

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER CONSTANTINE 3  
FACULTE GENIE DES PROCEDES  
DEPARTEMENT DE GENIE PHARMACEUTIQUE



**THÈSE**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**DOCTORAT LMD**

**Présentée par**

**SAMAI Messaouda épouse Boutabba**

**Option : Génie pharmaceutique**

***Thème***

**Étude des procédés membranaires pour la dépollution des  
eaux industrielles**

**Soutenue publiquement le 28 juin 2017 devant le Jury composé de :**

<b>Pr. Bencheikh-Lehocine Mossaab</b>	<b>Université Salah Boubnider Constantine 3</b>	<b>Président</b>
<b>Pr. Meniai A-Hassen</b>	<b>Université Salah Boubnider Constantine 3</b>	<b>Examineur</b>
<b>Dr. Chikhi Mustapha</b>	<b>Université Salah Boubnider Constantine 3</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. Derbal Kerroum</b>	<b>Ecole Nationale Polytechnique Constantine 3</b>	<b>Examineur</b>
<b>Dr. Madani Hakim</b>	<b>Université Hadj Lakhdar Batna</b>	<b>Examineur</b>
<b>Dr. Nedjar Zoheir</b>	<b>Université Mohamed Khider Biskra</b>	<b>Examineur</b>

**2016/2017**

# REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, patience et volonté tout au long de mes études.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de l'ingénierie de l'environnement (LIPE) de la faculté de génie des procédés, l'Université Salah Bounider Constantine 3.

Je tiens à remercier vivement Mr Chikhi Mustapha, maître de conférences à la faculté de Génie des Procédés Constantine 3, qui m'a proposé ce sujet de recherche si passionnant et intéressant, et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance pour le suivi constant et les conseils dont j'ai pu bénéficier au cours de ce travail.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur Bencheikh-Lehocine Massaab professeur à la faculté de Génie des Procédés qui me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Meniai A-Hassen professeur et doyen de la faculté de Génie des Procédés Université Salah Bounider Constantine 3 d'avoir accepté de juger cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Derbal Kerroum, maître de conférences à l'école Nationale Polytechnique Constantine 3, Monsieur Madani Hakim maître de conférences à l'Université de Hadj Lakhdar Batna, Monsieur Nadjar Zoheir maître de conférences à l'Université de Mohamed Khider Biskra d'avoir accepté de juger cette thèse.

Je voudrais remercier du fond du cœur mes parents SAMAI Moussa et KRIENNE Halima pour ton soutien, mes adorables parents qui sont toujours présents pour moi et ils ont dit ne t'inquiète pas nous sommes là juste continue, merci pour les sacrifices, merci tout simplement d'être mes parents je t'aime. Je ne saurais oublier pas mon cher mari BOUTABA Chouaib pour leurs efforts, soutien, courage pour compléter ce travail.

Mes remerciements s'adressent à toutes les personnes qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail. En particulier mes amies : AMEL, IMENE, MERIEM, FATIMA, WAFA, LEILA, IBTISSEM.

# TABLE DE MATIÈRES

<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	I
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	II
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES</b> .....	V
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES INTRODUCTION GENERALE</b> .....	4

## CHAPITRE I – ORIGINES DES POLLUTIONS DES EAUX ET METHODES DE TRAITEMENT

I.1	Introduction.....	5
I.2	La pollution.....	6
I.2.1	Définition de la pollution.....	6
I.2.2	Les types de polluants.....	6
I.2.2.1	Les polluants organiques.....	7
I.2.2.2	Les polluants inorganiques.....	7
I.2.3	Définition d'une eau usée.....	7
I.2.4	Origine des eaux usées.....	7
I.2.4.1	Les eaux usées domestiques.....	8
I.2.4.2	Les eaux usées industrielles.....	8
I.2.4.3	Les eaux agricoles.....	9
I.2.4.4	Les eaux pluviales.....	9
I.2.5	Pollution industrielle de l'eau.....	9
I.2.6	Présence des médicaments dans les eaux usées.....	10
I.2.7	Procédés de traitement des eaux usées.....	12
I.2.7.1	Adsorption sur charbon actif.....	12
I.2.7.2	La décantation.....	12
I.2.7.3	La centrifugation.....	13
I.2.7.4	L'extraction liquide-liquide.....	13
I.2.7.5	Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	13
I.3	Les procédés membranaires.....	14
I.3.1	La filtration sur membrane.....	15
I.3.2	Les procédés membranaires à gradient de pression.....	16
I.3.2.1	Microfiltration (MF).....	16
I.3.2.2	Ultrafiltration (UF).....	16
I.3.2.3	Nanofiltration (NF).....	16
I.3.2.4	Osmose inverse (OI).....	17
I.3.3	Définition d'une membrane.....	17
I.3.4	Mode de fonctionnement.....	18
I.3.4.1	La filtration frontale.....	18
I.3.4.2	La filtration tangentielle.....	19
I.3.5	Classification des membranes.....	19
I.3.5.1	Selon le mécanisme de séparation.....	19

I.3.5.2	Selon la structure.....	20
I.3.5.3	Selon les matériaux.....	23
I.3.6	Grandeurs caractéristiques des membranes.....	24
I.3.6.1	Flux de perméation.....	24
I.3.6.2	Perméabilité.....	24
I.3.6.3	Résistance hydraulique d'une membrane (Rm).....	25
I.3.6.4	Seuil de coupure.....	25
I.3.6.5	Taux de rejet.....	26
I.3.6.6	Transmission.....	27
I.3.7	Configuration des modules.....	27
I.3.7.1	Modules plans ou filtre presse.....	28
I.3.7.2	Modules tubulaires.....	28
I.3.7.3	Modules en fibres creuses.....	28
I.3.7.4	Modules spirales.....	28
I.3.8	Limitation de transfert.....	28
I.3.8.1	Polarisation de concentration.....	28
I.3.8.1.1	Phénomène de polarisation de concentration négligeable.....	29
I.3.8.1.2	Phénomène de polarisation de concentration.....	30
I.3.8.1.3	Phénomène de polarisation de concentration et de dépôt.....	32
I.3.8.2	Le colmatage.....	32
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE I.....</b>		<b>35</b>

## **CHAPITRE II – GENERALITE SUR LES ANTIBIOTIQUES ET LEURS IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT**

II.1	Introduction.....	40
II.2	Les antibiotiques.....	40
II.2.1	Définition.....	40
II.2.2	Caractéristiques et propriétés des antibiotiques.....	41
II.2.3	Classification des antibiotiques.....	41
II.2.4	Les bêta-lactamines.....	42
II.2.4.1	Mécanisme d'action des antibiotiques de types bêta-lactamine.....	44
II.2.5	Les pénicillines.....	45
II.2.5.1	Propriétés physico-chimiques.....	48
II.2.5.1.A	Caractéristiques organoleptiques.....	48
II.2.5.1.B	Stabilité des pénicillines naturelles.....	48
II.2.5.2	Les effets des pénicillines.....	50
II.2.6	La fabrication de la pénicilline.....	51
II.2.7	L'impact des antibiotiques sur l'environnement.....	52
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE II.....</b>		<b>53</b>

## **CHAPITRE III – SUPER PRO DESIGNER**

III.1	Introduction.....	55
III.2	SuperPro Designer.....	55
III.2.1	Définition.....	55

III.2.2	Caractéristiques de SuperPro Designer.....	55
III.2.3	Travaux réalisées par SuperPro Designer.....	56
III.2.4	Etapes principales de fonctionnement du SPD.....	57
III.3	Le procédé de microfiltration.....	57
III.4	Modélisation par SuperPro Designer.....	62
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III.....</b>		<b>64</b>

#### **CHAPITRE IV – MATÉRIELS ET MÉTHODES**

IV.1	Introduction.....	65
IV.2	Etude expérimentale.....	65
IV.2.1	Montage expérimental de la microfiltration tangentielle.....	65
IV.2.1.1	Au niveau du laboratoire LIPE.....	65
IV.2.1.2	Au niveau du laboratoire IEM.....	66
IV.2.2	Montage expérimental de la microfiltration frontale.....	67
IV.2.3	Caractéristiques des membranes.....	69
IV.2.4	Détermination de la taille des pores de la membrane par la méthode de porosimétrie par intrusion de mercure (PIM).....	69
IV.2.5	Procédure expérimentale.....	73
IV.2.6	Méthode d'analyse.....	75
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE IV.....</b>		<b>79</b>

#### **CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION**

V.1	Introduction.....	80
V.2	Résultats expérimentaux.....	80
V.2.1	Filtration frontale (IEM).....	80
V.2.1.1	Effet de la concentration initiale de la pénicilline V.....	82
V.2.1.2	Effet de la pression transmembranaire.....	85
V.2.2	Filtration tangentielle (LIPE).....	89
V.2.2.1	Effet de la concentration initiale de la pénicilline V.....	91
V.2.2.2	Effet de la pression transmembranaire.....	120
V.2.2.3	Effet du pH.....	122
V.2.3	Filtration tangentielle (IEM).....	129
V.2.3.1	Effet de la pression transmembranaire.....	129
V.2.3.2	Effet du pH.....	131
V.2.4	Résultats de la simulation avec SuperPro Designer.....	139
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE V.....</b>		<b>142</b>

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>143</b>
---------------------------------	------------

<b>PUBLICATIONS.....</b>	<b>145</b>
--------------------------	------------

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1	Différents molécules pharmaceutiques détectés dans les effluents liquides et leurs traitements.....	11
Tableau II-1	La structure moléculaire des sous familles de $\beta$ -lactames .....	43
Tableau II-2	La chaîne latérale des principales pénicillines.....	46
Tableau IV-1	Caractéristiques de la membrane de microfiltration tangentielle.....	69
Tableau IV-2	Caractéristiques de la membrane de microfiltration frontale.....	73
Tableau IV-3	La procédure de nettoyage chimique pour le montage de microfiltration tangentielle (à LIPE).....	74
Tableau IV-4	La procédure de nettoyage chimique de la membrane de microfiltration tangentielle (à l'IEM).....	74
Tableau IV-5	Valeurs des concentrations et l'absorbances de la pénicilline V.....	78
Tableau V-1	Les valeurs expérimentales des résistances du gâteau et de la membrane pour différentes concentrations et pression.....	87

## LISTE DES FIGURES

Figure I-1	Echelle de taille des particules (en $\mu\text{m}$ ) et quelques procédés de solvo-transfert.....	15
Figure I-2	Une membrane sélective.....	17
Figure I-3	Présentation du fonctionnement de la filtration frontale.....	18
Figure I-4	Présentation du fonctionnement de la filtration Tangentielle.....	19
Figure I-5	Représentation schématique de membranes symétriques.....	21
Figure I-6	Membranes asymétriques ou anisotropes.....	21
Figure I-7	Exemple de membrane asymétrique à double peau- Membrane de microfiltration en PVDF de géométrie fibre creuse.....	22
Figure I-8	Membranes composites .....	23
Figure I-9	Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.....	25
Figure I-10	Evolution du flux à l'état stationnaire en fonction de la pression pour le flux à l'eau (droite) et la filtration d'une suspension (courbe), présentation des différents mécanismes de colmatage.....	29
Figure I-11	Présentation des différents phénomènes de colmatages ayant lieu dans le média filtrant.....	30
Figure I-12	Evolution de la concentration radiale de la membrane et présentation des phénomènes de transport de matière mis en jeu lors du colmatage.....	31
Figure I-13	Effet de la pression osmotique.....	31
Figure II- 1	Noyau $\beta$ -lactame.....	42
Figure II- 2	L'acide 6-aminopénicillanique.....	43
Figure II-3	La structure de la pénicilline.....	45
Figure II-4	Stabilité des pénicillines en milieu acide.....	49
Figure II-5	Dégradation des pénicillines (G, V) en milieu basique sous l'action des bêta-lactamases en présence des alcools et des amines.....	49
Figure II-6	Transformation de l'acide pénicilloïque en pénicillamine et acide pénaldique.....	50
Figure III- 1	Début d'un nouveau processus.....	57
Figure III- 2	Spécification du mode d'opération.....	58
Figure III- 3	Enregistrement des constituants.....	58
Figure III- 4	Ajout d'un constituant.....	59
Figure III- 5	Ajout de la pénicilline V.....	59
Figure III- 6	Nomination d'un constituant.....	60
Figure III-7	Propriétés physiques d'un constituant pur.....	60
Figure III- 8	Autres propriétés du constituant pur.....	61
Figure III- 9	Ajout d'une procédure d'unité.....	61

Figure III- 10	Processus d'une microfiltration avec recyclage.....	62
Figure IV-1	Montage de microfiltration tangentielle (LIPE).....	66
Figure IV-2	Schéma du montage de microfiltration tangentielle (LIPE).....	66
Figure IV-3	Montage du pilote de microfiltration tangentielle (IEM).....	67
Figure IV-4	Montage du pilote de microfiltration frontale (IEM).....	68
Figure IV-5	Membrane de microfiltration tangentielle.....	69
Figure IV-6	Répartition en taille de pores.....	71
Figure IV-7	Intrusion différentielle en fonction de diamètre de pore.....	71
Figure IV-8	Discrétisation par la méthode de volume de mercure cumulé.....	72
Figure IV-9	Membrane de microfiltration frontale.....	72
Figure IV-10	Détermination de $\lambda_{max}$ de pénicilline V.....	77
Figure IV-11	Courbe d'étalonnage de la pénicilline V.....	78
Figure V-1	Représentation graphique du rapport (t/V) en fonction du volume du filtrat.....	81
Figure V-2	Variation du flux de perméat en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V à (PTM= 0.5 (a), 0.6 (b), 0.8 bar (c) et pH=3).....	83
Figure V-3	Variation du flux de perméation en fonction de la pression.....	84
Figure V-4	Variation du rapport t/V en fonction du volume du filtrat à 0.3 g/L.....	85
Figure V-5	Variation du rapport t/V en fonction du volume du filtrat à 0.65 g/L.....	86
Figure V-6	Variation du rapport t/V en fonction du volume du filtrat à 0.8 g/L.....	86
Figure V-7	Variation du flux de perméat en fonction du temps à pH 3 et 25 °C.....	89
Figure V-8	Variation du flux de perméation d'eux en fonction de la pression transmembranaire à 25 °C.....	90
Figure V-9	Variation du flux de perméat en fonction du temps à 0.2 bar.....	93
Figure V-10	Variation du flux de perméat en fonction du pH pour différents concentrations initiales (temps = 40 min et PTM = 0.2 bar).....	95
Figure V-11	Variation de la concentration du perméat en fonction du temps à pH 3.....	97
Figure V-12	Variation de la concentration de retentât en fonction du temps à pH 3.....	99
Figure V-13	Variation de la turbidité du perméat en fonction du temps pour différentes concentrations initiales (pH = 3).....	101
Figure V-14	Variation de la turbidité du retentât en fonction du temps pour différentes concentrations initiales (pH = 3).....	104
Figure V-15	Variation du taux de rétention en fonction du temps pour différents concentrations initiales (PTM = 1 bar et pH 3).....	105
Figure V-16	Variation du taux de rétention en fonction de la pression transmembranaire pour différents concentrations initiales (temps = 80 min et pH 3).....	105
Figure V-17	Variation du taux de rétention en fonction du pH pour différents concentrations initiales (temps = 80 min et PTM = 1 bar).....	106
Figure V-18	Variation de la concentration de la pénicilline V en fonction du temps ([Pénicilline] <sub>0</sub> =0.01 g/L, pH = 3).....	108

Figure V-19	Variation de la concentration de la pénicilline V en fonction du temps ([Pénicilline] <sub>0</sub> =0.1 g/L, pH = 3).....	110
Figure V-20	Variation de la concentration de la pénicilline V en fonction du temps ([Pénicilline] <sub>0</sub> =0.2 g/L, pH = 3).....	112
Figure V-21	Variation de la turbidité du perméat et de concentrât en fonction du temps ([Pénicilline] <sub>0</sub> =0.01 g/L, pH = 3).....	114
Figure V-22	Variation de la turbidité du perméat et de concentrât en fonction du temps ([Pénicilline] <sub>0</sub> =0.1 g/L, pH = 3).....	115
Figure V-23	Variation de la turbidité du perméat et de concentrât en fonction du temps ([Pénicilline] <sub>0</sub> =0.2 g/L, pH = 3).....	117
Figure V-24	Variation de la résistance du colmatage R <sub>c</sub> en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V.....	119
Figure V-25	Variation du taux de rétention en fonction du temps pour différentes pressions transmembranaires et quantités initiales de la pénicilline V.....	121
Figure V-26	Variation du flux de perméation en fonction du temps à 0.2 bar.....	123
Figure V-27	Variation de la turbidité du perméat en fonction du temps pour différentes valeurs du pH (PTM = 0.2 bar, [Pénicilline V] <sub>0</sub> = 0.01, 0.1 et 0.2 g/L).....	125
Figure V-28	Variation de la turbidité du retentât en fonction du temps pour différentes valeurs du pH (PTM = 0.2 bar, [Pénicilline V] <sub>0</sub> = 0.01, 0.1 et 0.2 g/L).....	127
Figure V-29	Variation de la résistance du colmatage R <sub>c</sub> en fonction du temps pour différents pH et quantités initiales de la pénicilline V.....	129
Figure V-30	Variation du flux de perméation en fonction du temps pour différentes pressions transmembranaires à 0.5 g/L (pH=3 (a), 7 (b), 11 (c)).....	131
Figure V-31	Variation du flux de perméat en fonction du temps pour différentes valeurs du pH à 0.5 g/L.....	133
Figure V-32	Variation de la turbidité du perméat en fonction du temps pour différents pH à 0.5 g/L.....	135
Figure V-33	Variation de la turbidité du retentât en fonction du temps pour différents pH à 0.5 g/L.....	137
Figure V-34	Variation de la turbidité du perméat en fonction de la pression transmembranaire à 0.5 g/L.....	138
Figure V-35	Variation de la turbidité du retentât en fonction de la pression transmembranaire à 0.5 g/L.....	138
Figure V-36	Variation des concentrations expérimentales et calculées du perméat et du concentrât en fonction du temps (PTM = 0.8 bar, pH=3).....	141

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

<b>BW</b>	Back Wash (rétro-lavage)	-
<b>C</b>	Concentration des espèces absorbantes	$mol/L$ ou $Kg/m^3$
<b>CF</b>	Facteur de concentration	-
<b>C<sub>SP</sub></b>	Concentrations d'un soluté dans le perméat	$g/L$
<b>C<sub>SA</sub></b>	Concentrations d'un soluté dans l'alimentation	$g/L$
<b>C<sub>p</sub></b>	Concentration du perméat	$g/L$
<b>C<sub>r</sub> ou C<sub>ret</sub></b>	Concentration du retentât	$g/L$
<b>C<sub>m</sub></b>	Concentration à la paroi de la membrane	$g/L$
<b>CEB</b>	Colmatage après un rétro-lavage chimique	-
<b>CIP</b>	Trempage chimique	-
<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O</b>	Acide citrique	$mol/L$
<b>D<sub>ext</sub></b>	Diamètre extérieur	$mm$
<b>D<sub>int</sub></b>	Diamètre intérieur	$mm$
<b>e<sub>m</sub></b>	Épaisseur de la couche active de la membrane	$mm$
<b>e</b>	Épaisseur	$mm$
<b>F<sub>i</sub></b>	Fraction	-
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique	$mol/L$
<b>IEM</b>	Institut Européen des Membranes	-
<b>I<sub>0</sub></b>	Intensité de la lumière incidente	-
<b>I</b>	Intensité transmise	-
<b><math>\frac{I_0}{I} = T</math></b>	Transmission	-
<b>J<sub>v</sub></b>	Flux de perméat	$m^3/(sm^2)$ ou $L/(h m^2)$
<b>K</b>	Constante caractéristique de l'échantillon	-
<b>K<sub>3</sub></b>	Coefficient dépendant de la concentration, résistance du gâteau	-
<b>L</b>	Longueur	$mm$
<b>l</b>	Épaisseur de la cuve	$cm$

$L_p$	Perméabilité hydraulique	$m^3/(s\ m^2\ Pa)$ ou $L/(h\ m^2\ bar)$
$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A$	Absorbance	-
<b>MF</b>	Microfiltration	-
<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium	<i>mol/L</i>
<b>NF</b>	Nanofiltration	-
$n_p$	Nombre de pores par unité de surface	-
<b>OI</b>	Osmose inverse	-
<b>PVDF</b>	Polyfluorure de vinylidène	-
$P_{Hg}$	Pression exercée sur le mercure	<i>N</i>
$P_1$	Pression à l'entrée	bar ou Pa
$P_2$	Pression à la sortie	bar ou Pa
$P_3$	Pression dans le compartiment retentât	bar ou Pa
$q_0 = \left(\frac{dv}{dt}\right)_0$	Débit initial à l'instant $t_0$	<i>L/h</i> ou $m^3/s$
$Q_p$	Débit du perméat	<i>L/h</i>
$Q_r$	Débit du retentât	<i>L/h</i>
<b>Ret<sup>obs</sup></b>	Rétention dite observée	%
<b>Ret<sup>int</sup></b>	Rétention intrinsèque	%
$R_m$	Résistance hydraulique membranaire	$m^{-1}$
$r_p$	Rayon de pore moyen	<i>m</i>
<b>Rc</b>	Résistance de colmatage	$m^{-1}$
<b>Rp</b>	Résistance de polarisation	$m^{-1}$
$R_g$	Résistance spécifique du gâteau	<i>m/kg</i>
$R_s$	Résistance spécifique du support	$m^{-1}$
<b>R<sub>T</sub></b>	Résistance totale	$m^{-1}$
<b>SC</b>	Seuil de coupure	Da ou kDa (1Da= 1 g/mol)
<b>S</b>	Surface membranaire	$m^2$
<b>SPD</b>	Super Pro Designer	-
<b>TR</b>	Taux de rétention	%
$t$	Temps de filtration	<i>h</i>

<b>Tr</b>	Transmission	%
<b>Tr<sup>obs</sup></b>	Transmission observée	%
<b>Tr<sup>int</sup></b>	Transmission intrinsèque	%
<b>t/V</b>	Rapport temps/Volume	$s/m^3$
<b>UF</b>	Ultrafiltration	-
<b>UMII</b>	Université Montpellier II	-
<b>V</b>	Volume filtré à l'instant t	$m^3$
<b>Y</b>	Taux de conversion	-
<b>Y<sub>Hg</sub></b>	Tension superficielle du mercure	$N.m^{-1}$

**Lettres grecques :**

<b><math>\Delta P</math> ou PTM</b>	Pression transmembranaire	bar ou Pa
<b><math>\Delta P</math></b>	Différence de pression	bar ou Pa
<b><math>\mu</math></b>	Viscosité dynamique	$Pa.s$
<b><math>\tau_m</math></b>	Tortuosité moyenne des pores de la membrane	-
<b><math>\varepsilon</math></b>	Coefficient d'extinction molaire	$L.mol^{-1}.cm^{-1}$
<b><math>\theta</math></b>	L'angle de contact entre le mercure et la surface du pore	-
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	Longueur d'onde maximale	$nm$

# RÉSUMÉ

---

L'élimination ou la récupération de la pénicilline V dans les eaux usées industrielles avec un procédé membranaire de microfiltration, a pour objectif de réduire ou minimiser la pollution pharmaceutique dans nos décharges. Il est à rappeler que plusieurs travaux sont réalisés dans ce contexte utilisant des méthodes classiques telles que l'adsorption et l'extraction liquide-liquide.

Cette étude est effectuée en préparant des solutions synthétiques de la pénicilline V, à des concentrations diverses utilisant des membranes minérales et organiques de microfiltration tubulaire et frontale ; la filtration tangentielle est très commode, elle réduit l'accumulation des particules sur la surface de la membrane.

Pour chaque mode de filtration, différents paramètres ont été étudiés. La variation du flux de perméat en fonction du temps et de la pression transmembranaire (PTM) pour différentes valeurs de pH de la solution initiale, la variation de la turbidité et le suivi de la concentration de la pénicilline V dans le perméat et le retentât en fonction du temps et de la PTM. Les taux de rétention sont aussi déterminés ; les résultats obtenus prouvent que le flux de perméat est important pour des faibles concentrations de la pénicilline V, les concentrations de la pénicilline V et les turbidités dans le perméat sont très faibles comparativement avec ceux dans le retentât, le pH acide est très favorable, et peut aboutir à un meilleur rendement d'élimination de la pénicilline V par microfiltration. L'ensemble des résultats montre que les deux modes de filtration utilisant des membranes différentes (minérale et organiques) peuvent éliminer efficacement la pénicilline V dans une solution aqueuse. Les résultats calculés par le simulateur SuperPro Designer sont en bon accord avec ceux obtenus par les expériences, concernant la filtration tangentielle, réalisées au LIPE.

**Mots clés :** Microfiltration tangentielle, microfiltration frontale, pénicilline V, membrane organique, membrane minérale, colmatage.

# ABSTRACT

---

The elimination or the recovery of penicillin V in industrial wastewater by a microfiltration membrane process has a preliminary importance to reduce or minimize pharmaceutical pollution in our discharges. There are several works realized in this context using classical methods such as adsorption and extraction liquid-liquid.

This study was carried out by preparing synthetic solutions of penicillin V with different concentrations using mineral and organic membranes of tubular and frontal microfiltration; tangential filtration is very convenient, it reduces the particles accumulation on the membrane surface.

For each mode of filtration, various parameters were studied. The flux variation of permeate against the time and the transmembrane pressure (TMP) for various pH values of the initial solution, the turbidity variation and the concentration of penicillin V in the permeate and retentate as function as time and the TMP. The retention rates were also determined, the obtained results prove that the permeate flux is important for low concentrations of penicillin V, the penicillin V concentrations and turbidities in the permeate are very low comparatively with those in retentate, the acid pH is very favorable, and can lead to a better output of elimination of penicillin V by microfiltration. All the results show that the two filtration modes using different membranes (mineral and organic) can effectively eliminate penicillin V in an aqueous solution. The results computed by the SuperPro Designer simulator are in good agreement with those obtained by the tangential filtration experiments realized at the LIPE.

**Keywords:** Tangential microfiltration, frontal microfiltration, penicillin V, organic membrane, mineral membrane, clogging.

# ملخص الأطروحة

التخلص أو استرداد البنسيلين V في مياه الصرف الصناعي بواسطة تكنولوجيا الأغشية الدقيقة، تهدف إلى الحد أو التقليل من التلوث الصيدلاني في مدافن القمامة لدينا. تجدر الإشارة إلى أن عدة أبحاث تجري في هذا السياق باستخدام الأساليب التقليدية مثل استخراج سائل -سائل والادمصاص.

تم إجراء هذه الدراسة بإعداد محاليل اصطناعية من بنسيلين V، بتراكيز مختلفة باستخدام أغشية الترشيح الدقيقة الانبوبية والجبيهة المعدنية والعضوية. الترشيح العرضي مريح للغاية، فهو يقلل من تراكم الجزيئات على سطح الغشاء.

لكل طريقة ترشيح، تمت دراسة معايير مختلفة، التغير في تدفق التخلخل للمحلول الصافي بدلالة الزمن والضغط لعدة قيم مختلفة لدرجة حموضة المحلول الاولي، التغير في التعكر ومتابعة تركيز البنسيلين V في المحلول الصافي والمحلول المعاد تدويره بدلالة الزمن والضغط. أيضا تم تحديد معدل الانخفاض، ولقد بينت النتائج ان تدفق المحلول الصافي مهم بالنسبة للتراكيز المنخفضة للبنسيلين V، تراكيز البنسيلين V والتعكر في المحلول الصافي ضعيفة جدا مقارنة مع المحلول المعاد تدويره.

الوسط الحمضي مناسب جدا ويمكننا من الحصول على مردود جيد للقضاء على البنسيلين V بواسطة تكنولوجيا الترشيح الدقيق. مجموعة النتائج تظهر ان هاتين الطريقتين للترشيح باستخدام الأغشية المختلفة (المعدنية والمعدنية) يمكن القضاء فعليا على البنسيلين V في محلول مائي. النتائج المتحصل عليها عن طريق استخدام برنامج المحاكات SPD في اتفاق مع النتائج المتحصل عليها في مختبر LIPE

## لكلمات الرئيسية

الترشيح الدقيق العرضي، الترشيح الدقيق الجبهي، بنسيلين V ، غشاء عضوي و معدني، التراكم.

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

## **Introduction générale**

Chaque modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine est une pollution, parce que ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et autres produits biologiques. Aujourd'hui on sait que les pollutions industrielles mettent gravement en danger toute la planète. Les industries rejettent leurs effluents souvent directement dans l'environnement (rivières, nappes) et il est donc impératif pour elles de traiter ces effluents afin de prévenir toute pollution. Le principal problème des effluents industriels est qu'ils sont propres à chaque industrie et par conséquent, il est nécessaire d'adapter les processus de traitement des eaux à chaque industrie. Ces eaux contiennent souvent une grande diversité de polluants, ces derniers ont un effet sur l'environnement même à des concentrations basses ( $\mu\text{g/L}$  et  $\text{ng/L}$ ) par rapport à d'autres polluants ( $\text{mg/L}$ ) [1-2]. Parmi ces polluants, les plus répandus, on retrouve les produits chimiques, les colorants et les médicaments. En effet, certains d'entre eux posent de sérieux problèmes environnementaux dont leur toxicité est liée à la présence de longues chaînes et de composés difficiles à biodégrader.

Les composés pharmaceutiques sont généralement produits dans des procédés discontinus conduisant à la présence d'une grande variété de produits dans les eaux usées qui sont générées dans différentes opérations, où de nombreuses quantités d'eau sont utilisées pour le lavage de gâteaux solides, pour l'extraction ou pour le lavage d'équipement. La présence de composés pharmaceutiques dans l'eau provient de deux sources différentes : les procédés de production de l'industrie pharmaceutique et l'utilisation courante de composés pharmaceutiques qui en résultent dans les eaux usées urbaines et agricoles. Les eaux usées générées dans différents procédés dans la fabrication de produits pharmaceutiques et de médicaments contiennent une grande variété de composés. En outre, la réutilisation de l'eau après l'élimination des contaminants, qu'ils soient pharmaceutiques ou autres, est requise par l'industrie. Compte tenu de la pénurie de ressources en eau, il est nécessaire de comprendre et de développer des méthodologies de traitement des eaux usées pharmaceutiques dans le cadre de la gestion de l'eau [3].

L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et de la législation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). En effet, des rejets peuvent tout de même se produire, soit ponctuellement en raison d'accidents de fabrication, soit de manière plus régulière parce que les techniques d'épuration à un coût économique raisonnable ne permettent pas d'obtenir un rendement de 100% d'élimination [4]. La charge polluante en substances médicamenteuses est essentiellement issue des eaux de procédés, elles sont constituées des eaux provenant des opérations d'extraction de l'antibiotique des milieux de culture. Le rejet est quasi continu du fait des nombreux réacteurs utilisés [5].

Les industries pharmaceutiques sont en partie responsables de la contamination du lac Léman et plusieurs sites de production sont à l'origine de rejets de 45 Kg par jour dans le Rhin [4].

Par ailleurs, de récentes études ont prouvé que les stations d'épuration sont incapables d'éliminer les résidus médicamenteux, qui restent de sérieux polluants des eaux de surfaces, car les établissements de santé utilisent des quantités importantes de divers médicaments comme les analgésiques, les antipyrétiques, les antibiotiques, les antiviraux, les antifongiques, les anticancéreux etc... Par conséquent, l'existence de certains médicaments périmés ou rejetés dans la nature, peut poser de graves problèmes de santé publique et d'environnement si aucune précaution n'est prise pour arrêter ce drame [6]

Le problème majeur dans notre vie est l'omniprésence des antibiotiques, qui perturbe l'équilibre précaire des microorganismes dans l'environnement. Au cours de millions d'années, les bactéries ont mis au point de nombreuses stratégies pour coexister paisiblement, parmi lesquelles la capacité de produire des antibiotiques pour se protéger contre les compétiteurs. D'autres organismes ont, dans leur constitution génétique, la capacité de détruire ces substances ; étant donné cette capacité, ces organismes sont dits résistants aux antibiotiques. Ces deux types de bactéries existent depuis toujours, mais avant l'utilisation généralisée des antibiotiques, les souches résistantes ne représentaient qu'une petite fraction de l'écosystème des microorganismes [7].

Parmi les méthodes de traitement de ces rejets pharmaceutiques, l'incorporation des techniques membranaires dans les processus de traitement des effluents industriels a vu le jour. Les membranes de filtration (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse) ont été alors utilisées à cette fin avec une efficacité et une sélectivité discutable [7-8].

Dans ce contexte, notre étude est réalisée dans le but de diminuer et pourquoi pas d'éliminer (voire récupérer) les traces d'antibiotique (pénicilline V) dans les eaux usées industrielles par un procédé membranaire (microfiltration); la technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. La force principale de cette technologie est le fait que cela fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une consommation d'énergie relativement faible et une conduction de processus facile et bien arrangée. Le terme technologie membranaire est un terme générique pour différents procédés de séparation très caractéristiques. Ces procédés sont du même type, car dans chacun d'eux une membrane est utilisée ; les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitement d'eaux souterraines, de surface, ou usées ; elles sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles.

Notre travail porte donc sur une étude expérimentale de la microfiltration d'une eau synthétique contenant la pénicilline V en utilisant deux modes d'écoulement frontal et tangentiel. Une étude de simulation de la microfiltration a été aussi réalisée utilisant uniquement le mode tangentiel du pilote monté au Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) par le logiciel SuperPro Designer. Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Une introduction générale qui présente l'objectif de notre travail ;

Le premier chapitre comporte les origines des pollutions des eaux et les méthodes de traitement ;

Les généralités sur les antibiotiques et leurs impacts sur l'environnement sont présentés dans le second chapitre.

Le troisième chapitre présente le logiciel SuperPro Designer et les étapes suivies pour la simulation.

Le quatrième chapitre se rapporte aux méthodes expérimentales utilisées pour la réalisation des différents essais ainsi que le matériel correspondant.

Le cinquième chapitre, décrit tous les résultats obtenus avec l'utilisation des trois pilotes de microfiltration travaillant en deux modes de filtration (frontale et tangentielle).

Enfin, une conclusion générale achève le travail résumant l'ensemble de nos résultats.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

### Introduction générale

- [1] C. Boillot, “Évaluation des risques écotoxicologiques liés aux rejets d’effluents hospitaliers dans les milieux aquatiques. Contribution à l’amélioration de la phase ‘caratérisation des effets’ .,” 2008.
- [2] L. Fernando and D. Zambrano, “Bioréacteur à membrane externe pour le traitement d’effluents contenant des médicaments anticancéreux : élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé,” 2009.
- [3] K. V. M. C. Gadipelly, A. Pérez-Gonzalez, G.D. Yadav, I. Ortiz, R. Ibriez, V. K. Rathod, “Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technoogies forr Water Treatment and Reuse,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 53 (29), pp. 11571–11592, 2014.
- [4] B. Melissa, “Impactes des substances pharmaceutiques sur l’eau et les milieux aquatiques.”
- [5] T. L, “La pollution de l’eau par les médicaments,” Rennes, Ecole Nationale de la Santé publique, 1992.
- [6] M. Bouyarmane, Habiba (RABAT, “Etude des processus d’adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO<sub>2</sub>-Apatite,” Université MOHAMMED V - AGDAL, 2014.
- [7] M. D. D. J. Ennigrou, L. Gzara, M. R. B. Romdhane, “Retention of Cadmium ions from aqueous solutions by poly (Ammonium Acrylate) Enhanced-Ultrafiltration,” *Chem. Eng. J.*, vol. 155, pp. 138–143, 2009.
- [8] C. B. P. Reiller, D. Lemordant, A. Hafiane, C. Moulin, “Extraction and release of metal ions by micellar enhanced ultrafiltration: Influence of complexation and pH, J,” *Colloid Interface Sci.*, vol. 177, p. 519, 1996.

---

# Chapitre I – Origines des pollutions des eaux et méthodes de traitement

---

- I.1 Introduction
- I.2 La pollution
  - I.2.1 Définition de la pollution
  - I.2.2 Les types de polluants
    - I.2.2.1 Les polluants organiques
    - I.2.2.2 Les polluants inorganiques
  - I.2.3 Définition d'une eau usée
  - I.2.4 Origine des eaux usées
    - I.2.4.1 Les eaux usées domestiques
    - I.2.4.2 Les eaux usées industrielles
    - I.2.4.3 Les eaux agricoles
    - I.2.4.4 Les eaux pluviales
  - I.2.5 Pollution industrielle de l'eau
  - I.2.6 Présence des médicaments dans les eaux usées
  - I.2.7 Procédés de traitement des eaux usées
    - I.2.7.1 Adsorption sur charbon actif
    - I.2.7.2 La décantation
    - I.2.7.3 La centrifugation
    - I.2.7.4 L'extraction liquide-liquide
    - I.2.7.5 Les procédés d'oxydation avancée (POA)
- I.3 Les procédés membranaires
  - I.3.1 La filtration sur membrane
  - I.3.2 Les procédés membranaires à gradient de pression
    - I.3.2.1 Microfiltration (MF)
    - I.3.2.2 Ultrafiltration (UF)
    - I.3.2.3 Nanofiltration (NF)
    - I.3.2.4 Osmose inverse (OI)

- I.3.3 Définition d'une membrane
- I.3.4 Mode de fonctionnement
  - I.3.4.1 La filtration frontale
  - I.3.4.2 La filtration tangentielle
- I.3.5 Classification des membranes
  - I.3.5.1 Selon le mécanisme de séparation
  - I.3.5.2 Selon la structure
  - I.3.5.3 Selon les matériaux
- I.3.6 Grandeurs caractéristiques des membranes
  - I.3.6.1 Flux de perméation
  - I.3.6.2 Perméabilité
  - I.3.6.3 Résistance hydraulique d'une membrane ( $R_m$ )
  - I.3.6.4 Seuil de coupure
  - I.3.6.5 Taux de rejet
  - I.3.6.6 Transmission
- I.3.7 Configuration des modules
  - I.3.7.1 Modules plans ou filtre presse
  - I.3.7.2 Modules tubulaires
  - I.3.7.3 Modules en fibres creuses
  - I.3.7.4 Modules spirales
- I.3.8 Limitation de transfert
  - I.3.8.1 Polarisation de concentration
    - I.3.8.1.1 Phénomène de polarisation de concentration négligeable
    - I.3.8.1.2 Phénomène de polarisation de concentration
    - I.3.8.1.3 Phénomène de polarisation de concentration et de dépôt
  - I.3.8.2 Le colmatage

## CHAPITRE I

### Origines des pollutions des eaux et méthodes de traitement

#### I.1 Introduction

Les problèmes écologiques sont devenus progressivement un véritable enjeu stratégique pour la plupart des entreprises, ces problèmes écologiques s'expliquent par plusieurs facteurs tels que : les crises environnementales, les phénomènes écologiques susceptibles de constituer les enjeux majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle (changements climatiques, pollution de l'eau, déforestation, perte de la biodiversité, ...) [1].

L'eau est un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques ; elle peut devenir un solvant, fluide thermique ou simplement liquide facile à manipuler. Ces propriétés expliquent pourquoi l'eau est impliquée dans toutes les grandes activités industrielles ; les usines utilisent l'eau de manière répétée au cours des stades successifs de la chaîne de fabrication.

Pour la plupart des techniques et opérations de fabrication, l'eau entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques. Elle les dissout partiellement, voire totalement ou les entraîne à l'état de suspensions colloïdales.

Utiliser l'eau, c'est pratiquement accepter de la polluer... En effet, toute activité industrielle engendre des rejets polluants qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées ni recyclées [2].

Il y a deux types différents de pollution pharmaceutique dans les eaux usées. Celle que l'on trouve dans les usines pharmaceutiques et celle que l'on trouve dans les usines de purification d'eau. Les traitements ne seront pas les mêmes car les concentrations en polluants sont différents. Dans les usines pharmaceutiques les concentrations en polluants sont plus importantes et les substances à traiter à chaque étape de la production sont mieux connues. De ce fait il est plus facile de trouver un type de traitement qui convienne exactement à l'élimination du polluant [3].

Dans les usines de purification les concentrations rencontrées sont plus faibles. La composition en polluant dépend de plusieurs facteurs et elle est donc plus difficile à estimer ; dans ces usines, il y a aussi les traitements biologiques pour lesquelles certaines substances peuvent être très sensibles [3].

Les différentes activités économiques amènent l'humanité à poser la question : quelle est la finalité de ces activités à long terme pour les générations à venir ?

Donc il faut que les entreprises assume leur responsabilité et améliorer leur activités quotidiennes, contrôler leurs impacts environnementaux. L'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) a lancé en 1996 une première norme environnementale internationale dénommée ISO 14001, qui a été revue et améliorée pour donner lieu à ISO 14001 version 2004. Cette dernière peut être appliquée par n'importe quelle organisation dans le monde. Cette norme repose sur des principes de management classiques, elle offre aux entreprises un cadre clair et structuré pour guider la mise en œuvre de leurs stratégies environnementales et favoriser l'amélioration de leur performance environnementale [1].

Dans ce chapitre, nous décrivons certaines généralités sur les polluants et les techniques de traitement des eaux usées, avec une description particulière des procédés membranaires.

## **I.2 La pollution**

### **I.2.1 Définition de la pollution**

Lorsqu'on parle de la pollution de l'environnement, il faut tenir compte de trois types de pollution : la pollution de l'air, la pollution du sol et la pollution de l'eau. La nature de cette pollution peut être chimique ou biologique. Nous nous focaliserons, sur la pollution chimique de l'eau et plus spécifiquement celle résultant du milieu industrielle [4].

### **I.2.2 Les types de polluants**

Plusieurs types de polluants minéraux et organiques ont été discernés dans les effluents industriels [5-6], généralement les différents types de polluants sont mélangés et agissent les uns vis-à-vis des autres. L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que la majorité des maladies qui affectent la population mondiale découlent de la pollution de l'eau.

Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

La pollution des eaux est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays.

### **I.2.2.1 Les polluants organiques**

Sont dangereux et plus nombreux, certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. On cite : le phénol, hydrocarbure, colorant, détergent et pesticide, etc... [7]. Dans le cas des matières organiques, les polluants peuvent augmenter la turbidité des eaux avec une diminution de la quantité d'oxygène dissous. Ces modifications environnementales ont de profondes conséquences sur les populations d'un milieu, les effets de ces polluants sont très variables suivant leur nature.

### **I.2.2.2 Les polluants inorganiques**

Dans l'environnement, les métaux lourds sont présents sous forme de traces comme : le mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [7].

## **I.2.3 Définition d'une eau usée**

La pollution de l'eau s'entend comme une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établie.

Les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement sont toutes des eaux usées. Aussi ils englobent les eaux de pluies et leur charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance [8].

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique.

## **I.2.4 Origine des eaux usées**

La qualité et l'origine des substances polluantes déterminent les catégories des eaux usées :

#### **I.2.4.1 Les eaux usées domestiques**

Les principales sources de la pollution urbaine sont des rejets urbains proviennent des différents usages domestiques de l'eau :

- ❖ Les eaux ménagères provenant des salles de bains, des cuisines, des eaux de lavages sont chargées de détergents, de graisses, de solvant et de débris organiques ;
- ❖ Les eaux «vannes» provenant des WC sont chargées de matières organiques azotées et de germes fécaux.

Aussi, il faut ajouter les eaux usées rejetées par les installations collectives, telles que les hôpitaux, les écoles, les commerces, les hôtels et restaurants, etc.

La pollution domestique a été diminuée prioritairement par le traitement des eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel grâce à l'assainissement.

#### **I.2.4.2 Les eaux usées industrielles**

Sont très différentes des eaux usées domestiques, leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. L'industrie est responsable de la moitié des rejets de polluants organiques et de la quasi-totalité des rejets toxiques : métaux lourds et polluants organiques persistants, selon ces activités, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- ❖ Des matières en suspension ;
- ❖ Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports) ;
- ❖ Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...) ;
- ❖ Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, papetières, cuirs et peaux, tanneries, mécaniques, textiles, pharmaceutiques...) ;
- ❖ Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques) ;
- ❖ Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

C'est une nécessité de traiter les eaux usées industrielles avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles ne sont mélangées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des stations d'épurations.

### **I.2.4.3 Les eaux agricoles**

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides, elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargées d'engrais nitrates et phosphates.

Sous une forme ionique ou en quantité telle qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau ou des retenues [9].

### **I.2.4.4 Les eaux pluviales**

Les eaux de pluie ruissellent dans les rues où sont accumulés les polluants atmosphériques, poussières, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules.

Les eaux de pluies, collectées normalement à la fois avec les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration, sont souvent drainées directement dans les rivières entraînant ainsi une pollution intense du milieu aquatique [9].

## **I.2.5 Pollution industrielle de l'eau**

Les activités industrielles produisent des eaux résiduaires issues des processus de fabrication (utilisation de solvants, réactions chimiques, nettoyage des locaux et matériaux...).

Si la réglementation pour la protection de l'environnement autorise les industriels à rejeter dans le milieu naturel, elle leur impose en revanche de s'assurer de ne pas dépasser des valeurs limites de rejet pour certaines substances visées par des directives communautaires. Ces valeurs limites sont définies spécifiquement pour chaque pays autorisant l'exploitation de l'installation. Pour respecter ces limites, les industriels doivent traiter leurs eaux résiduaires, soit à l'aide de leur propre station d'épuration, soit en passant une convention avec des stations d'épuration collectives.

Tout rejet significatif (sur la base de seuils déclaratifs) d'une installation classée pour la protection de l'environnement doit être déclaré aux autorités qui établissent un registre des émissions de polluants et des déchets accessible au public [2].

Le partenariat entre l'eau et l'industrie se développe avec le temps, les usines sont toujours implantées au bord de l'eau (rivière, canal ou mer) pour des raisons diverses :

- ❖ Les commodités de transport de matières premières et de produits finis ;
- ❖ La possibilité de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées : toute l'histoire des techniques industrielles est liée à l'utilisation de l'eau ;
- ❖ Les commodités de rejet de sous-produits de déchets générés au cours des opérations de fabrication.

### **1.2.6 Présence des médicaments dans les eaux usées**

Nombreuses molécules actives sont utilisées dans la formulation de médicaments destinés à l'humain ou à l'animal, après la consommation ces substances et leurs métabolites sont rejetés par l'organisme et se retrouvent directement dans l'environnement à travers les eaux usées des hôpitaux, des logements ou des exploitations agricoles, on cite aussi celles qui sont restituées par les industries pharmaceutiques [10].

Quelques molécules sont présentes dans l'environnement en faible quantité ( $\mu\text{g/L}$ ) comme les hormones naturelles, antibiotiques, antiparasitaires, de produit anti-cholestérol et les anti-cancéreux radioactifs dans les eaux souterraines est parfois dans l'eau potable. Les stations d'épuration et les installations de fabrications d'eau potable ne sont pas conçues pour traiter spécifiquement des composés organiques à l'état de traces comme le sont les médicaments.

L'Inde classée le 4<sup>ème</sup> producteur de médicaments avec 8% du marché mondial et 22% de celui des génériques, dans les faubourgs d'Hyderabad, une métropole de plus de six million d'habitants, au sud de l'Inde, a grandi un des principaux centres mondiaux de fabrication de médicaments génériques. C'est à Patancheru que sont fabriqués les génériques à destination de l'Asie, de l'Afrique, mais aussi du Brésil ou de Turquie. Joakim Larsson, scientifique suédois, a analysé l'eau à la sortie de l'usine de traitement des eaux de ce complexe biotechnologique qui contient plus de 90 usines avant d'être rejetée dans la nature. Il a trouvé 21 principes actifs pharmaceutiques, des concentrations très élevées de l'antibiotique ciprofloxacine, il a confirmé aussi la présence de l'antihistaminique cetirizine à haute dose dans les puits des villages de la périphérie [11].

Aussi la Chine est l'un des pays où la sur- utilisation des antibiotiques est la plus grave, les antibiotiques représentent 70% de la production de médicaments du pays. Dans les pays occidentaux la proportion est d'environ 30%.

Le quotidien du peuple en 2014, a publié article sous le titre « les antibiotiques dans les eaux de surface présentent un risque indirect pour la santé » ; un groupe de recherche contenant six chercheurs de l'Université des sciences et technologies de la Chine de l'Est, de l'Université Tongji et de l'Université Tsinghua, ont découvert des niveaux très élevés d'antibiotiques qui polluent l'eau de surface, ce qui constitue un risque pour l'écosystème et la santé humaine. Selon leurs résultats, 159 types de produits pharmaceutiques ont été découverts dans l'eau du pays, dont 68 sont des antibiotiques. Les concentrations ont parfois atteint des centaines de ng/L, tandis que, dans les pays occidentaux, les chiffres sont en dessous de 20 ng/L [12].

Le tableau I-1 représente quelques travaux réalisés sur l'élimination de quelques substances médicamenteuses trouvées dans les effluents liquides et les différentes méthodes de traitement.

Tableau I-1 : Différents molécules pharmaceutiques détectés dans les effluents liquides et leurs traitements

Références	Médicaments	Méthode du traitement
Giger, 2000 [13]	Ciprofloxacine	Le taux de dégradation est de l'ordre de 55 à 75% par un traitement aérobie des effluents municipaux
Golet et al, 2003 [14]	Quinolones	Sont éliminées à 90% dans les STEP par une adsorption sur les boues qui jouent un rôle d'épurateur important
Aksu et Tunc, 2005 [15]	Pénicilline G	Bien détruite par biosorption et les charbons activés
Göbel et al, 2007 [16]	sulfaméthoxazole	Bioréacteur à membrane avec un taux d'élimination de 80%. Station à boues activées conventionnelle : taux d'élimination 5 à 21 %
Watkinson et al, 2007 [17]	Ciprofloxacine, sulfaméthoxazole, lyncomycine et triméthoprime	Les teneurs en antibiotiques sont réduites de 92 % dans une STEP conventionnelles à charbon activé (0.05 à 0.6 µg/L)

	Acide nalidixique, enrofloxacin, roxithromycine, norfloxacin, oleandomycine, triméthoprime, tylosine et lincomycine	Dans une STEP qui utilise la microfiltration et l'osmose inverse, les teneurs sont extrêmement basses de 0.01 ng/L à 0.001
Mellah et al, 2014 [18]	phénobarbital et l'ibuprofène	Adsorption en batch sur un charbon actif en poudre. Les résultats obtenus montrent qu'avec des basses concentrations la capacité d'adsorption est très importante, aussi le taux d'adsorption à l'équilibre varie de façon inverse avec les concentrations initiales étudiées pour les deux médicaments.

### I.2.7 Procédés de traitement des eaux usées

Nous présentons dans cette partie les techniques les plus employées et les plus faciles à mettre en œuvre pour diminuer la pollution industrielle, on site :

#### I.2.7.1 Adsorption sur charbon actif

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement, elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques  $\mu\text{m}$  de dimension, soit sous forme de grain [19].

#### I.2.7.2 La décantation

La décantation est une opération de séparation mécanique, sous l'action de la gravitation, de plusieurs phases non miscibles dont l'une au moins est liquide. On peut ainsi séparer soit plusieurs liquides non miscibles de densité différente, soit des solides insolubles en suspension dans un liquide.

Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, il suffit de laisser reposer le mélange pour que le liquide le plus dense se dépose au-dessous du moins dense. Au laboratoire ce procédé est couramment employé lors des extractions liquide-liquide impliquant une phase aqueuse et une phase organique. Le matériel utilisé est une ampoule à décanter permettant de séparer les deux liquides [20]. Cette technique de séparation est surtout utilisée pour le traitement des eaux usées des milieux urbains.

### **I.2.7.3 La centrifugation**

La centrifugation est une technique permettant de séparer les composés d'un mélange en fonction de leur densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux liquides soit de particules solides en suspension dans un liquide. L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelée centrifugeuse [20-21].

Le traitement par centrifugation purifie donc l'eau grâce à une extraction, ce genre de traitement permet d'obtenir de l'eau pure pouvant être utilisée à diverses fins, par ailleurs, la centrifugation est un procédé beaucoup plus rapide que la décantation de l'eau.

### **I.2.7.4 L'extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physico-chimique de séparation et de concentration de composés ou d'éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs attractants dissous dans un diluant encore appelée solvant [22].

### **I.2.7.5 Les procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants [23-24-25-26].

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes :

- ❖ Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ) ;
- ❖ Les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ;  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ;
- ❖ Les procédés d'oxydation sonochimique ;
- ❖ Les procédés d'oxydation électrochimique.

Le couplage  $H_2O_2/Fe^{2+}$  représente le système d'oxydation avancée le plus connu et le moins complexe, lequel est souvent employé dans le traitement des effluents industriels [27]. Chebli (en 2012, Algérie) a étudié l'élimination des colorants azoïques présents dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie par le couplage d'un procédé d'oxydation avancée (POA) utilisé comme prétraitement et un traitement biologique conventionnel.

Ses résultats ont montré que la photocatalyse est efficace pour le traitement des eaux polluées par des colorants azoïques, la décoloration a dépassé 91% [28].

### **I.3 Les procédés membranaires**

La perm-sélectivité des membranes a été découverte dès le XVIIIe siècle. Cependant le développement industriel des techniques à membrane ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant [29].

Ce sont les techniques de dialyses qui ont permis les premières d'effectuer des séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant. Cette approche a donné lieu au développement de :

- ❖ l'hémodialyse qui désigne l'élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane ;
- ❖ l'électrodialyse qui consiste à une séparation par membrane à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres.

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration, Figure I-1) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique : une couche fine (d'épaisseur environ 50  $\mu m$ ) supportée par une couche plus épaisse ( $>100\mu m$ ).

### I.3.1 La filtration sur membrane

Est un procédé de séparation physique se déroulant en phase liquide. Le but est de purifier, fractionner ou concentrer des espèces dissoutes ou en suspension dans un solvant au travers d'une membrane. Ces procédés consomment relativement peu d'énergie et sont sélectifs.

Cette technique permet de séparer par filtration un liquide des micro-organismes qu'il contient pour pouvoir les dénombrer. Cette méthode s'applique à des liquides sans particules solides. Les membranes sont en général caractérisées par :

- ❖ La taille des pores ;
- ❖ Le seuil de coupure (masse moléculaire critique pour laquelle 90% des solutés sont retenus par la membrane) ;
- ❖ Leur sélectivité ;
- ❖ Leur perméabilité.

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- ❖ le fluide à traiter ;
- ❖ le fluide traité ;
- ❖ la membrane.

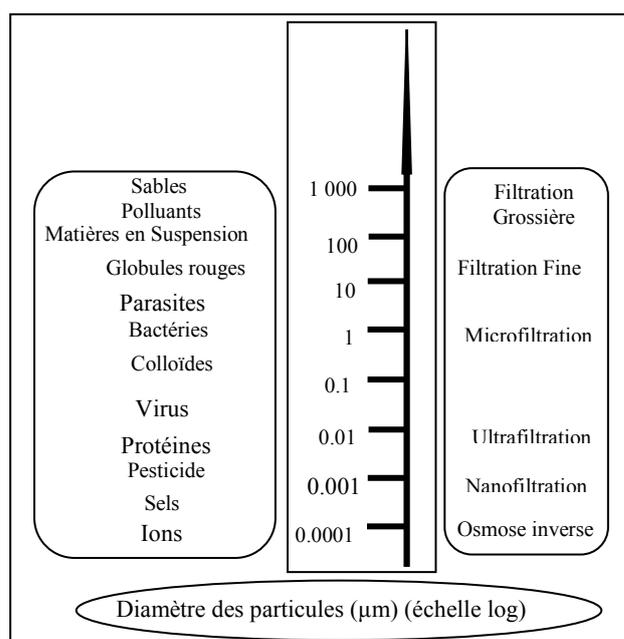


Figure I-1 : Echelle de taille des particules (en µm) et quelques

procédés de solvo-transfert [29].

Pour synthétiser, on peut affirmer que les techniques séparatives à membranes sont des procédés physiques de séparation qui utilisent les propriétés de tamisage moléculaire d'une membrane poreuse balayée par le liquide contenant les constituants à séparer.

### **I.3.2 Les procédés membranaires à gradient de pression**

Les techniques membranaires opérant en milieu liquide et faisant intervenir la pression comme force motrice sont les suivantes :

#### **I.3.2.1 Microfiltration (MF)**

Elle peut être définie comme un procédé de séparation solide/liquide. Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) et rend possible la rétention de particules en suspension ou de bactéries dont la taille se situe entre 0.1 et 10  $\mu\text{m}$ . Les pressions appliquées sont de quelques dixièmes de bar pour éviter un colmatage important.

#### **I.3.2.2 Ultrafiltration (UF)**

L'ultrafiltration permet la séparation de macromolécules et d'espèces colloïdales. Le solvant ainsi que les solutés de faible masse molaire traversent la membrane selon un mécanisme convectif sous l'effet de la pression, tandis que les espèces de taille supérieures (colloïdes, protéines, polymères) sont retenues.

Les pressions (jusqu'à 5 bar) sont supérieures à celles rencontrées en microfiltration et le seuil de coupure se situe entre 103 et 106 Dalton ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

#### **I.3.2.3 Nanofiltration (NF)**

La nanofiltration est un procédé de séparation membranaire plus récent (1990) qui se situe à la transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration tant au niveau du seuil de coupure (200 à 1000 Dalton) qu'au niveau de la pression transmembranaire (5 à 25 bar). Comparée à l'osmose inverse, les membranes de nanofiltration possèdent une structure moins dense qui permet d'obtenir des flux de perméation supérieurs pour des pressions inférieures. Ce procédé sera moins coûteux car il impliquera une consommation d'énergie moindre.

Comparées aux membranes d'ultrafiltration, les membranes de nanofiltration ont une structure de pores plus resserrée et peuvent, de ce fait, rejeter les petites molécules organiques ayant un

poinds moléculaire de seulement 200-300 Dalton. Les membranes de nanofiltration possèdent également une sélectivité spécifique vis à vis des espèces ioniques, une rétention plus faible des co-ions monovalents que des co-ions divalents et une forte rétention globale pour les sels minéraux à faible concentration (jusqu'à dilution infinie) [30-31-32].

#### I.3.2.4 Osmose inverse (OI)

Ce procédé utilise des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels.

La séparation solvant-soluté se fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion : le solvant s'adsorbe dans la phase membranaire puis diffuse à travers le matériau. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique exercée en amont de la membrane par la solution filtrée pour observer un flux de perméat à travers la membrane. Les pressions appliquées varient de 20 à 80 bar [33].

#### I.3.3 Définition d'une membrane

Une membrane permselective est une barrière qui permet certains transferts de matière entre deux milieux qu'elle sépare et qui en interdit d'autres ou, de façon moins restrictive, qui en favorise certains par rapport à d'autres [34]. La fraction passant à travers la membrane est appelée perméat ou filtrat et celle retenue par la membrane est appelée retentât [35] (Figure I-2). On peut, dans une première approche, considérer ces procédés comme des procédés de filtration en milieu liquide qui utilisent des membranes dont les diamètres de pores diminuent progressivement quand on passe de la microfiltration à l'ultrafiltration puis à la nanofiltration et enfin à l'osmose inverse [34].

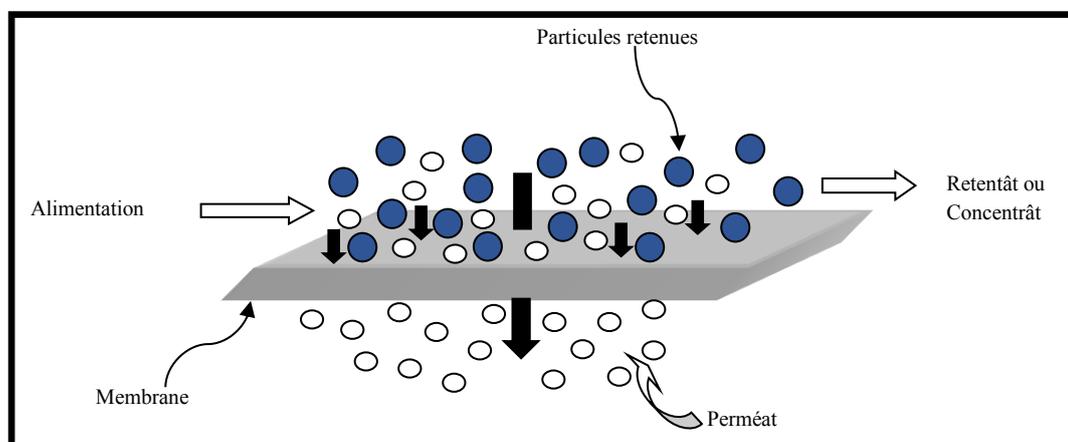


Figure I-2 : Une membrane sélective [36].

### I.3.4 Mode de fonctionnement

Les membranes peuvent être utilisées en filtration selon deux fonctionnements principaux. La filtration frontale (Dead-end) ou la filtration tangentielle (Cross flow).

Ces deux modes sont très importants et correspondent à deux technologies et deux approches complètement différentes de la filtration [37].

#### I.3.4.1 La filtration frontale

La filtration frontale est une technique adaptée aux liquides peu chargés, consiste en l'application d'un gradient de pression sur le liquide afin de le forcer à traverser le média [38]. Aussi est la plus simple à mettre en œuvre et la moins onéreuse, l'écoulement de la solution dans cette filtration est perpendiculairement à la surface de la membrane (Figure I-3). Toute la matière retenue s'accumule sur la membrane, ce type de procédé n'atteint jamais un état stationnaire.

Ce type de filtration nécessite un faible investissement, des coûts énergétiques de fonctionnement qui sont faibles par rapport à la filtration tangentielle, mais il permet de filtrer des solutions en suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatant dans un secteur d'activité donné. En effet si la solution est fortement colmatant le dépôt devient tel que les flux deviennent trop faible pour que l'opération puisse fonctionner avec des débits raisonnables.

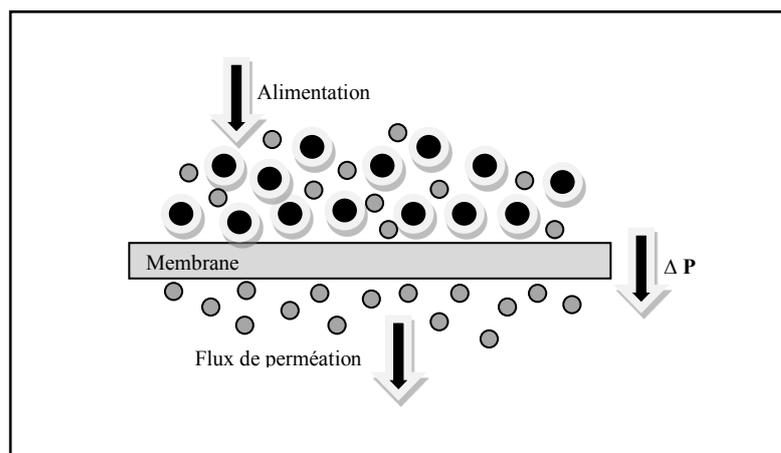


Figure I-3 : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale.

### I.3.4.2 La filtration tangentielle

En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane avec une vitesse moyenne, imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière.

En filtration tangentielle, lors d'un changement de pression, les espèces arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un certain temps à se construire ; durant cette phase, le flux décroît (Figure I-4). Ensuite, un équilibre peut être atteint et le flux peut se stabiliser dans un état stationnaire.

La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures) avec un flux de perméation à peu près constant [38].

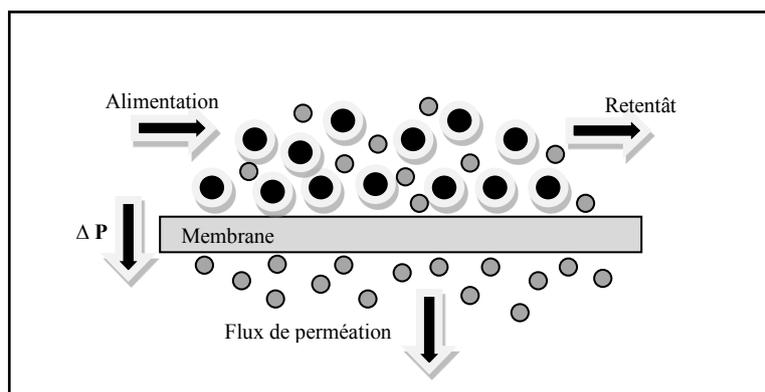


Figure I-4 : Présentation du fonctionnement de la filtration Tangentielle.

### I.3.5 Classification des membranes

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes en vue d'un type de séparation donné repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, durée de vie) dans les conditions réelles [39].

On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à une séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie [40].

#### I.3.5.1 Selon le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris.

Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la fraction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante [39] :

❖ Membranes échangeuses d'ions : Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes, ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses de cations) [39].

❖ Membranes poreuses : ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0,01 à 1  $\mu\text{m}$ . Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celle de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenus, et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores. En général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des membranes poreuses en microfiltration ou ultrafiltration. Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrée autour d'une seule valeur :

- Soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropores ;
- Soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des mésopores ;
- Soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas des macropores [41].

❖ Membranes denses : cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère [41].

### **1.3.5.2 Selon la structure**

Trois types de structures sont définis : symétriques, asymétriques ou composites. Les deux premières sont élaborées à partir d'un même matériau, alors que la dernière est composée d'un assemblage de matériaux [42]. Les matériaux utilisés sont de nature organique (polymères) ou minérale (céramiques...).

❖ Membranes symétriques : Les membranes symétriques sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses (figure I-5). Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective.

Les membranes de microfiltration/haute ultrafiltration fabriquées par irradiation de particules chargées ou par étirement sont des membranes symétriques poreuses.

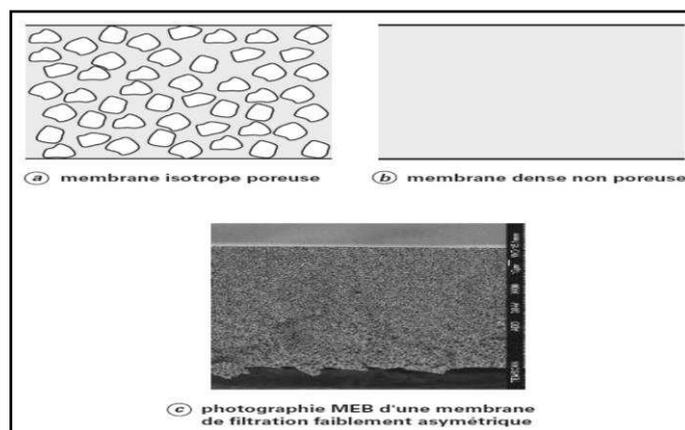


Figure I-5 : Représentation schématique de membranes symétriques [40].

❖ Membranes asymétriques ou anisotropes : Les membranes asymétriques ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. On distingue deux parties bien distinctes : la (ou les) peau et la sous-couche poreuse (figure I-6).

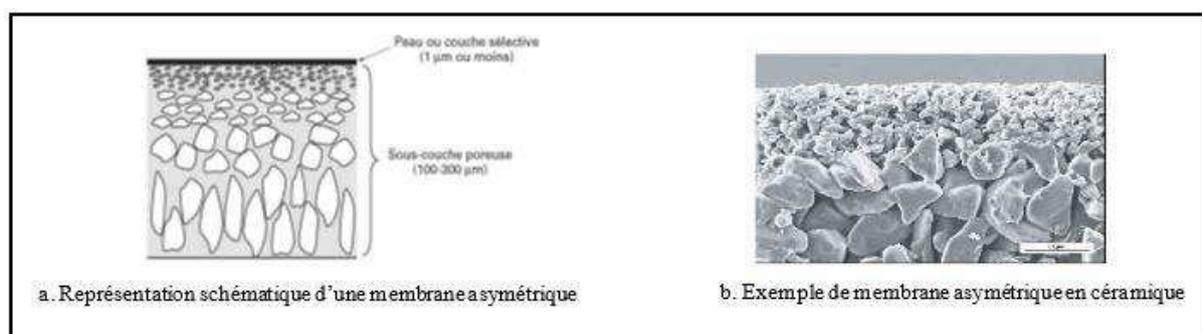


Figure I-6 : Membranes asymétriques ou anisotropes.

La peau est la partie sélective de la membrane. Elle possède la porosité la plus faible et les pores les plus petits. Son épaisseur est très faible devant celle de la membrane : de l'ordre de 1 µm ou moins.

Cette faible épaisseur permet d'associer une haute sélectivité à une haute perméabilité. Les performances en filtration de la membrane ne dépendent donc que des performances de la peau. La peau sera donc mise directement en contact avec le fluide à filtrer. La sous-couche poreuse forme la plus grande partie de la membrane.

Elle possède une porosité souvent très importante (60 à 80%), associée une à des pores de grandes dimensions (à l'échelle du micromètre). Elle n'offre pas de sélectivité et n'influe pas sur la perméabilité. Son rôle est d'assurer la résistance mécanique de la membrane.

Dans le cas de membranes planes, une seule peau est observée (figure I- 6 (a)). Dans le cas de membranes de géométrie à fibres creuses, une ou deux peaux peuvent être réalisée(s), comme le montre (figure I-7).

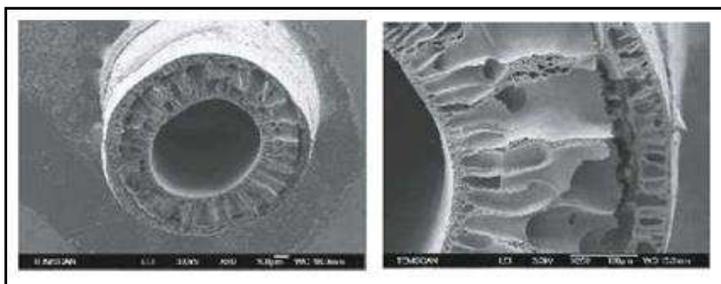


Figure I-7 : Exemple de membrane asymétrique à double peau- Membrane de microfiltration en PVDF de géométrie fibre creuse [40].

❖ Membranes composites : Les membranes composites sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques (figure I-8). Elles ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active sélective. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées. Les autres couches ont une porosité croissante et permettent de garantir la tenue mécanique de la couche active. Les membranes composites sont essentiellement des membranes planes ou tubulaires de nanofiltration ou d'osmose inverse (à l'exception près d'une fibre creuse de nanofiltration).

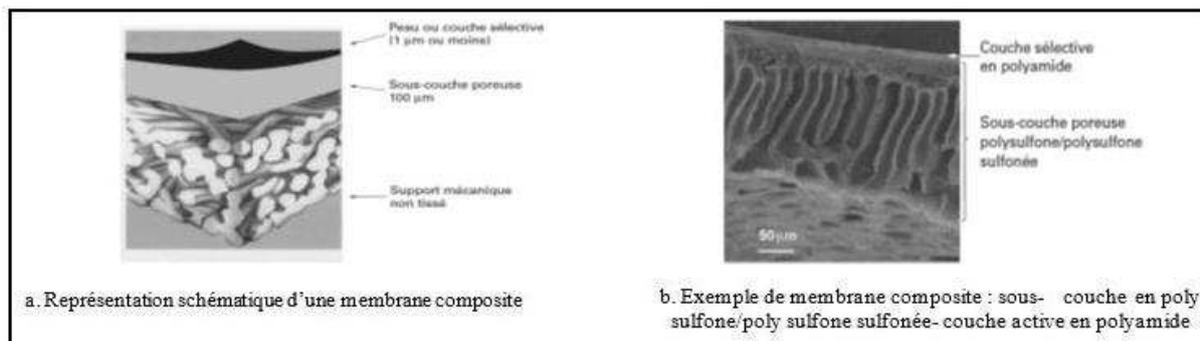


Figure I-8 : Membranes composites [42].

### I.3.5.3 Selon les matériaux

Les matériaux membranaires doivent avoir une résistance chimique, thermique et mécanique en accord avec le procédé et le fluide utilisé.

Les matériaux doivent pouvoir être mis en forme facilement et permettre la fabrication d'une membrane fine, résistante, sélective et perméable :

- La résistance chimique : Est liée à la nature du fluide traité (pH, oxydant/réducteur...). Ainsi qu'aux nettoyages mis en œuvre lors de la lutte contre le colmatage et/ou la désinfection des installations. L'agressivité des solutions de nettoyages et la fréquence de ceux-ci vont conditionner la durée de vie des membranes.
- La résistance thermique : Pour quelques matériaux, il est imposé la plage de température d'utilisation en continu ou de manière momentanée (lors de phases de stérilisation, par exemple).
- La résistance mécanique : Dépend du matériau mais aussi de la structure de la membrane et de sa géométrie, elle n'est donc pas directement liée aux matériaux composant la membrane.

Deux grandes catégories existent : les membranes organiques ou polymères et les membranes minérales.

❖ 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.

❖ Les membranes minérales (ou inorganiques) : ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ...) [41].

### I.3.6 Grandeurs caractéristiques des membranes

#### I.3.6.1 Flux de perméation

Le flux de perméat d'une membrane est une grandeur spécifique qui représente le débit de solution traversant la membrane par unité de surface, et qui s'exprime en  $m^3/(s m^2)$ , lors de la filtration d'un solvant pur, l'expression du flux de perméat est :

$$J_v = \frac{PTM}{\mu R_m} \quad (I-1)$$

Où  $J_v$  est le flux de perméat,  $PTM$  la pression transmembranaire,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide,  $R_m$  est la résistance membranaire au transfert du solvant [33].

#### I.3.6.2 Perméabilité

Sous l'action de la  $PTM$ , le solvant entraîne sélectivement les solutés à travers la membrane. Le flux de solvant  $J_v$ , qui traverse la membrane est proportionnel à la pression transmembranaire selon la loi de Darcy (I-1).

On définit la perméabilité hydraulique  $L_p$  (Equation I-2) qui est valable pour toutes les membranes.

$$L_p = \frac{J_v}{PTM} \quad (I-2)$$

Avec  $L_p$  : Perméabilité hydraulique de la membrane en  $m^3/(s m^2 Pa)$  ou  $L/(h m^2 bar)$ .

La perméabilité hydraulique  $L_p$  n'est pas une caractéristique intrinsèque de la membrane car elle dépend du solvant via la viscosité du perméat qui est fonction de la température et du fluide (il est nécessaire de préciser la température à laquelle sont réalisées les mesures en raison de l'influence de celle-ci sur la viscosité du fluide).

$$J = L_p * PTM = PTM/(\mu * R_m) \quad (I-3)$$

Pour obtenir des valeurs de perméabilité plus précises, il est possible d'exprimer la perméabilité pour une température donnée, par exemple à 50°C [33] :

$$Lp_{(50^{\circ}\text{C})} = \left( \frac{\mu_{(T)}}{\mu_{(50^{\circ}\text{C})}} \right) * Lp_{(T)} \quad (\text{I-4})$$

### I.3.6.3 Résistance hydraulique d'une membrane ( $R_m$ )

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 reliée à sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{\mu L_p} \quad (\text{I-5})$$

Cette relation nous permet de déterminer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire [42].

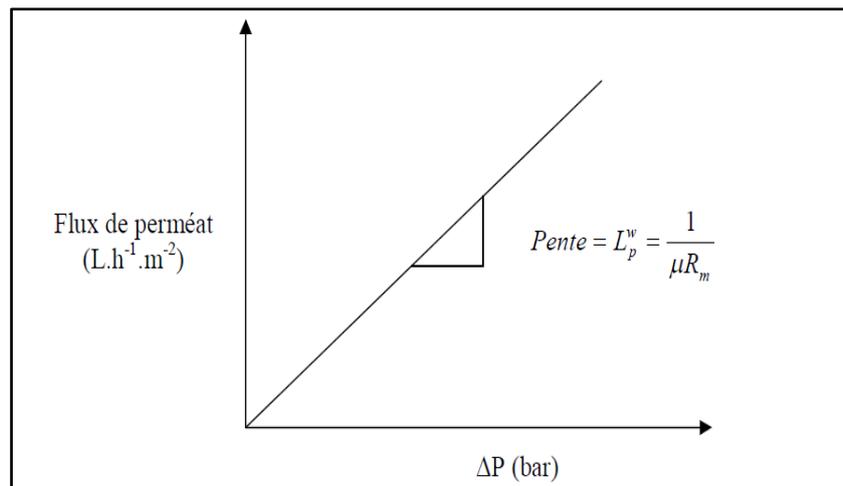


Figure I-9 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.

### I.3.6.4 Seuil de coupure

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 95% par la membrane. 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 (1Da= 1 g/mol).

Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi à sa charge, à son degré d'hydratation du pH et au pouvoir ionique de la solution à filtrer, à la pression d'opération et le flux de perméation, et aussi à l'élasticité et la charge de la membrane.

En pratique, le seuil de coupure, c'est la courbe de rétention qui caractérise une membrane. Elle permet de situer le domaine de son application et d'évaluer ses performances face à un problème donné [43].

### 1.3.6.5 Taux de rejet

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 chimiques de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention ou de rejet TR qui est défini par [44] :

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \quad (I-6)$$

Il y a deux valeurs extrêmes des  $TR$  (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.  $C_{SP}$  et  $C_{SA}$  sont successivement les concentrations d'un soluté dans le perméat et dans l'alimentation [39].

Ce paramètre caractérise la qualité d'une séparation soluté/solvant. Celui-ci représente la capacité de la membrane à retenir une espèce présente en solution. Deux taux de rejet peuvent être définis :

✓ La rétention dite observée ' $Ret^{obs}$ ', qui tient compte à la fois du rôle de la membrane et du dépôt colmatant. Elle est déterminée expérimentalement par dosage des solutions, et calculé à partir des concentrations du retentât ( $C_{ret}$ ) :

$$Ret^{obs} = \left(1 - \frac{C_p}{C_{ret}}\right) * 100 \quad (I-7)$$

$C_p$  : Concentration du perméat ( $g.L^{-1}$ ),  $C_{ret}$ : concentration du retentât ( $g.L^{-1}$ ).

✓ La rétention intrinsèque qui tient compte du rôle de la membrane. C'est la concentration créée par la concentration de polarisation à la paroi de la membrane Cette concentration ne peut

être déterminée expérimentalement ; on a donc recours à des hypothèses et des modèles. Elle est calculée avec la concentration à la paroi de la membrane ( $C_m$ ) :

$$Ret^{int} = \left(1 - \frac{C_p}{C_m}\right) * 100 \quad (I-8)$$

$C_m$  : Concentration à la paroi de la membrane ( $g.L^{-1}$ ) [45].

La solution à traiter se divise au niveau de la membrane en deux courants de concentration différents :

- ✓ Une partie qui passe à travers la membrane ou perméat  $Q_p$  ;
- ✓ Une partie retenue à la surface de la membrane, appelée concentrât ou retentât  $Q_r$ , et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.

La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion ( $Y$ ) de l'opération de séparation [39] :

$$Y = \frac{Q_p}{Q_r} \quad (I-9)$$

### **I.3.6.6 Transmission**

C'est la fraction de soluté qui est passée à travers la membrane (Equation I-9). Tout comme la rétention on obtient une transmission observée (Equation I-10) ou intrinsèque (Equation I-11) [45].

$$Tr = \left(\frac{C_p}{C_{ret}}\right) * 100 \quad (I-10)$$

$$Tr^{obs} = 100 - Ret^{obs} \quad (I-11)$$

Par analogie on a :

$$Tr^{int} = 100 - Ret^{int} \quad (I-12)$$

### **I.3.7 Configuration des modules**

La géométrie des membranes est souvent assimilée à la géométrie des modules. Ainsi, il est courant de parler de membrane plane, spiralée, tubulaire ou fibre creuse. En fait, il n'existe que deux géométries : les membranes planes et les membranes cylindriques.

### **I.3.7.1 Modules plans ou filtre presse**

Cette configuration, dérivée des filtres presses, est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support.

### **I.3.7.2 Modules tubulaires**

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux (monolithes) fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle.

### **I.3.7.3 Modules en fibres creuses**

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse.

### **I.3.7.4 Modules spirales**

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du retentât [33].

## **I.3.8 Limitation de transfert**

### **I.3.8.1 Polarisation de concentration**

L'importance du phénomène de polarisation de concentration entraîne une limitation du transfert du solvant qui est fonction de la pression appliquée. Il est ainsi possible de définir différentes zones lors de la filtration d'une suspension Figure I-10. Dans la première zone, la couche de polarisation est négligeable, le flux de perméation augmente proportionnellement à la pression appliquée.

Dans la seconde, l'effet de la couche de polarisation se fait ressentir : le flux de perméation n'est plus proportionnel à la pression transmembranaire. Puis, dans la dernière, le flux est contrôlé par la couche de polarisation et l'apparition du dépôt à la surface de la membrane.

La valeur maximale de flux qui peut être atteinte lors d'une filtration s'appelle le flux limite, cette valeur correspond à un état où toute la surface de la membrane est colmatée.

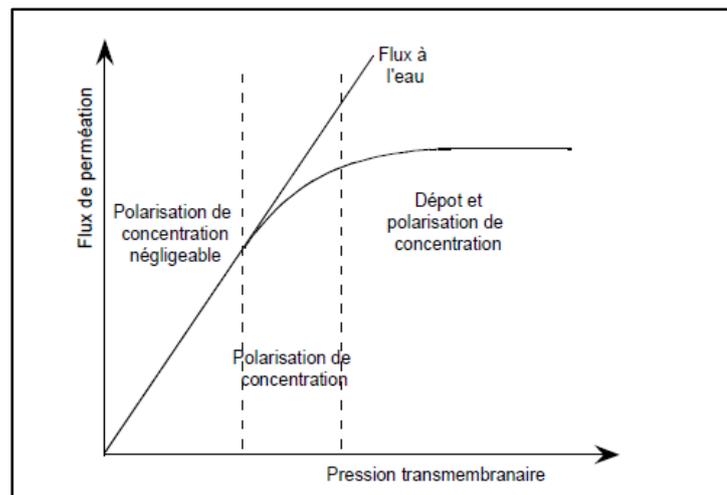


Figure I-10 : Evolution du flux à l'état stationnaire en fonction de la pression pour le flux à l'eau (droite) et la filtration d'une suspension (courbe). Présentation des différents mécanismes de colmatage [46].

Ces différentes zones, les phénomènes ayant lieu, ainsi que la façon de les décrire vont maintenant être présentés :

#### I.3.8.1.1 Phénomène de polarisation de concentration négligeable

Lors de la filtration de l'eau, ou lorsque le phénomène de polarisation de concentration est négligeable, le flux de perméation est relié à la pression transmembranaire à partir de la perméabilité de la membrane. Sur la Figure I-10, la pente de la droite dans cette zone est la perméabilité de la membrane. Le formalisme de Poiseuille permet de définir la perméabilité d'une membrane en fonction de paramètres locaux de la façon suivante [46] :

$$L_p = \frac{1}{\mu R_m} = \frac{n_p \cdot \pi \cdot r_p^4}{8 \cdot \mu \cdot e_m \cdot \tau_m} \quad (\text{I-13})$$

Avec  $n_p$  le nombre de pores par unité de surface de membrane,  $r_p$  le rayon du pore,  $e_m$  l'épaisseur de la membrane et  $\tau_m$  la tortuosité moyenne des pores de la membrane.

Ce régime de filtration est particulièrement recherché lors de la filtration de suspensions étant donné que la seule résistance au passage du fluide est la résistance de la membrane. Différents phénomènes de colmatage peuvent apparaître et avoir pour effet de diminuer la perméabilité de la membrane [46].

Ces phénomènes sont relatifs au colmatage du média filtrant par différents mécanismes : le blocage des pores, la capture de particules ou l'adsorption d'espèces (Figure I-11). Ces types de colmatages ne sont pas directement fonction de la pression mais plutôt des interactions fluide/membrane. En effet si les pores de la membrane sont de l'ordre de taille des particules filtrées, il y a une probabilité que les particules bloquent certains pores du média. Les interactions physico-chimiques entre molécules et média filtrant peuvent entraîner un colmatage par adsorption des molécules sur la surface de la membrane [46].

Ce colmatage implique généralement des macro-solutés tels que des protéines ou des polysaccharides qui s'adsorbent à la surface de la membrane jusqu'à l'intérieur des pores. Le dernier de ces phénomènes particuliers de colmatage est la capture de particules liées à la structure intrinsèque du média filtrant et aux affinités physicochimiques et électrostatiques des particules [46].

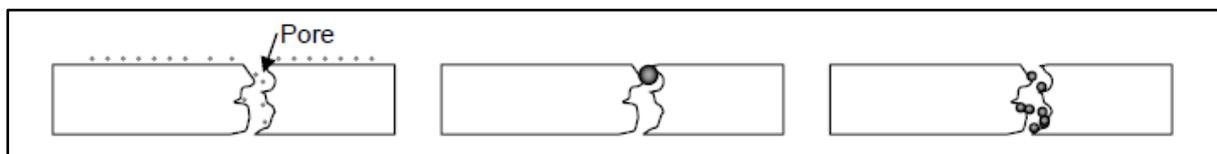


Figure I-11 : Présentation des différents phénomènes de colmatages ayant lieu dans le média filtrant [46].

#### I.3.8.1.2 Phénomène de polarisation de concentration

Au-delà d'un certain flux de perméation, le phénomène de polarisation devient important. Il peut se décrire par le modèle osmotique. La différence de concentration (Figure I-12) entre la membrane ( $C_m$ ) et le compartiment perméat ( $C_p$ ) qui peut être décrite par le modèle du film entraîne une différence de potentiel chimique de part et d'autre de la membrane. Ainsi ce gradient entraîne l'apparition d'une pression dite osmotique qui se développe du compartiment le moins concentré (perméat) vers le plus concentré (retentât). Cette pression osmotique s'oppose en partie à la pression appliquée diminuant ainsi la force agissante.

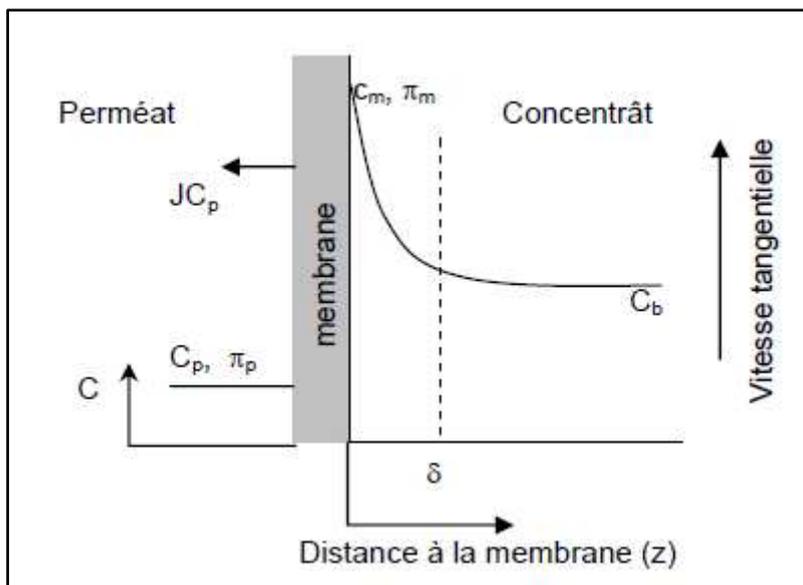


Figure I-12 : Evolution de la concentration radiale de la membrane et présentation des phénomènes de transport de matière mis en jeu lors du colmatage [46].

Ce phénomène décrit par le modèle osmotique permet de réécrire l'équation de la façon suivante :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu \cdot R_m} \quad (I-14)$$

Où  $\Delta \pi$  est la différence de pression osmotique entre le perméat et le retentât au niveau de la membrane. La pression effective est donc plus faible que la pression appliquée, et le flux est réduit en conséquence (Figure I-13).

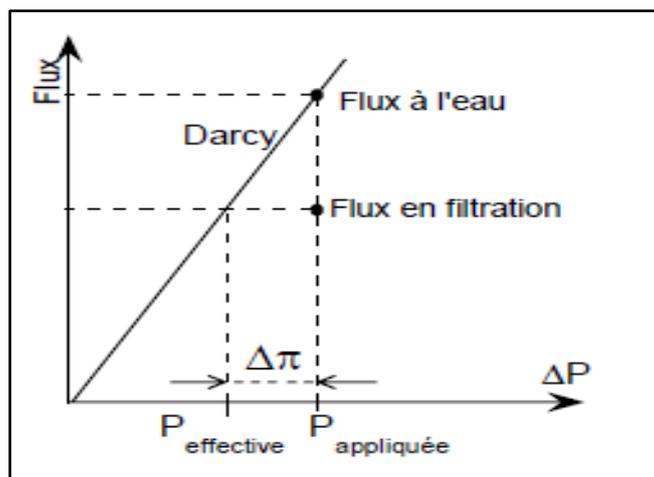


Figure I-13 : Effet de la pression osmotique.

### **I.3.8.1.3 Phénomène de polarisation de concentration et de dépôt**

Au-delà de certaines conditions, le flux de perméation amène une quantité de matière telle que la suspension au niveau de la membrane n'est plus stable, cela se matérialise par l'apparition d'un dépôt. Le type de dépôt formé diffère en fonction des propriétés physicochimiques du fluide, il peut se concrétiser de différentes façons :

- ❖ Formation d'un gel ;
- ❖ Modification des espèces à la surface de la membrane : précipitation, cristallisation ;
- ❖ Contraintes rhéologiques inférieures à une contrainte seuil entraînant un arrêt de l'écoulement ;
- ❖ Rapprochement tel que les particules colloïdales dépassent le maximum de répulsion et coagulent.

Ces dépôts peuvent selon les particules être irréversibles ou réversibles avec une certaine cinétique qui sera fonction de leur nature. A l'apparition du dépôt est associée une résistance au transfert de solvant. La loi de Darcy modifiée peut être écrite de cette façon :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu (R_c + R_m)} \quad (I-15)$$

Où  $R_c$  est la résistance de colmatage.

### **I.3.8.2 Le colmatage**

Le colmatage des membranes est un problème rencontré en filtration membranaire des eaux de surface. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage [47-48], sur les indicateurs de colmatage [49-50] ou sur les mécanismes de colmatage [51].

Le phénomène de colmatage qui intervient à l'interface membrane/solution ou dans le volume poreux (formation d'un gâteau, adsorption, bouchage de pores ...) et dont la conséquence est une diminution de la perméabilité et une variation de la sélectivité de la membrane au cours du temps réduisant ainsi le flux de perméation et donc la productivité du procédé (loi de filtration–transfert de solvant à travers la membrane) (filtration membranaire). Le colmatage peut être contrôlé et limité dans des conditions expérimentales adaptées. Parfois, c'est le colmatage qui permet la séparation des solutés.

La différence de pression entre l'alimentation et le perméat de la membrane est la pression transmembranaire (PTM) qui indique le colmatage de la membrane lorsque cette dernière est opérée à flux de perméat constant.

La membrane basse pression peut être aussi opérée à PTM constante et débit variable, mais cela est plus courant dans les laboratoires que dans les usines qui ont des besoins de production à respecter [52-53].

Afin de contrôler le colmatage lors de l'opération des membranes et ainsi ne pas limiter la productivité, des lavages sont réalisés sur la membrane. Ils ont pour objectif de recouvrir une partie de la perméabilité perdue avec le temps lors de la filtration. Trois types de lavage sont habituellement utilisés lors d'une opération normale : les rétro-lavages physiques (ou hydrauliques), les rétro-lavages chimiques ainsi que les trempages chimiques. En fonction de l'opération et de l'eau à traiter, les séquences de lavage de ces trois types sont souvent adaptées de manière différente par les fournisseurs ou les utilisateurs de modules membranaires quant aux débits, temps de contact et dosages utilisés. La fréquence des lavages est aussi dictée en fonction du caractère colmatant de l'eau à filtrer.

❖ **Le rétro-lavage physique (*back Wash, BW*)** : est un lavage sans utilisation de produit chimique qui consiste, comme son nom le dit, en un retour d'eau en sens contraire au mode normal de filtration. Le perméat sera donc renvoyé à travers la membrane vers le côté d'alimentation et au drain, emmenant au passage une partie des contaminants qui ont été retenus par la membrane. Ces lavages sont les plus fréquents, habituellement une ou deux fois par heure, et ne durent habituellement que quelques secondes. Ils servent surtout à relâcher les contaminants accumulés sous pression à la surface de la membrane lors de la filtration.

❖ **Le rétro-lavage chimique (*chemical enhanced backwash; CEB*)** combine un rétro-lavage physique et un court trempage chimique. La présence de produits chimiques permet de dissoudre une partie des agents colmatant qui sont « accrochés » à la membrane et qui n'ont pas pu être détachés physiquement par le rétro-lavage. Ces rétro-lavages chimiques durent quelques minutes et s'effectuent de manière régulière, par exemple une fois par jour, pour recouvrer une partie de la perméabilité perdue malgré les rétro-lavages physiques. On peut retrouver l'utilisation de deux solutions de produits chimiques lors d'un rétro-lavage chimique : une solution basique et chlorée, qui s'occupe d'enlever le colmatage organique, et une solution acide, qui s'attaque aux agents colmatant inorganiques.

Les courts trempages avec chacune des solutions sont suivis de rinçage pour éviter la formation de sels pouvant aggraver le colmatage.

❖ **Un trempage chimique (*clean in place ; CIP*)** est un lavage exhaustif des membranes. Alors que les deux lavages précédents sont effectués durant l'opération normale des membranes, le CIP requiert l'arrêt de la production pour plusieurs heures sur les modules à laver. Le trempage chimique s'effectue après quelques semaines ou mois d'opération, lorsque la perte de perméabilité de la membrane est trop importante par rapport à celle en début d'opération, malgré l'utilisation des rétro-lavages chimiques. Encore une fois, des trempages subséquents dans des solutions basique et acide sont réalisés durant plusieurs heures pour solubiliser les agents colmatant accrochés à la membrane [54].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Chapitre I

- [1] L. Arab née Halata, “Impact de la certification environnementale ISO 14001 sur la performance environnementale d’une entreprise algérienne : cas de l’Entreprise Nationale des Industries de l’Électroménager (ENIEM).,” Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, 2012.
- [2] L. R. Boeglin Jean Claud, “Pollution industrielle de l’eau- Caractérisation, Classification, Mesure,” 2007.
- [3] J. Eurin, D. Ollivon, K. Tiphagne, and M. Chevreuil, “Contamination des eaux superficielles par les substances pharmaceutiques : Diffusion d ’ antibiotiques par la médecine humaine et les activités d ’ élevage,” *Lab. Hydrol. Environ. EPHE/UMR*, pp. 1–7, 2003.
- [4] Z. Saally, “Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l’usage du territoire,” Ecole Nationale Des Points et Chaussées, 2009.
- [5] D. G. Bhatia, M, “Analyzing remediation potential of waste water through wetland plants,” *J. Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 33, pp. 9–27, 2014.
- [6] M. B. A Abdel Aty, M El Dib, “Toxicity of pesticide industrial waste water to the green alga *scendesmus obliquus*,” *Pakistan J. Biol. Sci.*, vol. 9, pp. 563–567, 2006.
- [7] A. Khalfaoui, “Etude Expérimentale de L’élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d’Orange et de Banane,” Université Mentouri de CONSTANTINE, 2012.
- [8] D. H, “L’assainissement des eaux résiduaires domestiques,” *Rev. CSTC*, pp. 44–52.
- [9] M. M. Said, “Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-ouzou,” Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, 2012.
- [10] D. J. Carlson K, Yang S, Cha J M, Doesken K, “Antibiotics in animal waste lagoons and manure stockpiles,” *Colorado State Univ Agronomy News*, 2004.

- [11] J. Yster, "Les rejets de l'industrie pharmaceutique empoisonnent les eaux en Inde."
- [12] Z. Jindon, "Les antibiotiques dans les eaux de surface présentent un 'risque indirect pour la santé,'" *Le Quotidien du peuple*, 2010.
- [13] Giger W, "Emerging chemical drinking water contaminants, Identifying futur drinking water contaminants," *Natl. Acad. Press*, 2000.
- [14] G. W. Golet EM, Siegrist H, Alder A, "Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from szwage to soil," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 3243–3249, 2003.
- [15] T. O. Aksu Z, "Application of biosorption for penicilline G removal: Comparison with actived carbon," *Process Biochem.*, vol. 40, pp. 831–847, 2005.
- [16] G. W. Gobel A, Mc Ardell CS, Joss B, Siegrist H, "Fate of sulfonamide, macrolides and trimethoprim in different waste water treatment technologies," *Sci. Total Env.*, vol. 372, pp. 361–371, 2007.
- [17] C. S. D. Watkinson A J, Murby E J, "Removal of antibiotics in conventional and advanced waste water treatment: implications for environmental discharge and waste water recycling," *WATER Res*, vol. 41, pp. 4164–4176, 2007.
- [18] D. H. Mellah A, O Haouchine, "Etude de l ' effet de la concentration sur l ' adsorption de deux produits pharmaceutiques ( le phenobarbital et l ' ibuprofene ) sur le charbon actif en poudre le F400," *J. Mater Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 2413–2417, 2014.
- [19] N. Bouziane, "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre," Université Mentouri de CONSTANTINE, 2009.
- [20] P. P. Bernard Veynachter, "Centrifugation et décantation," *Tech. l'ingénieur F2730*.
- [21] P. B. Michel Robatel, "Centrifugation, généralités Théorie," *Tech. l'ingénieur A5550*.
- [22] A. K. Ibrahim, "Optimisation du transport des cations Cu (II), Zn (II) et Cd (II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) a travers les membranes d'affinité.," Université Mouloud Mammeri TIZI OUZOU, 2012.

- [23] A. E. M. Glaze W H, Kang J W, "Ozone-Hydrogen peroxide systems for control of organics in municipal water supplies," in *2nd Int. Conférence on the Role of ozone in water and waste water treatment*, p. 233.
- [24] M. R. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery catalysis today," vol. 53, pp. 51–59, 1999.
- [25] B. A. M. Lopez Jorge L, Garcia Einschlag Fernando S, Gonzalez Monica C, Capparelli Alberto L, Oliveros Esther, Hashem Tarek M, "Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 137, pp. 177–184, 2000.
- [26] O. T, *Photochemical purification of water and air, advanced oxidation processes (AOPs): principles, réaction mechanisms, reactor concepts*. Wiley VCH, 2003.
- [27] J. F. B. François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier, "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires," *J. water Sci.*, vol. 22, pp. 535–564.
- [28] C. Derradji, "Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique," Université Ferhat Abbas, 2012.
- [29] C. Pontié Maxime, "Les techniques séparatives à membranes: Théorie, Applications et perspectives," *Union Int. pour les Appl. l'électricité*, p. 212, 2001.
- [30] D. G. Chaufer B, Rabiller-Baudry M, Guhard L, "Retention of ions in nanofiltration at various ionic strength," *J. Desalin.*, vol. 104, pp. 37–46, 1996.
- [31] S. E. Yaroshchuk A E, "Charged membranes for low pressure reverse osmosis properties and applications," *J. Desalin.*, vol. 86, pp. 115–133, 1992.
- [32] C. L. Alami Younssi, Larbot A, Persin M, Sarrasin J, "Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane, Application to environmental process," *J. Memb. Sci.*, vol. 102, pp. 123–129, 1995.
- [33] H. El Khabbaze, "Traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse.," pp. 1–167, 2008.

- [34] M. Alain, “Techniques séparatives à membranes Considérations théoriques,” *Tech. l’ingénieur*, pp. 1–23, 1993.
- [35] M. Cisse, “Couplage de procédés membranaires pour la production d’extraits anthocyaniques: Application à l’HIBISCUS SABDARIFFA,” Montpellier Supagro, 2010.
- [36] W. M. R. Mallevialle J, Odendaal P. E, “The emergence of membranes in water and waste water treatment,” in *Water Treatment Membrane Process*, Mc Graw Hill, 1996, p. 10.
- [37] L. Oigny, “Procédé hybride membranaire pour l’eau potable: Etude du colmatage de membranes basse pression suite à un prétraitement au charbon actif en poudre,” Université de Montréal, 2014.
- [38] D. F. Leclerc, “Spectrométrie de masse - Principe Filtration sur support - Aspects théoriques et appareillage Par : Filtration sur support Aspects théoriques,” 2014.
- [39] N. Amel, “Elaboration d’une membrane de filtration d’eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggai,” Université Hassiba Benbouali de CHLEF, 2009.
- [40] S. D. J. Jean Christophe Remigy, “Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules,” *Tech. l’ingénieur J2791*, p. 75.
- [41] A. Arzate, “Procédés de séparation membranaire et leur application dans l’industrie alimentaire,” Saint- Norbert d’Arrthabaska, 2008.
- [42] B. S. Yuyun S, Fuan L, “Preparation, caractérisation and application of thin film composite nanofiltration membrane,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 95, pp. 1251–1261, 2005.
- [43] J. E. Anselme C, “Ultrafiltration,” in *Water Treatment Membrane Process*, Mc Graw Hill, 1996, p. 88.
- [44] M. Eddy, “Waste water engineering,” in *Treatment disposal reuse*, Mc Graw Hill New York, 1991, p. 1334.
- [45] C. S. Sharma R R, Agraval R, “Temperature effects on sieving characteristics of thin film composite nanofiltration membrane: Pore size distributions and transport

- parameters,” *J. Memb. Sci.*, vol. 223, p. 20, 2003.
- [46] B. Espinasse, “Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes: Flux critique et colmatage,” Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2003.
- [47] J. M. Y. Defrance L, “Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: Application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment,” *J. Memb. Sci.*, vol. 152, pp. 259–272, 1995.
- [48] K. P. Jaffrin M Y, Ding L H, Coavreur C H, “Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 124, pp. 233–241, 1997.
- [49] S. C. Wiesner M R, “Mass transport consideration for pressure-Driven membrane processes in potable water treatment,” *J. Am. water Work. Assoc.*, vol. 83, pp. 88–92, 1992.
- [50] V. J. Schippers J C, “The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water,” *J. Desalin.*, vol. 32, pp. 137–148, 1980.
- [51] Z. A. L. Belfort G, Davis R H, “The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration,” *J. Memb. Sci.*, vol. 96, pp. 1–58, 1994.
- [52] S. J. C. Boerlage S F E, Kennedy M D, Aniye M P, Abogrean E M, El-Hodali D E Y, Tarawneh Z S, “Modified index UF to compare pretreatment processes of reverse osmosis feedwater,” in *Proceedings of the conference on Membranes in Drinking and Industrial water production volume 1*, 2000, pp. 397–410.
- [53] M. W. Harza, *Water treatment: Principles and design*, John Wiley. Hoboken, New Jersey USA, 2005.
- [54] A. Escoda, “Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores .,” Université de Franche Comté, 2011.

---

# **Chapitre II – Généralités sur les antibiotiques et leurs impacts sur l'environnement**

---

II.1 Introduction

II.2 Les antibiotiques

II.2.1 Définition

II.2.2 Caractéristiques et propriétés des antibiotiques

II.2.3 Classification des antibiotiques

II.2.4 Les bêta-lactamines

II.2.4.1 Mécanisme d'action des antibiotiques de types bêta-lactamine

II.2.5 Les pénicillines

II.2.5.1 Propriétés physico-chimiques

II.2.5.1.A Caractéristiques organoleptiques

II.2.5.1.B Stabilité des pénicillines naturelles

II.2.5.2 Les effets des pénicillines

II.2.6 La fabrication de la pénicilline

II.2.7 L'impact des antibiotiques sur l'environnement

## CHAPITRE II

### Généralités sur les antibiotiques et leurs impacts sur l'environnement

#### II.1 Introduction

Durant l'année 1877, Louis Pasteur et J.F. Joubert avaient déjà observé et décrit un phénomène d'antagonisme entre les organismes vivants. Bien que suivie par quelques travaux, cette observation reste seulement un sujet scientifique et théorique sans application thérapeutique. C'est Alexander Fleming en 1929 qui a observé l'action inhibitrice d'une souche de *Penicillium notatum* sur une colonie de bactéries de la famille des Staphylocoques dans une boîte de pétri. Une multitude d'expériences se sont succédé dans le but d'élaborer l'efficacité des micro-organismes comme agents thérapeutiques, mais pour la première fois, en 1940 Chain et ses collaborateurs ont réussi à extraire et à purifier la pénicilline [1]. Au printemps de cette année, Florey démontra qu'une pénicilline pouvait guérir des infections à streptocoques et à staphylocoques chez les souris [2].

Pendant la deuxième guerre mondiale, la production industrielle de la pénicilline fut réalisée et son utilisation comme agent thérapeutique a augmenté contre les infections bactériennes, c'est une révolution de la médecine [3].

#### II.2 Les antibiotiques

##### II.2.1 Définition

En 1942, Waksman a défini l'antibiotique comme étant toute substance produite par des micro-organismes et capable, à faible concentration, d'empêcher la croissance d'autres microorganismes ou de les détruire. D'après les bactériologistes, les antibiotiques sont des composés naturels ou chimiques qui agissent à faibles doses sur les micro-organismes et qui n'ont pas de toxicité sur l'être humain [4].

Cette définition implique une origine naturelle des antibiotiques : la majorité des antibiotiques sont produits par des champignons inférieurs (moisissures).

Elle exclut donc les composés artificiels de synthèse que l'on regroupe en général sous le terme d'antibiotiques de synthèse ; néanmoins, si au départ, tous les antibiotiques sont des substances naturelles, de nombreux dérivés de semi synthèse ont été obtenus par modification des composés initiaux [5] ; les antibiotiques ont augmenté l'espérance de vie d'environ 15 ans.

Les antibiotiques sont divisés en familles : les bêta-lactamines, les aminosides, les macrolides, les cyclines, les quinolones, les polypeptides, les glycopeptides, les phénicolés, les nitrofuranes.

### **II.2.2 Caractéristiques et propriétés des antibiotiques**

Les critères de choix d'antibiotique, d'origine biologique élaborée par un micro-organisme vivant ou produite par synthèse ou semi synthèse, sont liés à :

- ❖ La bactérie et à sa sensibilité :
  - Connaissance empirique ;
  - Connaissance microbiologique : du site infectieux, du terrain.
- ❖ L'état physiologique ;
- ❖ L'état pathologique.

Chaque antibiotique a des propriétés suivantes :

- ❖ L'activité antibactérienne ;
- ❖ L'activité en milieu organique ;
- ❖ La bonne absorption et la bonne diffusion dans l'organisme [6].

### **II.2.3 Classification des antibiotiques**

On peut classer les antibiotiques à plusieurs catégories d'après :

- ❖ Le spectre d'action :
  - Spectre très large ;
  - Spectre moyen à prédominance sur les micro-organismes gram positif ;
  - Spectre étroit sur les micro-organismes gram négatif.
- ❖ Le mécanisme d'action :
  - Inhiber la croissance, la multiplication des bactéries (effet bactériostatique) ;

- Détruire les bactéries (effet bactéricide) [7].
  
- ❖ Les propriétés physico-chimiques :
  - Antibiotiques de caractère acide ;
  - Antibiotiques de caractère basique ;
  - Antibiotiques de caractère amphotère.
  
- ❖ La structure chimique :
  - Antibiotiques aliphatiques ;
  - Antibiotiques alicycliques ;
  - Antibiotiques aromatiques ;
  - Antibiotiques macrocycliques ;
  - Antibiotiques – oxygène hétérocycliques ;
  - Antibiotiques dans la famille des quinones ;
  - Antibiotiques – nitrogène hétérocycliques ;
  - Tétracyclines ;
  - Antibiotiques de la famille des aminoacides peptides, bêta-lactamines [8].

#### II.2.4 Les bêta-lactamines

Quand le cycle  $\beta$ -lactame apparaît à un antibiotique, on l'appelle des antibiotiques  $\beta$ -lactamines, ils constituent la famille d'antibiotiques la plus utilisée en antibiothérapie ; elles représentent une vaste famille d'antibiotiques bactéricides qui possèdent comme structure de base le cycle  $\beta$ -lactame. Ce noyau est responsable de l'activité antibactérienne, cependant, les autres composants comme la chaîne latérale influencent grandement leur spectre d'activité [2].

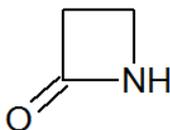


Figure II- 1 : Noyau  $\beta$ -lactame.

L'association du cycle  $\beta$ -lactame avec un noyau thiazolidine forme l'acide 6-aminopénicillanique (6-APA) qui représente la structure de base des pénicillines.

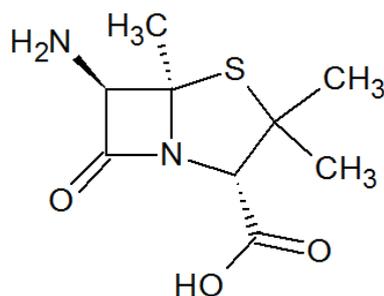


Figure II- 2 : L'acide 6-aminopénicillanique.

Malgré une structure de base commune, on distingue plusieurs familles de  $\beta$ -lactames en fonction de la nature du cycle accolé au noyau commun [9]:

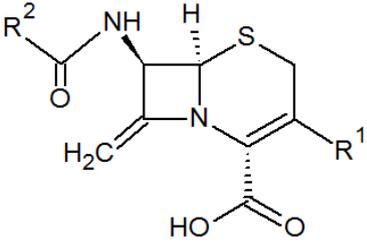
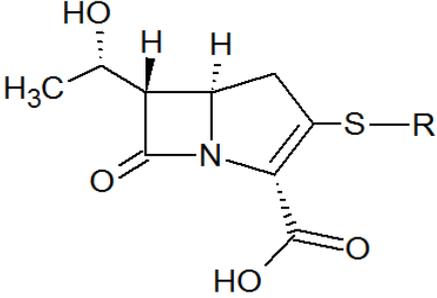
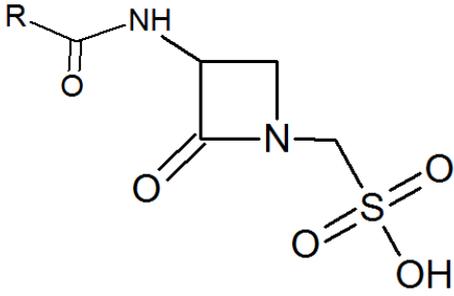
- ❖ Les pénames ou pénicillines ;
- ❖ Les céphèmes ou céphalosporines ;
- ❖ Les carbapénèmes ;
- ❖ Monobactames.

A ces quatre sous-familles, Il faut ajouter enfin les inhibiteurs des  $\beta$ -lactamases qui n'ont pas d'activité antibactérienne intrinsèque mais permettent de prévenir la dégradation de la  $\beta$ -lactamine.

Le tableau II- 1 montre la structure de chaque famille de  $\beta$ -lactames.

Tableau II-1 : La structure moléculaire des sous familles de  $\beta$ -lactames.

Nom de famille	Structure moléculaire
Péname	

Céphème	
Pénème	
Monobactame	

#### II.2.4.1 Mécanisme d'action des antibiotiques de types bêta-lactamine

Ce sont des antibiotiques qui inhibent la synthèse de la paroi bactérienne, ces composés n'exercent de ce fait leur action bactéricide que si les bactéries sont en phase de croissance active et en cours de synthèse de leur paroi. Ces antibiotiques possèdent une activité temps-dépendant ce qui signifie que leur action bactéricide dépend de la durée pendant laquelle les concentrations en médicament demeurent supérieures à la concentration minimale bactéricide ou à la concentration minimale inhibitrice [10].

## II.2.5 Les pénicillines

Les pénicillines naturelles sont des molécules synthétisées par certains champignons microscopiques de la famille des *Penicillium*. Elle empêche la synthèse de la paroi bactérienne et bloquent donc la prolifération des bactéries. Les pénicillines constituent une famille structurale très homogène comme elle montre la figure II-3.

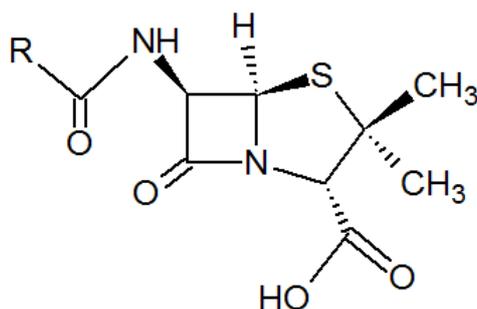


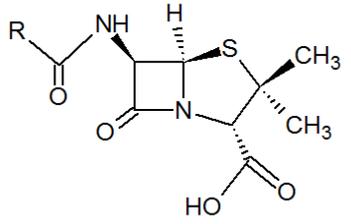
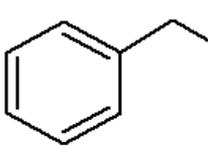
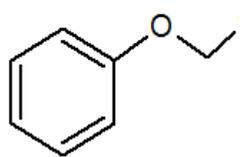
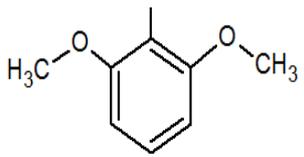
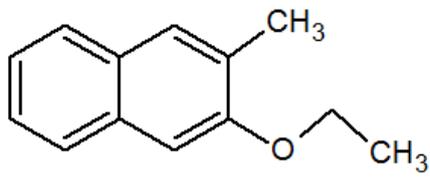
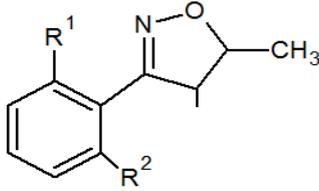
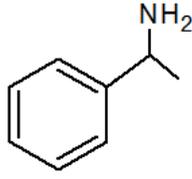
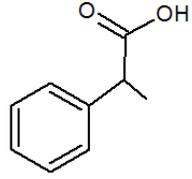
Figure II- 3 : La structure de la pénicilline.

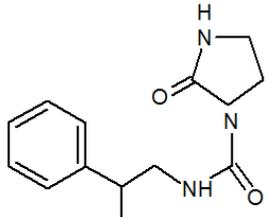
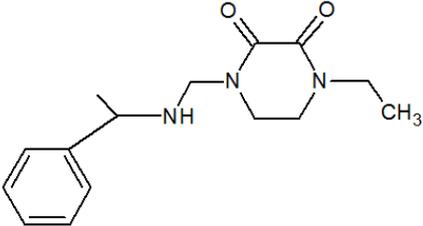
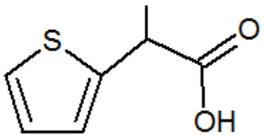
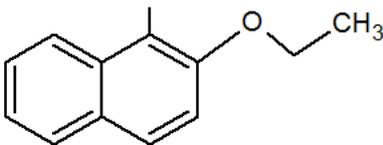
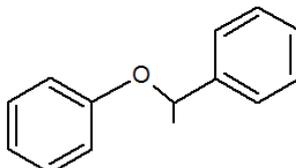
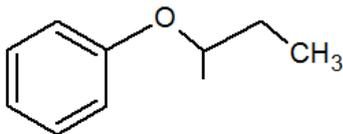
Le cycle  $\beta$ -lactame associé à un noyau thiazolidine forme l'acide 6-aminopénécillanique qui représente la structure de base des pénicillines. L'acide 6-aminopénécillanique constitue le noyau de base des pénicillines : le noyau pénème [10].

On peut diviser les pénicillines en cinq sous-groupes :

- ❖ **Les pénicillines sensibles aux pénicillinases** : avec tout d'abord la pénicilline G (benzylpénicillines), elle est sensible à l'acidité gastrique et de ce fait constitue la forme intraveineuse de la pénicilline. La pénicilline V (phénoxyéthylpénicilline) est la forme orale de la pénicilline grâce à sa résistance à l'acidité gastrique [11].
- ❖ **Les pénicillines résistantes aux pénicillinases** : on parle des pénicillines M, elles sont nettement plus actives que la pénicilline G. c'est le cas de la méticilline, l'oxacilline et la cloxacilline qui dérivent de l'acide 6-aminopénécillanique.
- ❖ **Les aminopénicillines** : c'est la pénicilline A, elles sont administrées par voie orale du fait de leur acido-résistance, sont principalement l'ampicilline, l'amoxicilline.
- ❖ **Les pénicillines anti-pseudomonales** : avec les carboxypénicillines et les uréidopénicillines, ils n'existent que sous forme injectable en milieu hospitalier.
- ❖ **Les amidinopénicillines** : leur spectre d'action est étroit, on trouvera le mécilinam et le pivmécilinam qui en est la prodrogue.

Tableau II-2 : La chaîne latérale des principales pénicillines [12].

											
Pénicilline	Groupement en position R										
Pénicilline G (Benzylpénicilline)											
Pénicilline V (Phénoxyméthylpénicilline)											
Méticilline											
Nafcilline											
Isoxazolylpénicillines	<table border="1" data-bbox="566 1355 805 1590"> <thead> <tr> <th>R<sup>1</sup></th> <th>R<sup>2</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>Cl</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>Cl</td> </tr> <tr> <td>F</td> <td>Cl</td> </tr> </tbody> </table>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	H	H	H	Cl	Cl	Cl	F	Cl
		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>								
		H	H								
		H	Cl								
		Cl	Cl								
F	Cl										
Oxacilline											
Cloxacilline											
Dicloxacilline											
Flucloxacilline											
Ampicilline											
Carbénicilline											

Azlocilline	
Pipéracilline	
Ticarcilline	
Quinacilline	
Phenbencilline	
Propicilline	

En 1957, John Sheehan chimiste américain au Massachusetts Institut de Technologie a mis au point la synthèse totale de la phénoxy méthylpénicilline ou « pénicilline V », cette synthèse a été publiée en 1959 [13]. Il est clair à cette époque qu'aucun procédé de synthèse totale n'est compétitif par rapport aux méthodes industrielles de fermentation, mais son intérêt est ailleurs. En effet, la méthodologie de Sheehan lui permet d'obtenir des dérivés de la pénicilline qui en diffèrent par la chaîne latérale de la fonction amide.

Il ouvre ainsi une voie de synthèse à de nouvelles substances qui ne sont pas disponibles dans la nature et qui peuvent présenter des propriétés antibiotiques : ce sont les pénicillines synthétiques.

### **II.2.5.1 Propriétés physico-chimiques**

#### **II.2.5.1.A Caractéristiques organoleptiques**

Les pénicillines se présentent comme des poudres blanches, cristallines, très solubles dans l'eau (à l'exception de la pénicilline V à pH égale 1,8 (acidifiée avec HCl) et soluble dans les solvants organiques polaires).

#### **II.2.5.1.B Stabilité des pénicillines naturelles**

La pénicilline G est la plus étudiée parce que c'est un acide fort, très hygroscopique qu'inactive facilement. Par contre la pénicilline V acide mais n'est pas hygroscopique, elle est très stable et on l'utilise par voie orale. La pénicilline V garde son activité pendant une année à température inférieure à 37 °C, mais à l'état sec la pénicilline G est plus stables par rapport à la solution, et sont thermostables et gardent leur activité à des températures entre 130 – 135 °C [2].

❖ **Stabilité en milieu acide (pH < 3) :** les pénicillines en milieu acide ne sont pas stables sauf la pénicilline V qui est 25 fois plus stable que la pénicilline G à pH = 2. Dans le milieu du pH inférieur à 3 les pénicillines subissent une isomérisation liée à la rupture du cycle bêta-lactame et à la formation du cycle imidazoline, en se transformant en acides pénilliques, que ne sont pas actif. Pour cette raison la solution aqueuse de la pénicilline G perd son activité biologique à pH < 3.

La formation de cet acide pénillique s'achève à pH = 2-3 en 3-4 heures à la température ambiante. Cela exige un refroidissement à la température de 5 °C pendant l'extraction de la pénicilline G par des solvants à pH = 2,3 afin d'éviter la formation de cet acide pénillique [2].

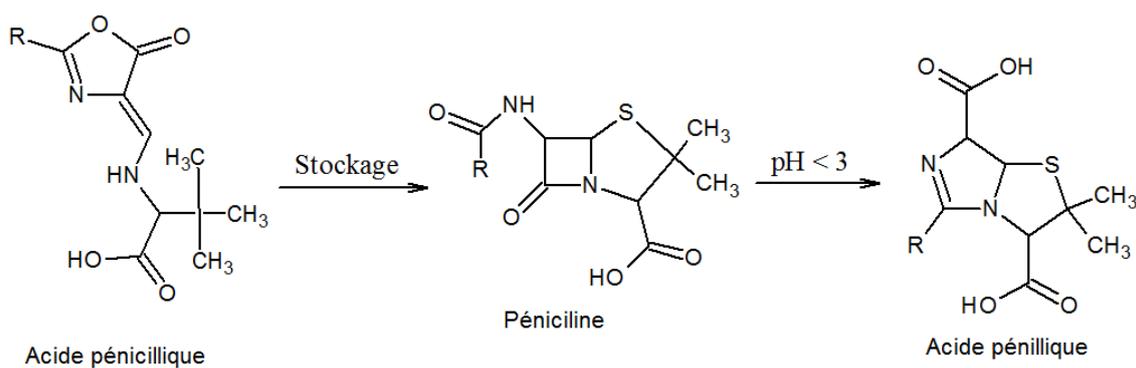


Figure II-4 : Stabilité des pénicillines en milieu acide.

L'isomérisation de la pénicilline G mène aux différents produits de transformation. Aux conditions données, pendant le stockage de la solution aqueuse de la pénicilline G, elle se transforme en acide pénicillinique. La transformation est liée à la rupture d'un cycle bêta-lactame et aussi au cycle thiazolidine et à la transformation du cycle oxazolone. Ces acides pénicilliniques jouent un rôle significatif dans l'apparition de l'allergie au cours du traitement médical avec des pénicillines [2].

❖ **Stabilité en milieu basique (pH > 8) :** dans ce cas, les pénicillines se dégradent facilement, le cycle bêta-lactame s'ouvre ; la pénicilline passe sous la forme de l'acide pénicilloïque qui est inactif [12].

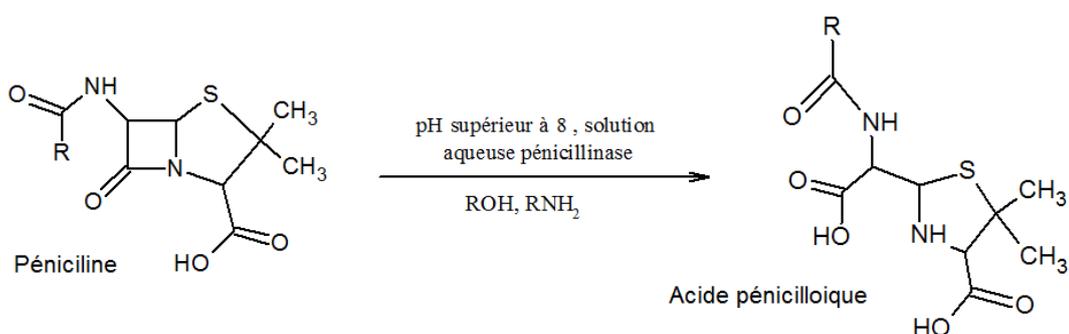


Figure II-5 : Dégradation des pénicillines (G, V) en milieu basique sous l'action des bêta-lactamases en présence des alcools et des amines.

La molécule des bêta-lactamines (pénicillines et céphalosporines) n'est pas stable à l'égard des bêta-lactamases. Ce sont des enzymes bactériennes secrétées par des bacilles, qui provoquent l'hydrolyse enzymatique du cycle bêta-lactame sans ouverture. L'hydrolyse se produit à la température ambiante, en menant aussi l'acide pénicilloïque.

Sous l'influence des alcools, des amines, la même transformation des pénicillines en acides pénicilloïques se produit. L'instabilité des pénicillines en milieu basique ; au bêta-lactamases (pénicillines et céphalosporinases) ; en présence de réactifs (alcools, amine etc) est en acides pénicilloïques, qui sont inactifs [2].

L'acide pénicilloïque, ainsi obtenu n'est pas stable. Il se transforme en acide pénillique en suite en acide pénaldique et pénicillamine (figure II-5).

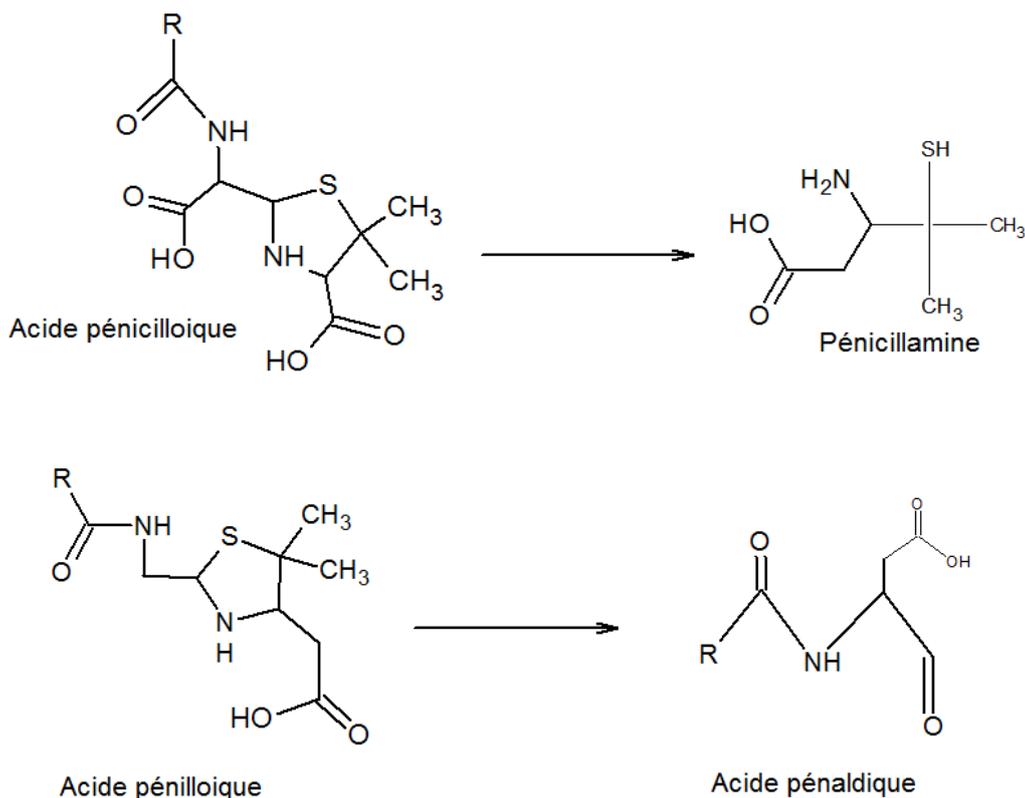


Figure II-6 : Transformation de l'acide pénicilloïque en pénicillamine et acide pénaldique.

### II.2.5.2 Les effets des pénicillines

Ce sont des complications qui peuvent intervenir lors de la prise du médicament, en sachant que les effets secondaires induits varient selon les individus, on cite :

- ❖ Réactions allergiques ;
- ❖ Eruption ombelliforme ou scarlatiniforme en cas de mononucléose infectieuse ;
- ❖ Intolérance digestive avec diarrhée motrice ;
- ❖ Hypersensibilité (0,7 à 10 % des cas) ;
- ❖ Plus fréquente cause d'hypersensibilité médicamenteuse ;

- ❖ Réactions cutanées [14].

## II.2.6 La fabrication de la pénicilline

La fabrication des antibiotiques se caractérise par trois conditions qui doivent être respectées avant de produire un antibiotique à grande échelle.

- ❖ Premièrement l'antibiotique doit couvrir un large spectre d'action ;
- ❖ Deuxièmement on vérifie sa pharmacocinétique, c'est-à-dire que l'on assure qu'il y ait une absence d'effet secondaire néfaste sur l'organisme ;
- ❖ Finalement on doit s'assurer que la fabrication de l'antibiotique sera rentable.

Ce n'est qu'à partir du moment où les trois conditions sont respectées que la production en usine de l'antibiotique peut commencer.

La première phase de la production de la pénicilline est la fermentation du champignon, il faut désormais assurer des cultures en profondeurs en milieu liquide. Ce milieu de culture liquide, de composition et de pH bien déterminés, est introduit dans des cuves hermétiquement closes de 50 à 100 m<sup>3</sup> de capacité.

La souche, contenue dans un récipient clos extérieurement stérile : bombe calorimétrique, est introduite au sein du liquide nutritif ; la bombe est par la suite débouchée, l'ensemencement est donc réalisé sans risque de pollution. Le jus obtenu à la sortie de la cuve d'incubation convenablement filtré est un liquide complexe contenant, outre l'antibiotique désiré, tous les autres produits du métabolisme du micro-organisme. Sa purification résulte d'une suite de traitements par divers réactifs qui consistent en des épuisements par solvants volatils et en des purifications par salification, au moyen d'une base comme la baryte si l'antibiotique est acide ou au moyen d'un acide s'il est alcalin.

La deuxième étape est la synthèse d'une protéine sur l'antibiotique, l'hémi synthèse a pour objectif de développer différentes pénicillines afin de remplacer certains antibiotiques antérieurs, devenus inefficaces à la suite de développement de résistances ou d'élargir le spectre d'action de certaines pénicillines. La modification chimique d'un précurseur biologique de la pénicilline a permis la synthèse d'un grand nombre de pénicillines semi-synthétiques. Ensuite, le médicament préparé est conditionné sous la forme galénique qui convient à sa future utilisation thérapeutique : flacons stériles contenant une dose de poudre

pour injection répartis en ampoules ou en flacons multi dose, comprimés, collures, instillations, pommades, etc.

### **II.2.7 L'impact des antibiotiques sur l'environnement**

L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et de la législation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). En effet, des rejets peuvent tout de même se produire, soit ponctuellement en raison d'accidents de fabrication, soit de manière plus régulière parce que les techniques d'épuration à un coût économique raisonnable ne permettent pas d'obtenir un rendement de 100% d'élimination [15].

Zhao jindong [16], directeur de l'Institut d'hydrobiologie de l'Académie Chinoise des Sciences, estime que la principale raison de la quantité excessive d'antibiotiques dans l'environnement provient des eaux usées domestiques, aussi a déclaré que les antibiotiques constituent un risque écologique pour les organismes aquatiques, ils ne nuisent pas directement à l'homme. Mais comme ils sont utilisés pour tuer les bactéries, s'ils sont présents en grande quantité dans l'environnement, les micro-organismes y deviennent résistants, et quand nous en avons besoin pour l'élimination des bactéries, ils peuvent ne plus être efficaces [12].

Les antibiotiques et les bactéries résistantes aux antibiotiques nuisent à l'environnement : ce sont des polluants, avec le temps d'utilisation de ces antibiotiques dans la production entraîne l'émergence de bactéries résistantes aux antibiotiques dans l'environnement [11]. Certaines études ont déjà entraîné une féminisation des populations de poissons, voire des changements de sexe des populations piscicoles.

Compte tenu de la rareté des ressources en eau, il est nécessaire de comprendre et de développer des méthodes pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques dans le cadre de la gestion de l'eau et la protection de l'environnement.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Chapitre II

- [1] H. Meier, “Réalisation d’électrodes enzymatiques à réponse rapide pour l’analyse par injection en flux continu (FIA) Application au suivi en ligne de la production de pénicilline par fermentation,” Ecole nationale supérieure des Mines de SAINT ETIENNE.
- [2] H. Maamar, “Synthèse et application de phosphinoyl des pénicillines; et étude de leur activité biologique,” Université Kasdi Mebah- OUARGLA.
- [3] V. E. J, “Antibiotic search and production,” *J. Biotechnol. Ind. Antibiot.*, vol. 1, p. 3.
- [4] L. S. B, *Discovery of antibiotics: origins and successes. In The antibiotic paradox.* 1992.
- [5] R. M. Said, “Etudes qualitatives et quantitatives des résidus d’antibiotiques dans la viande de volaille et les oeufs dans la région de la Mitidja. Utilisation des probiotiques comme alternative.,” Université Mouloud Mammeri de TIZI OUZOU.
- [6] P. C, *Tetracyclines In: AntibioGramme Courvalain. P, Leclercq. R, Bingen. E 2ème édition.* 2006.
- [7] F. M, “Vade-Mecum du vétérinaire 15ème édition,” vol. 1 Lyon, pp. 256–275, 1992.
- [8] D. Nevena, *Manuel de formation vrac tome I.* 1981.
- [9] M. G. L. Donowitz G R, “Beta-lactam antibiotics,” *J. N Engl J Med*, vol. 318:419-26, pp. 490–500, 1988.
- [10] C. Julie-anne, “Etude par modélisation moléculaire de l’effet allergène des antibiotiques de la famille des bêta-lactamines, tant sur le plan immédiat que retardé,” Université Claude Bernard- Lyon I.
- [11] N. D. M. Bacq Calberg C, Coyette J, Hoet P, *Micobiologie*, 1ère édit. Université Bruxelles.

- [12] K. Y. Tir M, “Etude de la possibilité d’obtention de 6-APA à partir de la pénicilline V,” Blida, 1933.
- [13] K. R. H. L. J C Sheehan, “The total synthesis of penicillin V,” vol. 3089, p. 81, 1959.
- [14] S. Ben Youssef, *Les beta-lactamines*. 2014.
- [15] A. L, “Les complexités analytiques,” in *Colloque résidus de médicaments dans l’eau: des molécules à surveiller? Des risques à évaluer?*, 2008, pp. 18–19.
- [16] Z. Jindon, “Les antibiotiques dans les eaux de surface présentent un ‘risque indirect pour la santé,’” *Le Quotidien du peuple*, 2010.

---

# Chapitre III – Super Pro Designer

---

III.1 Introduction

III.2 SuperPro Designer

III.2.1 Définition

III.2.2 Caractéristiques de SuperPro Designer

III.2.3 Travaux réalisées par SuperPro Designer

III.2.4 Etapes principales de fonctionnement du SPD

III.3 Le procédé de microfiltration

III.4 Modélisation par SuperPro Designer

## **CHAPITRE III**

### **SuperPro Designer**

#### **III.1 Introduction**

La simulation numérique désigne un procédé selon lequel on exécute un programme informatique sur un ordinateur en vue de simuler un phénomène, elle facilite la mise en scène et la lisibilité des résultats [1]. Dans ce chapitre, nous allons présenter les principes de base du logiciel SuperPro Designer que nous avons utilisé pour simuler le procédé de microfiltration tangentielle en utilisant les mêmes données des différentes expériences.

#### **III.2 SuperPro Designer**

##### **III.2.1 Définition**

SuperPro Designer est un logiciel de simulation de procédé en mode d'opération en cuve simple « batch » et en mode continu pouvant être utilisé dans plusieurs secteurs d'activité tels que : biotechnologie, pharmaceutique, industrie chimique, traitement des eaux, industrie minière, pâtes et papiers, environnement (pollution), etc [2].

##### **III.2.2 Caractéristiques de SuperPro Designer**

Le logiciel SuperPro Designer peut contenir :

- ❖ Les modèles pour plus de 140 procédures unitaires/opérations ;
- ❖ Les différents types de réacteurs ;
- ❖ Une composante chimique étendue et une base de données des mélanges ;
- ❖ Les équipements complets et des bases de données de ressources ;
- ❖ L'équipement de dimensionnement et des coûts ;
- ❖ L'économie du procédé complet ;
- ❖ La planification des opérations par lots ;
- ❖ Les ressources (services publics, les matières premières et la main-d'œuvre) suivies en fonction du temps ;
- ❖ L'évaluation de l'impact environnemental ;

- ❖ La compatibilité avec une variété de graphiques, tableur, et des logiciels de traitement de texte.

### III.2.3 Travaux réalisés par SuperPro Designer

L'appel à des outils de simulation dans le domaine des procédés est très répandu et comporte plusieurs avantages, lorsqu'on parle d'un procédé existant déjà, la simulation permet de familiariser ce procédé et de tester ses stratégies de commande et de l'optimiser en évitant tout risque de perturbation du procédé réel. Dans ce contexte, plusieurs chercheurs scientifiques et techniques ont choisi le SuperPro Designer comme un simulateur de leurs travaux [2].

Sandus et coll. [3] ont conclu à partir de leur recherche que la simulation avec Matlab et SuperPro Designer (SPD), version v6.0 d'un procédé de la production de pénicilline V à partir de glucose avec l'utilisation de *Penicillium Chrysogenum*, est utile pour des raisons technologiques et économiques.

En 2014, Maizirwan et coll. [4] ont utilisé la version 8.5 dans le domaine des énergies renouvelables pour étudier la simulation de la production de biogaz d'un procédé de digestion anaérobie, ils ont remarqués que l'étude a été réalisé avec succès à l'aide du SPD parce qu'il dépasse la gamme de réduction prévue. Dans la même année, Demetri et coll. [5] ont réussi à appliquer la simulation utilisant SPD dans le domaine de biopharmaceutique pour un procédé de production d'un anticorps monoclonal (Mab).

Ce logiciel est très utilisé dans le domaine pharmaceutique, et spécialement pour simuler un procédé de production industrielle ; Tan et coll. [6] ont utilisé ce simulateur, pour la production d'un antiallergique sous forme d'une crème, afin d'identifier les stratégies efficaces de ce procédé. D'autre part Trifkovic et coll. [7] ont choisi la production du biosulfate de clopidogrel, un médicament antiplaquettaire qui a été simulé à l'aide de deux logiciels Aspen Batch et SPD.

Sergi [8] a simulé un procédé utilisant une opération unitaire, au départ il a choisi la réaction d'estérification suivie d'une distillation pour séparer les produits, cette étude l'a aidé à caractériser le procédé chimique.

### III.2.4 Etapes principales de fonctionnement du SPD

Pour pouvoir utiliser la simulation d'un procédé ou une unité de production, il faut suivre les étapes suivantes :

- ❖ Préciser le mode d'opération : batch ou continue ;
- ❖ Enregistrer les composés et mélanges à traiter ;
- ❖ Ajouter la ou les opérations unitaires ;
- ❖ Ajouter les courants d'entrée et de sortie et connecter les opérations choisies ;
- ❖ Préciser les opérations à effectuer dans chaque unité ;
- ❖ Initier les courants et les opérations ;
- ❖ Effectuer les bilans de masse et d'énergie ;
- ❖ Planifier le procédé ;
- ❖ Indiquer les besoins en mains d'œuvre ;
- ❖ Effectuer l'analyse des coûts ;
- ❖ Effectuer l'analyse de l'impact environnemental.

### III.3 Le procédé de microfiltration

Pour étudier le procédé de microfiltration, il faut sélectionner l'icône de raccourci du SPD, une fois le programme est ouvert, on sélectionne une nouvelle feuille.

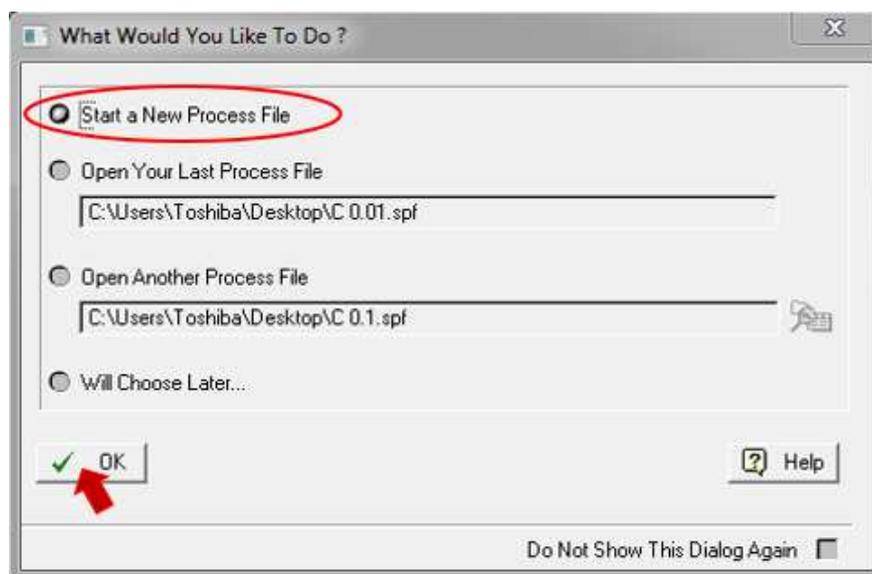


Figure III- 1 : Début d'un nouveau processus.

Après avoir appuyé sur le bouton OK, un nouveau schéma apparaît, on doit donc définir si le processus est discontinu ou continu.

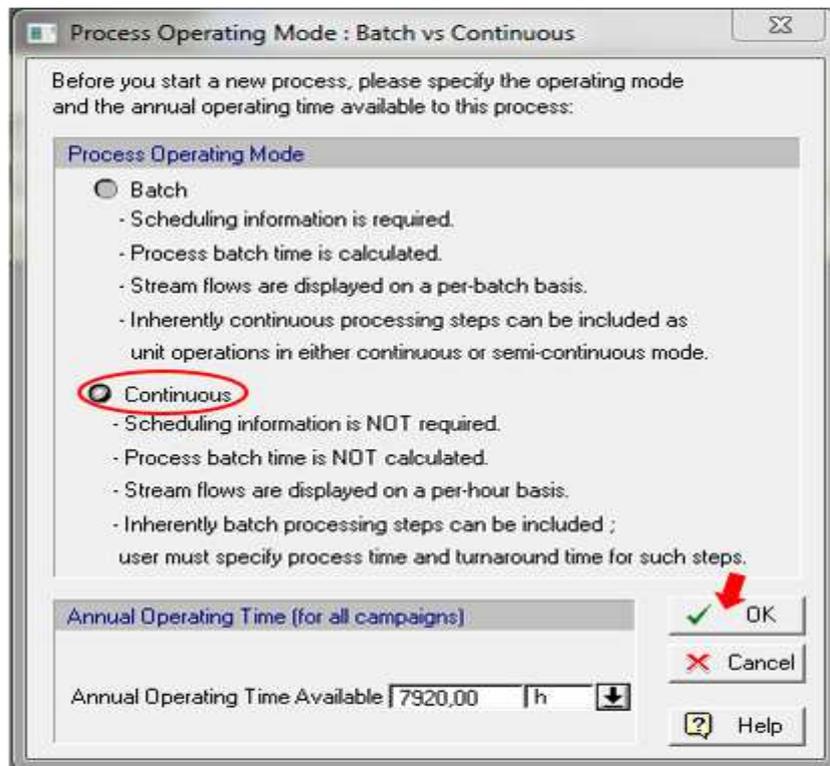


Figure III- 2 : Spécification du mode d'opération.

Pour enregistrer les constituants reconnus ou non par le SPD qui sont utilisés dans le procédé, on sélectionne : « **Pure Components** » comme il a été montré dans la figure III-3 suivante.

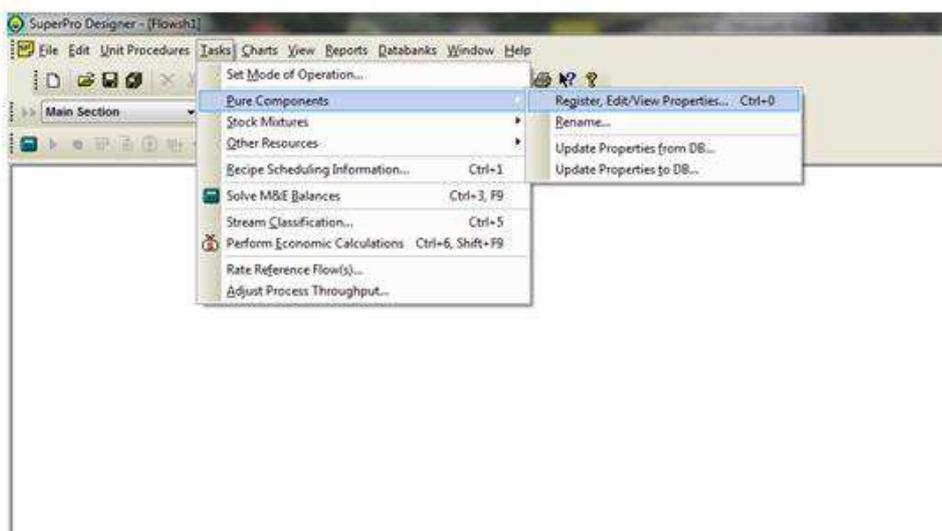


Figure III- 3 : Enregistrement des constituants.

SPD exige qu'un constituant par défaut doive être choisi, il faut donc ajouter un nouveau constituant comme le montre la figure III-5, mais ses propriétés peuvent être modifiées manuellement après l'ajout de ce constituant.

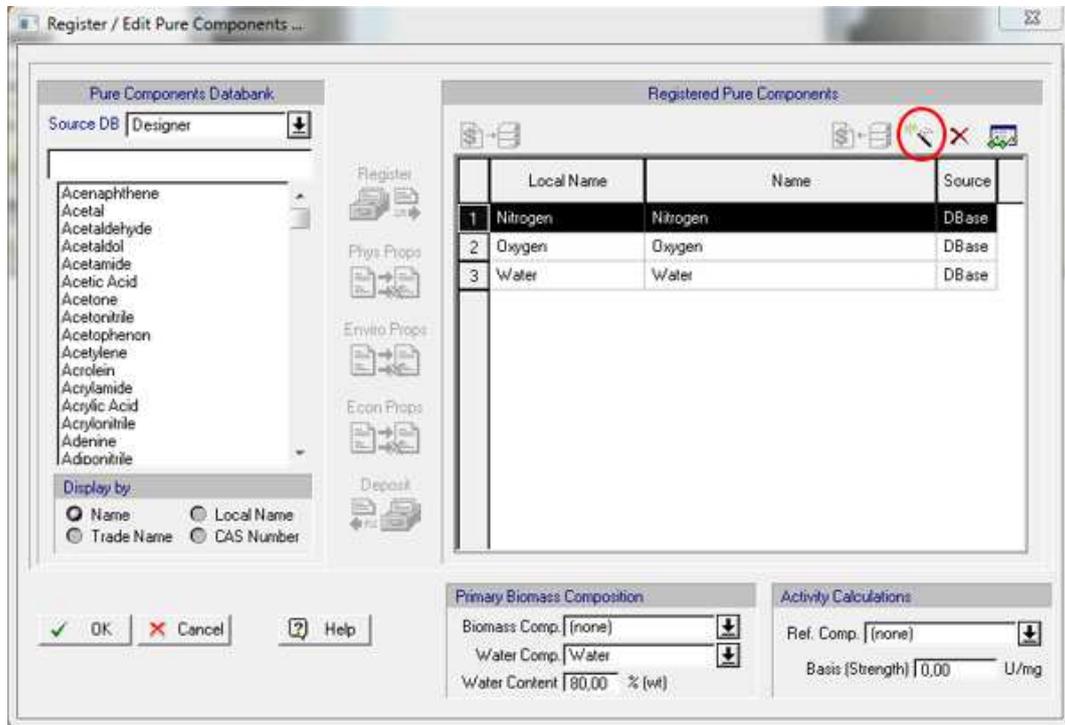


Figure III- 4 : Ajout d'un constituant.

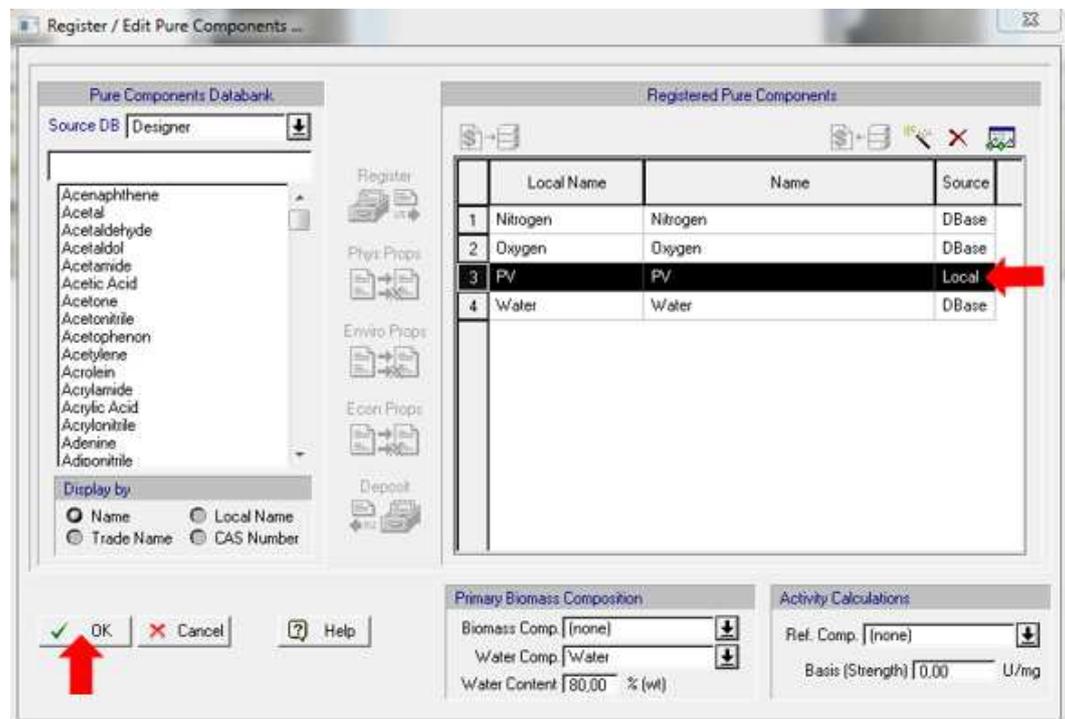


Figure III- 5 : Ajout de la pénicilline V.

La figure III- 6 montre comment on peut nommer un constituant après son ajout à la banque de données et avant de modifier ses propriétés.

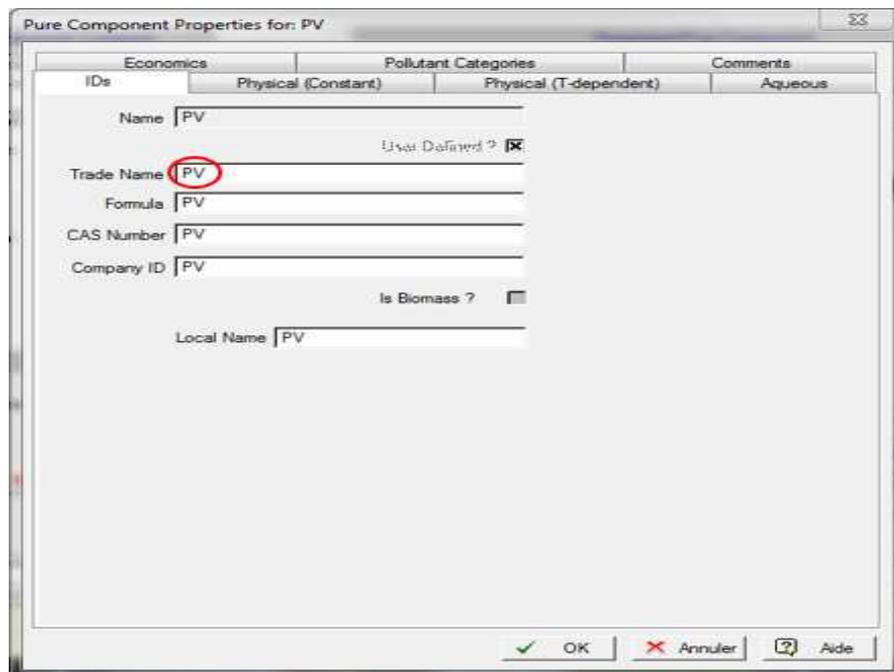


Figure III- 6 : Nomination d'un constituant.

Les propriétés peuvent être modifiées manuellement après l'ajout et la nomination du constituant.

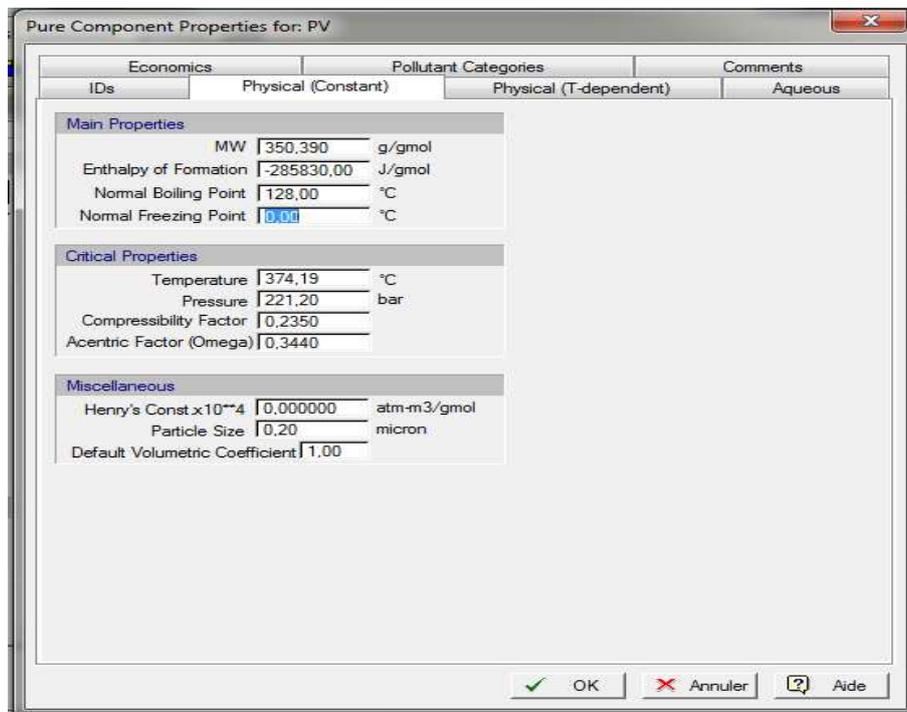


Figure III-7 : Propriétés physiques d'un constituant pur.

Economics		Pollutant Categories		Comments	
IDs	Physical (Constant)	Physical (T-dependent)		Aqueous	
<b>Diffusivity Properties</b>					
In Water (x10**6)	1,0000	cm2/s	Log10 (Octanol/water) 0,0000		
In Air (x10**3)	0,0000	cm2/s	<b>Carbon Ratio</b>		
<b>Bio-Degradation Properties</b>			TOC 0,3870 g C/g		
Kmaxo	0,0000	mg substr/g Biomass-h	<b>Phosphorous Ratio</b>		
Ks	0,0000	mg/L	TP 0,0000 g P/g		
<b>Oxygen Ratios</b>					
COD	0,0000	g O/g	<b>CaCO3 Ratio</b>		
ThOD	0,0000	g O/g	CaCO3 0,0000 g CaCO3/g		
BODu / COD	0,0000	g/g	<b>Solid Ratios</b>		
BOD5 / BODu	0,0000	g/g	Solid ? <input type="checkbox"/>		
<b>Nitrogen Ratios</b>					
TKN	0,0000	g N/g	TS 0,0000 g solids/g		
NH3	0,0000	g N (as NH3)/g	TSS / TS 0,0000 g/g		
NO3 - NO2	0,0000	g N (as NO3,NO2)/g	VSS / TSS 0,0000 g/g		
			DVSS / VSS 0,0000 g/g		
			VDS / TDS 0,0000 g/g		
			DVDS / VDS 0,0000 g/g		

Figure III- 8 : Autres propriétés du constituant pur.

Après la détermination des procédures nécessaires de l'unité, l'utilisateur peut ajouter ces dernières à la simulation. Pour ajouter une procédure d'unité sélectionner :

### Unit Procedures>> Type of Procedure >> Procedure

Par exemple, pour ajouter une procédure de filtration, sélectionner : Filtration>Microfiltration (Feed and Bleed) (voir figure III-9).

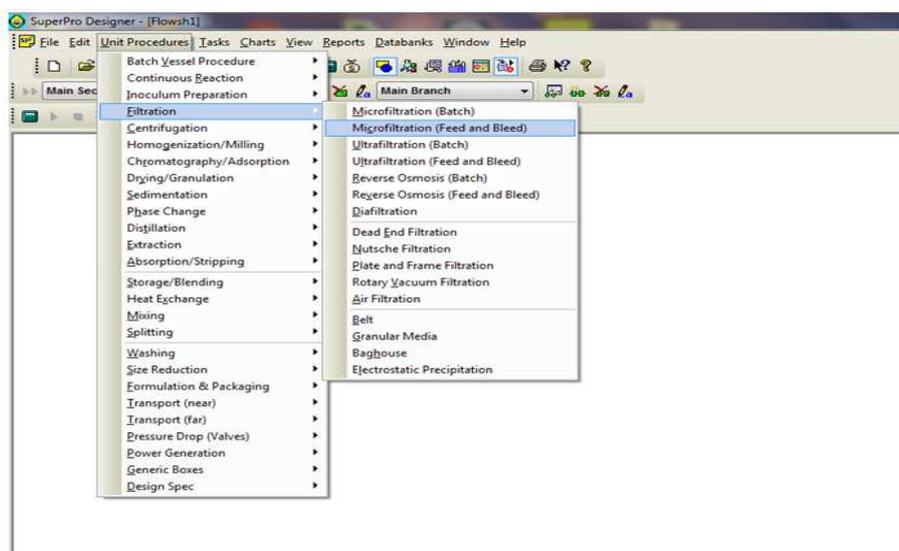


Figure III- 9 : Ajout d'une procédure d'unité.

Une fois que le flow sheet est prêt avec tous les courants d'entrée, de sortie et intermédiaire, il est nécessaire de spécifier les opérations qui auront lieu dans chaque équipement du procédé. Pour ajouter ou supprimer des opérations d'une unité particulière, cliquer par la droite de la souris sur l'unité et sélectionner : « **Add/ Remove Operations** ».

En suivant toutes ces étapes, le processus final qu'on peut obtenir est le suivant :

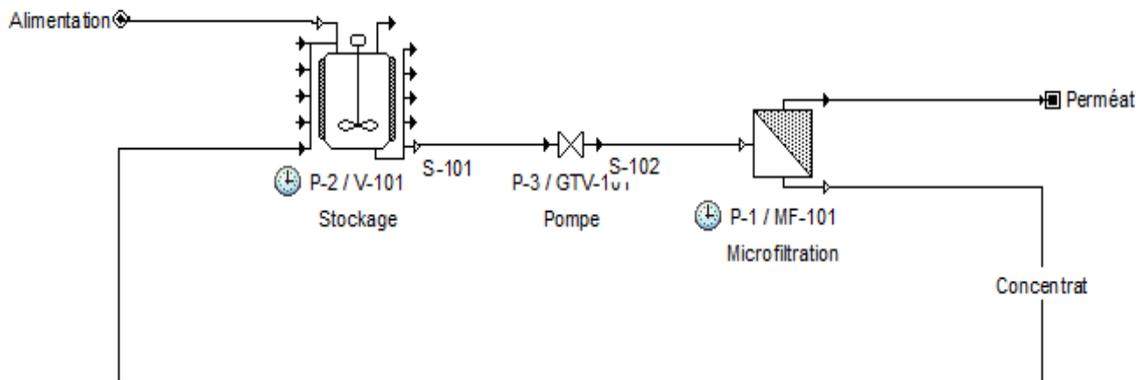


Figure III- 10 : Processus d'une microfiltration avec recyclage.

#### III.4 Modélisation par SuperPro Designer

Il est important de définir quelques paramètres utiles à la modélisation de la microfiltration sur SuperPro Designer.

##### ❖ La fraction (Fi)

Dans la microfiltration « Feed and Bleed », la fraction (Fi) restant dans le retentât est estimée par l'équation suivante (Mc Gregor ,1986) :

$$F_i = \frac{1}{CF + Tr(1 - CF)} \quad (III-1)$$

Avec CF : Facteur de concentration ;

TR : Taux de rétention.

**❖ Le facteur de concentration (CF)**

Le facteur de concentration est donné par l'équation suivante :

$$CF = \frac{\text{débit volumique de l'alimentation}}{\text{débit volumique du rétentât}} \quad (\text{III-2})$$

**❖ Le Taux de rétention TR de la membrane**

Le taux de rétention TR de la membrane est défini par l'équation suivante :

$$TR = 1 - \frac{Cp(i)}{Cr(i)} \quad (\text{III-3})$$

Avec Cp(i) : Concentration du constituant(i) dans le perméat [g. L<sup>-1</sup>] ;

Cr(i) : Concentration du constituant(i) dans le concentrât [g. L<sup>-1</sup>].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Chapitre III

- [1] M. J. L. Giordan A, “Modèles et Simulation: UER de didactique des diciplines,” in *Actes des IXe Journées Internationales sur l’Education Scientifique*, 1987.
- [2] J. Ruel, “Procédés pour la commande de automatique et l’optimisation approche de conception hybride avec Modelica et Matlab / Simulink,” 2010.
- [3] W. A. Taras Sandu, “Simulation and multi-objective optimization of bioprocesses with Matlab and SuperPro Designer using a client-server interface,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 25, no. i, pp. 207–212, 2011.
- [4] M. Mel, A. S. H. Yong, Avicenna, S. I. Ihsan, and R. H. Setyobudi, “Simulation Study for Economic Analysis of Biogas Production from Agricultural Biomass,” *Energy Procedia*, vol. 65, pp. 204–214, 2015.
- [5] D. Petrides, D. Carmichael, C. Siletti, and A. Koulouris, “Biopharmaceutical Process Optimization with Simulation and Scheduling Tools,” *Bioengineering*, vol. 1, pp. 154–187, 2014.
- [6] T. Jully, D. Foo, C. Yee, S. Kumaresan, R. A. Aziz, C. Engineering, and P. Plant, “Modelling , optimisation , and debottlenecking of a pharmaceutical production process utilising a batch process simulator.”
- [7] M. Trifkovic, S. Cardoso, M. Sheikhzadeh, S. Rohani, and S. Barghi, “Model Assisted Design and Simulation of a Pharmaceutical Batch Process ; Manufacturing of Clopidogrel Bisulfate 3 . Process Description and Simulation,” no. November, pp. 70–80, 2011.
- [8] S. V. Torra, “Application of SUPERPRO Designer program for designing a reaction distillation batch system,” no. January, 2015.

---

# Chapitre IV – Matériels et méthodes

---

IV.1 Introduction

IV.2 Etude expérimentale

IV.2.1 Montage expérimental de la microfiltration tangentielle

IV.2.1.1 Au niveau du laboratoire LIPE

IV.2.1.2 Au niveau du laboratoire IEM

IV.2.2 Montage expérimental de la microfiltration frontale

IV.2.3 Caractéristiques des membranes

IV.2.4 Détermination de la taille des pores de la membrane par la méthode de porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

IV.2.5 Procédure expérimentale

IV.2.6 Méthode d'analyse

## **CHAPITRE IV**

### **Matériels et méthodes**

#### **IV.1 Introduction**

Ce chapitre présente l'ensemble du matériel et des produits chimiques utilisés pour la réalisation des différentes expériences de microfiltration tangentielle et frontale d'une solution synthétique de la pénicilline V, suivis des différentes méthodes d'analyse appliquées dans cette étude.

Il est à signaler que les différentes expériences réalisées dans ce travail sont assurées d'une part au niveau de notre laboratoire LIPE (Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement) de la faculté de Génie des Procédés de l'Université Constantine 3 ; et d'autre part au niveau de l'IEM (Institut Européen des Membranes) de Montpellier.

#### **IV.2 Etude expérimentale**

La première partie de cette étude traite la microfiltration tangentielle utilisant une membrane minérale à base de  $ZrO_2$  réalisée au Laboratoire LIPE, il est important de noter que cette membrane a été préparée en Algérie ; la deuxième partie de ce travail s'intéresse à la microfiltration tangentielle et frontale de la pénicilline V, utilisant une membrane organique, effectuée à l'Institut Européen des Membranes (IEM) de Montpellier. Pour cela il est indispensable de présenter les différents protocoles expérimentaux et un aperçu général sur les techniques de base des méthodes d'analyse utilisées dans cette étude.

##### **IV.2.1 Montage expérimental de la microfiltration tangentielle**

###### **IV.2.1.1 Au niveau du laboratoire LIPE**

Le pilote de microfiltration tangentielle monté au niveau du laboratoire LIPE a permis le suivi du volume de perméat (volume filtré) de la solution de pénicilline V en fonction du temps et de la pression transmembranaire, afin de déterminer le flux du perméat et les résistances de colmatage.

Le montage de la microfiltration tangentielle est présenté par la figure IV-1 ; la circulation de la solution d'alimentation (pénicilline V + eau distillée), contenue dans le réservoir.

À travers la membrane de microfiltration est assurée par une pompe centrifuge, un régulateur est placé dans le montage pour contrôler la vitesse de circulation de la solution, la pression du liquide dans la conduite est indiquée par un manomètre placé à l'entrée de la membrane.

La solution qui passe à travers la membrane (perméat) est récupérée dans un Erlen Mayer et le retentât est renvoyé automatiquement dans le réservoir d'alimentation.



Figure IV-1 : Montage de microfiltration tangentielle (LIPE).

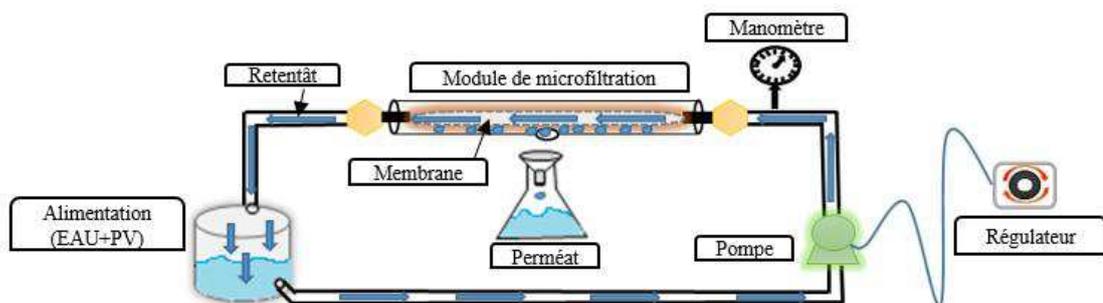


Figure IV-2 : Schéma du montage de microfiltration tangentielle (LIPE).

#### IV.2.1.2 Au niveau du laboratoire IEM

Quelques expériences ont été réalisées à l'Institut Européen des Membranes de l'université Montpellier II (IEM/UMII) sur un pilote de microfiltration tangentielle.

La membrane est placée dans le support (1) (module), puis on ferme l'entrée (2) du module pour une bonne fixation de la membrane, la solution est par la suite introduite dans la cuve d'alimentation (3), par conséquent il faut fermer le couvercle de cuve des deux côtés (4) (sortie de l'air) et (5). Un bécher (6) est placé sur la balance (7) après l'avoir taré ; la pression est augmentée à une valeur désirée par injection de l'air et le manomètre (8) permet sa lecture ; on ouvre le robinet (9) pour commencer la filtration. A la fin de l'opération on ferme le robinet (9) et on procède à l'ouverture de la vanne (4) pour baisser la pression dans la cuve (3), ensuite on ouvre le couvercle (5). Le retentât (solution restante) est évacué par le robinet (10).

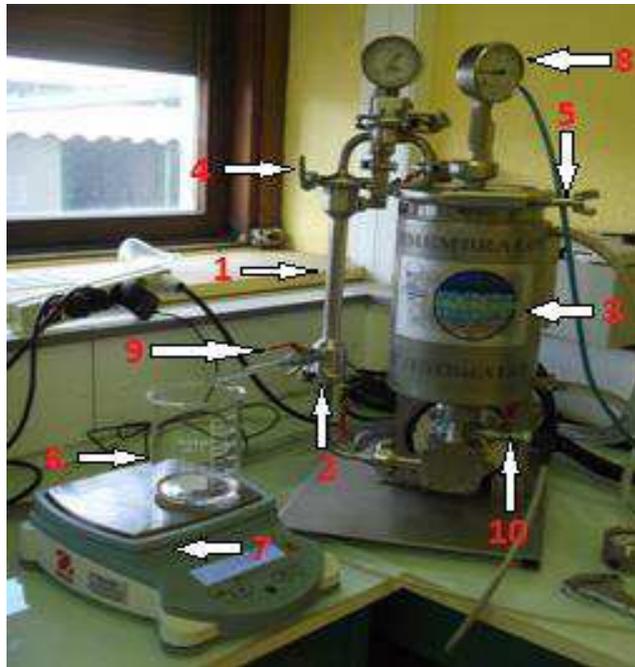


Figure IV-3 : Montage du pilote de microfiltration tangentielle (IEM).

#### IV.2.2 Montage expérimental de la microfiltration frontale

Le pilote de la microfiltration frontale utilisé à l'IEM est présenté dans la figure IV-4. La membrane est placée sur un support (1), le robinet (2) qui assure l'augmentation de la pression est en position fermée, cette dernière est augmentée jusqu'à la valeur désirée (indiquée par le manomètre (3)) ; par la suite, la solution de la Pénicilline V est introduite dans la cuve d'alimentation (4), le couvercle (5) est à son tour fermé. La procédure de filtration commence lorsqu'on procède à l'ouverture du robinet (2) assurant ainsi l'introduction de l'air.

Le volume du filtrat est récupéré dans un Erlen Mayer (6) déposé sur la balance (7) qui permet la mesure de la quantité du filtrat en fonction du temps et de la PTM. A la fin de la filtration on doit ouvrir le couvercle (5), et la pression dans la cuve est alors diminuée automatiquement.



Figure IV-4 : Montage du pilote de microfiltration frontale (IEM).

Il est important de mentionner que la connaissance des surfaces de membranes (tangentielle et frontale) pour un temps bien déterminé permet de déterminer le flux du perméat selon la relation (IV- 1) suivante :

$$J_v = \frac{V/t}{S} = \frac{Q}{S} \quad (\text{IV-1})$$

Avec  $J_v$  : Le flux de perméation ( $\text{L/h} \cdot \text{m}^2$ ) ;

$V$  : Le volume de perméat (L) ;

$t$  : Le temps de filtration (h) ;

$S$  : La surface de la membrane ( $\text{m}^2$ ) ;

$Q$  : Le débit de perméation ( $\text{L/h}$ ).

### IV.2.3 Caractéristiques des membranes

#### ❖ Membrane céramique

La membrane utilisée dans une partie de travail est présentée par la figure IV-5, c'est une membrane minérale (inorganique) asymétrique composée de deux couches : le support se compose de Kaolin et la couche active est constituée dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) fabriquée au laboratoire de génie des matériaux de l'université de Jijel.



Figure IV-5 : Membrane de microfiltration tangentielle.

Tableau IV-1 : Caractéristiques de la membrane de microfiltration tangentielle.

Caractéristiques	Laboratoire LIPE	Laboratoire IEM
Diamètre extérieur ( $D_{ext}$ ) (mm)	9	10
Diamètre intérieur ( $D_{int}$ ) (mm)	6	6
Epaisseur (e) (mm)	1.5	1.5
Longueur (L) (mm)	235	225
Taille des pores ( $\mu m$ )	-	0.2
Perméabilité ( $L/h.m^2.bar$ )	789.242	272.567
Gamme du pH	1 - 14	1 - 14
Force motrice (bar)	0.1 – 1	0.1 – 1

### IV.2.4 Détermination de la taille des pores de la membrane par la méthode de porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

La porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) permet d'obtenir rapidement les caractéristiques géométriques d'un réseau poreux pour des diamètres de pores compris entre 3 nm et 800  $\mu m$ . les caractéristiques déterminées sont notamment :

- le volume des pores accessibles au mercure ;
- la surface spécifique ;
- le volume introduit en fonction de la taille des cols d'accès aux pores ;
- la répartition en taille des cols d'accès aux pores [1-2].

Grâce à son caractère non-mouillant, le mercure ne peut pas entrer dans les pores d'un matériau : il faut exercer une pression afin qu'il puisse y pénétrer.

Si le pore est supposé cylindrique, la relation entre la pression exercée et le rayon du pore considéré est donnée par l'équation de Washburn [3-4] :

$$P_{Hg} = \frac{2\gamma_{Hg} \cos \theta}{r_p} \quad (IV-2)$$

Avec  $P_{Hg}$  : La pression exercée sur le mercure ;

$\gamma_{Hg}$  : La tension superficielle du mercure ( $N \cdot m^{-1}$ ) ;

$\theta$  : L'angle de contact entre le mercure et la surface du pore ;

$r_p$  : Le rayon du pore considéré (m).

Connaissant expérimentalement le volume de mercure injecté en fonction de la pression exercée lors des mesures de la PIM, il est possible de remonter aux informations suivantes :

- volume cumulé de mercure introduit en fonction de la taille du col d'accès aux pores ( $r_p$ ) ;
- répartition en taille de pores en fonction de la taille du col d'accès aux pores.

La PIM reste une technique efficace pour obtenir rapidement une première information sur la répartition spatiale du réseau poreux du matériau étudié [5].

Les résultats présentés dans nos travaux sont obtenus avec un appareil Micromeritics (Autopore IV 9500).

➤ La répartition en taille des pores du matériau, l'utilisation de log intrusion différentielle (mL/g) en fonction de diamètre de pore ( $\mu m$ ), permet la représentation graphique des pics de porosités, tel que le montre les figure IV-6 et IV-7.

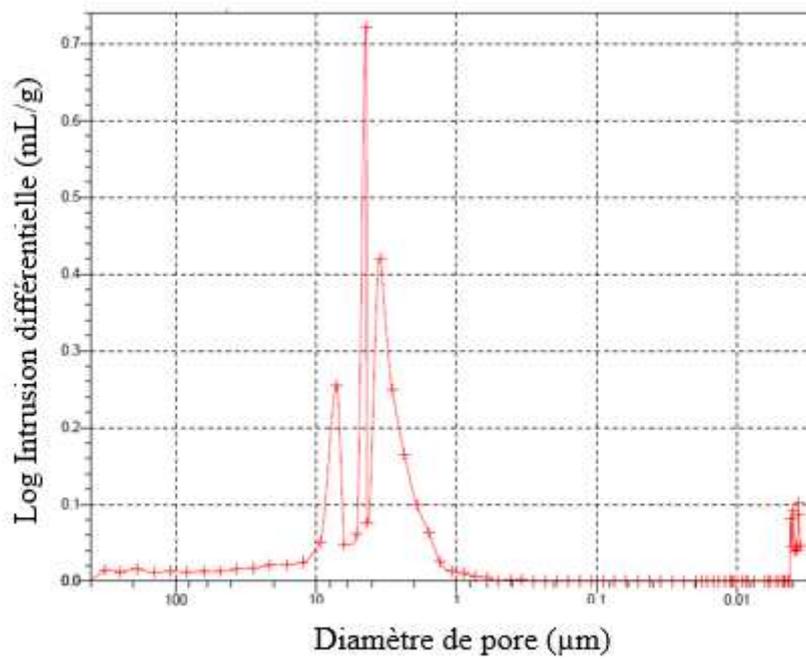


Figure IV-6 : Répartition en taille de pores.

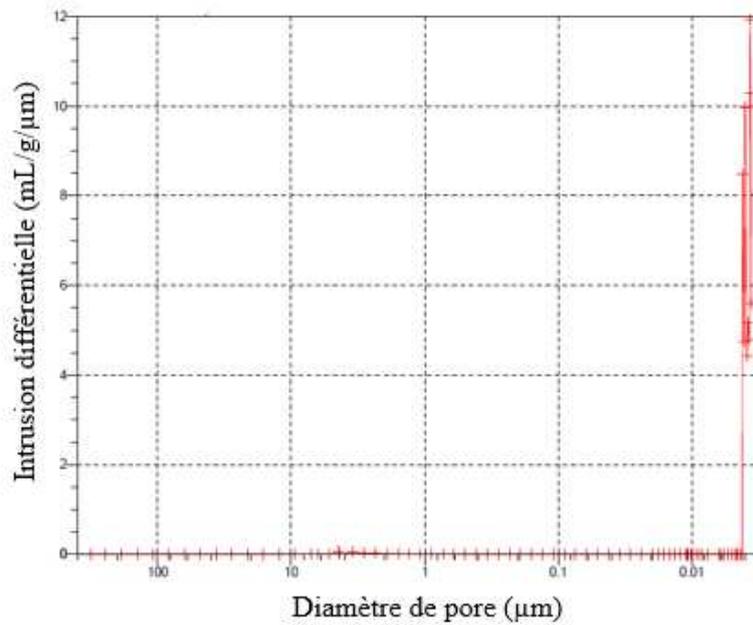


Figure IV-7 : Intrusion différentielle en fonction de diamètre de pore.

- Le volume cumulé de mercure introduit en fonction de diamètre de pore du matériau, permet de déterminer le volume occupé par chaque famille de pore discrétisée.

Cette représentation graphique nous aide à définir les caractéristiques géométriques des canaux et définir les volumes occupés par les différentes familles de pores [6].

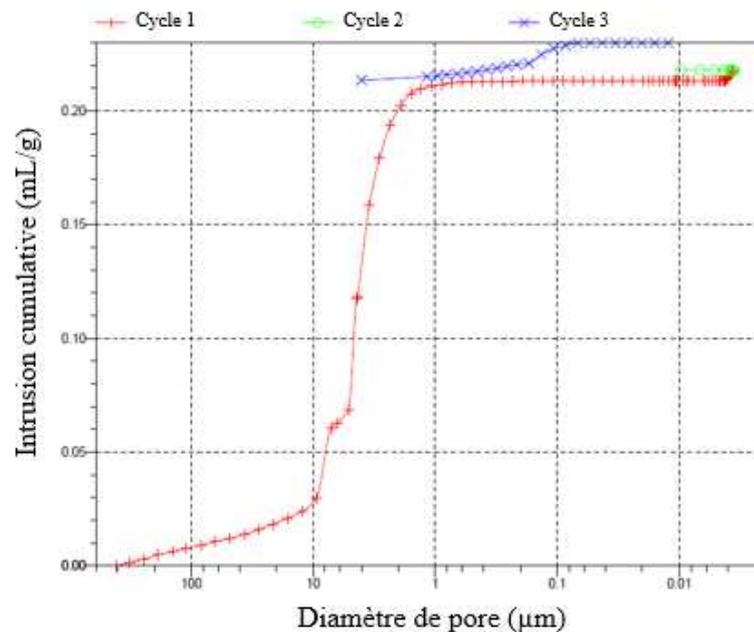


Figure IV-8 : Discrétisation par la méthode de volume de mercure cumulé.

D'après les deux figures précédentes (IV-6, IV-7 et IV-8), on peut considérer qu'on n'arrive pas à bien déterminer le diamètre des pores de notre membrane, par contre le diamètre du support est estimé à  $4.77 \mu\text{m}$ , aussi on a réussi de déterminer la porosité qui est égale à 30%.

#### ❖ La membrane d'acétate de cellulose :

Cette membrane est utilisée dans la microfiltration frontale, utilisée à l'IEM, c'est une membrane organique à base d'acétate de cellulose poreuse symétrique, elle est présentée dans la figure IV-9.

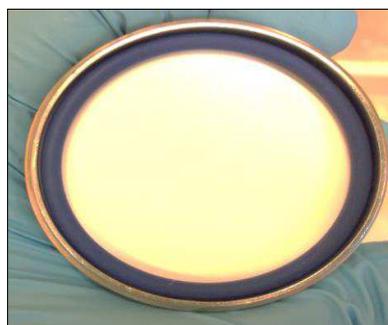


Figure IV-9 : Membrane de microfiltration frontale.

Tableau IV-2 : Caractéristiques de la membrane de microfiltration frontale.

Caractéristiques	Microfiltration / Ultrafiltration
Taille de pores (seuil de rétention) ( $\mu\text{m}$ )	0.2
Force motrice (bar)	0.1 – 1
Surface membranaire ( $\text{m}^2$ )	$1.734 \cdot 10^{-3}$
Perméabilité ( $\text{L}/\text{h}.\text{m}^2.\text{bar}$ )	$4.6136 \cdot 10^3$
Résistance chimique	pH 4 à 8
Applications	Filtration stérile – Séparation de macromolécule

#### IV.2.5 Procédure expérimentale

##### ❖ Pilote de microfiltration tangentielle au laboratoire LIPE

Avant toute expérience, il est très recommandé de procéder à la filtration utilisant l'eau distillée. Et cela pour deux raisons. La première concerne le nettoyage de la membrane et la seconde pour s'assurer que cette membrane n'est pas détériorée en mesurant le flux du perméat pour un temps donné.

Si on trouve les mêmes quantités du flux (que celles trouvées auparavant) pour un temps de 5 minutes cela veut dire que la membrane est en bon état, si le flux augmente on peut dire que la membrane est détériorée. Sinon la membrane est colmatée et on doit procéder à son nettoyage utilisant des solutions acide et basique.

Le remplissage de la cuve d'alimentation est assuré par l'introduction d'une solution synthétique de la pénicilline V, pour cela différentes quantités initiales sont utilisées 0.01 g/L, 0.05 g/L, 0.1 g/L, 0.15 g/L et 0.2 g/L.

Il est important de noter que le pH initial de la solution a été varié de 3, 7, 9 et 11 pour étudier l'effet de ce facteur important sur le taux d'élimination de la pénicilline V ; la pression transmembranaire (PTM) à son tour a été variée de 0.1 à 1 bar. Les paramètres suivis au cours de cette étude est la concentration de la pénicilline V dans le perméat et le retentât, ainsi que la turbidité et le flux du perméat en fonction du temps et de la PTM.

La circulation du liquide à filtrer est assurée à l'aide d'une pompe, la PTM est indiquée par un manomètre placé à l'entrée du module de microfiltration.

Lorsque une diminution considérable du flux de perméat est observée, un rinçage de la membrane à l'eau distillée du montage est effectué immédiatement, après la manipulation, ce dernier est suivi d'un rinçage avec des produits chimiques (solutions acide et basique) à 0.6 bar et enfin un autre rinçage avec l'eau distillée. La procédure du lavage chimique est récapitulée dans le tableau IV-3 suivant.

Tableau IV-3 : La procédure de nettoyage chimique pour le montage de microfiltration tangentielle (à LIPE) [7- 8].

Séquences	Produits utilisés	Concentration (mol/L)	Température (°C)	Durée de nettoyage (min)	Pression transmembranaire (bar)
Rinçage puis vidange	Eau distillée	-	35	30-60	0.2-0.4
Lavage basique	NaOH	0.1	40	60	0.6-1
Neutralisation	Eau distillée	-	35	30-60	0.2-0.4
Lavage acide	HCl	0.1	40	60	0.6-1
Neutralisation	Eau distillée	-	35	30-60	0.2-0.4

#### ❖ Pilote de microfiltration tangentielle à l'IEM

La procédure expérimentale est la même que celle utilisée dans notre laboratoire mais pour une concentration initiale de la pénicilline égale à 0.5 g/L, et un pH varie de 4,7 à 11 pour différentes pressions transmembranaires 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 bar à 25 °C. La durée de prélèvement pour cette filtration est fixée chaque deux secondes.

Dans ce pilote la solution est introduite dans le réservoir d'alimentation de volume de 1 L ; pour chaque filtration, un nettoyage est effectué de la membrane de microfiltration selon la procédure présentée dans le tableau IV-4 suivant :

Tableau IV-4 : La procédure de nettoyage chimique de la membrane de microfiltration tangentielle (à l'IEM).

Séquences	Produits utilisés	Concentration (mol/L)	Température (°C)	Durée de nettoyage (min)	Pression transmembranaire (bar)
Lavage basique	NaOH	0.5	80	60	0.6-1

Lavage acide	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	9.5 10 <sup>-2</sup>	80	15	0.6-1
--------------	--	----------------------	----	----	-------

#### ❖ Pilote de microfiltration frontale au laboratoire IEM

La procédure expérimentale utilisée pour le pilote de microfiltration frontale est différente, la concentration initiale de la pénicilline V varie de 0.3 à 0.8 g/L, pour un pH égal à 3 et de pressions transmembranaires entre 0.5 et 0.8 bar à 25 °C. La cuve d'alimentation est de capacité de 150 mL, le temps mesuré varie de 10, 25, 45, 60, 75 jusqu'à 247 secondes ; pour ce pilote on n'a pas besoin de nettoyer la membrane car on utilise une membrane neuve pour chaque filtration.

#### IV.2.6 Méthode d'analyse

La concentration de la pénicilline V, dans le concentrât et le filtrat, est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (160 A SHIMADZU). Un turbidimètre (modèle 2100P HACH) permet de mesurer l'aspect plus ou moins trouble de l'eau filtrée et de la solution concentrée. Le pH-mètre (3505 JENWAY) permet de vérifier l'évolution du pH durant la filtration.

#### ❖ Principes de la spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie.

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules, et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

- Domaine spectral : le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.
  - Visible : 800 nm (rouge) – 400 nm (indigo);
  - Proche – UV: 400 nm – 200 nm;

- UV – lointain: 200 nm – 10 nm.

- Loi de BEER- LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$ . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une autre sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$  : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-KlC} \quad (\text{IV-3})$$

Avec :  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente,  $I$  est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise),  $l$  est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en  $cm$ ),  $C$  est la concentration des espèces absorbantes,  $K$  est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire :

$$\log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{KlC}{2.3} = \varepsilon l C \quad (\text{IV-4})$$

Avec :  $\log \left( \frac{I_0}{I} \right)$  est appelé absorbance ( $A$ ) ,  $\frac{I_0}{I} = T$  est la transmission,  $\% T$  est la transmittance,  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si  $C$  est la molarité,  $\varepsilon$  est en  $L. mol^{-1}. cm^{-1}$

On obtient alors la relation connue sous le nom loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \varepsilon l C \quad (\text{IV-5})$$

### ❖ Cas des antibiotiques :

Plusieurs auteurs ont travaillé sur les méthodes d'analyse des antibiotiques, on peut citer parmi eux : Suddhasattya et coll. ont estimé une méthode simple, exacte et précise avec l'UV-visible sur des antibiotiques (Flucloxacilline : même famille de la pénicilline).

Les auteurs ont essayé plusieurs solvants pour mieux déterminer ces antibiotiques, ils ont utilisé plusieurs solvants à savoir l'eau distillée, le méthanol, l'éthanol, l'acetonitrile, l'acide chlorhydrique (0.1 N), l'hydroxyde de sodium (0.1 N) et le chloroforme. Ils ont constaté que l'hydroxyde de sodium représente le meilleur solvant pour l'analyse spectroscopique des antibiotiques avec une longueur d'onde maximale de 219 nm, il faut signaler que ce même solvant a été utilisé comme solution de référence [9].

En se basant sur les résultats de Suddhasattya et coll., nous avons utilisé l'hydroxyde de sodium (0.1 N) comme solvant et référence ; la figure IV-10 représente la détermination de la longueur d'onde maximale de la pénicilline V utilisée dans notre étude.

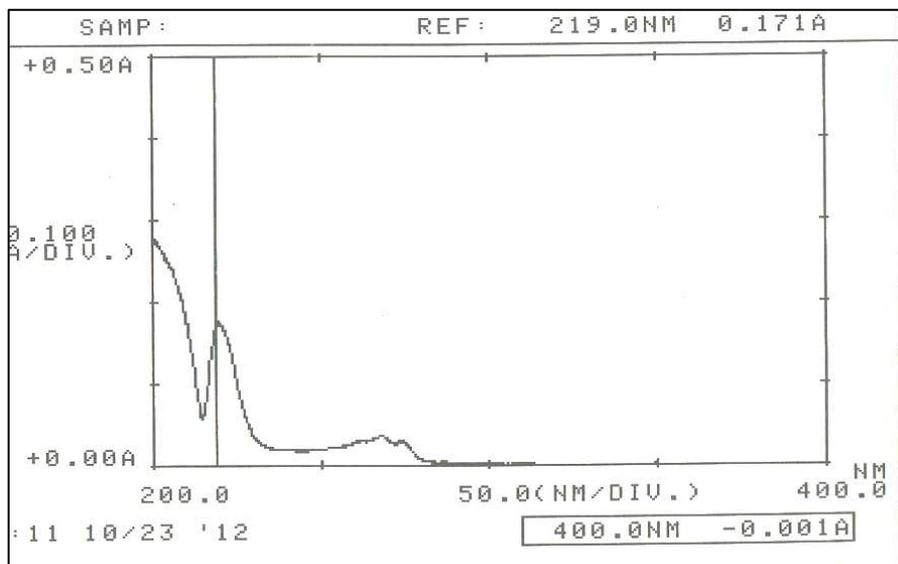


Figure IV-10 : Détermination de  $\lambda_{\max}$  de la pénicilline V.

### ❖ Préparation de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est obtenue en préparant différentes concentrations de la pénicilline V selon le tableau IV-5, et après avoir mesuré les absorbances à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible on trace la droite obtenue : Absorbance en fonction de la concentration.

Tableau IV-5 : Valeurs des concentrations et l'absorbances de la pénicilline V.

La concentration (g/L)	L'absorbance
$3 \cdot 10^{-2}$	0.660
$2 \cdot 10^{-2}$	0.366
$10^{-2}$	0.175
$8 \cdot 10^{-3}$	0.122
$6 \cdot 10^{-3}$	0.094
$5 \cdot 10^{-3}$	0.074
$4 \cdot 10^{-3}$	0.055
$2 \cdot 10^{-3}$	0.016
$10^{-3}$	0.001

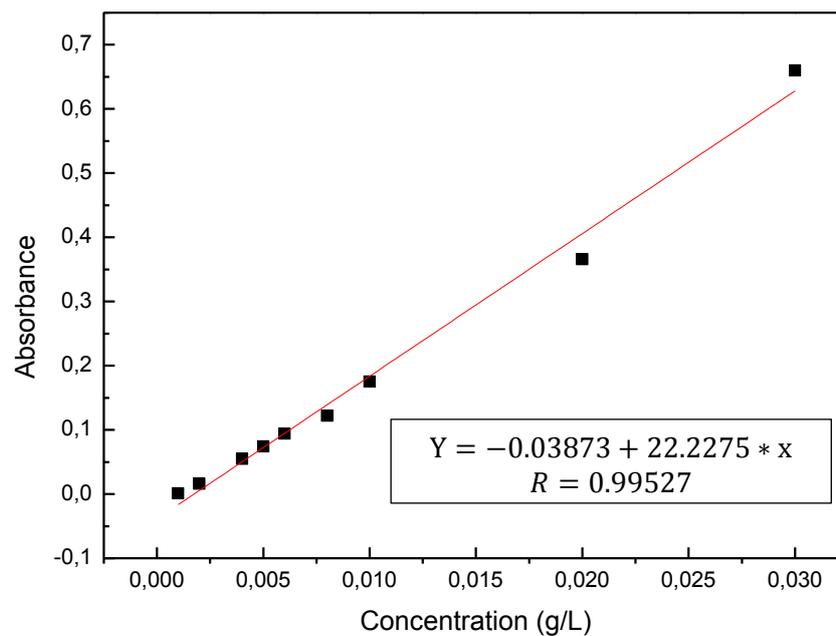


Figure IV-11 : Courbe d'étalonnage de la pénicilline V.

Selon la figure IV-11, une variation linéaire est observée pour le domaine de concentrations choisies, donc cette droite nous permet de déterminer la concentration inconnue d'une solution de pénicilline V en mesurant son absorbance.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Chapitre IV

- [1] K. L. J. Frevel L K, “Modifications in Mercury Porosimetry,” *Anal. Chem.*, vol. 1492, p. 35, 1963.
- [2] W. J. Schuth F, Sing K S W, “Handbook of porous solids,” 2002.
- [3] G. C, “Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: a comparative study between oven- vacuum- and freeze-drying,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 171–172, 2003.
- [4] T. Allen, “Mercury porosimetry,” in *Particle size measurement*, spriner netherlands, 1990, pp. 653–681.
- [5] C. Boher, “Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux Verres Vycor, géopolymères, et pates de ciment CEM V,” Université de Toulouse.
- [6] Guedira F, “Spectroscopie d’absorption dans l’UV,” pp. 18–33, 2012.
- [7] A. Maurel, “Osmose inverse et Ultrafiltration: IItechnologie et applications,” *Tech. l’ingénieur J2 796- J2 797*, pp. 1–16, 1–14.
- [8] D. M. Metaiche, “Technologie membranaire,” Université de Bouira, Algieér, 2014.
- [9] Y. Suddhasattya Dey, Ratnakar Ch., S. Vaithiyathan, Himansu Bhusan Samal, Y. Vikram Reddy, Bala Krishna, “Spectrophotometric Method Developed for the Estimation of Flucloxacilin in Bulk and Dosage Form Using Uv-Vis Spectrophotometric Method,” vol. 1, no. 4, 2010.

---

# Chapitre V – Résultats et discussions

---

V.1 Introduction

V.2 Résultats expérimentaux

V.2.1 Filtration frontale

V.2.1.1 Effet de la concentration initiale de la pénicilline V

V.2.1.2 Effet de la pression transmembranaire

V.2.2 Filtration tangentielle (LIPE)

V.2.2.1 Effet de la concentration initiale de la pénicilline V

V.2.2.2 Effet de la pression transmembranaire

V.2.2.3 Effet du pH

V.2.3 Filtration tangentielle (IEM)

V.2.3.1 Effet de la pression transmembranaire

V.2.3.2 Effet du pH

V.2.4 Résultats de la simulation avec SuperPro Designer

## CHAPITRE V

### Résultats et discussions

#### V.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leurs discussions au cours des travaux de la thèse. Il faut rappeler que trois montages de microfiltration ont été utilisés, le premier au niveau du Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE), il s'agit de la microfiltration tangentielle utilisant une membrane minérale, les deux autres c'est au niveau de l'IEM (Institut Européen des Membranes), un pour une microfiltration tangentielle et l'autre pour une microfiltration frontale, ces deux modes utilisent des membranes organiques. Ainsi, dans un premier temps les différents modes de filtration et leur mise en œuvre seront décrits.

Notre objectif est d'étudier la possibilité de récupérer (ou d'éliminer) les antibiotiques (la pénicilline V) à l'issue de son procédé de fabrication.

#### V.2 Résultats expérimentaux

##### V.2.1 Filtration frontale (IEM)

Dans ce cas, les particules se déposent dans la masse du gâteau en augmentant son épaisseur au cours de la filtration. Pour une filtration à pression constante, l'enregistrement des volumes écoulés en fonction du temps permet le tracé du graphe  $t/V = f(V)$ , et si la représentation est linéaire la loi de la filtration sur gâteau est vérifiée [1].

La loi de la filtration sur gâteau est :

$$\frac{t}{V} = K_3 V + \frac{1}{q_0} \quad (\text{V-1})$$

Avec  $V$ : volume filtré à l'instant  $t$  en ( $\text{m}^3$ ) ;

$t$ : temps de filtration en (s) ;

$K_3$  : coefficient dépendant de la concentration, résistance du gâteau, etc..., définit à partir de l'équation V-2 ;

$q_0 = \left(\frac{dv}{dt}\right)_0$  : débit initial à l'instant  $t_0$  (avant que le premier pore du filtre soit colmaté) en ( $m^3/s$ ).

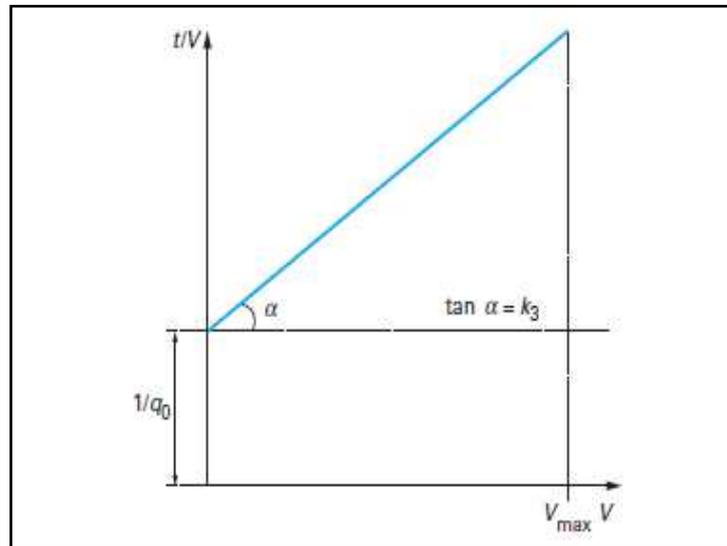


Figure V-1 : Représentation graphique du rapport ( $t/V$ ) en fonction du volume du filtrat [1].

Le temps de filtration est donné par l'équation suivante :

$$t = \frac{\mu \cdot C \cdot R_g}{2 \cdot S^2 \cdot \Delta P} V^2 + \frac{\mu \cdot R_s}{\Delta P \cdot S} V \quad (V-2)$$

Avec  $\mu$  : Viscosité dynamique en (Pa.s) ;

$C$  : Concentration en ( $Kg/m^3$ ) ;

$\Delta P$  : Pression exercée en (Pa) ;

$R_g$  : Résistance spécifique du gâteau en ( $m/kg$ ) ;

$R_s$  : Résistance spécifique du support en ( $m^{-1}$ ) ;

$S$  : Surface du milieu filtrant en ( $m^2$ ) ;

$V$  : Volume de filtrat en ( $m^3$ ).

L'équation précédente est du deuxième degré, on peut la rendre plus simple en obtenant la droite de Ruth [2] :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \cdot C \cdot R_g}{2 \cdot S^2 \cdot \Delta P} V + \frac{\mu \cdot R_s}{\Delta P \cdot S} \quad (V-3)$$

Ainsi la courbe  $\frac{t}{V} = f(V)$  donne une droite dont :

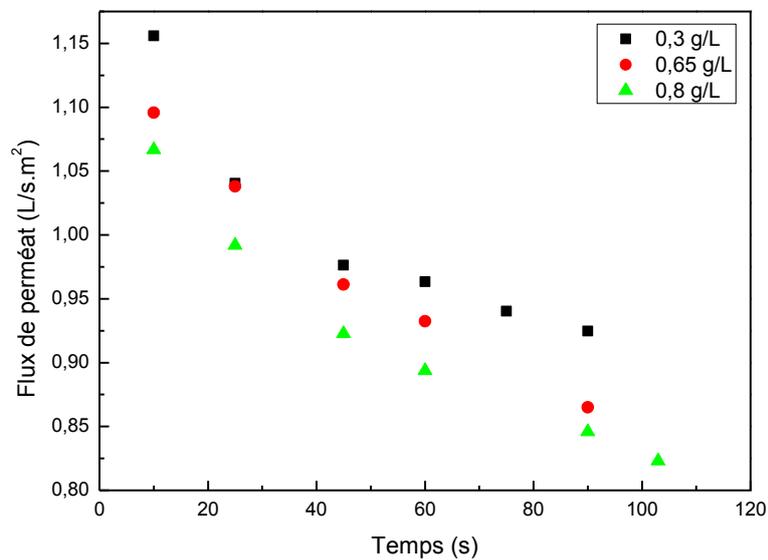
- La pente caractérise la résistance du gâteau  $R_g$ .
- L'ordonnée à l'origine donne la résistance du support (membrane)  $R_s$ .

Les effets de la concentration initiale de la pénicilline V et de la pression transmembranaire sont présentés pour la détermination des résistances du dépôt (gâteau) et de la membrane. Le pH de la solution est maintenu égal à 3 pour toutes les expériences dans le mode frontale.

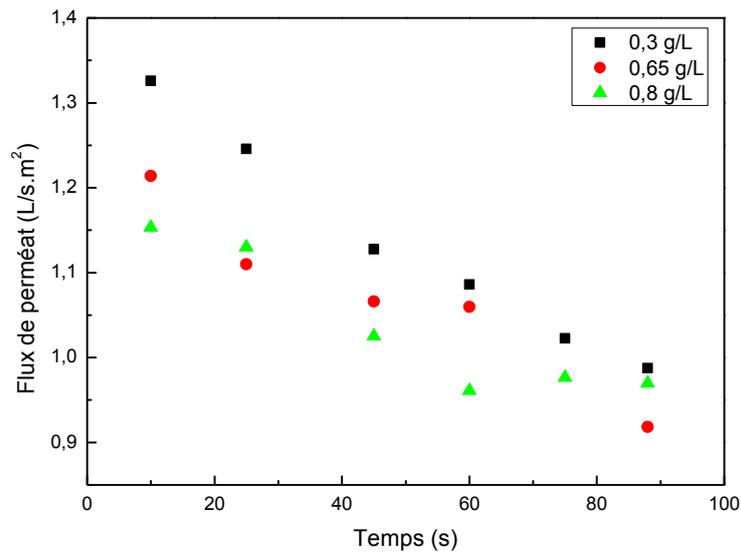
### V.2.1.1 Effet de la concentration initiale de la pénicilline V

#### ❖ Variation du flux de perméat en fonction du temps

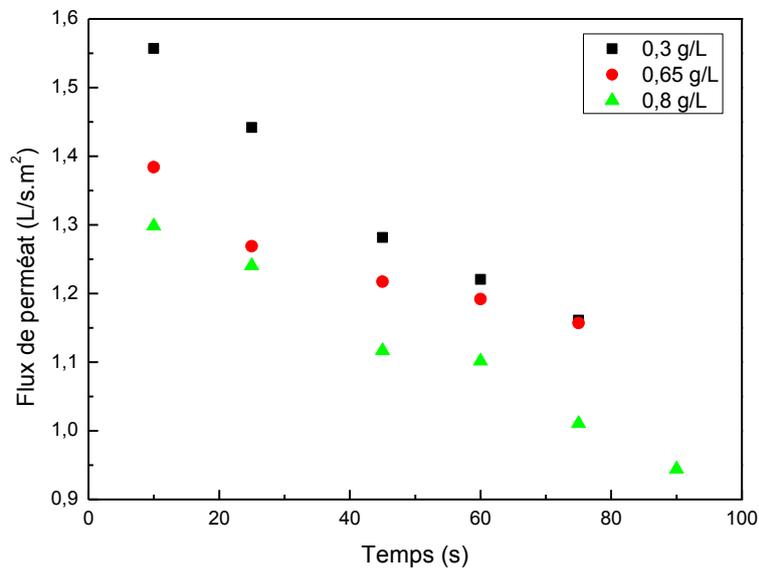
La variation du flux du perméat en fonction du temps est présentée par les figures V-2 ((a),... (c)), et cela pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V, et pour des pressions transmembranaires variant entre 0.5 et 0,8 bar.



(a) : PTM = 0.5 bar



(b) : PTM = 0.6 bar



(c) : PTM = 0.8 bar

Figure V-2 : Variation du flux de perméat en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V à (PTM= 0.5 (a), 0.6 (b), 0.8 bar (c) et pH=3).

D'après les figures V-2 (a), (b) et (c), on constate que le flux du perméat diminue avec le temps, cela veut dire qu'il y a une certaine accumulation sur la membrane de microfiltration empêchant ainsi la facilité du passage de l'eau à travers le support filtrant.

Normalement une augmentation de la concentration initiale de la pénicilline V entraîne une diminution du flux de perméat, on peut voir ce phénomène dans les trois cas (a - b) et (c) pour des concentrations initiales de la pénicilline V de 0.5 - 0.65 et 0.8 g/L. Lorsque la pression transmembranaire (PTM) augmente, on constate que le flux du perméat augmente et cela pour une même quantité initiale de la pénicilline V.

#### ❖ *La variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire*

Dans ce cas, la durée de filtration est maintenue constante, la figure V-3 montre la variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, et cela pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V.

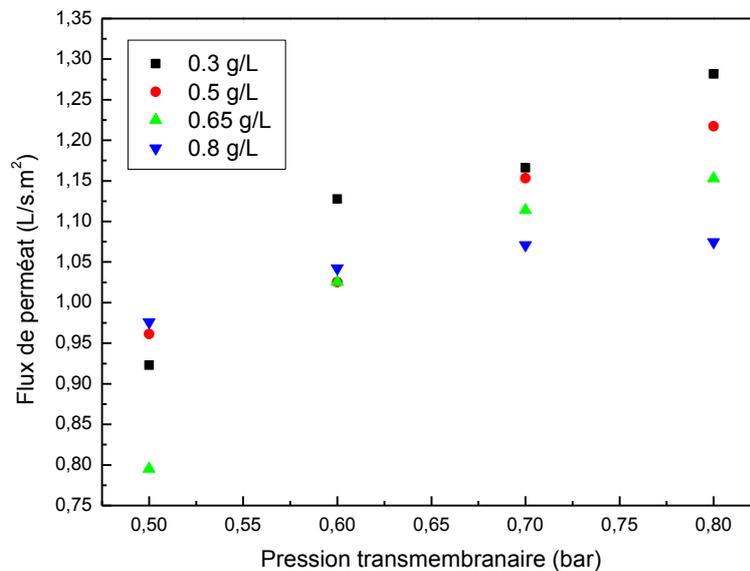


Figure V-3 : Variation du flux de perméat en fonction de la pression.

L'augmentation de la pression favorise l'augmentation du flux de perméat, ce qui a été constaté sur la figure V-3, confirmant ainsi la loi de Darcy.

Le flux de perméat est plus important pour une faible concentration initiale de la pénicilline, il devient moins important lorsque la concentration initiale augmente jusqu'à 0.8 g/L.

Cette diminution traduit le dépôt important sur la surface du support, la membrane se colmate alors rapidement empêchant ainsi le passage de l'eau.

### V.2.1.2 Effet de la pression transmembranaire

#### ❖ Variation du rapport $t/V$ en fonction du volume du filtrat

Comme il a été avancé, la variation du rapport  $t/V$  en fonction du volume du filtrat permet de déterminer les différentes résistances à l'écoulement frontal  $R_s$  et  $R_g$ , les figures V- 4, V-5 et V- 6 montrent la variation du rapport  $t/V$  en fonction du volume de perméat pour des concentrations 0.3, 0.5, 0.65 et 0.8 g/L respectivement, et cela pour différentes pressions transmembranaires 0.5, 0.6, 0.7 et 0.8 bar.

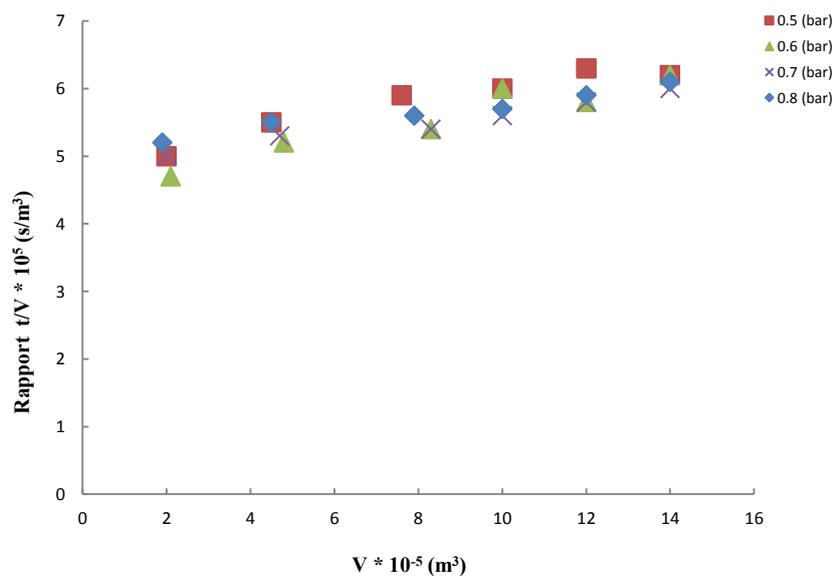


Figure V- 4 : Variation du rapport  $t/V$  en fonction du volume du filtrat à 0.3 g/L.

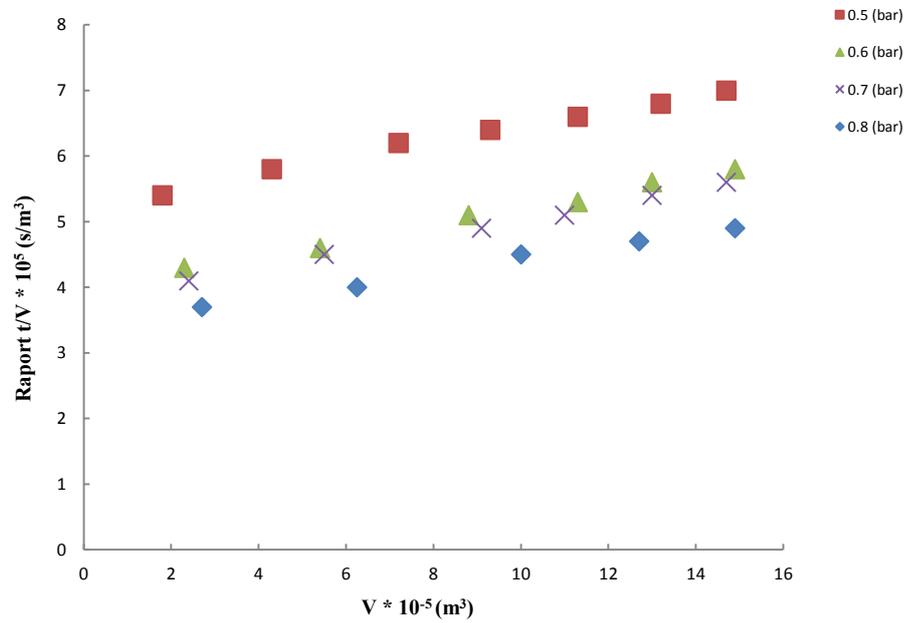


Figure V-5 : Variation du rapport  $t/V$  en fonction du volume du filtrat à 0.65 g/L.

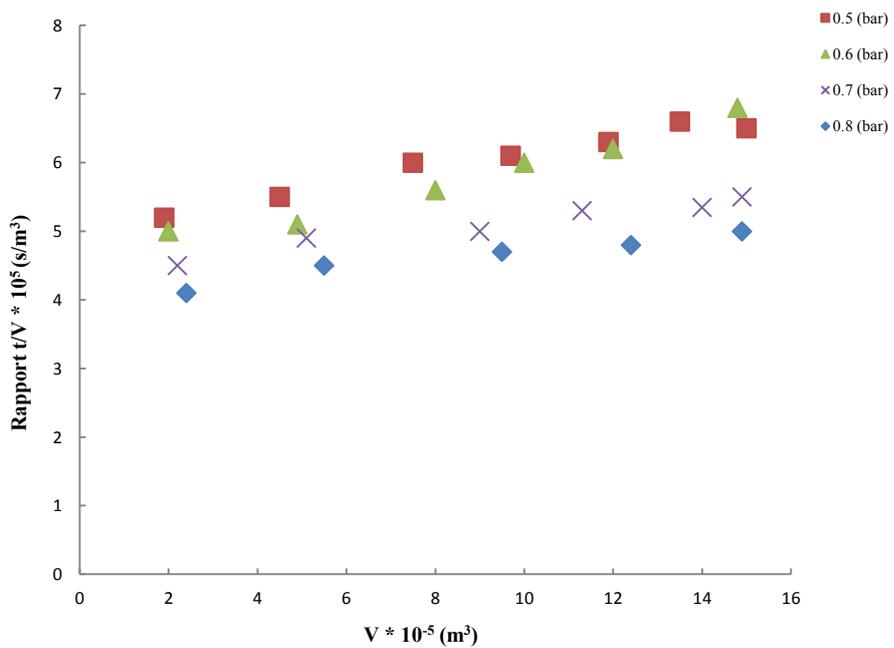


Figure V-6 : Variation du rapport  $t/V$  en fonction du volume du filtrat à 0.8 g/L.

Le rapport  $t/V$  varie de la même manière pour les concentrations 0.3 - 0.65 et 0.8 g/L. Ses valeurs augmentent progressivement avec le temps, et diminuent avec l'augmentation de la pression transmembranaire. On constate que les valeurs du rapport  $t/V$  diminuent avec l'augmentation de la pression transmembranaire, d'après l'équation de Ruth (V-3) le rapport  $t/V$  varie d'une manière inverse avec la PTM, ce qui est conforme avec nos résultats ; cela est peut être expliqué à ce que la membrane ne s'est pas vraiment colmatée et la couche du gel qui se dépose à la surface de la membrane n'est pas aussi importante. Les résultats obtenus sont validés donc par le modèle de Ruth par l'obtention aussi des droites, donc la filtration est en train de se faire sur une couche déposée sur le support (gâteau).

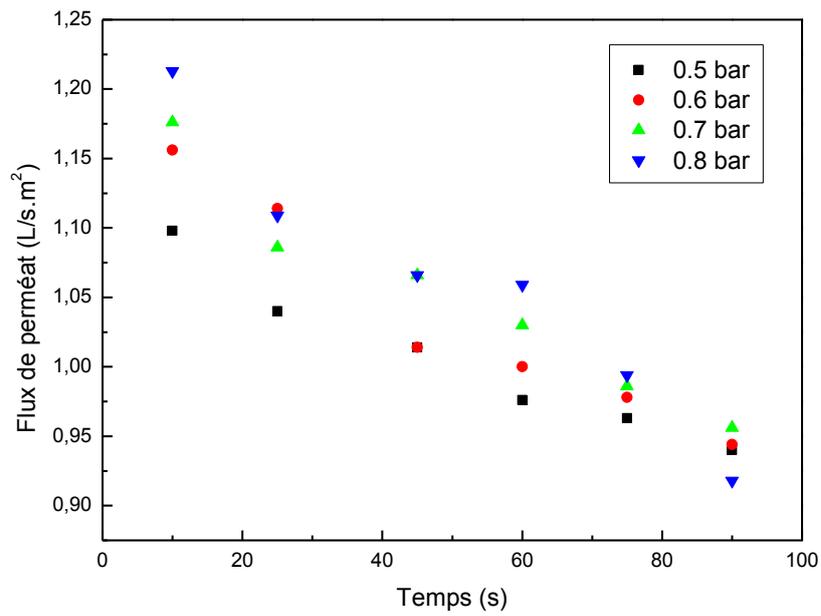
TableauV-1 : Les valeurs expérimentales des résistances du gâteau et de la membrane pour différentes concentrations et pression.

Concentration (g/L)	Pression (bar)	Rg (m.Kg <sup>-1</sup> )	Rs (m <sup>-1</sup> )
0.3	0.5	4.33 10 <sup>-4</sup>	4.30 10 <sup>5</sup>
	0.6	4.41 10 <sup>-4</sup>	4.71 10 <sup>5</sup>
	0.7	4.69 10 <sup>-4</sup>	5.88 10 <sup>5</sup>
	0.8	7.65 10 <sup>-4</sup>	7.08 10 <sup>5</sup>
0.65	0.5	2.53 10 <sup>-3</sup>	4.56 10 <sup>5</sup>
	0.6	2.72 10 <sup>-3</sup>	4.16 10 <sup>5</sup>
	0.7	2.76 10 <sup>-3</sup>	4.63 10 <sup>5</sup>
	0.8	3.63 10 <sup>-3</sup>	4.74 10 <sup>5</sup>
0.8	0.5	9.10 10 <sup>-4</sup>	4.39 10 <sup>5</sup>
	0.6	1.08 10 <sup>-3</sup>	4.72 10 <sup>5</sup>
	0.7	2.04 10 <sup>-2</sup>	5.37 10 <sup>5</sup>
	0.8	1.15 10 <sup>-1</sup>	5.59 10 <sup>5</sup>

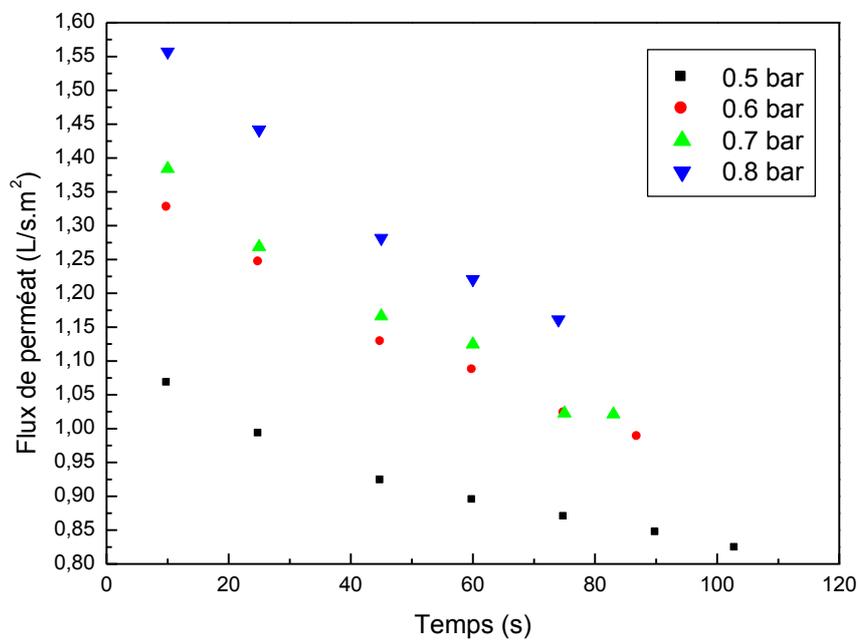
D'après le tableau V-1, les résistances du gâteau et du support obtenues expérimentalement, augmentent avec la pression transmembranaire (de 0.5 à 0.8 bar), et cela pour les concentrations de 0.3, 0.65 et 0.8 g/L de la pénicilline V. Il est à signaler que les résistances du support sont plus importantes que celles du dépôt (gâteau), normalement ces résistances du support sont constantes, mais l'augmentation de ces dernières est probablement due au blocage des pores internes de la membrane par les particules de la pénicilline V.

#### ❖ *La variation du flux de perméation en fonction du temps*

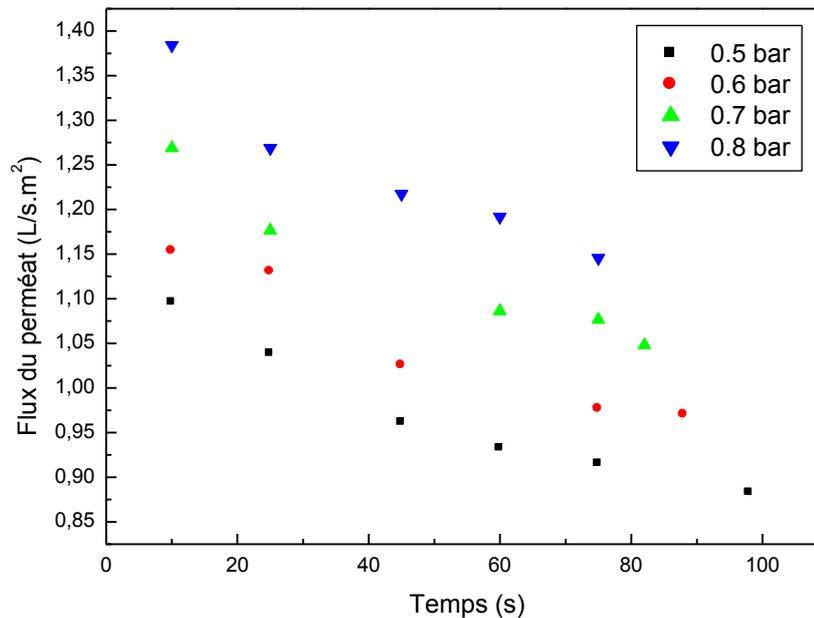
La variation du flux du perméat en fonction du temps est présentée par les figures V-7 ((a),..., (c)), et cela pour différentes pressions transmembranaires, et pour des quantités initiales de la pénicilline V allant de 0.3 à 0,8 g/L.



(a) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.3 g/L



(b) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.65 g/L



(c) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.8 g/L

Figure V- 7 : Variation du flux de perméat en fonction du temps à pH 3 et 25 °C.

On constate d'après les figures V-7 ((a),..., (c)), que le flux du perméat diminue en fonction du temps. Cette variation est presque similaire pour les différentes pressions transmembranaires et quantités initiales de la pénicilline V, on remarque clairement que le flux du perméat est plus important pour des pressions transmembranaires élevées, et cela pour les quantités initiales de la pénicilline V de 0.65 et 0.8 g/L ; la diminution importante du flux pendant un temps court montre qu'il y a une formation d'une certaine quantité du gâteau à la surface du support.

### V.2.2 Filtration tangentielle (LIPE)

Dans une filtration tangentielle, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante :

$$\Delta P = \left( \frac{P_1 + P_2}{2} \right) - P_3 = \text{PTM} \quad (\text{V-4})$$

Avec :  $\Delta P$  la pression transmembranaire,  $P_1$  la pression à l'entrée de module s'appliquant sur la membrane,  $P_2$  la pression à la sortie de module (reliée à  $P_1$  par la perte de charge dans le module), et  $P_3$  la pression dans le perméat.

Il est possible avec ce type de fonctionnement, lorsque l'opération est assurée à des faibles pressions, d'éviter l'apparition d'un dépôt à la surface de la membrane cela correspond à des conditions de fonctionnement en dessous du flux critique.

#### ❖ Modèle des résistances en série

D'après la loi de DARCY, le flux de l'eau augmente avec la pression comme il est montré dans l'équation suivante :

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (V-5)$$

Avec  $J_0$  : Flux de perméat (de l'eau pure) en  $(L/m^2h)$  ;

$\Delta P$  : Pression transmembranaire en  $(Pa)$  ;

$\mu$  : viscosité dynamique du liquide en  $(Pa.s)$  ;

$R_m$  : Résistance hydraulique de la membrane en  $(m^{-1})$ .

En traçant le flux d'eau en fonction de  $\Delta P$ ,  $\frac{1}{R_m \cdot \mu}$  représente la pente de la droite obtenue.

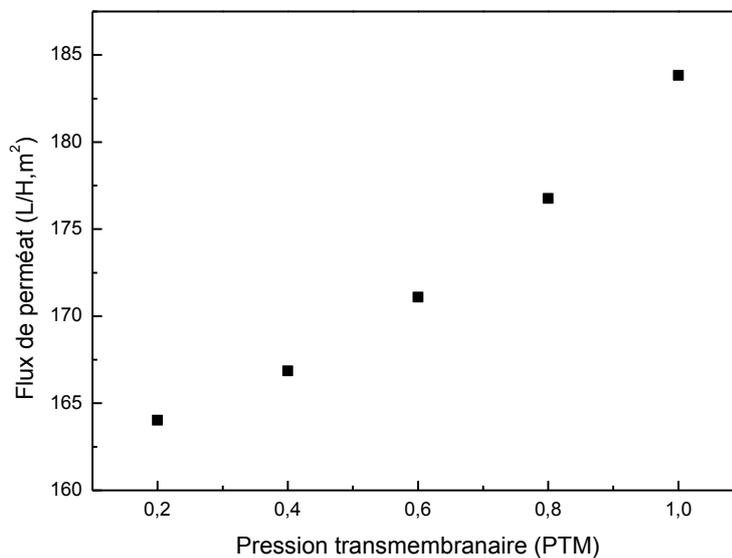


Figure V-8 : Variation du flux de perméat d'eau en fonction de la pression transmembranaire à 25 °C.

La résistance de la membrane  $R_m$  est calculée comme l'inverse de la pente de la ligne droite adaptée de flux de perméation de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.

Ce dernier peut être exprimé comme suit :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_c + R_p)} = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (\text{V-6})$$

Avec :

$$R_T = R_m + R_c + R_p \quad (\text{V-7})$$

Où  $R_T$  : résistance totale en ( $m^{-1}$ ) ;

$R_m$  : résistance hydraulique de la membrane en ( $m^{-1}$ ) ;

$R_c$  : résistance de colmatage en ( $m^{-1}$ ) ;

$R_p$  : résistance de polarisation en ( $m^{-1}$ ) ;

$\mu$  : viscosité dynamique de la solution en (Pa.s).

En traçant le flux de la solution de pénicilline V en fonction de la pression transmembranaire on obtient  $\frac{1}{\mu R_T}$  comme pente de cette droite.

La résistance de colmatage et de polarisation pour chaque pH et concentration a été calculée comme [3] :

$$R_T = \frac{\Delta P}{J_1 \cdot \mu} = (R_m + R_p + R_c) \quad (\text{V-8})$$

$$\text{Sachant que [4] : } R_c = \frac{\Delta P}{J_1 \cdot \mu} - \frac{\Delta P}{J_0 \cdot \mu} \text{ et } R_p = \frac{\Delta P}{J_2 \cdot \mu} - \frac{\Delta P}{J_0 \cdot \mu} \quad (\text{V-9})$$

Avec  $J_1$  : Flux de perméat pendant la filtration en ( $L/m^2 h$ ) ;

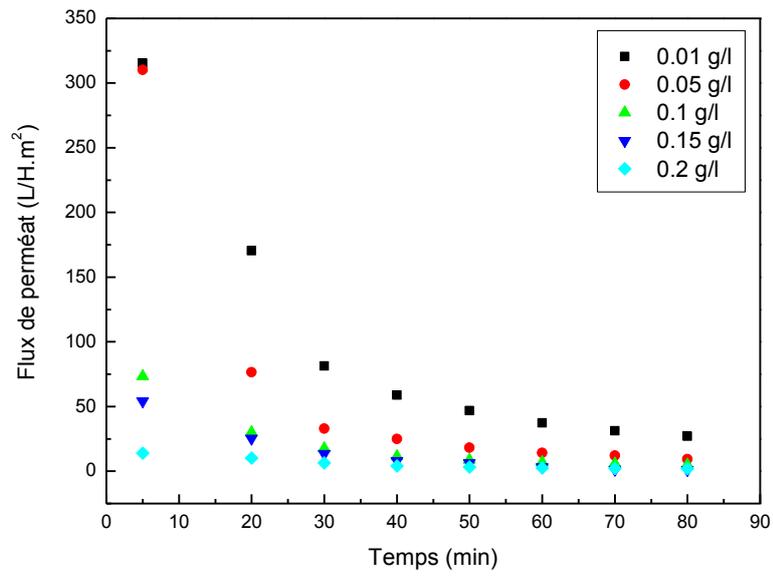
$J_2$  : Flux de perméat de l'eau après filtration en ( $L/m^2 h$ ).

### V.2.2.1 Effet de la concentration initiale de la pénicilline V

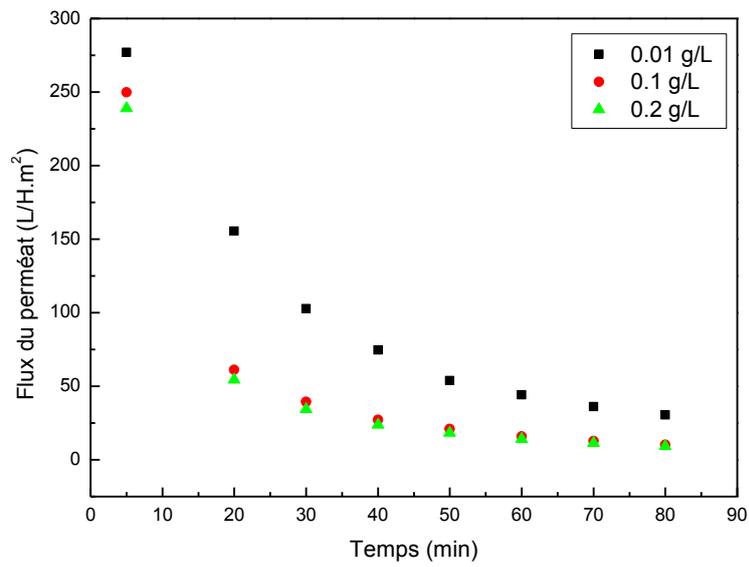
#### ❖ Variation du flux de perméat en fonction du temps

Contrairement à des principes de la filtration frontale, la filtration tangentielle consiste à faire passer la solution à filtrer de manière parallèle à la membrane.

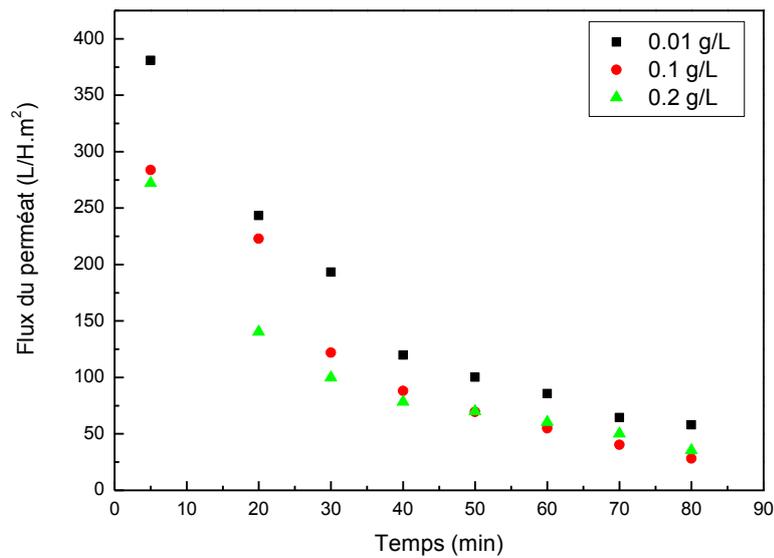
Les figures V-9 ((a),..., (d)) présentent la variation du flux de perméat en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V et pour différentes valeurs de pH.



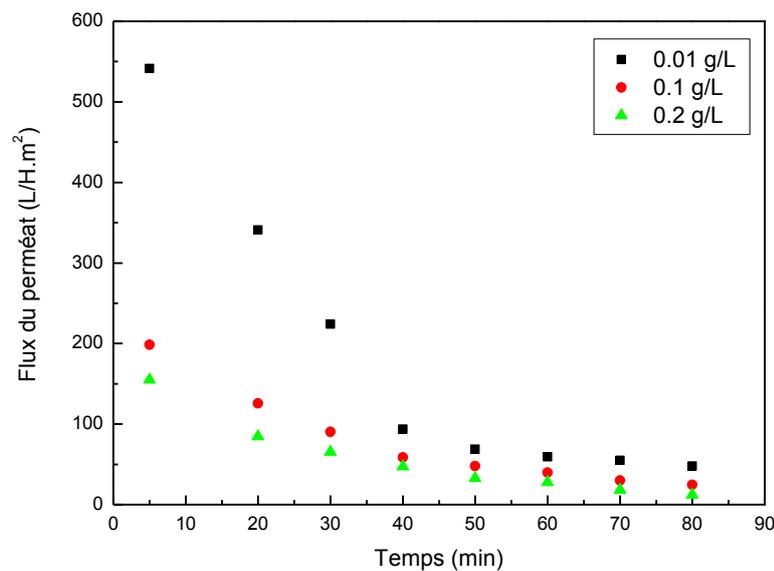
(a) : pH = 3



(b) : pH = 7



(c) : pH = 9



(d) : pH = 11

Figure V- 9 : Variation du flux du perméat en fonction du temps à 0.2 bar.

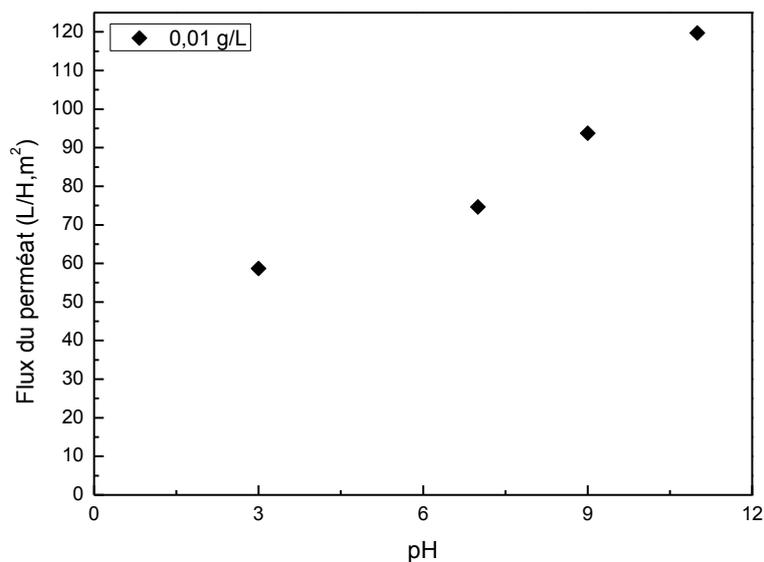
Dans le cas de la microfiltration tangentielle, on constate que le flux du perméat diminue en fonction du temps (figure V- 9).

Il est remarqué clairement dans ce cas que lorsque la concentration initiale de la pénicilline V augmente le flux du perméat diminue et cela pour différentes valeurs du pH.

Cette diminution indique que la membrane de microfiltration est entrain de retenir la pénicilline V, cette rétention est d'autant plus importante que la concentration initiale de la pénicilline augmente ; l'effet du pH sera discuté ultérieurement.

#### ❖ Variation du flux du perméat en fonction du pH

Les figures V-10 ((a), (b) et (c)) présentes la variation de flux du perméat en fonction du pH pour différentes concentration initiales de pénicilline V à temps de filtration constant égale à 40 min et 0.2 bar.



(a) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.01 g/L

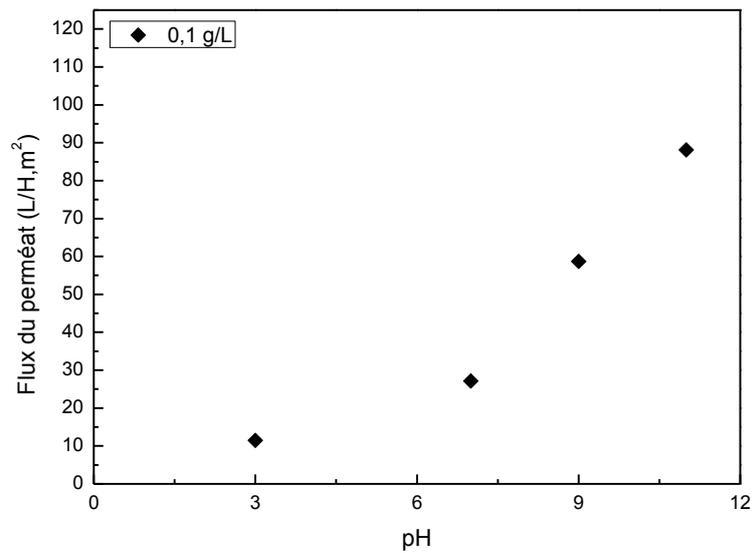
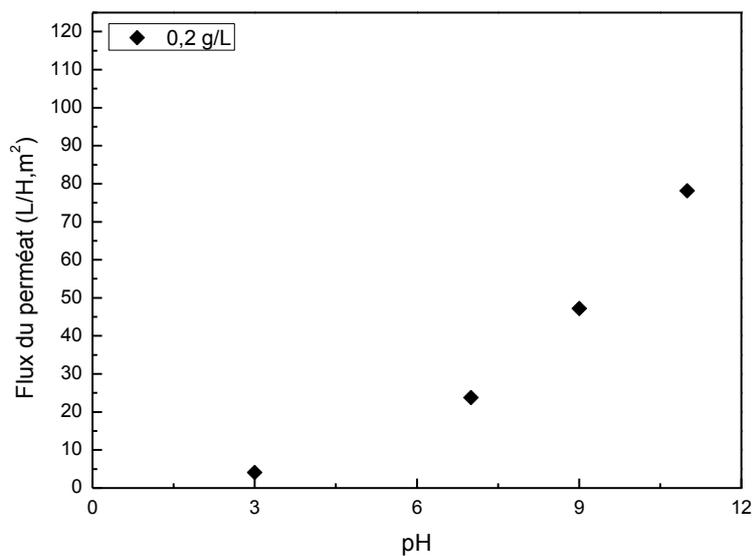
(b) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.1 g/L(c) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.2 g/L

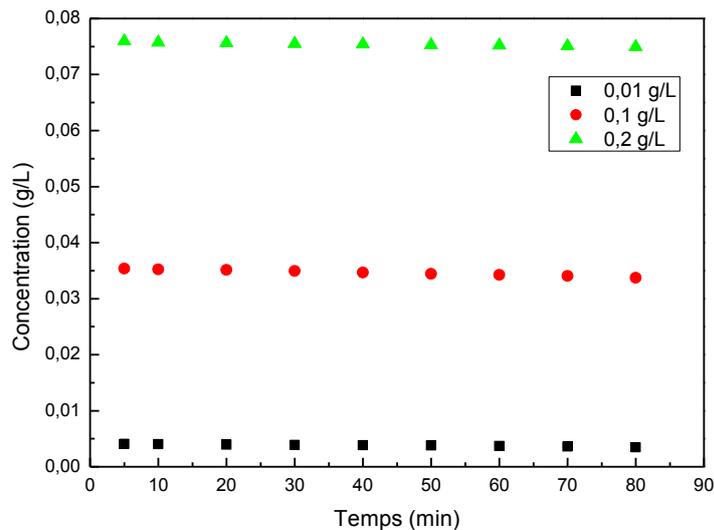
Figure V- 10 : Variation du flux du perméat en fonction du pH pour différentes concentrations initiales (temps = 40 min et PTM = 0.2 bar).

Les figures V-10 ((a),... (c)) montrent que les flux du perméat de la pénicilline V augmentent avec l'augmentation du pH et cela pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V ; donc le pH est basique correspondent aux flux les plus élevés.

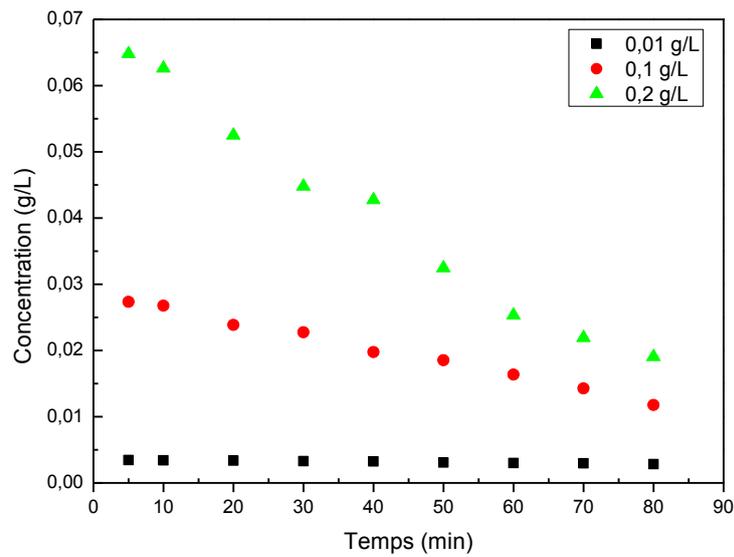
Sachant que la pénicilline V se dissout facilement dans les pH basiques ( $>8$ ) [5]. La solution devient alors moins turbide et minimisant ainsi le dépôt de la pénicilline V à la surface de la membrane (faible résistance de colmatage) ce que conduit à une élévation du flux du perméat. On constate aussi que les flux de perméat diminuent avec l'augmentation de la quantité initiale de la pénicilline V.

❖ *Variation de la concentration en fonction du temps*

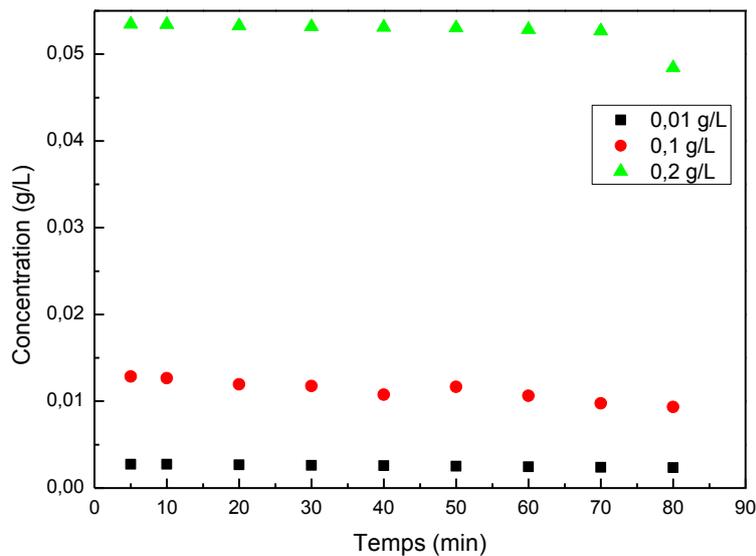
Les figures (V-11) et (V-12) montrent la variation de la concentration du perméat et de retentât en fonction du temps, et cela pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V (0.01, 0.1 et 0.2 g/L), et pour des pressions transmembranaires variant entre 0.4 et 1 bar.



(a) : PTM = 0.4 bar



(b) : PTM= 0.8 bar



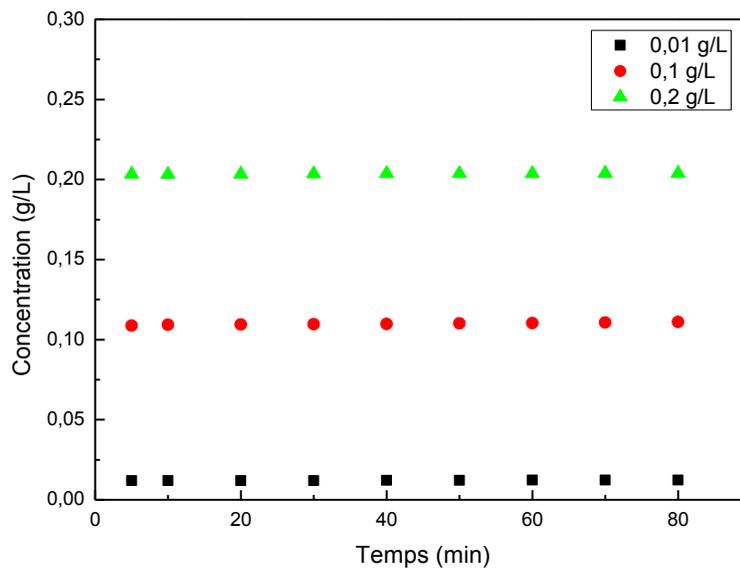
(c) : PTM = 1 bar

Figure V-11 : Variation de la concentration du perméat en fonction du temps à pH 3.

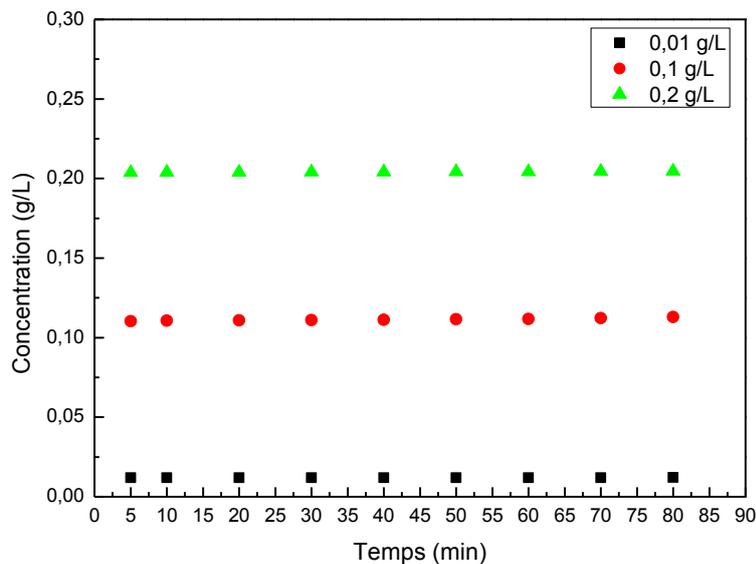
D'après les figures V-11 (a) et (c), la concentration de la pénicilline V dans le perméat reste presque constante au cours du temps de filtration. Elle diminue dans le cas où la PTM est égale à 0.8 bar uniquement pour les quantités initiales de la pénicilline V égales à 0.1 et 0.2 g/L.

L'effet de la pression est clairement observé pour les grandes quantités initiales de la pénicilline V (0.1 et 0.2 g/L), la concentration dans le perméat pour ces deux cas diminue avec l'augmentation de la PTM, on peut dire que cette diminution de la concentration reste toujours négligeable comparativement à la quantité initiale de la pénicilline V.

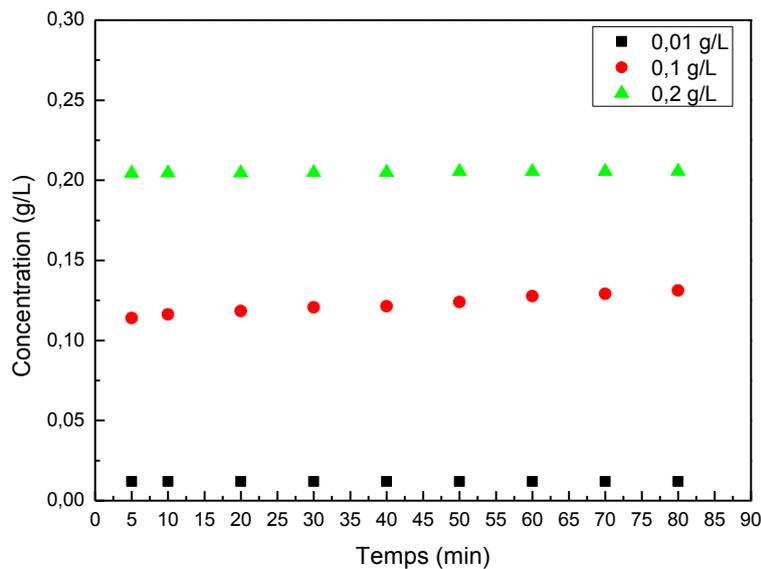
La variation de la concentration de la pénicilline dans le retentât (concentrât) est présenté par les figures V-12 ((a),..., (c)) pour différentes pressions transmembranaires.



(a) : PTM = 0.4 bar



(b) : PTM = 0.8 bar



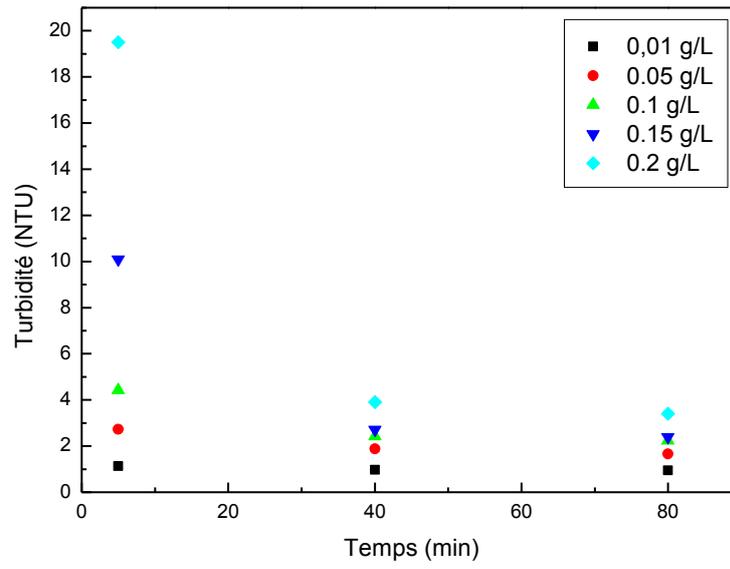
(c) : PTM = 1 bar

Figure V-12 : Variation de la concentration de retentât en fonction du temps à pH 3.

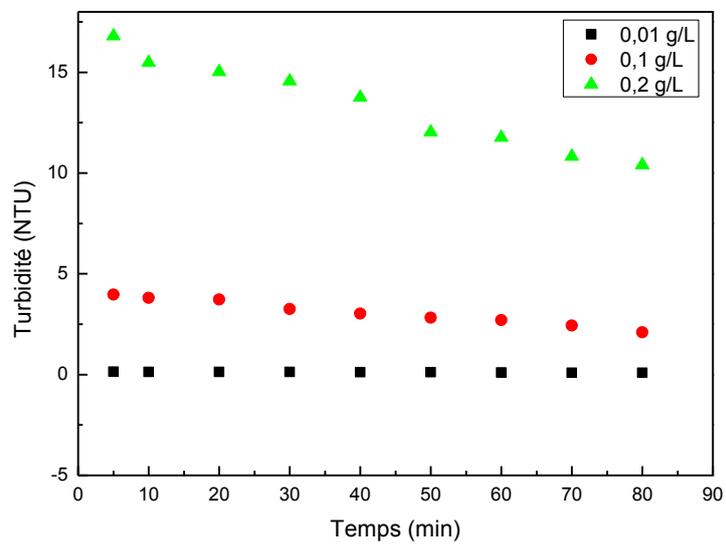
D'après ce qui a été présenté dans les figures V-12 ((a),..., (c)), on constate que les concentrations de la pénicilline V augmentent par rapport aux concentrations initiales car le concentrât est recyclé vers le bac d'alimentation qui subira par la suite une autre filtration ; l'effet de la pression transmembranaire n'est pas beaucoup observé, d'après les figures V-11 ((a),..., (c)) et V-12 ((a),..., (c)), on peut dire que la membrane de microfiltration retient facilement la pénicilline V.

#### ❖ *Variation de la turbidité en fonction du temps*

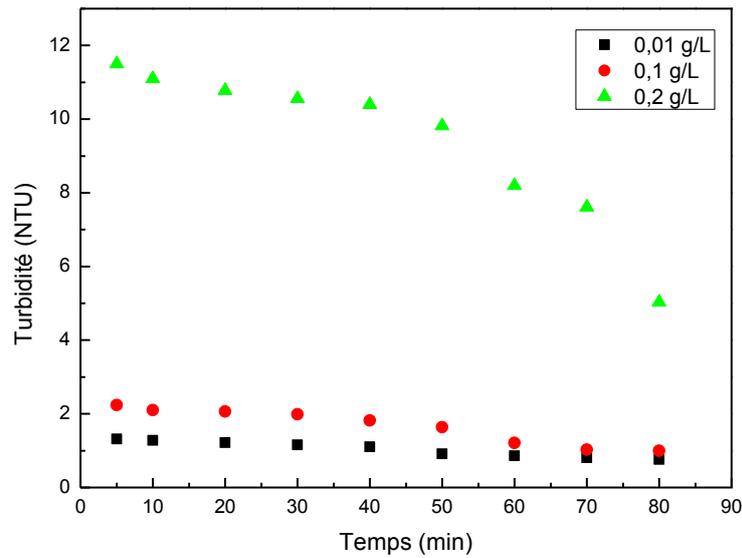
La turbidité est une caractéristique optique de l'eau, elle désigne la teneur d'un fluide en matières qui le troublent. Elle est due à la présence dans l'eau de particules en suspension minérales ou organiques... ; les figures (V-13 ((a)...(d))) et (V-14 ((a)...(d))) montrent le suivi de la turbidité en fonction du temps, du perméat et du concentrât, lorsque la solution contenant la pénicilline V passe à travers la membrane de microfiltration.



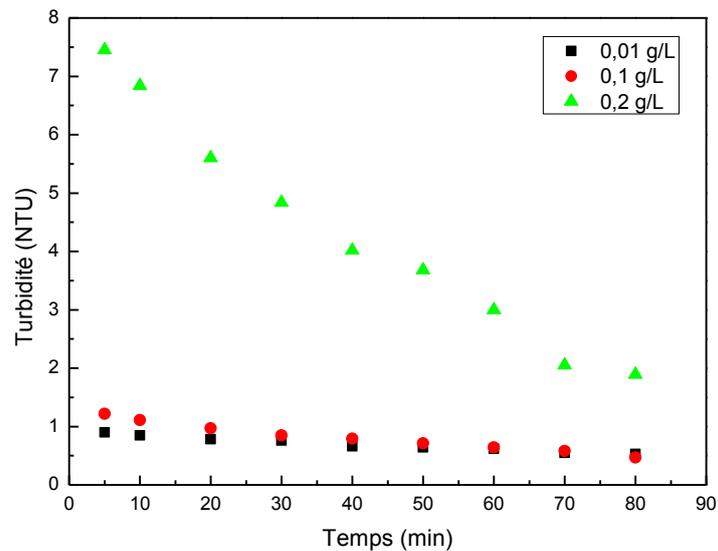
(a) : PTM = 0.2 bar



(b) : PTM = 0.4 bar



(c) : PTM = 0.8 bar



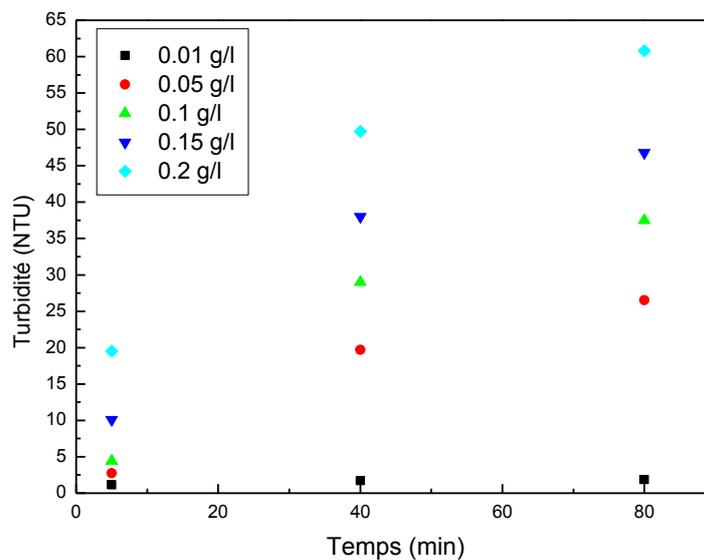
(d) : PTM = 1 bar

Figure V-13 : Variation de la turbidité du perméat en fonction du temps pour différentes concentrations initiales (pH = 3).

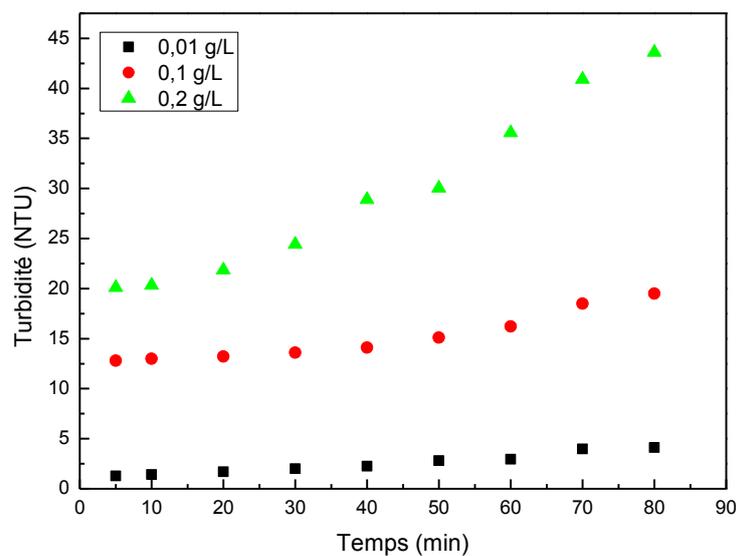
Les figures V-13 ((a),..., (d)) montrent la variation de la turbidité du perméat pour différentes conditions opératoires, l'ensemble de ces figures montrent que la turbidité dans le perméat diminue avec le temps.

Cette observation est plus remarquée pour les grandes concentrations initiales de la pénicilline V (0.2 et 0.15 g/L), cette diminution traduit le dépôt en fonction du temps de certaine quantité de la pénicilline V à la surface de la membrane ou au niveau de ses pores ; il convient de noter aussi que l'augmentation de la pression transmembranaire favorise la diminution de la turbidité lorsqu'il s'agit de la même quantité initiale de la pénicilline V.

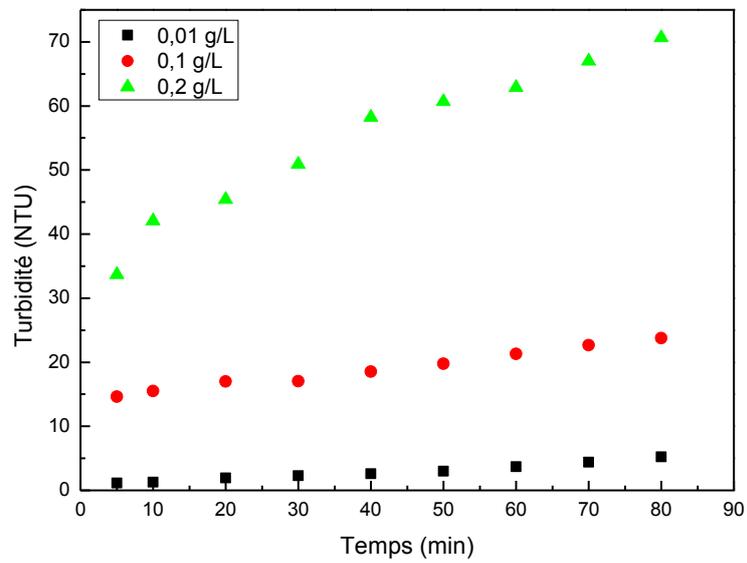
La variation de la turbidité dans le concentrât est représentée par les figures V-14 ((a),..., (d)) suivantes.



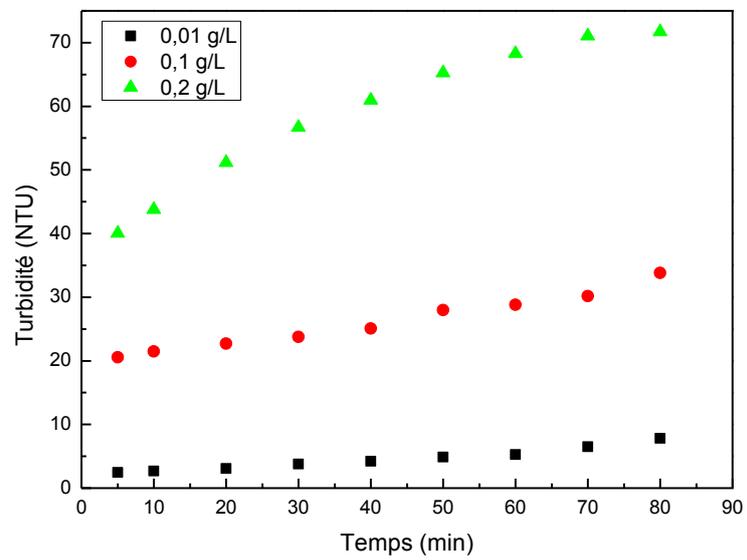
(a) : PTM = 0.2 bar



(b) : PTM = 0.4 bar



(c) : PTM = 0.8 bar



(d) : PTM = 1 bar

Figure V-14 : Variation de la turbidité du retentât en fonction du temps pour différentes concentrations initiales (pH = 3).

D'après les figures V-14 ((a),..., (d)), on constate que la turbidité dans le concentrât augmente avec le temps de filtration.

Cette augmentation est plus importante pour des grandes quantités initiales de la pénicilline V, l'augmentation de la turbidité de la solution du concentrât est expliquée par le passage de l'eau à travers la membrane de microfiltration rendant ainsi la solution concentrée (turbide) car le concentrât est recyclé vers l'alimentation. L'augmentation de la pression transmembranaire favorise le passage de l'eau à travers la membrane de microfiltration d'où l'augmentation de la turbidité.

#### ❖ *Taux de rétention (rejet) de la membrane*

Un taux de rejet de 1 signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane (la concentration dans le perméat  $C_p=0$ ) alors qu'un taux de rejet de 0 correspond à un soluté non retenu. Les figures V-15, V-16 et V-17 montrent la variation du taux de rétention de la membrane en fonction du temps, de la pression transmembranaire et du pH respectivement.

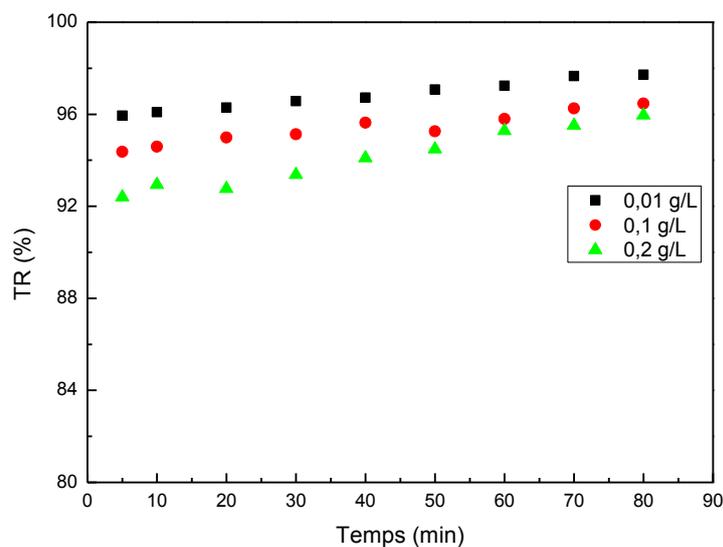


Figure V- 15 : Variation du taux de rétention en fonction du temps pour différents concentrations initiales (PTM = 1 bar et pH 3).

On constate d'après la figure V-15 que le taux de rétention de la membrane de microfiltration est très élevé il dépasse 90 %, il est remarqué que le taux de rétention est presque constant au cours du temps, surtout pour les faibles concentrations.

Ces résultats montrent qu'il y a une bonne rétention de la pénicilline V par la membrane de microfiltration et que cette technique est très recommandée pour la récupération ou l'élimination de la pénicilline V.

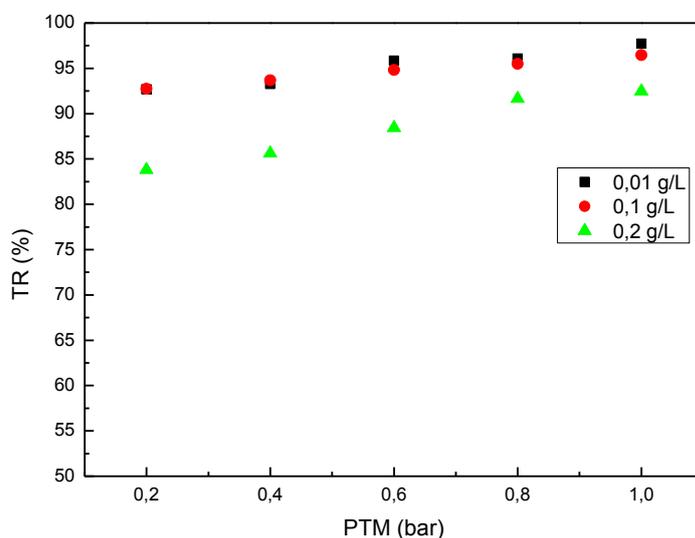


Figure V- 16 : Variation du taux de rétention en fonction de la pression transmembranaire pour différents concentrations initiales (temps = 80 min et pH 3).

La figure V- 16 montre la variation du taux de rétention en fonction de la pression transmembranaire, il dépasse 90% pour les différentes conditions initiales, il augmente légèrement avec l'augmentation de la pression transmembranaire confirmant ainsi qu'on a une bonne rétention de la pénicilline V par la membrane de microfiltration.

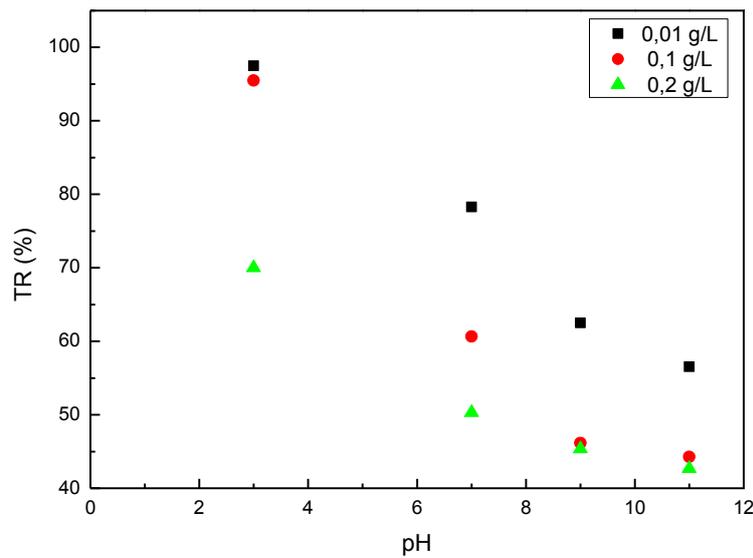
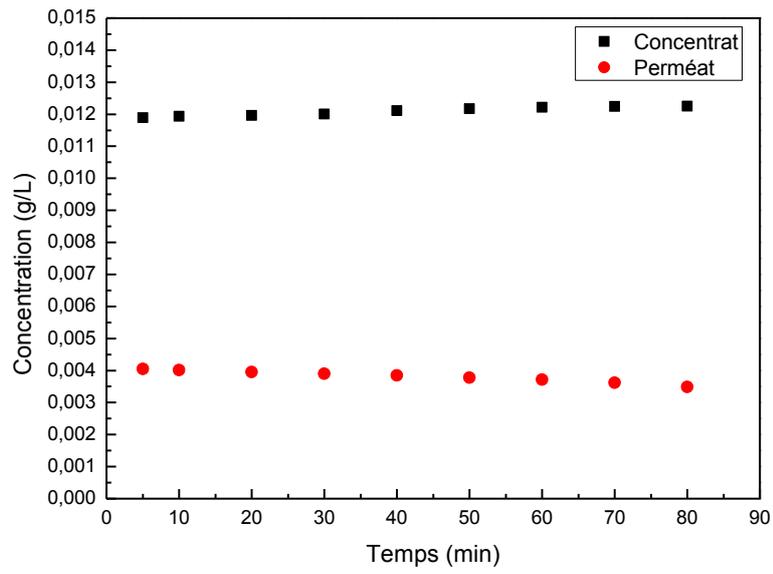


Figure V- 17 : Variation du taux de rétention en fonction du pH pour différents concentrations initiales (temps = 80 min et PTM = 1 bar).

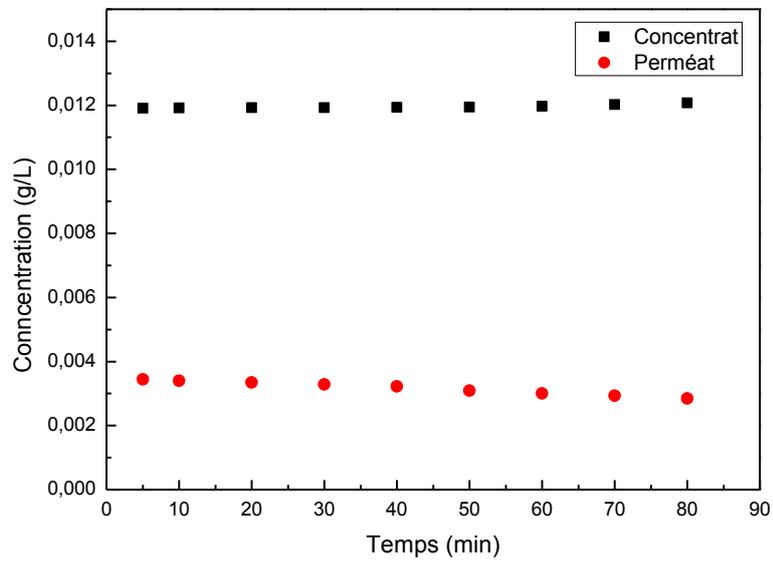
La variation du taux de rétention en fonction du pH est présentée dans la figure V-17, pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V à pression transmembranaire égale à 1 bar, le taux de rétention diminue avec l'augmentation du pH et la concentration initiale confirmant ainsi une importante rétention de la pénicilline V par la membrane de microfiltration aux pH acides. Le taux de rétention de la membrane peut atteindre 97,5 %, 95,5 % et 60 % pour les concentrations de 0,01, 0,1 et 0,2 g/L respectivement lorsque le pH est égal à 3.

#### ❖ *Comparaison de la concentration du perméat et du retentât en fonction du temps*

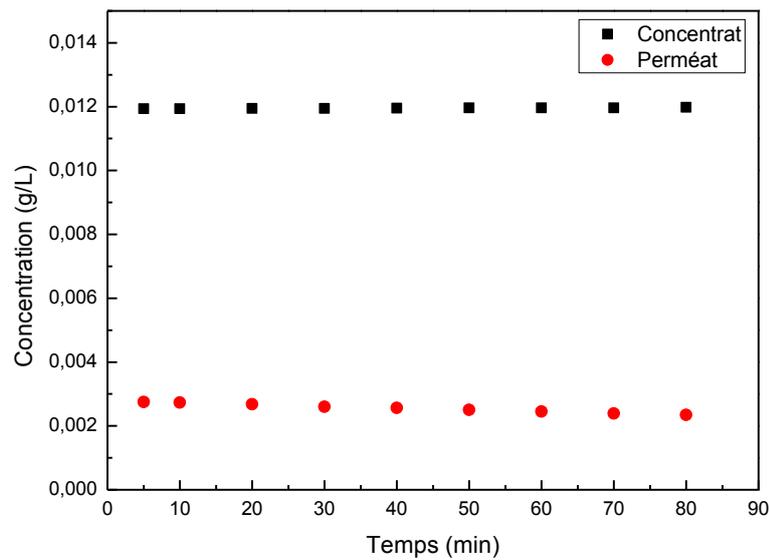
Dans le but de comparer les concentrations de la pénicilline V dans le perméat et dans le retentât, on a tracé les figures V-18 ((a),..., (c)), V-19 ((a),..., (c)) et V-20 ((a),..., (c)) suivantes présentant la variation de la concentration en fonction du temps concernant le perméat et le concentrât, et cela pour différentes pressions transmembranaires.



(a) : PTM = 0.4 bar



(b) : PTM = 0.8 bar

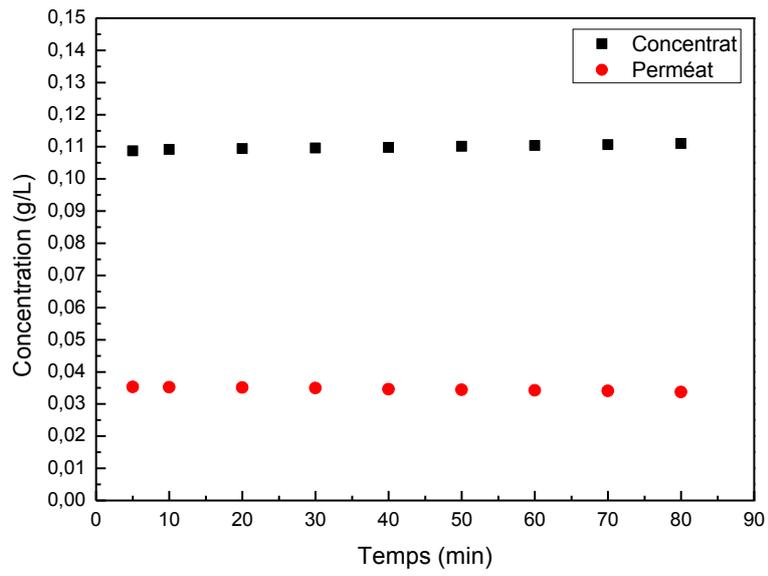


(c) : PTM = 1 bar

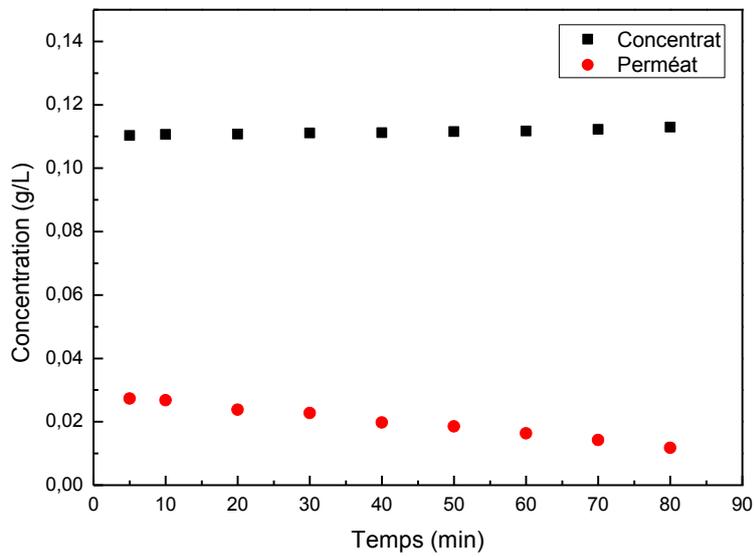
Figure V-18 : Variation de la concentration de la pénicilline V en fonction du temps  
([Pénicilline]<sub>0</sub>=0.01 g/L, pH = 3).

Pour une concentration initiale de la pénicilline V de 0.01 g/L, on constate d'après les figures V-18 (a)-(c) qu'il y a une différence importante des concentrations de la pénicilline V dans le perméat et dans le retentât.

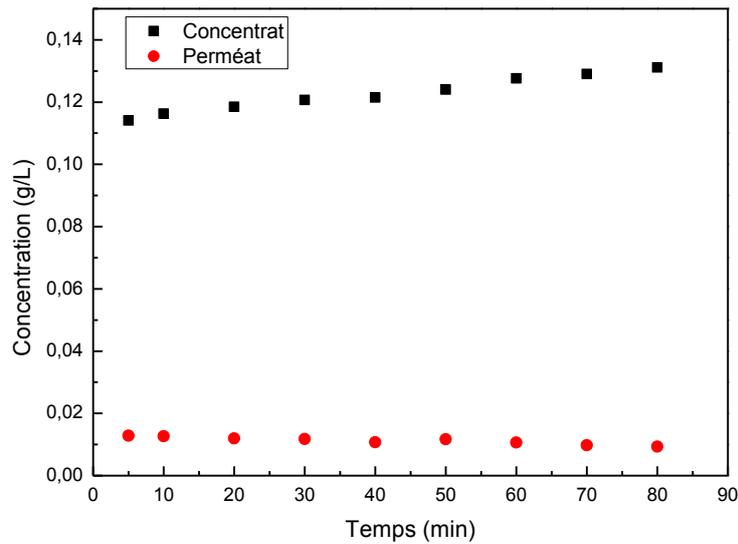
L'augmentation de la pression transmembranaire de 0.4 à 1 bar conduit à une légère diminution de la concentration de la pénicilline V dans le perméat, par contre dans le concentrât la variation de la concentration de la pénicilline V n'est pas bien observée.



(a) : PTM = 0.4 bar



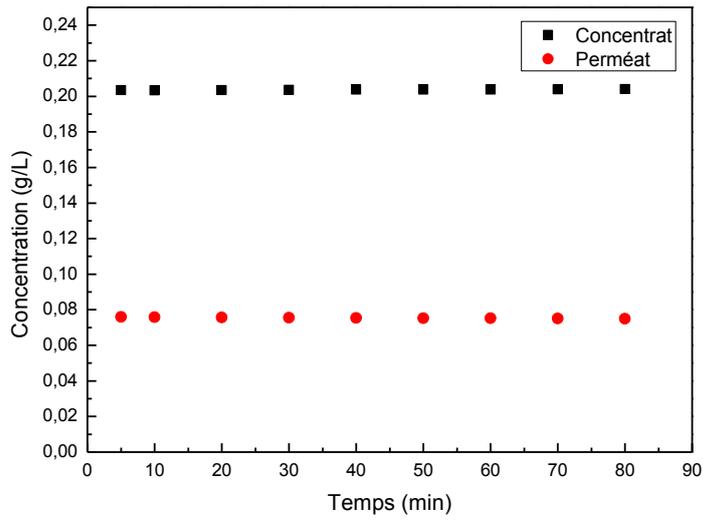
(b) : PTM = 0.8 bar



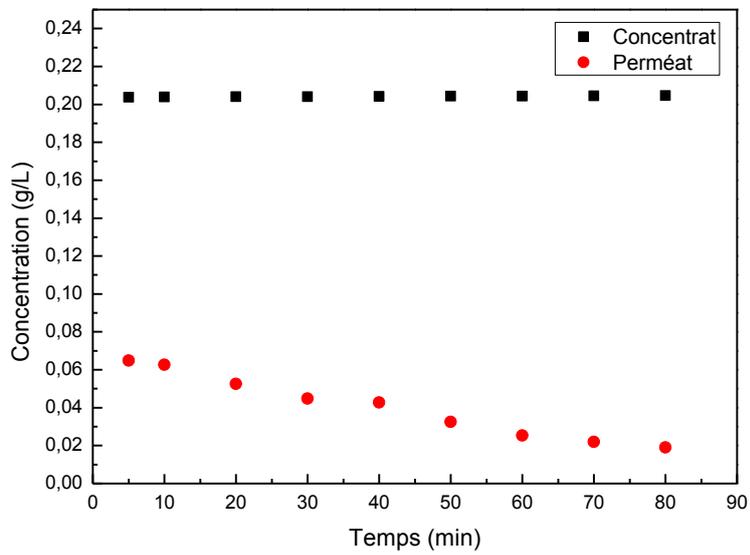
(c) : PTM = 1 bar

Figure V-19 : Variation de la concentration de la pénicilline V en fonction du temps  
([Pénicilline]<sub>0</sub>=0.1 g/L, pH = 3).

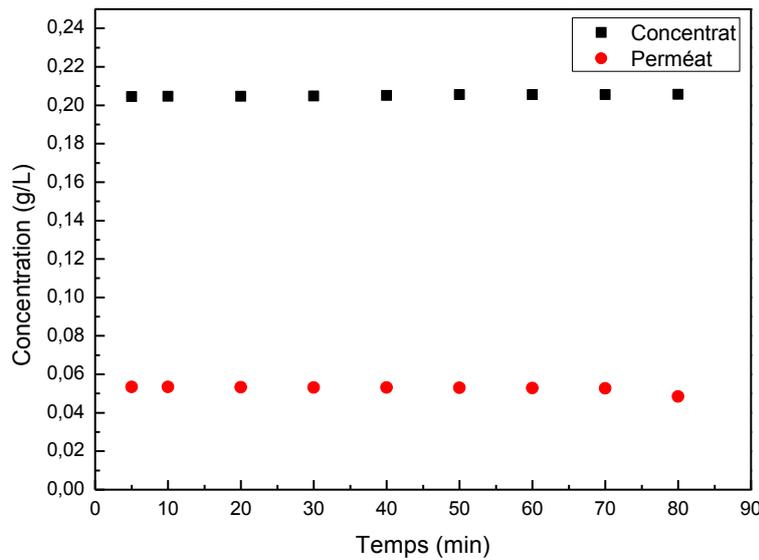
Pour une concentration initiale de la pénicilline V de 0.1 g/L (figures V-19 ((a),..., (c))), on observe presque la même variation que dans le cas précédant. Les concentrations de la pénicilline V dans le concentrât sont nettement supérieures à celles dans le retentât, on remarque aussi que les concentrations de la pénicilline V dans le perméat diminuent lorsque la PTM augmente, alors que les concentrations dans le concentrât restent pratiquement constantes sauf dans le cas où la PTM est égale à 1 bar.



(a) : PTM = 0.4 bar



(b) : PTM = 0.8 bar



(c) : PTM = 1 bar

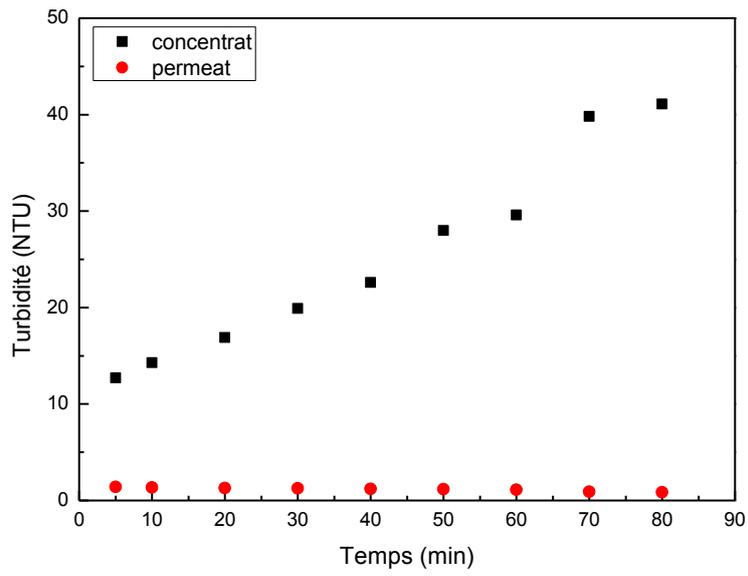
Figure V-20 : Variation de la concentration de la pénicilline V en fonction du temps  
 ( $[Pénicilline]_0 = 0.2 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ ).

Pour une concentration initiale de la pénicilline V de 0.2 g/L (figures V-20 ((a),..., (c))), on remarque ce qui a été remarqué par rapport aux figures précédentes (figures V-18 ((a),..., (c)) et figures V-19 ((a),..., (c))), que les concentrations de la pénicilline V dans le perméat sont très inférieures à celles dans le concentrât.

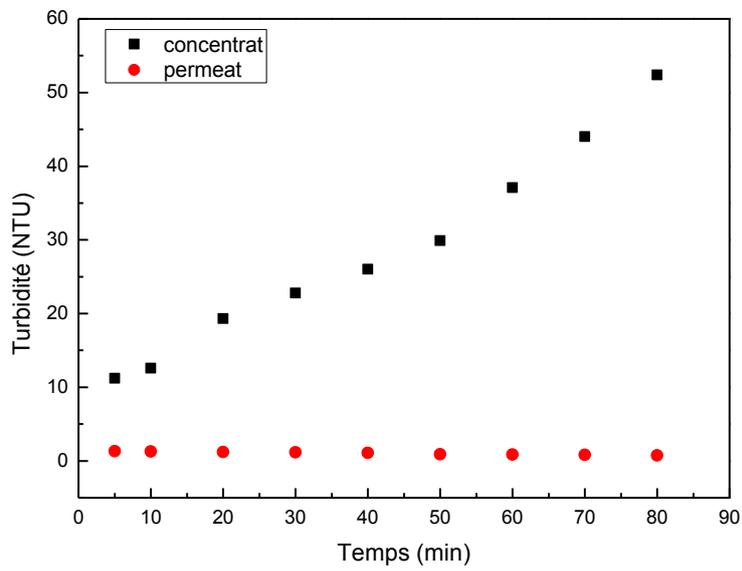
Dans ce cas les concentrations dans le concentrât ne sont pas influencées par la variation de la pression transmembranaire même à une PTM égale à 1 bar. Alors que celles dans le perméat diminuent légèrement avec l'augmentation de la PTM. On peut donc confirmer que la membrane de microfiltration peut retenir quantitativement la pénicilline V.

#### ❖ Comparaison de la turbidité du perméat et du retentât en fonction du temps

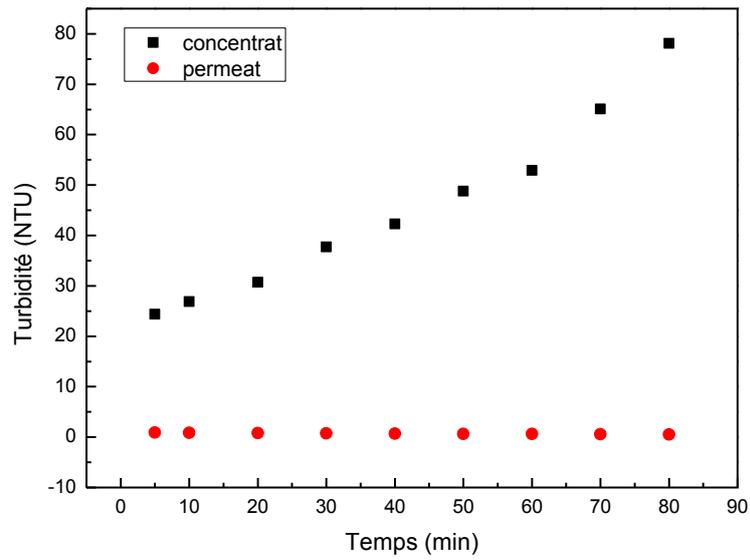
Les figures V-21 ((a)-(c)), V-22 ((a)-(c)) et V-23 ((a)-(c)) montrent la comparaison entre les turbidités du perméat et de concentrât en fonction du temps de filtration, pour différentes pressions transmembranaires et concentrations initiales de la pénicilline V.



(a) : PTM = 0.4 bar

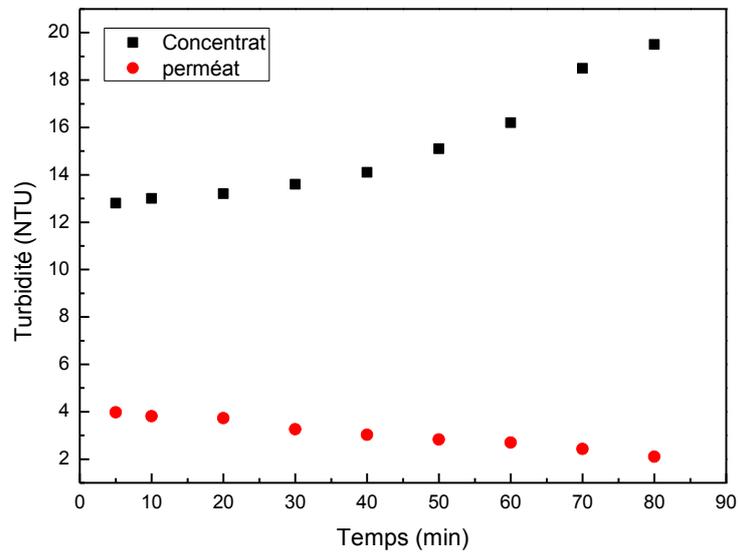


(b) : PTM = 0.8 bar

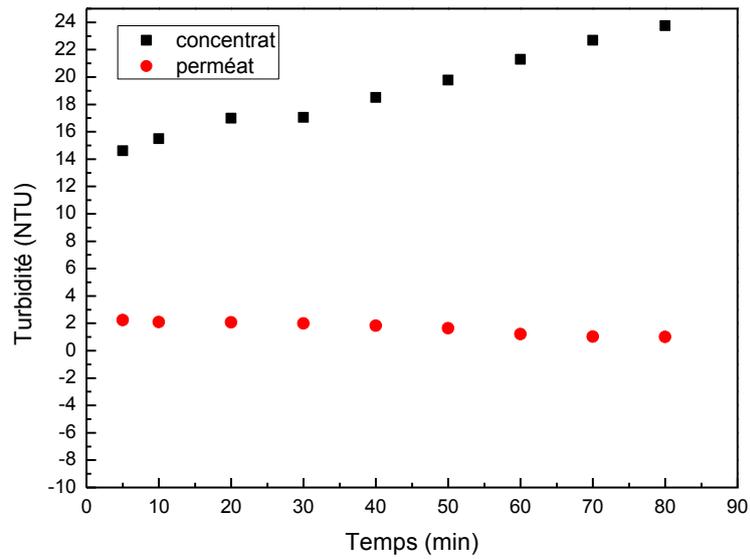


(c) : PTM = 1 bar

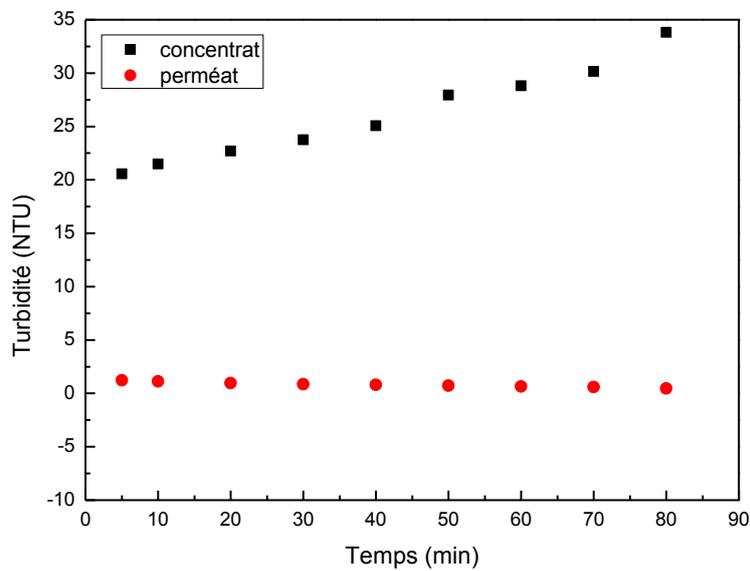
Figure V-21 : Variation de la turbidité du perméat et de concentrât en fonction du temps ([Pénicilline]<sub>0</sub>=0.01 g/L, pH = 3).



(a) : PTM = 0.4 bar

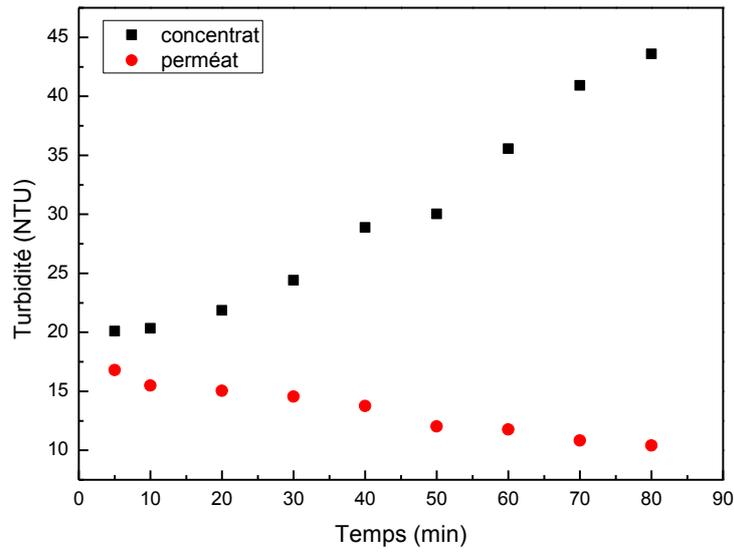


(b) : PTM = 0.8 bar

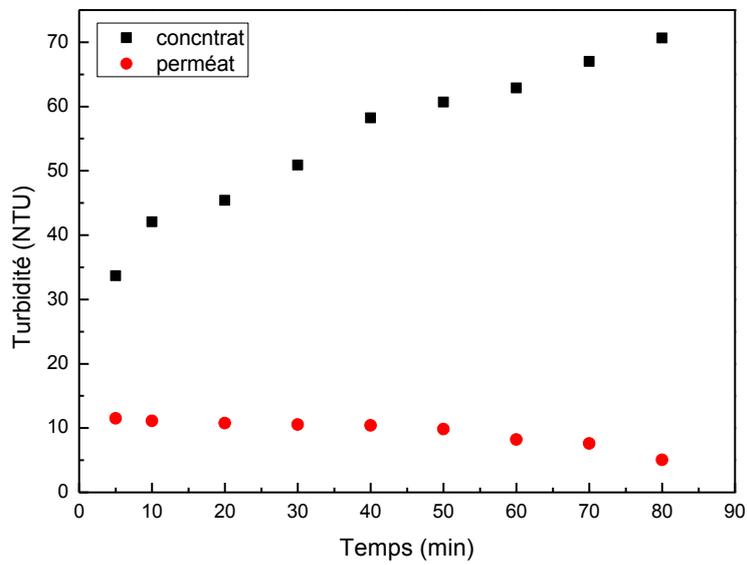


(c) : PTM = 1 bar

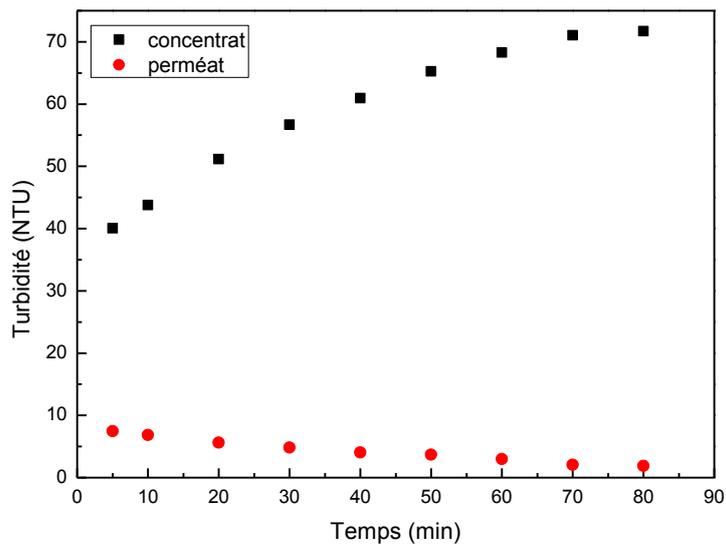
Figure V-22 : Variation de la turbidité du perméat et de concentrât en fonction du temps  
([Pénicilline]<sub>0</sub>=0.1 g/L, pH = 3).



(a) : PTM = 0.4 bar



(b) : PTM = 0.8 bar



(c) : PTM = 1 bar

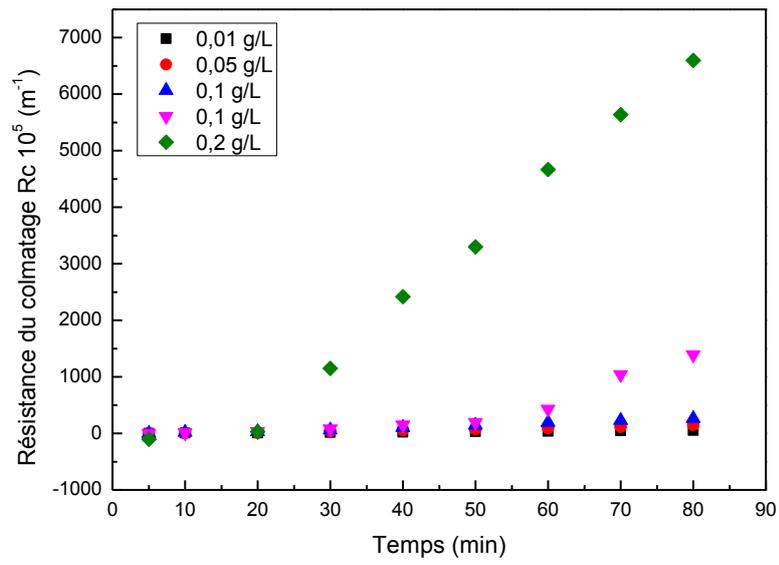
Figure V-23 : Variation de la turbidité du perméat et de concentrât en fonction du temps ([Pénicilline]<sub>0</sub>=0.2 g/L, pH = 3).

D'après les figures V-21 ((a)-(c)), V-22 ((a)-(c)) et V-23 ((a)-(c)), la turbidité dans le concentrât augmente dans tous les cas étudiés en fonction du temps et de la pression transmembranaire, alors que celle du perméat parfois elle reste constante en fonction du temps et de la PTM et cela pour une faible quantité initiale de la pénicilline V (0.01 g/L).

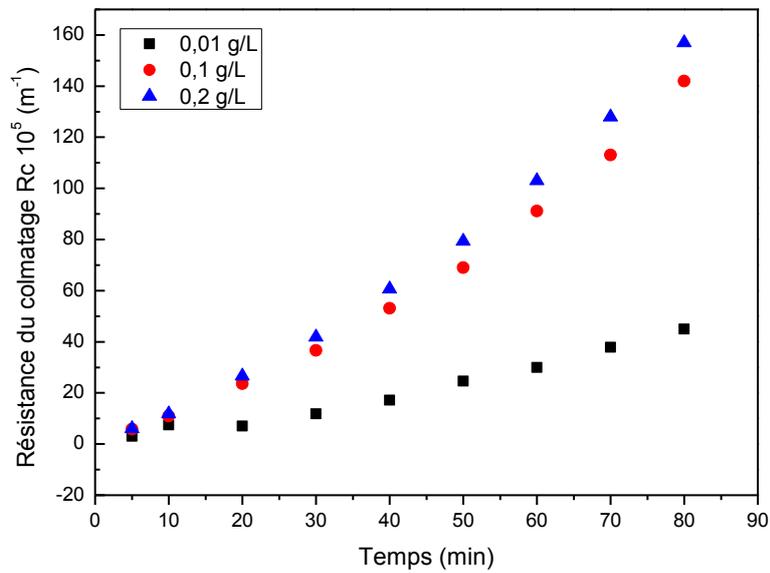
Par contre elle diminue faiblement en fonction du temps et de la PTM et cela pour des concentrations de la pénicilline V supérieures à 0.01 g/L. Ces résultats confirment aussi que la membrane de microfiltration retient une quantité non négligeable de la pénicilline V.

#### ❖ *Variation de la résistance du colmatage $R_c$ en fonction du temps*

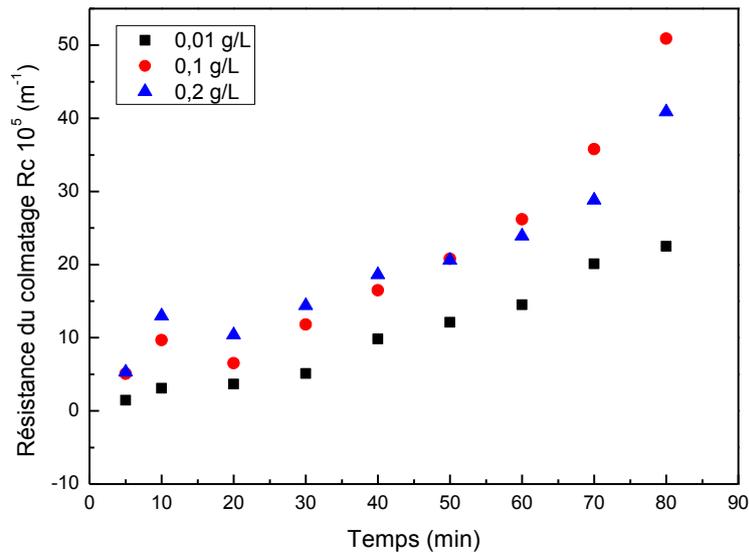
La variation de la résistance du colmatage en fonction du temps est présentée dans la figure V- 24 pour différents valeur du pH de 3, 7, 9 et 11 respectivement.



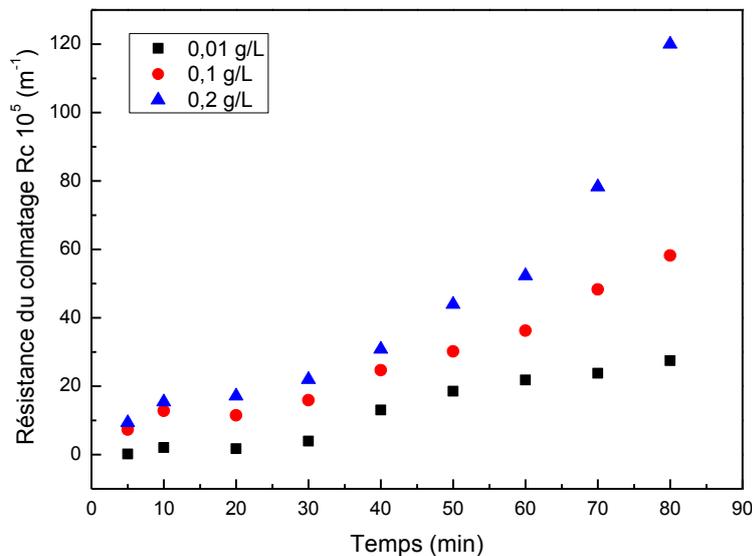
(a) : pH = 3



(b) : pH = 7



(c) : pH = 9



(d) : pH = 11

Figure V- 24 : Variation de la résistance du colmatage Rc en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V.

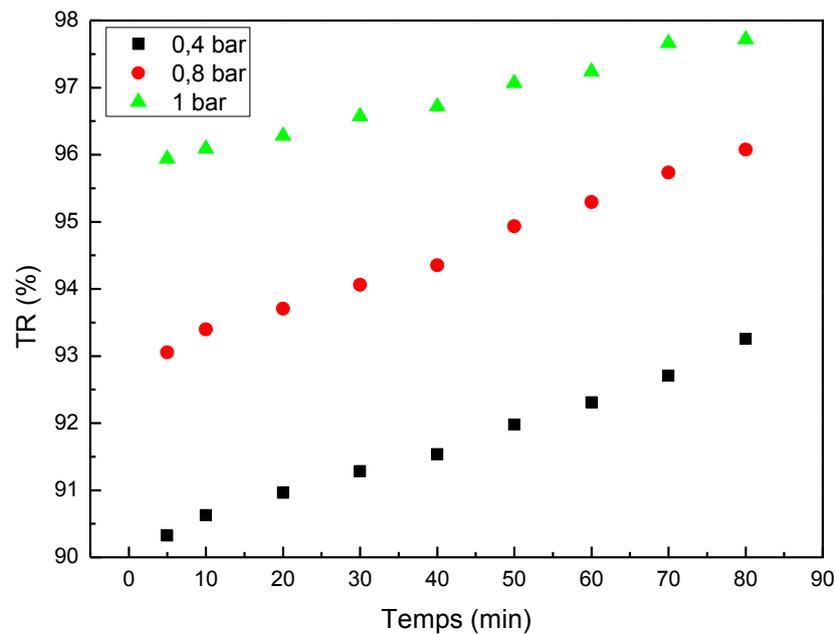
On constate d'après les figures V-24 ((a),..., (d)) que la résistance du colmatage Rc n'est pas constante, elle varie tout d'abord avec le temps de filtration, et aussi avec la concentration initiale de la pénicilline V, elle est très élevée lorsque la quantité initiale de la pénicilline est importante.

Ce qui est peut être traduit par l'emprisonnement des particules au niveau des pores de la membrane favorisant ainsi une certaine résistance au transfert du soluté à travers ce milieu filtrant. Cette résistance est très importante lorsque le pH de la solution est égal à 3 indiquant ainsi que c'est le pH le plus favorable pour la rétention d'une grande quantité de la pénicilline V.

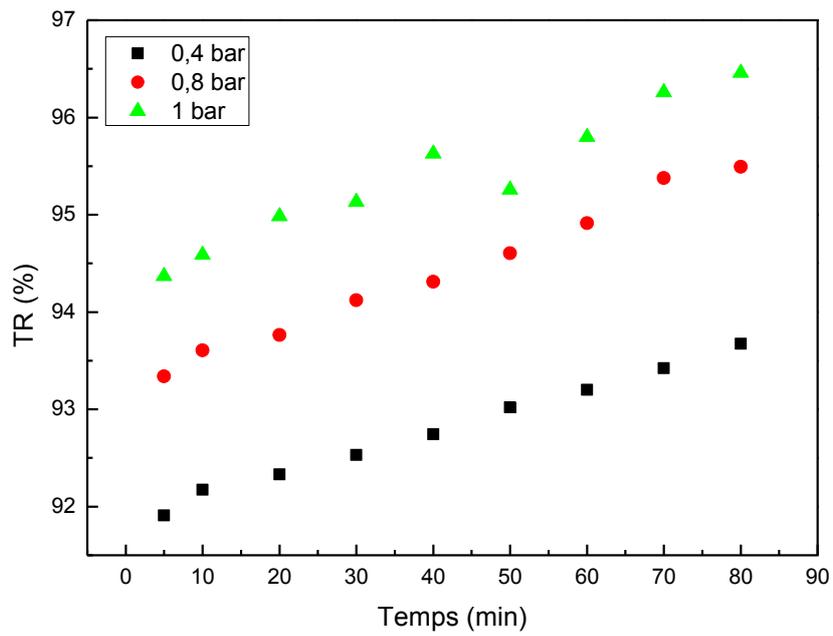
### V.2.2.2 Effet de la pression transmembranaire

#### ❖ *La variation du taux de rétention en fonction du temps*

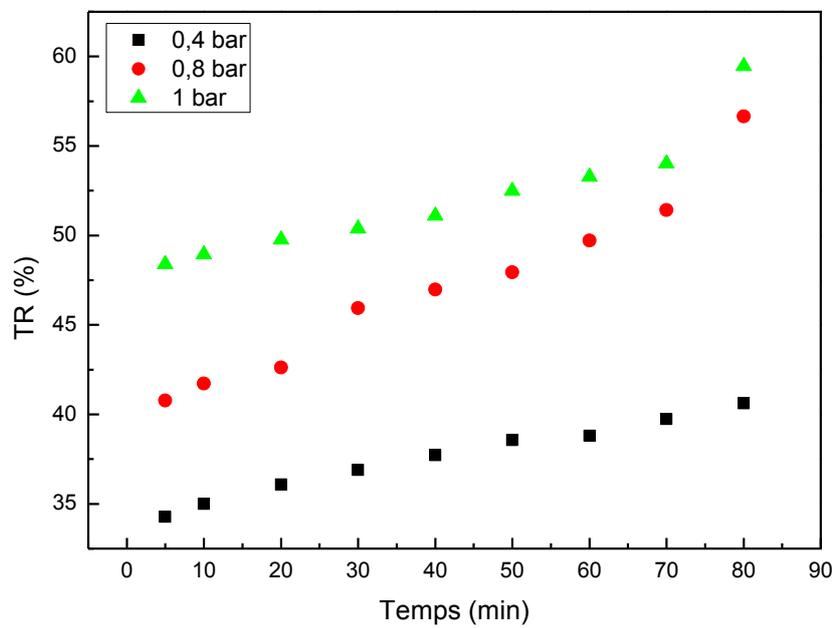
Les variations du taux de rétention en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V et PTM sont présentées par les figures V- 25 ((a),..., (c)) suivantes.



(a) : [pénicilline V]<sub>0</sub> = 0,01 g/L



(b) : [pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.1 g/L



(c) : [pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.2 g/L

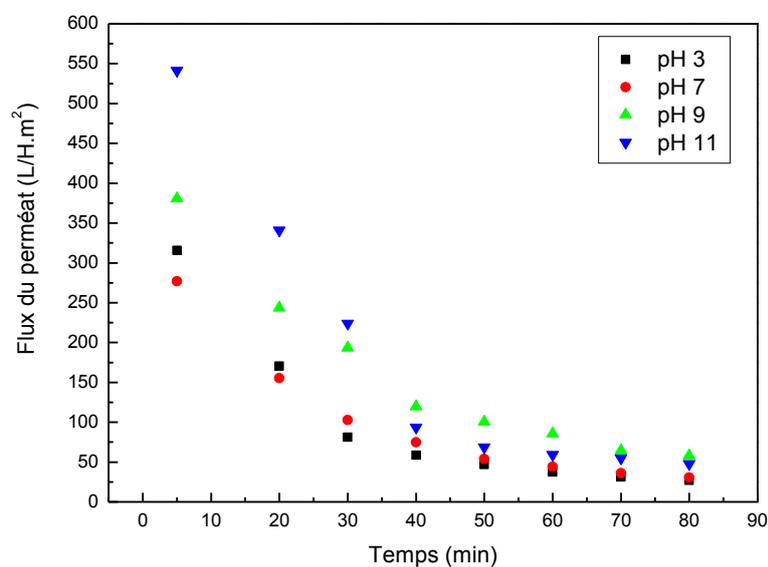
Figure V- 25 : Variation du taux de rétention en fonction du temps pour différentes pressions transmembranaires et quantités initiales de la pénicilline V à pH = 3.

Les taux de rétention, obtenus au niveau du LIPE, dépassent les 90% dans tous les cas de filtration, ils augmentent avec le temps, avec la pression transmembranaire et normalement avec la quantité initiale de la pénicilline V.

### V.2.2.3 Effet du pH

#### ❖ *Variation du flux du perméat en fonction du temps*

Les figures V-26 ((a),..., (c)) montrent la variation du flux du perméat en fonction du temps pour différentes valeurs du pH et quantités initiales de la pénicilline V ; le pH égal à 3 correspond au pH libre de la solution de pénicilline (sans addition d'acide).



(a) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.01 g/L

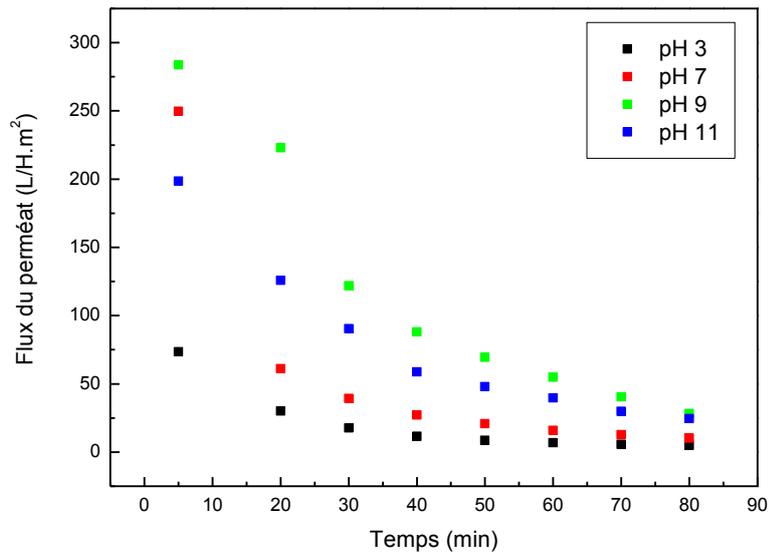
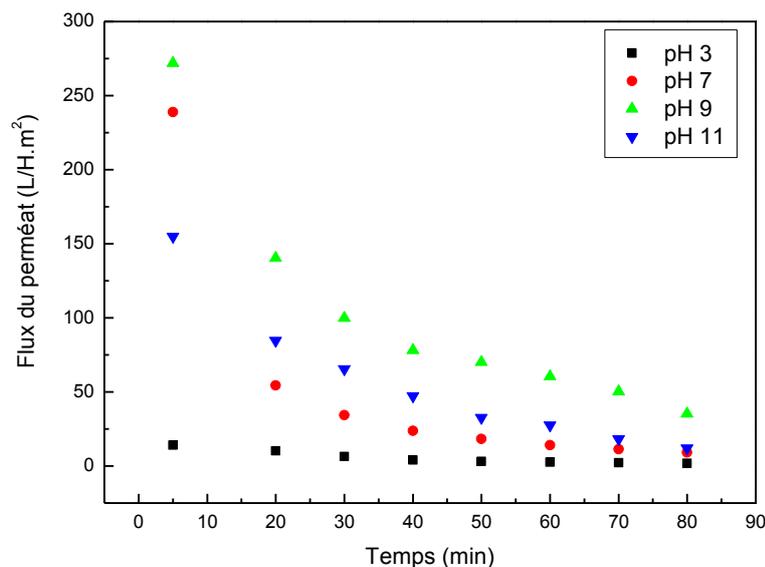
(b) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.1 g/L(c) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.2 g/L

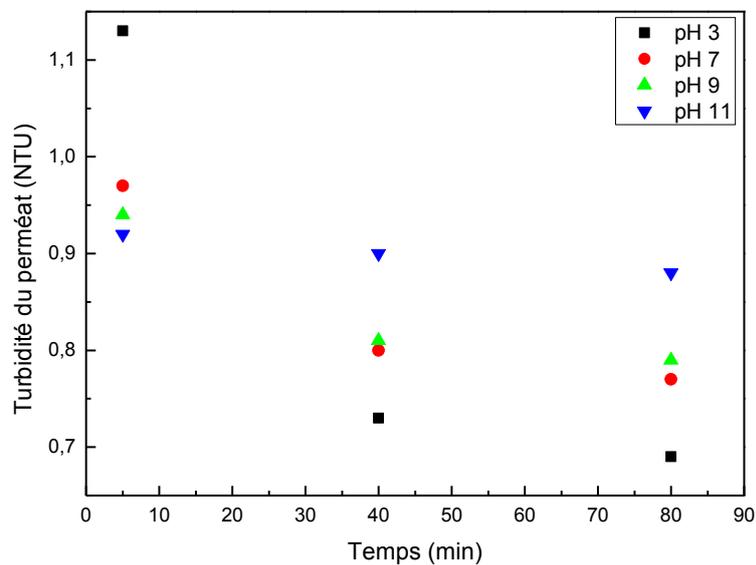
Figure V-26 : Variation du flux du perméat en fonction du temps à 0.2 bar.

On constate, d'après les figures V-26 ((a),..., (c)), que les flux du perméat diminuent toujours avec le temps pour toutes les conditions initiales, indiquant ainsi qu'une quantité importante de la pénicilline V est retenue par la membrane de microfiltration, et que le pH égal à 3 correspond aux plus faibles valeurs du flux de perméat et cela pour différentes quantités initiales de la pénicilline V. Une augmentation du pH favorise un déplacement de l'eau à travers la membrane

Ce phénomène est peut être expliqué par une certaine quantité de la pénicilline V qui peut être dissoute lorsque le pH augmente. On peut dire aussi dans ce cas que le meilleur pH pour l'élimination de la pénicilline V est le pH acide (3).

❖ *Variation de la turbidité en fonction du temps*

Les figures V-27 ((a), (b) et (c)) montrent la variation de la turbidité du perméat en fonction du temps pour différentes valeurs du pH et concentration initiale de la pénicilline V à pression transmembranaire égale à 0.2 bar.



(a) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.01 g/L

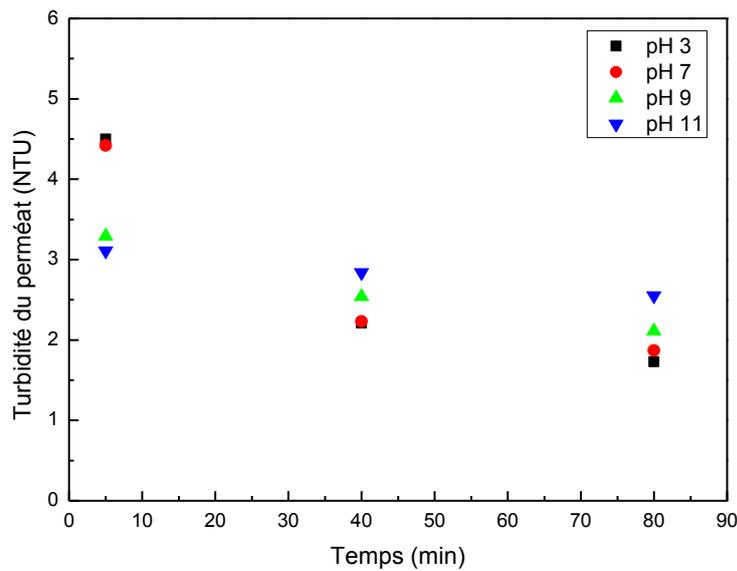
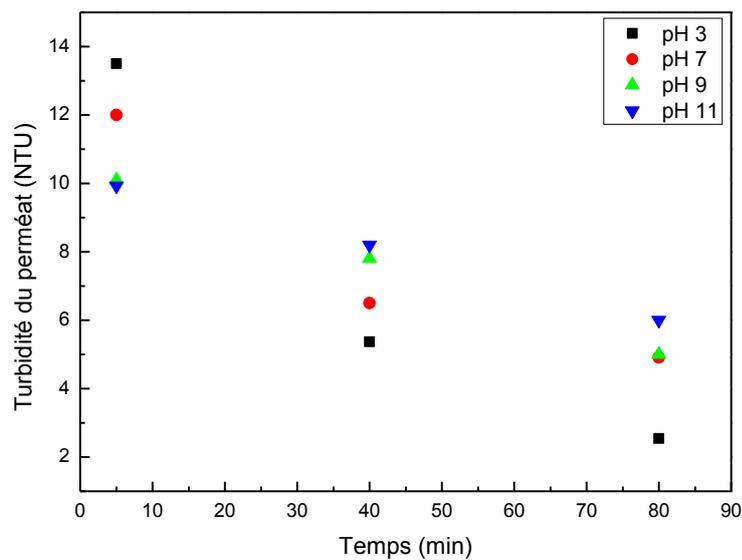
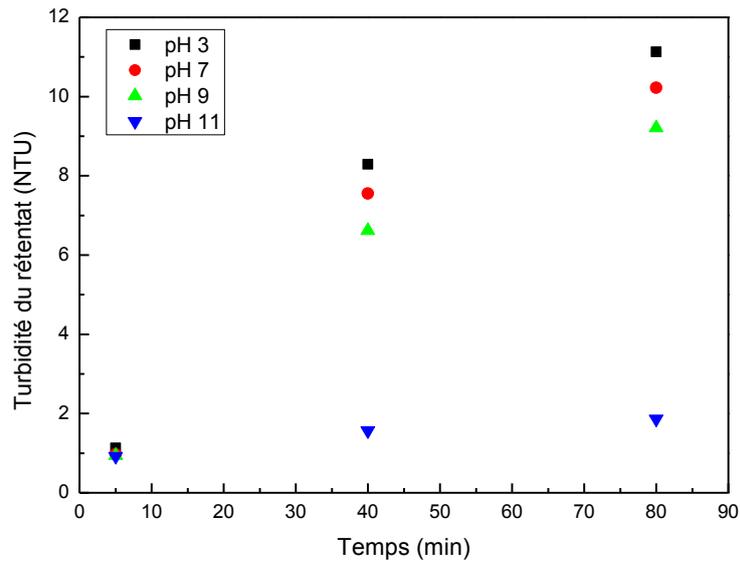
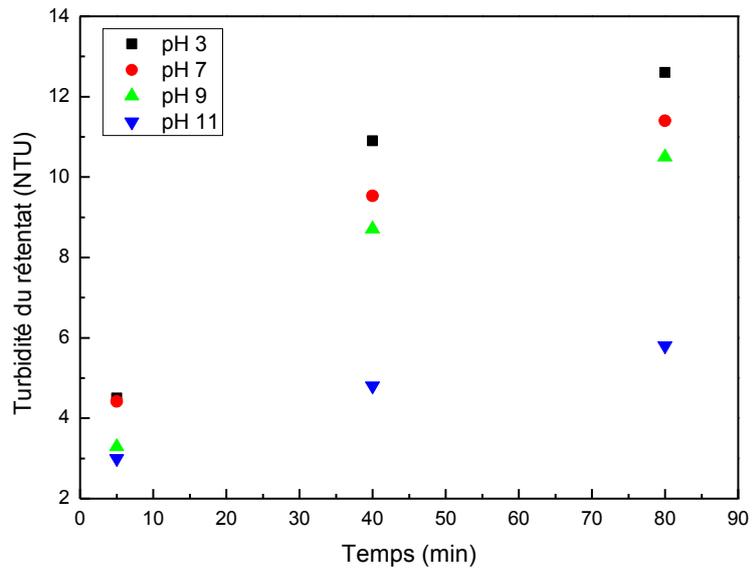
(b) :  $[Pénicilline V]_0 = 0.1 \text{ g/L}$ (c) :  $[Pénicilline V]_0 = 0.2 \text{ g/L}$ 

Figure V-27 : Variation de la turbidité du perméat en fonction du temps pour différentes valeurs du pH (PTM = 0.2 bar,  $[Pénicilline V]_0 = 0.01, 0.1$  et  $0.2 \text{ g/L}$ ).

On constate d'après les figures V-27 ((a), (b) et (c)) que les valeurs de la turbidité du perméat sont en général très faibles, et diminuent légèrement avec le temps et avec l'augmentation du pH. Le pH de 3 correspondant au pH libre de la pénicilline V est considéré le meilleur pour une élimination (récupération) d'une quantité assez importante de la pénicilline V.



(a) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.01 g/L



(b) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.1 g/L

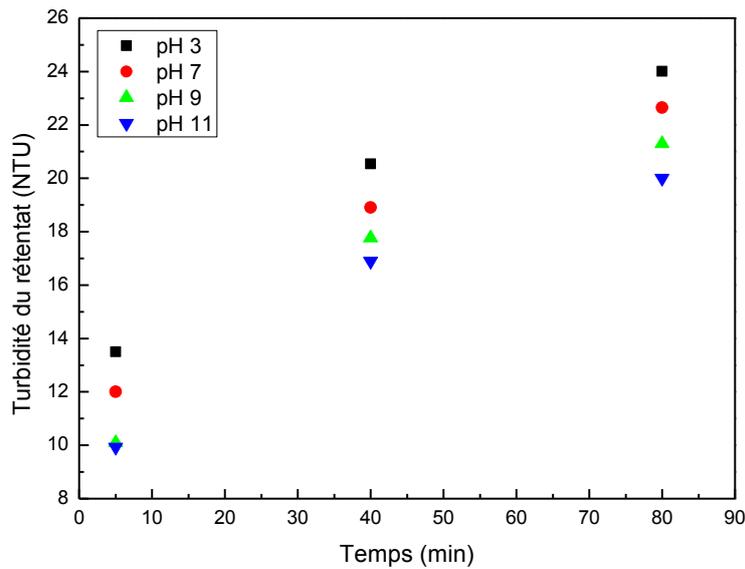
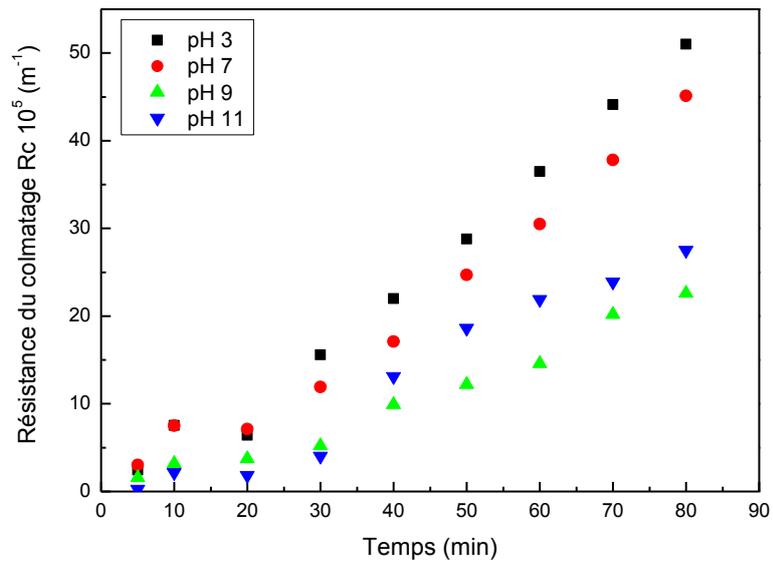
(c) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.2 g/L

Figure V- 28 : Variation de la turbidité du retentât en fonction du temps pour différentes valeurs du pH (PTM = 0.2 bar, [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.01, 0.1 et 0.2 g/L).

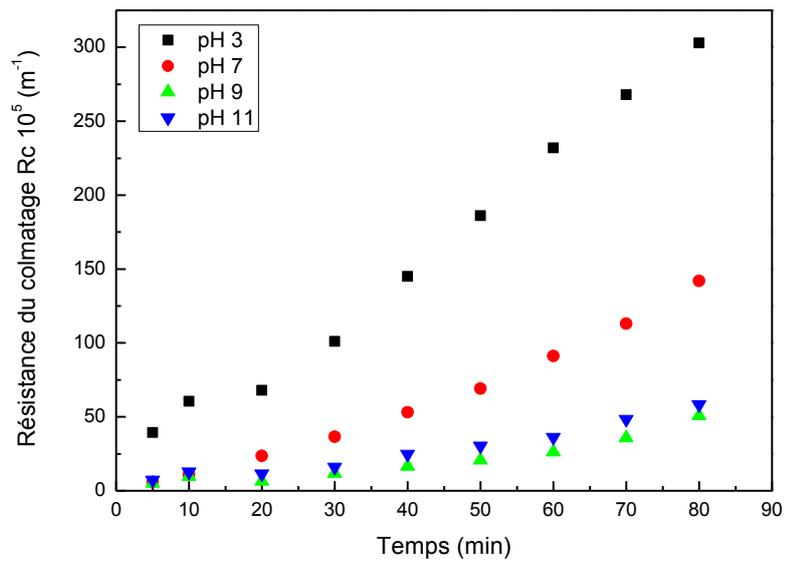
Concernant les turbidités du retentât, on constate d'après les figures V- 28 ((a), (b) et (c)) que les turbidités augmentent avec le temps et cela pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V ainsi pour différentes valeurs du pH. On observe aussi que pour un pH égal à 3 la turbidité du retentât est très élevée comparativement aux autres valeurs du pH, indiquant ainsi une bonne rétention de la membrane à cette valeur du pH.

#### ❖ *Variation de la résistance du colmatage $R_c$ en fonction du temps*

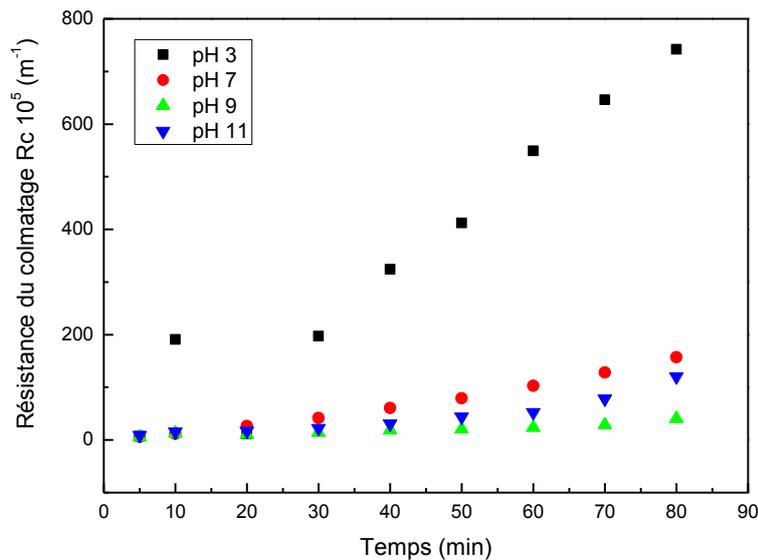
La variation de la résistance du colmatage en fonction du temps est présentée dans les figures V- 29 ((a),..., (c)) pour différents pH et concentrations initiales de la pénicilline V (0.01, 0.1 et 0.2 g/L).



(a) :  $[Pénicilline V]_0 = 0.01 \text{ g/L}$



(b) :  $[Pénicilline V]_0 = 0.1 \text{ g/L}$



(c) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.2 g/L

Figure V- 29 : Variation de la résistance du colmatage  $R_c$  en fonction du temps pour différents pH et quantités initiales de la pénicilline V.

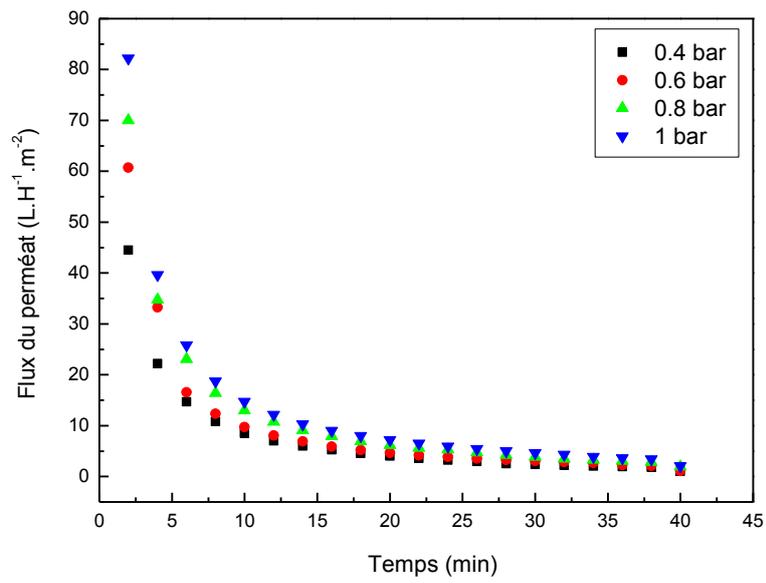
On constate d'après les figures V-29 ((a),..., (c)), que la résistance du colmatage  $R_c$  augmente avec le temps de filtration et avec la diminution du pH. Pour une valeur du pH égale à 3 la résistance  $R_c$  est la plus importante et cela pour différentes quantités initiales de pénicilline V, lorsque la quantité initiale de la pénicilline augmente, la résistance de colmatage augmente d'une manière significative, cela peut être expliqué par le blocage important des pores de la membrane lorsque la quantité initiale de pénicilline est grande.

### V.2.3 Filtration tangentielle (IEM)

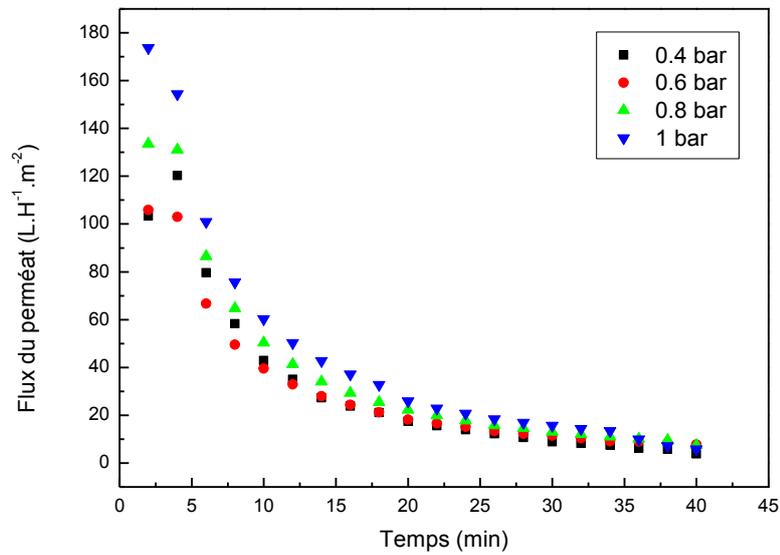
#### V.2.3.1 Effet de la pression transmembranaire

##### ❖ *Variation du flux du perméat en fonction du temps*

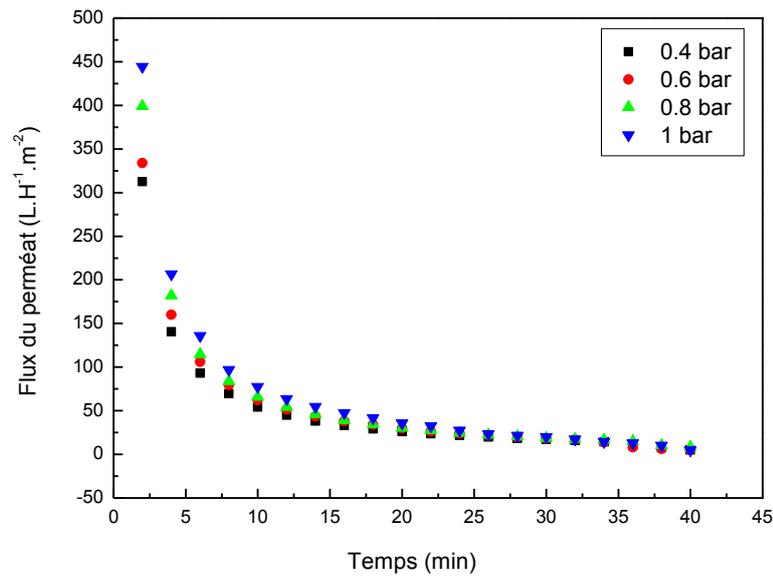
Les figures V- 30 ((a),..., (c)) présentent les variations du flux de perméat en fonction du temps, pour différentes pressions transmembranaires et pH, obtenues à l'Institut Européen des Membranes (IEM).



(a) : pH = 3



(b) : pH = 7



(c) : pH = 11

Figure V- 30 : Variation du flux du perméat en fonction du temps pour différentes pressions transmembranaires à 0.5 g/L (pH=3 (a), 7 (b), 11 (c)).

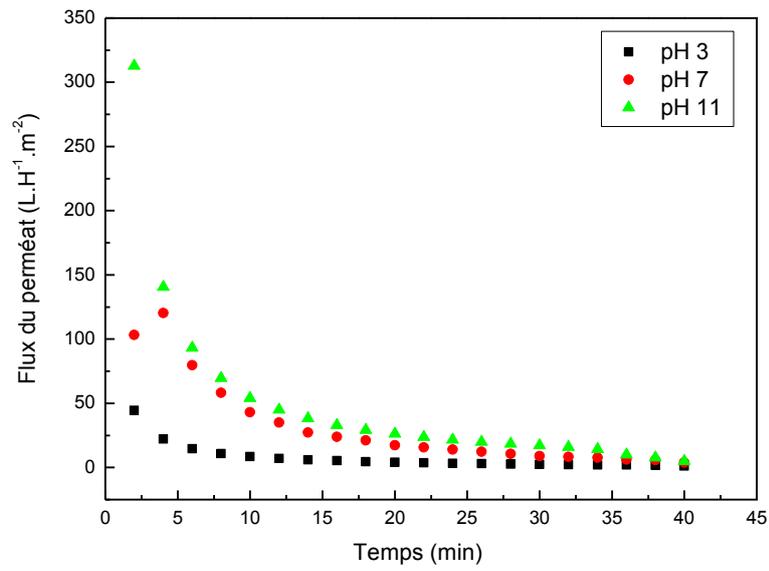
Comme il a été observé antérieurement, et d'après les figures V- 30 ((a),..., (c)) le flux du perméat diminue rapidement avec le temps, il tend vers une valeur nulle au bout de 40 minutes.

La variation de la pression entre 0.4 et 1 bar n'influe pas beaucoup sur la quantité du flux de perméat pour différentes valeurs de la PTM ; alors que le pH a une influence importante sur la quantité du flux de perméat. On remarque que pour un pH égal à 3 les flux de perméat sont très faibles, indiquant ainsi qu'une bonne partie de la pénicilline a été retenue par la membrane de microfiltration, les valeurs des flux de perméat deviennent de plus en plus importantes lorsque le pH de la solution augmente, et que une grande partie de la pénicilline a été dissoute au pH basique facilitant ainsi son transport à travers la membrane de microfiltration.

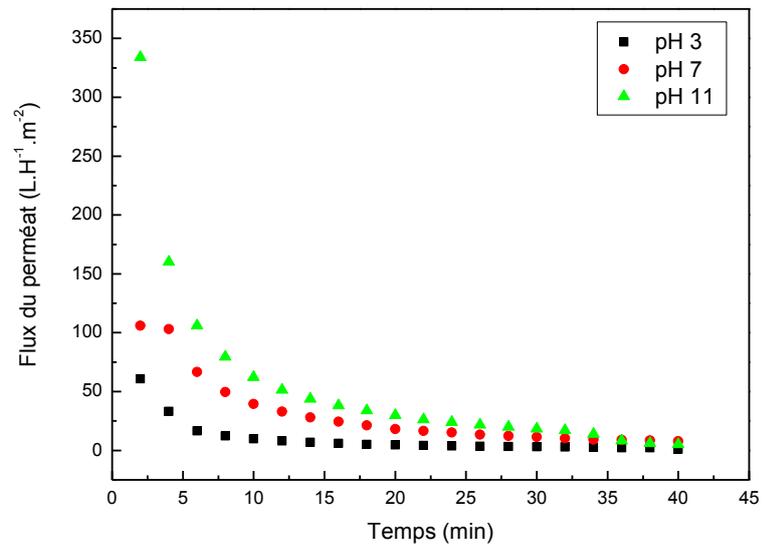
### V.2.3.2 Effet du pH

#### ❖ *La variation du flux du perméat en fonction du temps*

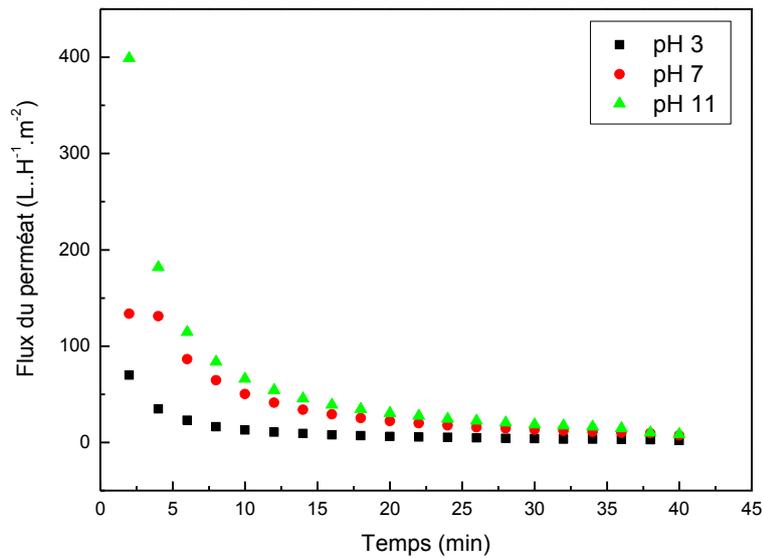
Les figures V-31 ((a),..., (d)) présentent dans ce cas la variation du flux de perméat en fonction du temps pour différentes valeurs du pH et PTM.



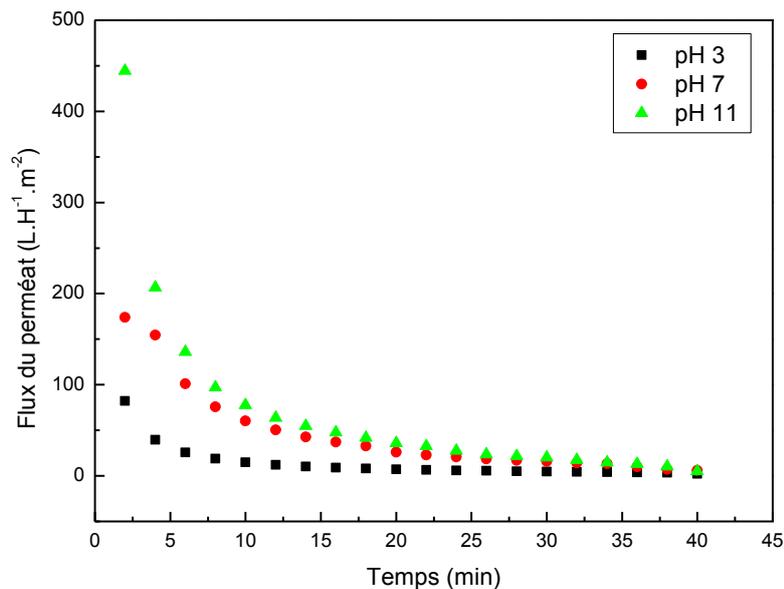
(a) : PTM = 0.4 bar



(b) : PTM = 0.6 bar



(c) : PTM = 0.8 bar



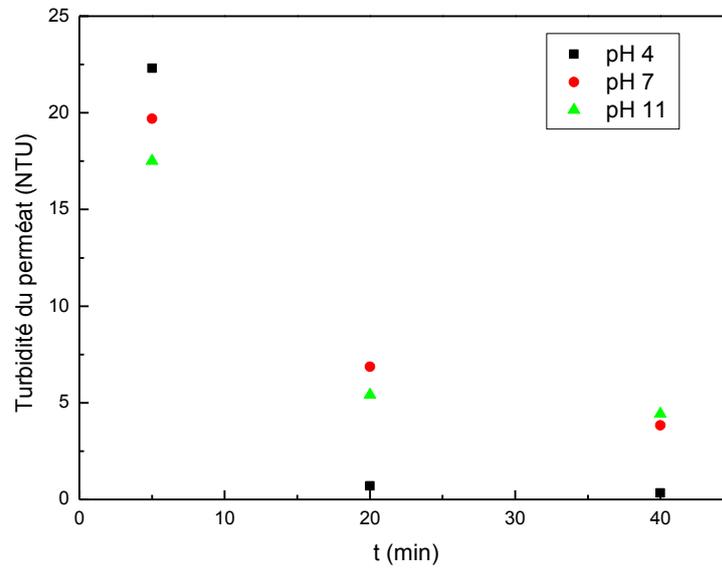
(d) : PTM = 1 bar

Figure V-31 : Variation du flux du perméat en fonction du temps pour différentes valeurs du pH à 0.5 g/L.

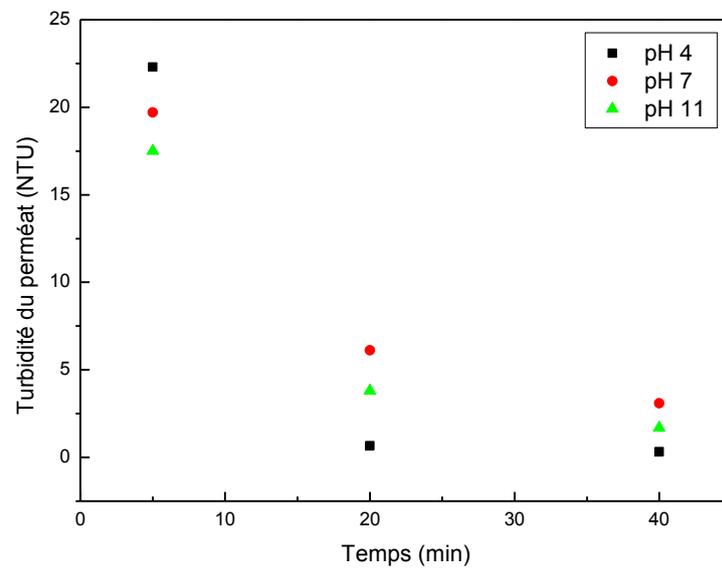
D'après les figures V-31 ((a),..., (d)), on observe toujours une diminution du flux de perméat en fonction du temps, et que cette diminution est presque constante pour les différentes pressions transmembranaires appliquées, on constate aussi que le pH acide (3) donne le meilleur rendement d'élimination de la pénicilline V.

*❖ Variation de la turbidité en fonction du temps*

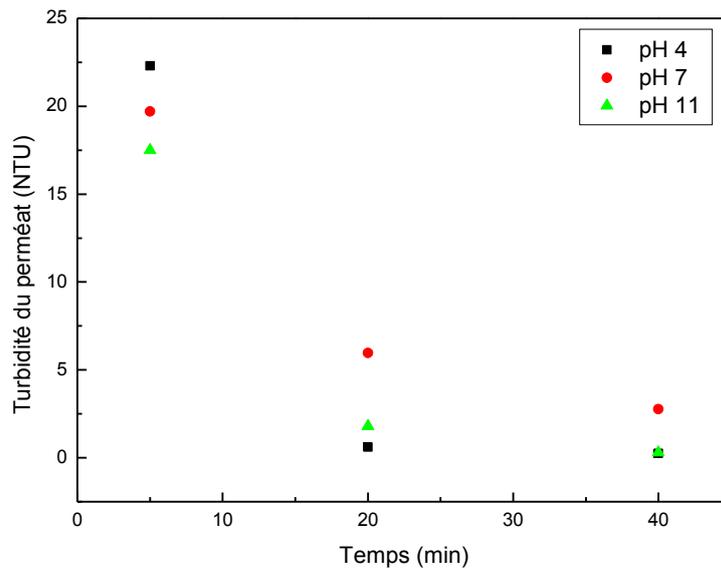
Les figures V-32 ((a),..., (d)) présentent la variation de la turbidité du perméat en fonction du temps pour différents pH et PTM.



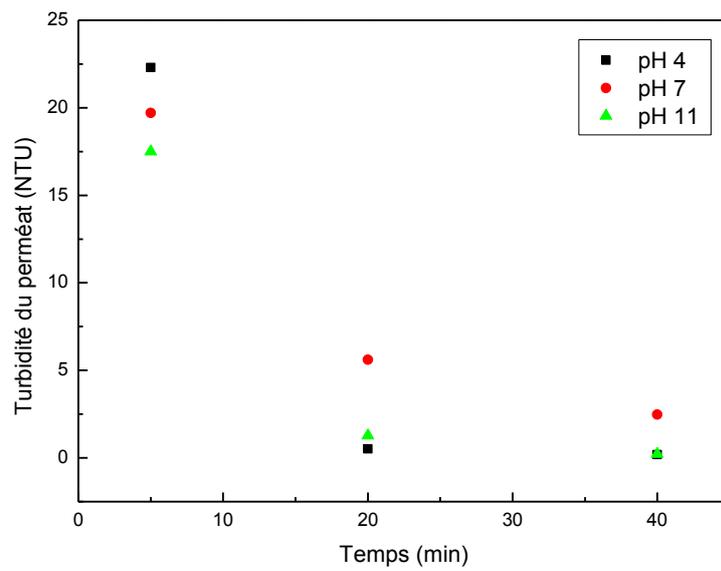
(a) : PTM = 0.4 bar



(b) : PTM = 0.6 bar



(c) : PTM = 0.8 bar

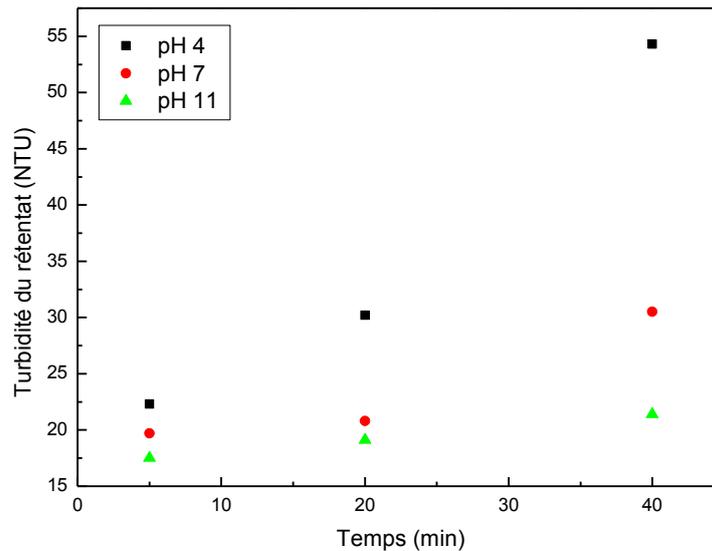


(d) : PTM = 1 bar

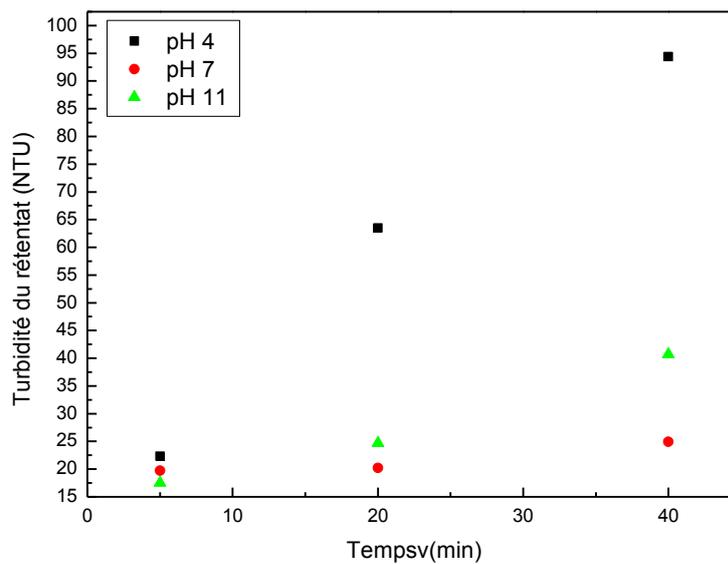
Figure V-32 : Variation de la turbidité du perméat en fonction du temps pour différents pH à 0.5 g/L.

D'après les figures V-32 ((a),..., (d)), on remarque que la turbidité du perméat diminue en fonction du temps, on constate aussi que le pH acide correspond aux faibles valeurs de turbidité ce qui veut dire que la pénicilline V est presque introuvable dans le perméat.

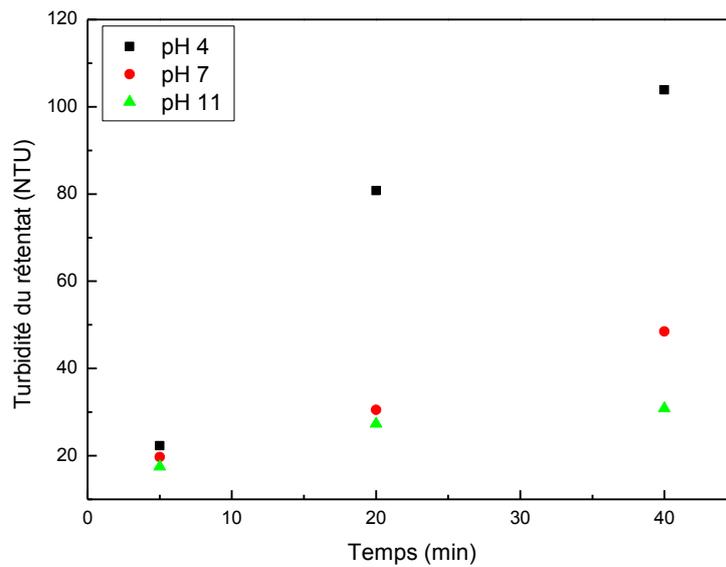
Les figures V-33 ((a),..., (d)) montrent la variation de la turbidité du rétentat en fonction du temps pour différentes valeurs du pH.



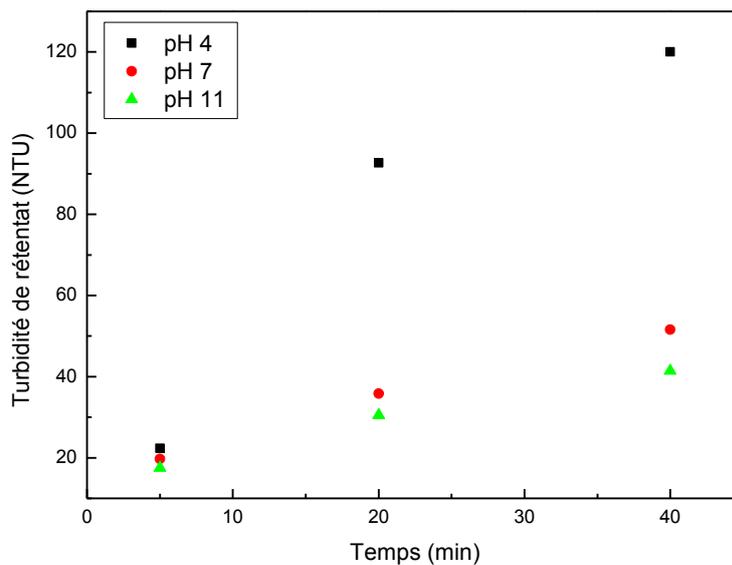
(a) : PTM = 0.4 bar



(b) : PTM = 0.6 bar



(c) : PTM = 0.8 bar



(d) : PTM = 1 bar

Figure V-33 : Variation de la turbidité du retentât en fonction du temps pour différents pH à 0.5 g/L.

D'après les figures V-33 ((a),..., (d)), on remarque la même chose que dans les premiers cas, la turbidité du retentât augmente avec le temps, et les faibles valeurs de cette dernière correspondent aux pH acides et cela pour différentes pressions transmembranaires.

**❖ Variation de la turbidité en fonction de la pression transmembranaire**

Les figures V-34 et V-35 montrent la variation des turbidités du perméat et du retentât respectivement en fonction de la pression transmembranaire pour différentes valeurs du pH.

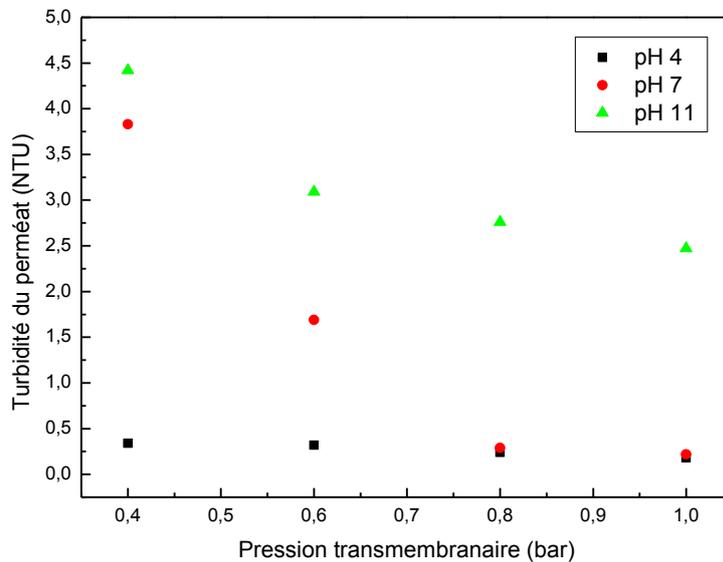


Figure V-34 : Variation de la turbidité du perméat en fonction de la pression transmembranaire à 0.5 g/L.

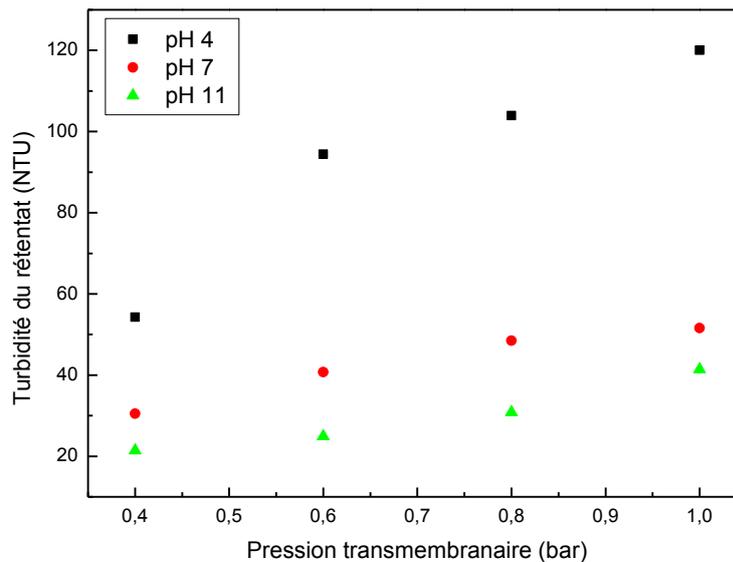


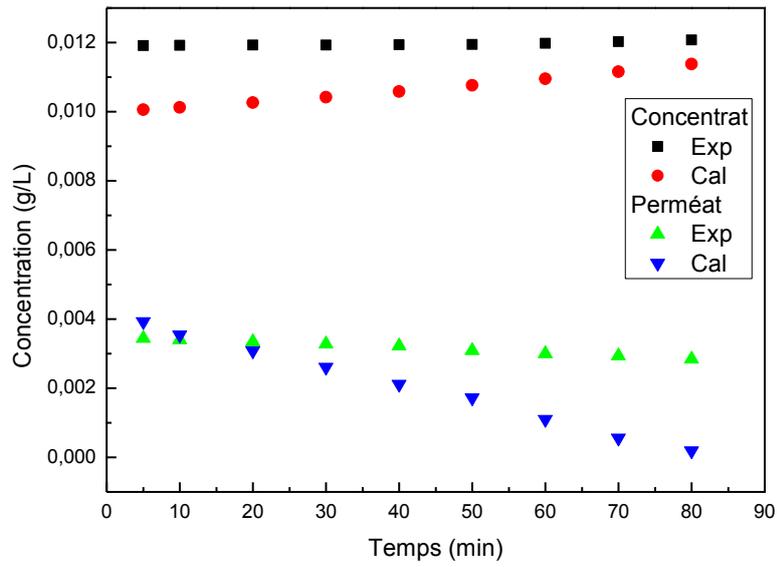
Figure V-35 : Variation de la turbidité du retentât en fonction de la pression transmembranaire à 0.5 g/L.

D'après la figure V-34, on constate que la turbidité du perméat diminue avec l'augmentation de la pression transmembranaire (PTM). Elle est presque constante pour un pH acide (4) et sa valeur est presque nulle ; pour un pH neutre (égal à 7) on remarque que la solution du perméat est plus turbide que dans les autres cas, par contre à pH égal à 11 on constate qu'il y a un abattement important de la turbidité surtout lorsque la pression transmembranaire augmente, cela est peut être dû à la dissolution de la pénicilline V dans les milieux basiques. On peut dire donc que les pH acides donnent les meilleurs rendements d'élimination de la pénicilline V, alors que les pH basiques correspondent à un abattement de la turbidité mais pas une bonne élimination de la pénicilline V (figure V-34) ; par contre le milieu neutre n'est pas du tout favorable pour ce genre d'élimination.

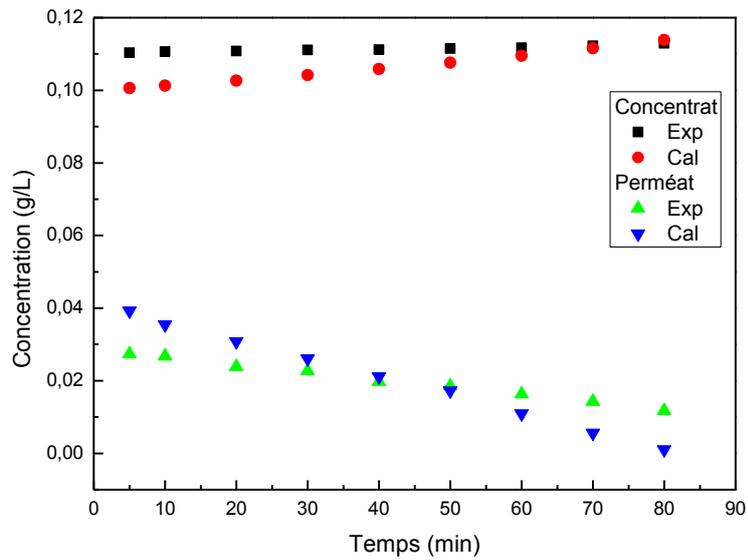
Concernant le retentât (figure V-35), on constate que la turbidité de cette solution augmente avec la PTM, indiquant ainsi que la solution se concentre par passage de l'eau à travers la membrane de microfiltration, elle est plus importante pour un pH égal à 4, par contre qu'aux pH neutre et basique (7 et 11) certes elle diminue mais d'une manière faible ne dépassant pas les 20 NTU. Le pH acide est le plus favorable pour l'élimination (ou récupération) de la pénicilline V.

#### **V.2.4 Résultats de la simulation avec SuperPro Designer**

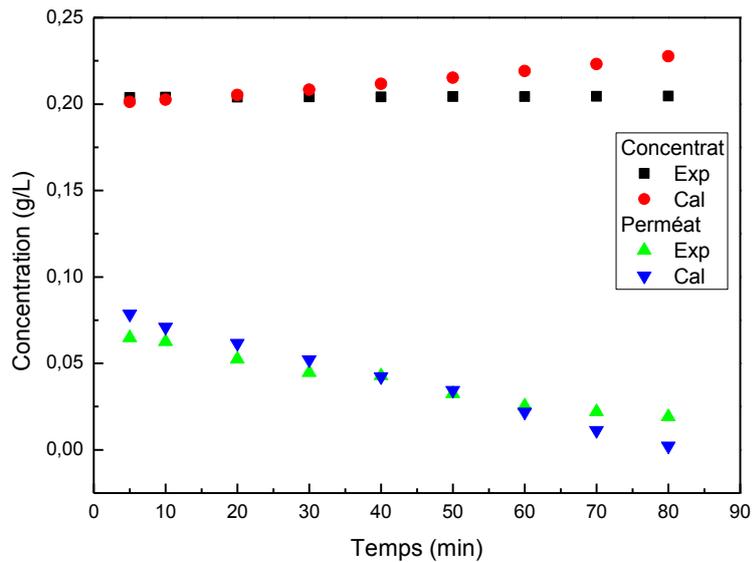
Le logiciel SuperPro Designer, version 9.0, a été utilisé pour comparer les résultats calculés (en mode discontinu) et expérimentaux (obtenus au laboratoire LIPE par filtration tangentielle), pour cela les mêmes conditions opératoires ont été respectées. Les figures V-36 ((a),..., (c)) englobent les résultats (expérimentaux et calculés) concernant les concentrations dans le perméat et le retentât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales de la pénicilline V ; la pression transmembranaire est fixée à 0.8 bar, avec un pH égal à 3.



(a) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.01 g/L



(b) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.1 g/L



(c) : [Pénicilline V]<sub>0</sub> = 0.2 g/L

Figure V-36 : Variation des concentrations expérimentales et calculées du perméat et du concentrât en fonction du temps (PTM = 0.8 bar, pH=3).

Selon Les figures V-36 ((a),..., (c)), on constate que les concentrations calculées de la pénicilline V varient de la même manière que les concentrations expérimentales. Pour le perméat et le retentât, on observe une légère variation entre les deux surtout lorsque les quantités initiales de la pénicilline V sont importantes (0.1 et 0.2 g/L). L'écart entre les concentrations expérimentales et calculées devient plus important pour une concentration initiale faible de la pénicilline (0.01 g/L) ; tous ces écarts entre les résultats expérimentaux et calculés peuvent être expliqués par des erreurs de manipulation, en général le logiciel SuperPro Designer peut donner des résultats comparables avec les expériences dans le cas de la microfiltration tangentielle d'une solution de pénicilline V.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Chapitre V

- [1] D. F. Leclerc, “Spectrométrie de masse - Principe Filtration sur support - Aspects théoriques et appareillage Par : Filtration sur support Aspects théoriques,” 2014.
- [2] R. G. Tim Steinhauer, Ulrich Kulozik, “Structure of milk protein deposits formed by casein micelles and béta-lactoglobulin during frontal microfiltration,” *J. Memb. Sci.*, vol. 468, pp. 126–132.
- [3] E. J. de la Casa, A. Guadix, R. Ibáñez, and E. M. Guadix, “Influence of pH and salt concentration on the cross-flow microfiltration of BSA through a ceramic membrane,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 33, no. 2, pp. 110–115, 2007.
- [4] Y. Zhao, J. Zhong, H. Li, N. Xu, and J. Shi, “Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO<sub>2</sub> particles,” *J. Memb. Sci.*, vol. 208, no. 1–2, pp. 331–341, 2002.
- [5] H. Maamar, “Synthèse et application de phosphinoyl des pénicillines; et étude de leur activité biologique,” Université Kasdi Mebah- OUARGLA.

---

## **CONCLUSION GENERALE**

---

## **Conclusion générale**

Le traitement des eaux usées pharmaceutiques est réalisé pour satisfaire les exigences de limites de décharge réglementaires de plus en plus strictes, ainsi pour le recyclage d'eau. Pour répondre à ces défis, les entreprises doivent s'interroger sur les méthodes conventionnelles et les approches typiques et explorer de nouvelles technologies et des solutions pour rester compétitives. Ainsi, pour une bonne efficacité de traitement d'eau usée, les démarches doivent être faites pour (1) comprendre la nature des déchets pharmaceutiques provenant du site de l'industrie, (2) classer les différents processus industriels pour placer leurs déchets et (3) accéder à l'efficacité des procédés avancés et des technologies hybrides pour l'élimination des produits pharmaceutiques des systèmes aqueux. La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement a des effets néfastes tels que le développement de microbes résistant aux antibiotiques dans l'environnement aquatique.

Dans cette étude on s'intéresse plus particulièrement à la pénicilline V, vu la difficulté de réaliser un stage à l'ENCOPHARM de Médéa (fabrication industrielle de la pénicilline V en Algérie). L'obligation nous a conduits à travailler sur des solutions synthétiques de la pénicilline V, afin de les éliminer par microfiltration frontale et tangentielle utilisant des membranes minérale et organiques ; il est à rappeler que plusieurs travaux sont réalisés dans ce contexte utilisant des méthodes classiques telles que l'adsorption et l'extraction liquide-liquide.

Plusieurs paramètres ont été suivis dans ce travail, tels que la concentration de la pénicilline V et la turbidité de la solution et cela dans le perméat et le retentât en fonction du temps et de la pression transmembranaire, ainsi que le flux du perméat ; les résistances du colmatage et les taux de rétention sont aussi déterminés. Les effets du pH et de la quantité initiale de la pénicilline V sur l'élimination des antibiotiques sont à leur tour étudiés.

Les différents résultats obtenus peuvent affirmer que la concentration initiale de la pénicilline V à un rôle important sur la filtration et le colmatage de la membrane, si elle augmente le flux du perméat diminue expliquant que la membrane de microfiltration arrête une quantité importante de la pénicilline V empêchant ainsi le passage de l'eau à travers la membrane de microfiltration.

La turbidité du perméat est très faible, elle est presque égale à 0.1 NTU pour un pH acide et une pression transmembranaire égal à 1 bar ; les solutions basiques favorisent la dissolution de la pénicilline V.

La rétention de la pénicilline V par la microfiltration tangentielle est de 97.5 % pour un pH égal à 3, elle est de 78.27 %, de 62.51 % et de 56.52 % pour les pH égal à 7, 9 et 11 respectivement, mais dans le mode frontale une rétention de 88.09 % est observée.

La résistance de colmatage de la membrane est très importante pour des concentrations initiales plus élevées et diminue en milieu basique, elle est de  $6500 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$  à pH = 3, de  $160 \cdot 10^5$  et de  $120 \cdot 10^5$  pour les pH 7 et 11 respectivement. Le milieu acide est favorable pour ce genre d'élimination.

Le logiciel SuperPro Designer a été utilisé pour comparer les résultats calculés et expérimentaux de la filtration tangentielle pour les mêmes conditions opératoires, les résultats obtenus varient de la même manière que les concentrations expérimentales dans le perméat et le retentât.

Par conséquent on peut dire d'après ces résultats que les différents modes de microfiltration (tangentielle et frontale) utilisant des membranes minérale et organique peuvent conduire à une élimination considérable de la pénicilline V contenue dans les eaux résiduaires industrielles.

Nos perspectives portent essentiellement à l'utilisation des eaux résiduaires réelles de l'ENCOPHARM de Médéa pour pouvoir confirmer cette étude.

---

# **PUBLICATIONS**

---

## Elimination of Penicillin V by Membrane Process

Messaouda Samai<sup>a</sup>, Mustapha Chikhi\*<sup>a</sup>, Ferhat Bouzerara<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement,  
 Département de Génie de l'Environnement, faculté de Génie des Procédés Pharmaceutiques, Université Constantine 3.  
 Constantine, Algérie.

<sup>b</sup>Département de physique, faculté des sciences exactes et informatique, Université de Jijel, Jijel, Algérie.  
 chikhi\_mustapha@yahoo.fr

Recovery of penicillin V in wastewater from a membrane microfiltration process, aims to minimize the pharmaceutical pollution in our discharges. This study is carried out using a synthetic solution of penicillin V, at various concentrations, in a tubular microfiltration ceramic membrane; the tangential filtration is very convenient, it reduces the accumulation of particles on the membrane surface. Different parameters were studied, the change in permeate flux versus time for different pH values of solution, the volumes of the retentate and the permeate as a function of the concentration of the penicillin V, variation of the turbidity of the permeate and the retentate as a function of time; the obtained results show that the permeate flux is important for a low concentration of penicillin V (0.01 g/L), the volume of the permeate decreases and of the retentate increases with increasing concentration of penicillin V. basic pH are very favorable, they can get best yields microfiltration of the solution. The turbidity of the retentate increases, while that in the permeate it decreases as a function of time, showing that the penicillin V is recovered by the microfiltration membrane.

### 1. Introduction

It is necessary to advance knowledge on the various water contaminants, including drug induced pollution in wastewater, in view of the implementation of new laws by the authorities (Kangmin et al., 2014). Moreover, these products act on biomass treatment plants, causing a decrease in performance of these systems, particularly in terms of the elimination of phosphorus and nitrogen; where the risk of eutrophication of aquatic environments (Shimiao et al., 2014). Antibiotics are essential elements of human and veterinary medicine that improve our quality of life, but so far there was little information on the levels of antibiotic residues in the environment (Byung et al., 2007). It should also be noted that the release pharmaceutical industries: 1% of the production is in the effluent (Yasemin et al., 2013). Two different types of pharmaceutical pollution can be cited for wastewater. Those found in the pharmaceutical plants and other that are found in the water purification plant. It must be very careful about the influence of pharmaceuticals and antibiotics especially on the water surface. The membrane processes can be used as one of methods for the removal of substances by ultrafiltration or microfiltration (Jardel et al., 2011). This technique has been chosen to focus the molecules or ionic species in solution, or for separating particles or microorganisms in suspension in a liquid (Jing et al., 2013). In this study, the ceramic membrane was used in a tubular module, this geometry allows the flow of liquid at high speed while minimizing the accumulation of the substance on the surface of the membrane (Mohammad et al., 2013). The purpose of this study is to concentrate the solution containing penicillin V and decontaminate the water by using a microfiltration tangential flow.

### 2. Materials and method

The experimental work consists of placing a solution of the synthetic penicillin V, previously prepared at different concentrations in a feed vessel; the pump ensures the circulation of liquid through the cylindrical microfiltration module, pressure is controlled by the two pressure gauges before and after the filtration; it is

increased by the introduction of the compressed air within the feed vessel; a graduated cylinder allows to recover the retentate, while the concentrated solution (concentrate) is recirculated to the feed tank; the monitoring of the volume of the retentate as a function of time allows to determine the flow knowing the surface of the membrane; the membrane used is made of ceramic zirconium dioxide  $ZrO_2$ . It should be noted that the clogging phenomenon still exists, though it is less important than the frontal filtration, membrane cleaning is essential, it consists to use a basic solution (NaOH 0.1 mol/L) then a solution of distilled water for 30 min, and finally an acid solution (HCl: 0.1 mol / l) for 60 min followed by washing with distilled water for 30 min before tackling new experiences. A turbidimeter was used in this study to determine the turbidity of the permeate and retentate solutions; the experimental setup is shown in Figure 1.

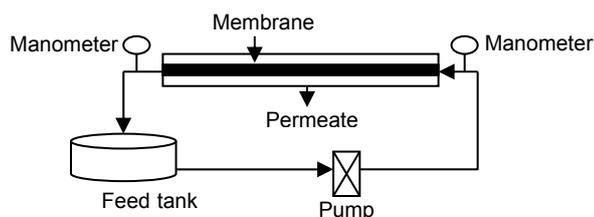


Figure 1: Microfiltration apparatus

The experimental assembly is mainly composed of a ceramic membrane filter, the pump used to circulate the liquid to be filtered from the feed tank to the membrane, the filtrate passes through the membrane and the solution is recirculated to the concentrate feed tank, a manometer controls the liquid pressure.

### 3. Results

The obtained results in this study are presented in this section, namely the change in permeate flux as a function of time for various initial concentrations; determining volumes of the retentate and the permeate as a function of time, the effect of pH ; monitoring turbidity of the retentate and permeate with time for various initial concentrations of penicillin V.

#### 3.1 Variation of permeate flux

The permeate flux reflecting the amount of water containing the particles which could pass through the microfiltration membrane, its variation as a function of time indicates that there is a deposition of substances on the surface of the membrane. Filtration is carried out for a constant rate and a temperature of 24 °C, the pH of the initial solution of penicillin V varies between 3 and 11.

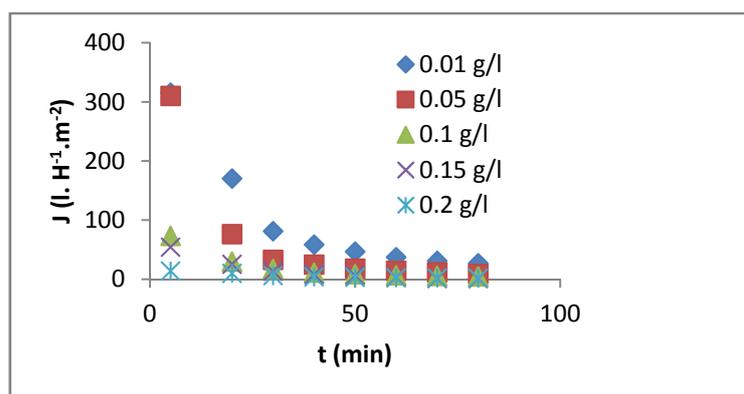


Figure.2: Variation of the volume flow of the penicillin V as a function of time at pH = 3

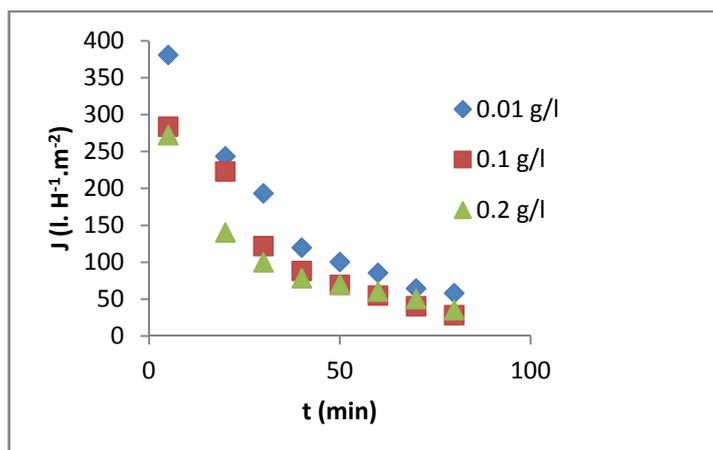


Figure 3: Variation of the volume flow of the penicillin V as a function of time at pH = 9

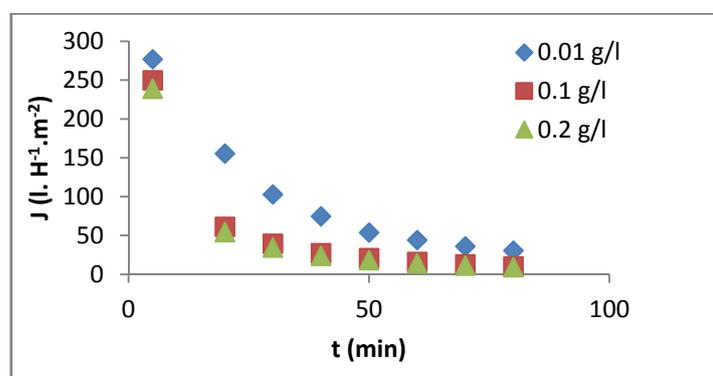


Figure 4: Variation of the volume flow of the penicillin V as a function of time at pH = 7

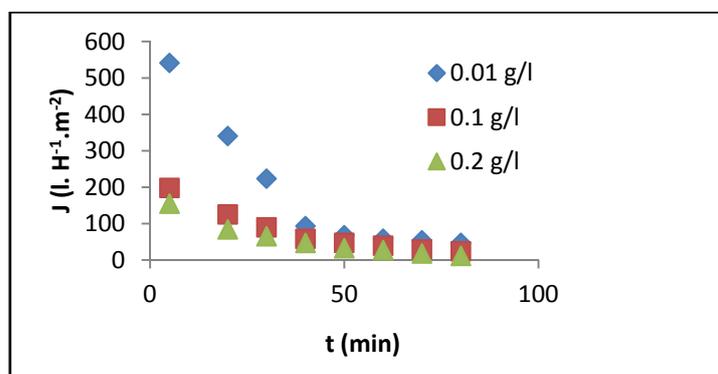


Figure 5: Variation of the volume flow of the penicillin V as a function of time at pH = 11

According to Figures 2, 3, 4 and 5, we note that the permeate flux decreases with time, it decreases quite rapidly when the initial concentration of penicillin increases, we see that this flux can tend towards zero at high time (70 and 80 minutes of pH 11 and for some low time when the pH is equal to 3), this tendency toward zero of the permeate flux indicates that we are in the presence of a serious clogging problem. It should be mentioned that the pH of 9 correspond to the better filtration giving greater fluxes.

### 3.2 Change in volume of permeate and retentate

The change in volume of permeate and retentate, depending on the initial concentration of penicillin V and for a definite time filtration, is shown in Figure 6, with the following operating conditions: pH=3.18, T=24 °C.

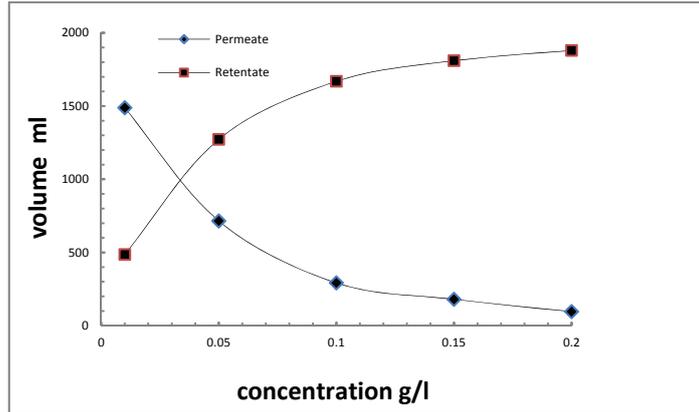


Figure 6: Variation of permeate and retentate volumes with the initial concentration of penicillin V

It is found that the volume of the permeate decreases with the initial concentration of penicillin V, for against that of the retentate increases toward the volume of the original solution, this observation is the same as the variation of the permeate flux, which explains that the microfiltration membrane stops penicillin V for forming a deposit on its surface, and this phenomenon is more significant when the initial concentration increases.

### 3.3 Influence of pH

The influence of pH on the change in permeate flux as a function of time is presented in this part, and this for different initial concentrations of the penicillin V.

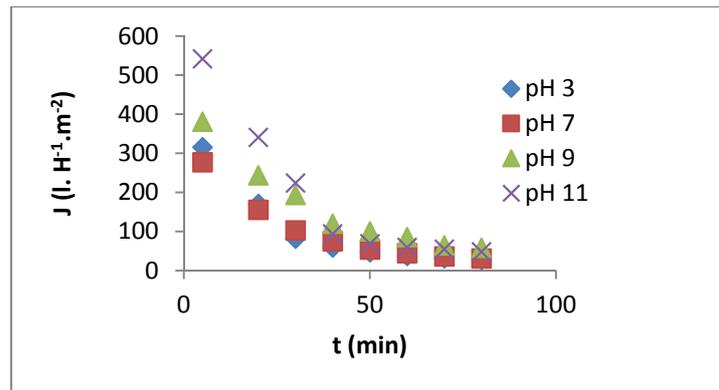


Figure 7: Variation of the permeate flux of penicillin V with time at C = 0.01 g/L (for different pH)

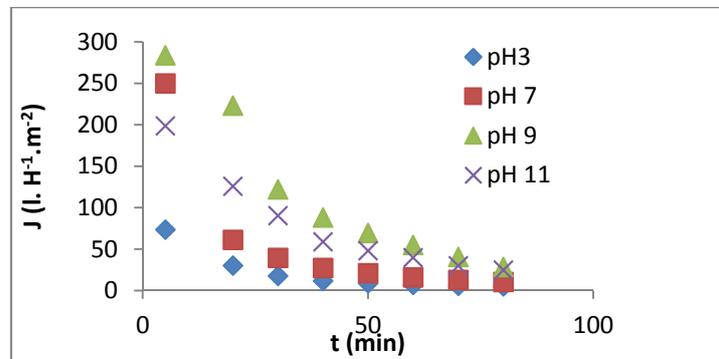


Figure 8: Variation of the permeate flux of penicillin V with time at C = 0.1 g/L (for different pH)

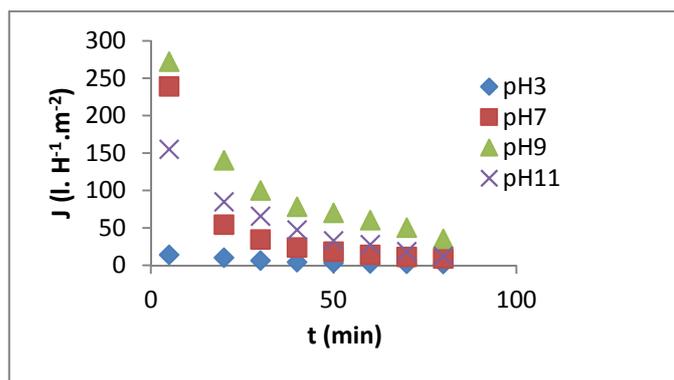


Figure 9: Variation of the permeate flux of penicillin V with time at  $C = 0.2$  g/L (for different pH)

It is observed from Figures 7, 8 and 9 that the permeate flux always decreases with time, it is important when the solutions are basic at pH 9 and 11, this variation may be due to the nature of the membrane (inorganic), so we can say that the clogging of the membrane is delayed when the solution becomes basic.

### 3.4 Monitoring of turbidity

Figures 10 and 11 show the variation of the turbidity of the retentate and the permeate as a function of filtration time.

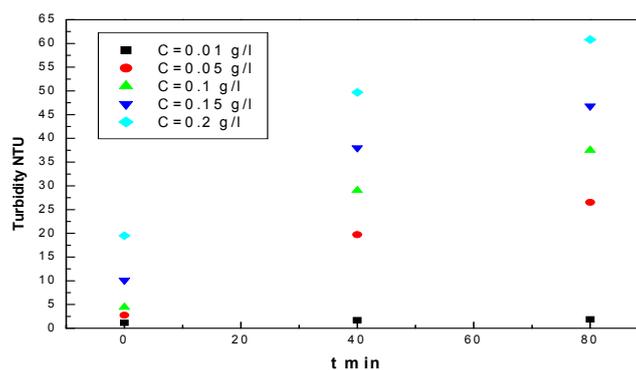


Figure 10: Changes in the turbidity of the retentate as a function of time

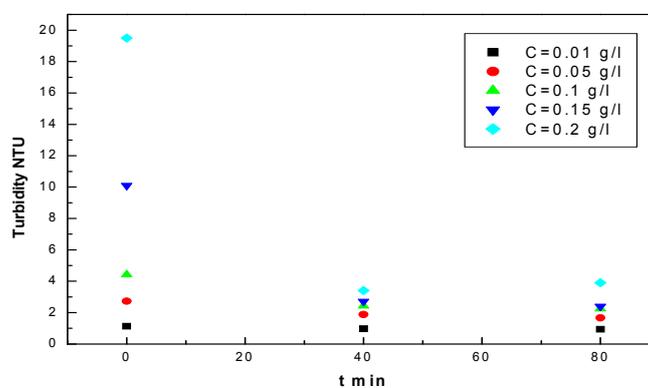


Figure 11: Changes in the turbidity of the permeate as a function of time

This parameter allows to know the presence of undissolved and dissolved penicillin V in the solvent before and after filtration, the pH of the solution is 3 (without addition of acid or base). It is found that the turbidity increases over time and with the initial concentration of penicillin for the retentate, because it will be concentrated at the end of the filtration; against the turbidity of the permeate decreases with time and with the initial concentration of penicillin, this confirms that the microfiltration membrane retains penicillin V initially contained in the solution, the permeate is rich in water.

#### 4. Conclusion

Because of their ability to perform the separation, which is very specific and without phase change at very high or ambient temperatures, the microfiltration is therefore an effective method for the removal of penicillin V. The parameters monitored in this study show that the permeate flux decreases with time, and especially when the concentration of penicillin V increases, basic solutions (pH 9 and 11) show better removal by microfiltration, because in these cases the permeate flux is more important for the same operating conditions. The determination of the turbidity of the permeate and retentate confirms that there is significant elimination of penicillin V. The clogging problem of the membrane remains the major disadvantage of this technique; it causes a significant reduction in the permeability of the membrane.

#### References

- Byung S. O., Ha Y. J., Tae M. H., Joon-Wun K., 2007, Role of ozone for reducing fouling due to pharmaceuticals in MF (microfiltration) process, *Journal of Membrane Science*, 289(1–2), 178-186.
- Jardel P., Araujo P., Peres L., Application of ultrafiltration membranes in the separation of Ethylic Route Biodiesel, *Chemical Engineering Transactions*, 24, 769-774, DOI: 10.3303/CET1124129.
- Jing F., Guotong Q., Wei W., Xinqing Z., Lei J., 2013, Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion, *Desalination*, 311, 113-126.
- Kangmin C., Jaeweon C., Seung J. K., Am J., 2014, The role of a combined coagulation and disk filtration process as a pre-treatment to microfiltration and reverse osmosis membranes in a municipal wastewater pilot plant, *Chemosphere*, 117, 20-26.
- Mohammad A. K., Mohammad S., Mehdi Y., 2013, Mathematical modeling of crossflow microfiltration of diluted malt extract suspension by tubular ceramic membranes, *Journal of Food Engineering*, 116(4), 926-933.
- Shimiao D., Eun-Sik K., Alla A., Hiroshi N., Yang L., Mohamed G. E.-D., 2014, Treatment of oil sands process-affected water by submerged ceramic membrane microfiltration system, *Separation and Purification Technology*, 138, 198-209.
- Yasemin K., Gamze E., Ilda V., Z. Beril G., Gulsum Y., Nadir D., Coskun A., 2013, The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times, *Journal of Membrane Science*, 442, 72-82.