière, l'air. On trouve de 1 à 20 spores par mètre cube. Nous inhalons entre 10 à 30 spores par jour.

Les spores sont claires, plus ou moins colorés ou noirâtres. Elles sont globuleuses à ovoïdes et mesurent de 2,5 à 4 µm.

Les *Aspergillus* sont très utilisés dans l'industrie agro-alimentaire, chimique et des biotechnologies. [71]

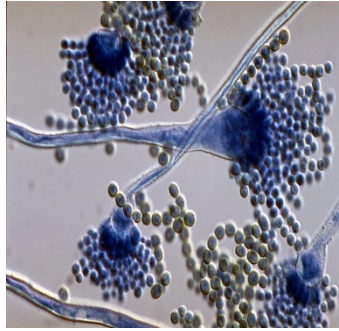


Figure IV.5 : Aspergillus observée par le microscope. [71]

Aspergillus sp

Aspergillus. terreus a une répartition mondiale avec une prévalence dans les zones tropicales et subtropicales. Il s'agit d'un champignon tellurique contribuant à la décomposition de la matière organique en raison de ses activités cellulolytique, lipolytique, et amylolytique.

Sur milieu Malt-Agar (MA) (pH initial 5) colonies à croissance modérée d'aspect velouté, de couleur blanche au départ pour devenir cannelle à orange-marron. Le revers est crème à faiblement orangé. Les conidiophores de 100 à 250 μm de long, avec des parois lisses, portent des vésicules hémisphériques. Les têtes conidiennes sont très longues, cylindriques et très compactes. Les conidies de 1,5 à 2,5 μm de diamètre sont lisses, globuleuses et de couleur légèrement jaune. Cette espèce acidifie légèrement le milieu (pH final 4).

Les températures minimale, optimale et maximale de croissance sont respectivement de 11-13°C, 35-40°C et 45-48°C. Elle peut se développer sur une gamme de pH assez large (2 à 8), cependant une croissance optimale est obtenue à pH 5-6, quoiqu'elle se développe bien sur la plupart des milieux, sa croissance est meilleure en présence de sucre (glucose, saccharose). [81]

IV.4.3.2. *Penicillium* sp

Les *Penicillium* sont des champignons filamenteux imparfaits appartenant à la classe des Deutéromycètes. Quelques formes parfaites (sexuées) sont connues et appartiennent à la classe des Ascomycètes (*Carpentales*, *Eupenicillium*, *Talaromyces*). Ce genre comprend entre 100 et 250 espèces.

Les colonies, duveteuses ou poudreuses, à croissance rapide, sont généralement vertes ou plus rarement blanches. Les conidiophores isolés, groupés en faisceaux lâches ou agrégés en corémies bien définies, simples ou ramifiés, possèdent une forme ressemblant à celle d'un pinceau. Les conidies sont disposées en longues chaînes, globuleuses, elliptiques, cylindriques ou fusiformes, lisses ou rugueuses, grisâtres ou verdâtres.

Les *Penicillium* se développent rapidement et facilement sur les milieux de culture utilisés en routine (géloses au malt, Sabouraud). Ils se développent à des températures modérées de l'ordre de 20-27°C. Après 2 jours d'incubation, on observe des petites colonies plates, formées de courts filaments aériens, habituellement blancs.

Les *Penicillium* sont des champignons polyphages, très communs dans l'environnement pouvant être responsables de nombreuses dégradations. Ils ont pour habitat le sol, les denrées alimentaires, les matières organiques en décomposition, le compost, les graines, les céréales... Diverses espèces sont cultivées au niveau industriel pour la fabrication de fromages (*Penicillium roqueforti*, *Penicillium camembertii*), pour la production de métabolites tels que les antibiotiques (*Penicillium notatum*, *Penicillium chrysogenum*), l'acide gluconique (*Penicillium purpurogenum*), et de nombreuses mycotoxines (citrioviridine, griséofulvine, patuline, pénicilline, roquefortine). [72]

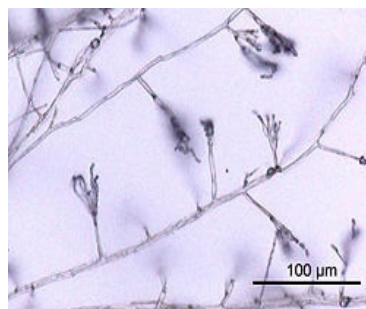


Figure IV.6 : *Penicillium* observée par le microscope électronique. [72]

IV.5. Filtration des microorganismes

La filtration est une technique qui consiste à faire passer un liquide à travers un filtre dont les pores ont un diamètre de $0,2 \mu\text{m}$; les microorganismes sont trop gros pour passer et sont donc retenus par le filtre. Pour forcer ce liquide à traverser le filtre on utilise deux solutions:

- mise en pression du liquide par l'intermédiaire d'un piston.
- aspiration du liquide en créant par exemple une enceinte dépressurisée de l'autre côté du filtre.

Cette technique est intéressante lors d'utilisation de produits thermolabiles (c'est-à-dire qui ne résistent pas à la chaleur) comme certains acides aminés aromatiques, vitamines, hormones de croissance, acides nucléiques et une bonne partie des antibiotiques. Cependant les filtres de $0,2 \mu\text{m}$ colmatent vite. On peut contourner ce problème en augmentant la surface du filtre ou en utilisant un procédé de filtration tangentielle.

Dans certains cas le filtre ayant servi à stopper les micro-organismes peut être déposé sur un milieu de culture solide afin de permettre la multiplication des germes, ceci dans le but de procéder à leur dénombrement et à leur identification. [62]

Chapitre V :
Filtration des microorganismes par
les membranes synthétisées

V.1. Introduction

La filtration sur membrane est une technique qui utilise une barrière physique, c'est à dire une membrane poreuse ou un filtre, pour séparer des particules dans un liquide. Les particules sont séparées selon leur taille et leur forme sous l'effet de la pression à travers des membranes munies de pores de différentes tailles. Bien qu'il existe différentes méthodes de filtration sur membrane (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration et microfiltration, de manière à accroître la taille des pores), toutes ont pour but de séparer ou de concentrer différentes substances dans un liquide. [73]

Ce chapitre regroupe les résultats de la technique filtration des microorganismes (bactéries et champignons) et l'interprétation de ces résultats, dans nos travaux nous avons appliqué la filtration classique.

V.2. Matériels et méthodes

V.2.1. Techniques d'ensemencement

L'ensemencement est l'opération qui consiste à déposer dans un milieu de culture stérile des germes prélevés dans un milieu de culture mère (eau, poussières, sol, animaux). Le transport est en général effectué avec un fil à ensemercer (l'anse de platine ou la pipette Pasteur). [63]

V.2.2. Origine des souches

Les souches telles que les bactéries (*Staphylococcus aureus*, *E. faecalis*) et les champignons (*Aspergillus sp*, *Penicillium sp*) utilisés pour la technique de filtration ont été délivrés par le laboratoire de microbiologie au département de biologie, université de Mostaganem.

V.2.3. Composition chimique de certains milieux de culture

Bouillon nutritif (BN) :

- Extrait de viande 5g
- Peptone 10g
- NaCl ou KCl 5g
- Eau distillée 1000 ml

pH 7,2-7,4. Stérilisation par autoclavage pendant 20 minutes à 120 °C. [63]

Gélose nutritif (GN) :

La gélose est un sucre obtenu à partir d'algues rouges marines (*Gélidium*). A l'hydrolyse, l'agar fournit du D-galactose (90%), une petite quantité de L-galactose et de l'acide sulfurique (10%).

La gélose n'est qu'un bouillon nutritif solidifié par addition d'agar-agar

- Agar agar 20g

Milieu sabouraud : (milieu complexe gélosé, pour l'isolement des champignons)

- Glucose 20g
- Peptone 10g
- Agar agar 20g
- Eau distillée 1000 ml

pH 6-6,5. Stérilisation par autoclavage pendant 30 minutes à 110 °C. [63]

V.2.4. Activation des souches**V.2.4.1. Activation des bactéries (*E.faecalis*, *Staphylococcus aureus*)**

- On a réalisé notre travail au laboratoire de chimie dans une haute et sous le bec Bunsen pour créer une zone d'asepsie.
- On a choisi deux bactéries (*E.faecalis*, *Staphylococcus aureus*). A l'aide d'une anse, on a repiqués ces souches dans deux tubes à essai contenant du bouillon nutritif (milieu liquide).
- La stérilisation a été faite après chaque ensemencement.
- On a incubé les tubes préparés à 27°C.
- La lecture des tubes : on a observée un développement des colonies bactériennes après une durée de 24 heures.

V.2.4.2. Activation des champignons (*Aspergillus* sp, *Penicillium* sp)

La technique est identique à celle des bactéries, sauf que le milieu de culture utilisé pour les champignons est milieu sabouraud.

La lecture des tubes : on a observée une présence de colonie d'aspergillus sp et de penicillium sp après incubation de 72 heures dans une étuve de 27°C.

V.2.5. Ensemencement des souches

Des souches ont été ensemencées à partir de souches activées pour procéder à l'application de la filtration des microorganismes a travers des membranes préparés (voir figure V.1).

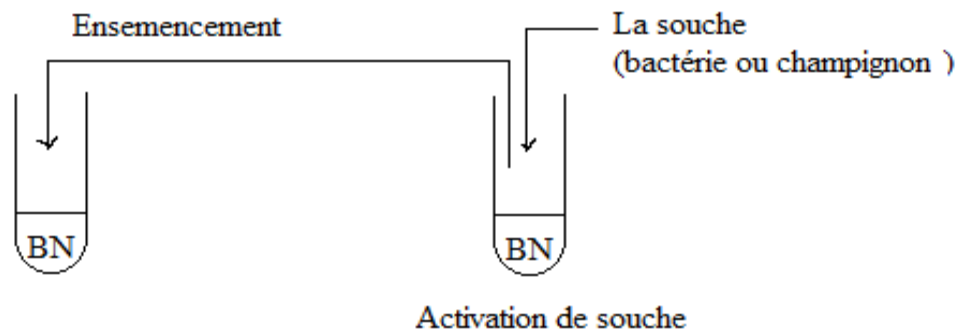


Figure V.1 : Ensemencement des souches

V.2.6. Incubation des souches

Les souches ont été incubées dans une étuve à une température de 27°C pendant une durée de 72 heures.

V.2.7. Technique de filtration des souches

Les différentes suspensions ont été filtrées par les membranes polymériques synthétisées (M1, M3, M4, M5, M7, M10).

- Tout le matériel de filtration a été stérilisé par l'autoclave avant chaque usage.
- On a placé dans chaque entonnoir une membrane synthétisée puis verser la suspension choisie dans des conditions stériles (haute + bec de benzène), voir la figure (V.2).
- On a laissés le filtrat passé selon le temps nécessaire.
- Le filtrat sera repiqué dans un milieu de culture pour une confirmation.



Figure V.2 : Technique de filtration membranaire appliquée par les microorganismes.

V.2.8. Ensemencement après filtration

Une série de boîtes de pétri est préalablement préparée avec la GN pour les bactéries et le milieu sabouraud pour les champignons.

Le repiquage du filtrat est effectué sur les boîtes de pétri préparées.

➤ Repiquage des bactéries en boîte pétri

A l'aide d'une anse, on repique en déplaçant en zig-zig, l'anse à ensemer sur la surface de l'agar en boîte pétri, les boîtes ont été incubé à l'étuve de 27°C pendant 24 heures (voir la figure V.3).

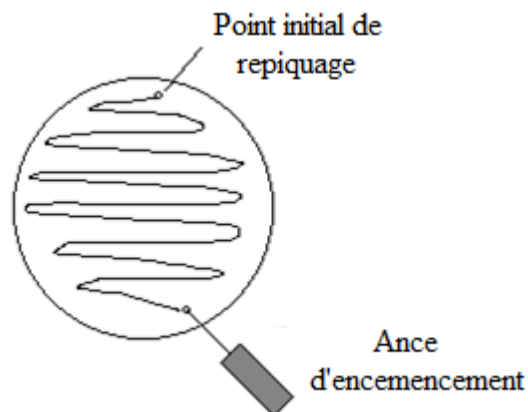


Figure V.3 : Technique de repiquage des bactéries sur le GN en boîte de pétri.

➤ Repiquage des champignons en boîte pétri

A l'aide d'une anse, une goutte de 0,1ml de filtrat a été repiqué sur le milieu de sabouraud solide dans des boîtes pétri puis ont a incubé à 27°C pendant 72 heures.

V.3. Résultats de la technique de filtration membranaire

Elles sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Résultats de la technique de filtration :

Les microorganismes	Les types de membrane	Après la filtration
Les bactéries		
Staphylococcus aureus	M1 _T (V= 1ml)	+
	M4 _T (V= 1ml)	+
	M5 _T (V= 1ml)	+
	M9 _T (V= 1ml)	+
E.faecalis	M1 _T (V= 1ml)	+
	M3 _T (V= 1ml)	+
	M3 _T (V = 0,8ml)	+
	M3 _T (V = 0,6ml)	+
Les champignons		
Aspergillus sp	M7 _T (V= 1ml)	-
Penicillium sp	M10 _T (V= 1ml)	+

+ : Présence des microorganismes dans le filtrat.

- : Absence des microorganismes dans le filtrat.

V.3.1. Résultats de repiquage des bactéries (*Staphylococcus aureus*, *E. faecalis*) après filtration

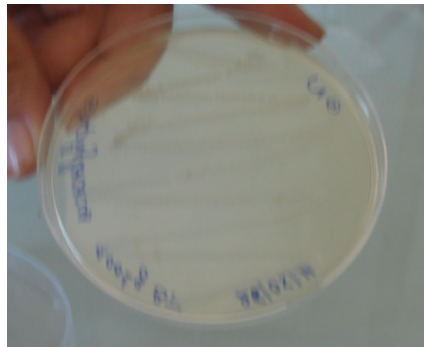


Figure V.4 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M1.

La souche : *Staphylococcus aureus*



Figure V.5 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M5.

La souche : *Staphylococcus aureus*

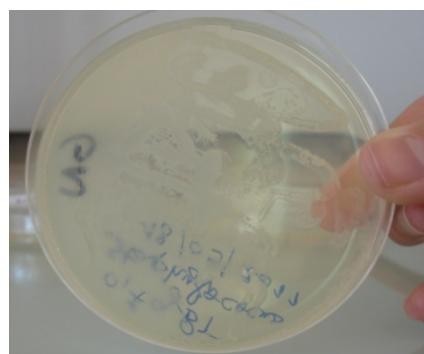


Figure V.6 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M9.

La souche : *Staphylococcus aureus*

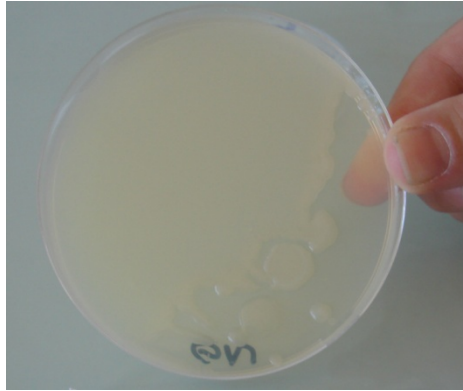


Figure V.7 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M4.

La souche : Staphylococcus aureus

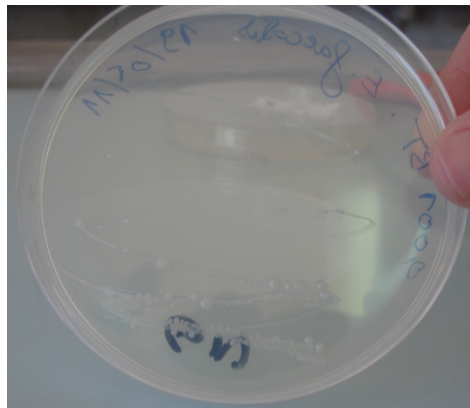


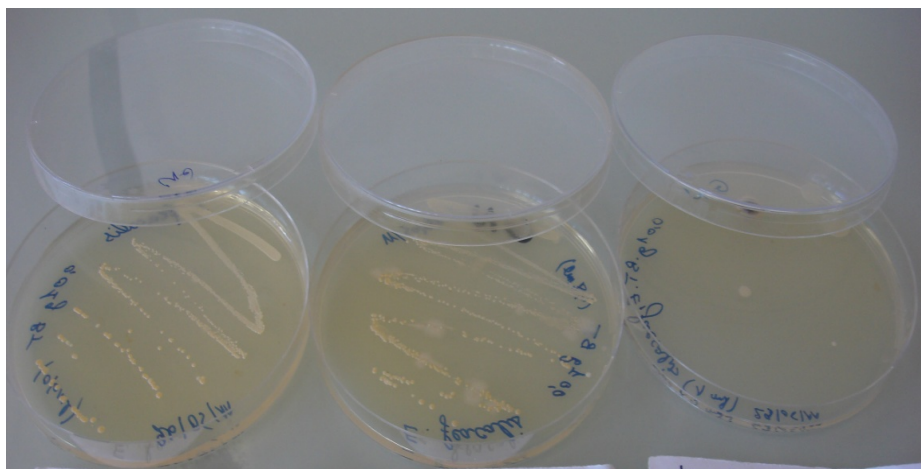
Figure V.8 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M1.

La souche : E. faecalis

Les bactéries « *Staphylococcus aureus*, *E. faecalis* » traversent les couches minces des membranes car les tailles de ces derniers sont plus petites à celles des tailles des membranes polymériques synthétisées (M1, M4, M5, M9).

Tableau V.2: Résultats de la filtration de souche « E.faecalis » par la membrane “M3” pour trois volumes d’étalement différents :

C_A (g/l)	C_{BT} (g/l)	Volume d’étalement « amidon/bentonite » (ml)	Epaisseur de la membrane (μm)	Le temps de filtration (heures)
25	0,5	0,6	150	2
		0,8	200	9
		1	260	20



$V_{\text{étalement}} = 0,6 \text{ ml}$

$V_{\text{étalement}} = 0,8 \text{ ml}$

$V_{\text{étalement}} = 1 \text{ ml}$

Figure V.9 : Ensemencement du filtrat sur le GN pour la membrane M3.

La souche : *E. faecalis*

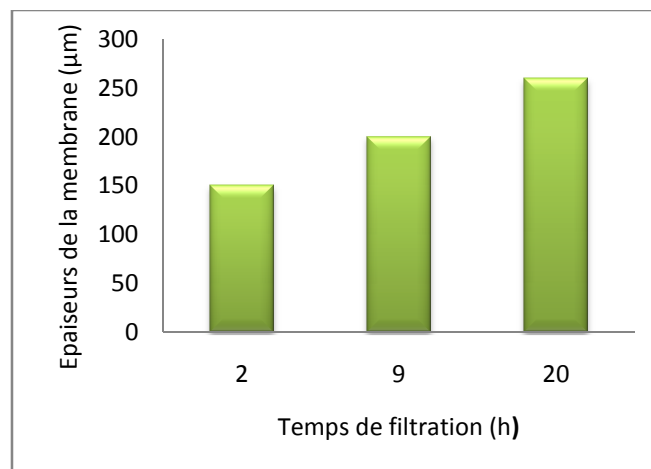


Figure V.10 : Évolution de l’épaisseur de la membrane M3 en fonction du temps de filtration pour la souche bactérienne « E.faecalis ».

D'après la figure (V.9), on n'observe que la bactérie « *E. faecalis* » traverse la membrane "M3" pour les trois volumes d'étalement (0,6ml - 0,8ml - 1ml) mais avec un temps de passage différent (tableau V.2) ce qui indique que la taille des pores des membranes synthétisées est supérieure à la taille de bactérie « *E. faecalis* ».

D'après la figure (V.10), on remarque que plus l'épaisseur de la couche mince de la membrane "M3" diminue, plus la bactérie « *E. faecalis* » traverse rapidement la membrane (cas de $V_{\text{étalement}} = 0,6 \text{ ml}$ avec un épaisseur de $150 \mu\text{m}$).

V.3.2. Résultats de repiquage des champignons (*Aspergillus* sp, *Penicillium* sp) après filtration

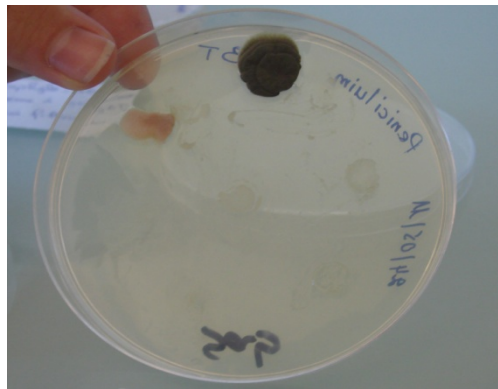


Figure V.11 : Ensemencement du filtrat pour la membrane M10

La souche : *Penicillium* sp

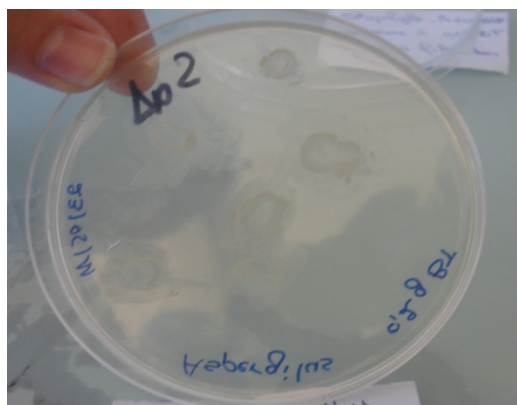


Figure V.12 : Ensemencement du filtrat pour la membrane M7.

La souche : *Aspergillus* sp

D'après les figures (V.11) et (V.12), on remarque que le « penicillium sp » traverse la couche mince de la membrane "M10" mais « l'Aspergillus sp » a été retenue par la membrane "M7", ce qui nous aide à conclure que la taille du champignon « aspergillus sp » est plus grande que celle des pores des membranes synthétisées "M7" et morphologiquement « l'aspergillus sp » est un champignon qui contient des filaments de grande taille (hyphe) mais les « penicillium sp » ont des filaments de petite taille.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal fixé qu'est la synthèse des membranes polymériques biodégradables à base de polymères naturels « la bentonite et l'amidon » déposé sur un support poreux suivi d'une application microbiologique.

Pour l'élaboration des différentes membranes, une méthode simple et robuste « méthode d'inversion de phase induite par solvant », a permis de préparer des membranes polymériques asymétriques poreuses pour différentes concentrations d'amidon de maïs et de bentonite « traitée et non traitée ». Les solutions préparées (bentonite/amidon) conduisent aux différentes couches minces d'épaisseur de l'ordre de 150 μ m - 200 μ m - 260 μ m.

Cette étude a montré qu'il est possible d'obtenir des membranes polymériques biodégradables à partir de polymères naturels biodégradables « amidon de maïs » et « bentonite traitée et non traitée ». Les membranes synthétisées sont asymétriques et planes, elles ont été utilisées dans le domaine microbiologique pour la filtration des suspensions qui contiennent des microorganismes (bactéries et champignons).

Pour la technique de filtration, on a choisi deux bactéries « E. faecalis, et staphylococcus aureus » ; pour les champignons « Aspergillus sp et Penicillium sp », les résultats de filtration membranaire montrent que seul le champignon « l'aspergillus sp » a été retenu.

L'application microbiologique montre que nos membranes sont poreuses et considérées négatives pour les bactéries et le champignon « penicillium sp », le résultat est positif pour le Aspergillus sp ; ceci est due à la taille de ce dernier qui est importante par rapport aux tailles des pores des membranes synthétisées. Sur le plan morphologique, l'aspergillus sp est un champignon qui contient des filaments qui sont retenus par les pores (la taille des filaments est plus importante), les staphylococcus aureus et E. faecalis sont des cellules sphériques (des coques) de très petite taille (1 μ m de diamètre).

Il a été constaté que la filtration membranaire est rapide si l'épaisseur de la couche mince déposée sur le support est de l'ordre de 150 μ m.

L'amélioration de l'efficacité de rétention serait prise en considération dans une étude plus détaillée en synthétisant d'autres membranes avec variation de la composition du binaire « amidon/bentonite » ou en ajoutant un troisième constituant plus sélectif, suivi d'une caractérisation des différents échantillons.

Références bibliographiques

Bibliographies

- [1] : Jean Pierre. Mercier, Ernest Maréchal. *Traité des matériaux* Vol. 13, 1^e éd - Chimie des polymères. p. 2, 382, 383. 1996.
- [2] : Jean Pierre. Mercier, Ernest Maréchal. *Traité des matériaux* Vol.1, Troisième édition, Introduction à la science des matériaux. p. 1, 344, 345. 1999.
- [3] : Pierre-Gilles de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, 4^e éd., 324 p.1993.
- [4] : Patrick Combette et Isabelle Ernout. *Physique des polymères* (Tome : I). p. 30,32. Canada. 2000.
- [5] : *Polymère et macromolécule, Termes généraux de la chimie* , 2002.
- [6] : *Bulletin de l'union des physiciens - N° 790-791 (consacré aux matériaux) - Janv.-Fév. 1997 - Macromolécules ou polymères tridimensionnels*, p. 94.
- [7] : Huheey . Keiter & Keiter - DeBoeck Université. *Chimie inorganique « Fabrication »*, p. 749. 1996.
- [8] : J.-P. Mercier, P. Godard. *Chimie Organique - Une initiation -*, p. 237.1995.
- [9] : Mohamed Medkour. *POLYMERES (Tome1) « Synthèse macromoléculaire »*. p. 3, 4, 5, 8,9.1982.
- [10] : Charles E. Wilkes, James W. Summers et Charles Anthony Daniels, *PVC Handbook*, Munich, Hanser Verlag, p. 14. 2005.
- [11] : « Starch » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la BGIA, accès le 27 mai 2009.
- [12] : Fiche internationale de sécurité chimique [archive], consultée le 10 juillet 2009.
- [13] : « Starch » sur ChemID plus, consulté le 27 mai 2009.
- [14] : Jean Duval, agr., M.Sc, *Utilisation de la bentonite et autres argiles en alimentation animale « thèse de doctorat »*. Mai 1993.
- [15] : « La Directive 95/2/CE concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants », dans *Journal officiel de l'Union européenne*, n° L 61, 20/02/1995, p. 1-56.
- [16] : Jean-Pierre Guénot, *Les argiles « 10 propriétés, 50 alliés, 100 utilisations »*, 3^e éd, 1993.
- [17] : C.E.C.A « *produits organiques et produits minérales* », 8^e éd, 1992.

- [18] : Jean.-Pierre. BRUN, Procédés de séparation par membranes. Transport. Techniques membranaires. Application. Masson, p123-124-137-143-144-145-147, Paris. 1988.
- [19] : Cahier du CFM n°2, 2002. Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes, traitement des eaux et des effluents.
- [20] : Audinos R., Isoard P., Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration, 1986, p 142.
- [21] : C. Combe, Estimation de la sélectivité en nanofiltration à partir des propriétés du matériau membranaire. Modèles de transport, Thèse de l'Université Paul Sabatier. Laboratoire de Génie Chimique. Toulouse.1996.
- [22] : R. W. Baker. Membrane technology and applications. Jhon Wiley and Sons. Chichester. 2004.
- [23] : Aimar P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Mise en œuvre et performances. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. 2006. W 4 110.
- [24] : Audinos R. Membranes semi-perméables - Membranes d'osmose inverse. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. 2000. K 362.
- [25] : Aptel P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Application en traitement des eaux. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. 2006. W 4 120.
- [26] : J.-M. Berland and C. Juery, les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales. 2002.
- [27] : Cogo E., Optimisation du stade d'ozonation de la pâte à papier kraft en vue de son intégration dans une séquence de blanchiment sans chlore, 212p, Thèse de l'institut National Polytechnique de Toulouse, 1995, n°1091.
- [28] : Nielsen C.E., Membrane filtration for strong effluents, Water Management International (Water and Wastewater Treatment), 77-80p, 1995.
- [29] : Witek A, Koltuiewicz A. Membrane New 69, 30, 2005.
- [30] : Rodriguer- Reinoso F. Linars- Solano A, microporeus structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques. In chemistry and physics of carbon. Thrower PA,ed. Marcel Dekker, New York 21.
- [31] : Loeb S, Sourirajan S.Sea Water demineralization by means of a semi permeable membrane. UCLA Water Resources center Raport WRCC-34, Los Angeles, California, 1960.
- [32] : Singh S, hulbe KC, Matsuura T, Ramamurthy P.J Membrane Sci 168.101p.2000

- [33] : Aïmar P. et Daufin G. Séparation par membrane dans l'industrie alimentaire pour en savoir plus. Traité Agroalimentaire. Techniques de l'ingénieur. 2004. F 3 250.
- [34] : Aïmar P. et Daufin G. Séparation par membrane dans l'industrie alimentaire. Traité Agroalimentaire. Techniques de l'ingénieur. 2004. F 3 250.
- [35] : Berland J-M. JUERY C. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document technique FNDAE No. 14. Fonds National pour le Développement des Adductions d'eau. France.2002. 71 p.
- [36] : Audinos R. Membranes semi-perméables Généralités. Traité constantes physico-chimiques. Techniques de l'ingénieur. 1999. K 360.
- [37] : Audinos R. Membranes semi-perméables - Membranes d'ultrafiltration. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. 2000. K 364.
- [38] : Zaidi A., Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in pulp and paper industry, Wat. Sci. Tech., 25(10), 263-276p, 1992.
- [39] : Audinos R. Membranes de microfiltration tangentielle. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. 2001. K 365.
- [40] : Baker R.W. Membrane Technology and Application. John Wiley & Sons. USA. 2004. 538p.
- [41] : G. DAUFIN, F. RENE et P. AIMAR coordinateurs, Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, Lavoisier Tec & Doc, 1998.
- [42] : Burggraaf A.J., Cot L - Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Elsevier Science and Technology, Series 4, Elsevier, Amsterdam.1996.
- [43] : Namasivayam C. Senthilkumar S. Treatment of tannery wastewater using "Waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide. Intern. J. Environmental Studies, 46, 311-321.1994.
- [44] : Alkhatim H.S., Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, Desalination, 119, 177-183p, 1998.
- [45] : Turpie D.W.F., Steenkamp C.J., Townsend R.B., Industrial application of formed-in place membrane ultrafiltration and automated membrane forming in treatment and recycle.
- [46] : Schoonheydt R.A. Mineral Surfaces, Edité par D.J. Vaughan et R.A.D. Patrick (Chapman & Hall, Londres), chapitre 9 (Clay mineral surfaces), 303-332p.1995.
- [47] : Paradas E.G, Sanchez M.V., Cicciana M.S., Sanchez J.C, Perez M.F. Chem. Technol. Biotechnol., p56, 67.1993.

- [48] : Pontié M. et coll., Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives, Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité, 2001, p 212.
- [49] : Belfort G., Davis R.H., Zydney A.L., The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, In: Journal of Membrane Science, no.96/1994, p. 1-58.
- [50] : Squires R.C., Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration, Wat. Sci. Tech., 25(10), 55-67p, 1992.
- [51] : Gesan G., Daufin G., Microfiltration tangentielle de lactosérums doux prétraités : mécanismes de colmatage et conduite opératoire, Cahier scientifique IAA, 112, 633, 640p, 1995.
- [52] : Tech Tandances, Technologies et applications des membranes de filtration, Paris : Innovation 128. 441p. 1993.
- [53] : Gesan G., Daufin G., Merin U., Performance of whey crossflow microfiltration during transient and stationary operating conditions, J. Membrane Science, p.104, 271-281, 1995.
- [54] : Gaeta S.N., Application of membrane processes to textile industry: development of specific membrane and process, 4th Brite-EuRam Conference Processing, Séville, p.86-89, 1992.
- [55] : Paradas E.G, Sanchez M.V., Cicciana M.S., Sanchez J.C, Perez M.F. Chem. Technol. Biotechnol., p.56, 67.1993
- [56] : Lin S.H., Lan W.J., Polyvinylalcohol recovery by ultrafiltration : effects of membrane type and operating conditions, Sep. Tech., 5, 97-103p, 1995
- [57] : Zaidi A., Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in pulp and paper industry, Wat. Sci. Tech., 25(10), 263-276, 1992.
- [58] : Menjeaud C., Treatment and regeneration of wastewater produced by industrial laundry with inorganic membranes, Key Eng. Materials, 61p, 1991.
- [59] : Christian GUIZARD-Coordinateur. Guide de la nanofiltration. Décembre 2000.
- [60] : Jacquemet J.C., Séparation industrielles à l'aide de membranes, Sciences et techniques, 52, 13-18p, 1978.
- [61] : Derémont, Mémento Technique de l'Eau, 9^{ième} édition, Paris : Lavoisier, 2, 1459p, (collection Technique et Documentation), 1989.

- [62] : Axel A. Brakhage , « Les bioproduits pharmaceutiques » in «Les biotechnologies blanches, avancées et perspectives - Rencontre d'experts francoallemande ». Berlin, 2006.
- [63] : Guezlane-Tebibel. N, Kahlouche. B, Athmani-Guemouri. S, Microbiologie-Travaux pratiques.2008.
- [64] : Lablokoff AK, Carrefour biogéographique, Le massif de Fontainebleau, chap III, Pris, Sedes, p 63-98, 1953.
- [65] : Rybicki EP. The classification of organisms at the edge of life, or problems with virus systematics. *S Aft J Sci* 86:182-186.1990.
- [66] : Lwoff A, « The concept of virus », dans *J. Gen. Microbiol.*, vol. 17, n° 2, p. 239–53. 1957.
- [67] : Fredrickson J, Zachara J, Balkwill D, et al, « Geomicrobiology of high-level nuclear waste-contaminated vadose sediments at the Hanford site, Washington state », dans *Appl Environ Microbiol*, vol. 70, n° 7, p. 42-30-41. 2004.
- [68] : KJ. Ryan, CG. Ray (editeurs). *Sherris Medical Microbiology*, 4th ed., McGraw Hill, p.294–5.2004.
- [69] : LL. Pelletier. *Microbiology of the Circulatory System in: Baron's Medical Microbiology* (Baron S et al, eds.), 4th ed., Univ of Texas Medical Branch.1996.
- [70] : Chen SF, “Staphylococcus aureus decolonization.” *Pediatr Infect Dis J*,p. 24: 79-80. 2005.
- [71] : Le Figaro du 14 juin 2008, Un homme tué par des spores de champignon.p15.
- [72] : Traduction de l'introduction de la première publication de Fleming sur la pénicilline, in: Leif Ryvarden, Klaus Hoiland, *Er det liv, er det sopp ! Landbruksforlaget*, Oslo, 1998. P 80-82.
- [73] : Thomet, A. und Gallmann, P: *Neue Milchprodukte dank Membrantrenntechnik* (Hrsg): *FAM in: FAM – Info*, April 2003.
- [74] : E. Drioli, A. Criscuoli et E. Curcio. *Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities. Membrane Science and Technology Series. Livre. Chapitre 2. 11. p 41-73. 2006.*
- [75] : C Bohn & al, « Experimental discovery of small RNAs in Staphylococcus aureus reveals a riboregulator of central metabolism », dans *Nucleic Acids Research*, mars 2010.

- [76] : Swift, G. Non-medical biodegradable polymers:Environmentally degradable polymers. In A. J. Domb, J. Kost, and D. M. Wiseman, eds., Handbook of Biodegradable Polymers, Harwood Academic,Amsterdam, p. 473-511.1997.
- [77] : Philippe Galez. Structure et propriétés des matériaux « polymères et composites ». p.25. 2011.
- [78] : Leveque. E, Haye. B, Belarbi. A. L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, p.14 ,2000.
- [79] : Baryshnikova L. M, Grishchenkov V. G, Arinbasarov M. U, Shkidchenko A. N and Boronin L. M, Biodegradation of Oil Products by Individual Degrading Strains and Their Associations in Liquid Media , Applied Biochemistry and Microbiology, Volume 37, p.5, 463-468, 2009.
- [80] : Guilbert. S, Feuilleley. P, Bewa H and Bellon-Maurel. V. Biodegradable polymers in agricultural applications. In Biodegradable polymers for industrial applications. Edited by Ray Smith.Woodhed publishing limited. Cambridge England.2005.
- [81] : Eyquem André, Alouf josef, Montagnier Luc: Traite de microbiologie clinique : deuxième journée. Microbiologie, 238p, 2000.
- [82] : Leclerc H., Gaillard J.L., Simonet M., Microbiologie générale : la bactérie et le monde bactérien. Edit. Doin. 535p, 1995.