

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE SALHI AHMED – NAAMA



INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DÉPARTEMENT DE TECHNOLOGIE

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Génie Mécanique

Option : Énergétique

Intitulé :

Etude des phénomènes de diffusion des composés organiques dans les matrices membranaires

Présenté par :

- Cherifi Farouk
- Boussaid Djamel
- MesKoura Abdelkader

Soutenu le : 28 /06/2021..... devant le Jury :

Dr Djellouli Omar	MCB	Centre Universitaire Naâma	Président
Dr Chabane Mustapha	MCA	Centre Universitaire Naâma	Encadreur
Dr Taibi Bouziane	MAA	Centre Universitaire Naâma	Examineur

Année universitaire 2020-2021

Remerciements

Remerciements

بسم الله الرحمن الرحيم

اللهم صل على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه وسلم تسليما كبيرا الى يوم الدين

Tout d'abord, je tiens à remercier Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour terminer ma formation et la capacité de mener ce travail de recherche

J'adresse mes remerciements au Monsieur CHABANE Mustapha Je le remercie pour ses conseils, sa direction, son aide, ses conseils et ses encouragements tout au long de la réalisation de ce travail.

En guise de remerciement, je tiens à remercier sincèrement le Président de l'Institut pour l'honneur de présider le jury

Mes sincères remerciements vont à tous les professeurs, conférenciers, et toutes les personnes qui ont orienté leurs réflexions de leurs paroles, écrits, conseils et critiques et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions au cours de mes recherches.

Je tiens également à remercier tous les employés de la Faculté des sciences et technologies de l'Université Salehi Ahmed

Pour ne rien oublier, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse ainsi qu'à la réussite de ce voyage universitaire.

Dédicaces

*Louange et remerciements à Dieu qui nous a permis
d'achever ce travail*

Je dédie mon diplôme à

*A celle qui a tant sacrifié pour moi et chère à mon coeur, ma chère
maman*

*A mon soutien, ma force et mon refuge après Dieu mon Père
Sans elle, je n'aurais pas atteint ce que je suis aujourd'hui, ma tante
A celle qui a partagé mes joies et mes peines, ma chère sœur Amina
Merci beaucoup à tous les membres de ma famille, en particulier mon
frère Mossaab, ma soeur Safia et ma petite soeur Nisreen, pour leur
amour, leur confiance et leurs conseils, en plus de leur soutien
inconditionnel.*

*À ceux avec qui la plate-forme de connaissance et d'amitié m'a réuni, mes
collègues et collègues à qui j'ai les plus hautes expressions d'amour et
d'appréciation.*

*Merci à tous les enseignants, en particulier à M. Shaaban Mustafa, qui
m'a enseigné et m'a amené à ce point, qui était la conclusion de mon
diplôme.*

J'espère que cet humble travail sera un phare pour chaque étudiant

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	1
DEDICACES	2
TABLE DES ABREVIATIONS.....	8
TABLE DES FIGURES.....	10
LISTE DES TABLEAUX.....	11
INTRODUCTION GENERALE.....	12

CHAPITER I:Généralités sur le phénomène de diffusion

I.1. Introduction.....	13
I.2. La diffusion.....	15
I.2.1. Définition de la Diffusion.....	15
I.2.2.Mécanisme de diffusion	17
I.2.3. Facteurs affectant la Diffusion.....	17
I.2.3.1.1. La température.....	18
I.2.3.2. la Vitesse de diffusion.....	18
I.2.3.3. le gradient de la concentration.....	18
I.2.3.4. les masses des molécules.....	18
I.2.1.5. les tailles des molécules.....	19
I.2.2.6. la densité du solvant.....	19
I.2.3.7. la distance parcourue.....	19
I.2.3.8. L'état de la matière.....	19
I.2.4. Application de la Diffusion.....	20
I.2.5. Les exemples de diffusion.....	21
I.2.5.1. colorant alimentaire.....	21
I.2.5.2. Parfum.....	21
I.2.5.3. Un soda.....	21
I.2.5.4. Diffusion Dans La Nature.....	21

Table des matières

I.2.5.5. La Pollution de L'air.....	22
I.2.5.6. Cristaux.....	22
I.2.6. Importance de la diffusion.....	22
I.2.7. la diffusion facilitée.....	23
I.2.8. le coefficient de diffusion.....	24
I.3. La loi de diffusion.....	25
I.3.1. loi de fick.....	25
I.3.1.1. la première loi de fick.....	25
I.3.1.2. la deuxième loi de fick.....	28
I.3.2. Exemples de solutions et généralisation.....	30
I.3.3. généralisation.....	32
I.3.4. expression de la loi de fick	34
I.3.4.1. forme générale.....	34
I.4. Application.....	35

CHAPITER II: Les Mécanisme de transfert des Solutés au sein des membranes

II.1.	Introduction.....	37
II.2.	Membranes industrielles.....	37
II.2.1.	Définition de la membrane.....	37
II.2.2.	structure des membranes.....	39
II.2.3.	les différents types de membranes.....	41
II.2.3.1.	Les membranes minérales (ou inorganique)	41
II.2.3.2.	Les membranes organiques.....	42
II.2.3.3.	Membranes hybrides.....	43
II.2.3.4.	Membranes composites.....	43
II.2.3.5.	Membranes échangeuses d'ions.....	44
II.2.3.6.	Membranes poreuses.....	44
II.2.3.7.	Membranes denses.....	44
II.2.3.8	Membranes anisotropes (ou asymétriques).....	44
II.2.3.9	Membranes à charge électrique.....	45
II.2.3.10.	Membranes liquides.....	45
II.2.3.11.	Membranes polymères.....	45
II.2.3.12.	Membranes d'électrolyte polymère.....	47
II.2.3.13.	Membranes céramiques.....	47
II.3.	Membranes poreuses.....	47
II.3.1.	Définition.....	47
II.3.1.1.	poreux	48
II.3.1.2.	non poreux.....	48
II.3.2	Propriétés des membranes poreuses.....	49
II.3.2.1.	Porosité membranaire.....	49
II.3.2.2.	perméabilité membranaire.....	49

CHAPITER III : transfert substances organique au sein des membranes

III.1.Introduction.....	51
III.2.1. composés organiques.....	52
III.3. Propriétés composé organiques.....	54
III.4. composés organiques dans l'eau.....	55
III.5. Les principaux contaminants organiques dans l'eau.....	57
III.6. Elimination des polluants organiques par les techniques membranaires.....	58
III.7. Effet des propriétés physiques et chimiques des composés organiques.....	62

CHAPITER VI: Etude de la diffusion des substances organiques dans une cellule à deux compartiments

VI.1.Principe de base de la méthode de diffusion dans une cellule à deux compartiment.....	64
VI.2.Les caractéristiques des membranes testés.....	64
VI.3.Protocol expérimental.....	65
VI.4.Analyse des concentrations des molécules organiques	65
VI.5.Résultats Obtenus	65
VI.5.1.Cas de la diffusion des molécules organiques dans la membrane M1.....	66
VI.5.2.Cas de la diffusion des molécules organiques dans la membrane M2.....	69
VI.6.Discussion et interprétation des résultats.....	72
V. Conclusion et perspectives.....	73
 <i>Référence</i>	 74

Table des abréviations

<i>abréviation</i>	<i>Explication</i>
MSD	<i>déplacement carré moyen de la particule</i>
ZrO ₂	<i>L'oxyde de zirconium, appelé zircon (ZrO₂), est un matériau céramique</i>
TiO ₂	<i>Le dioxyde de titane (TiO₂) est utilisé dans de nombreuses applications (additif alimentaire, cosmétiques)</i>
PS	<i>poly sulfones</i>
PAA	<i>polyamides aromatiques</i>
PES	<i>poly éther sulfones</i>
PC	<i>poly carbonates</i>
PF	<i>polymères fluorés</i>
PAN	<i>poly acrylonitrile</i>
CN	<i>nitrocellulose</i>
CA	<i>l'acétate de cellulose</i>
CE	<i>esters de cellulose</i>
PTFE	<i>poly tétra fluoré éthylène</i>
PVDF	<i>poly fluorure de vinylidène</i>
PCV	<i>polychlorure de vinyle</i>
L'IUPAC	<i>L'Union internationale de chimie pure et appliquée Domaine</i>

Table des abréviations

	<i>d'activité : Chimie</i>
<i>HAP</i>	<i>hydrocarbures aromatiques polycycliques</i>
<i>CA</i>	<i>Composés acycliques ou à chaîne ouverte</i>
<i>CC</i>	<i>Composés cycliques ou à chaîne fermée</i>
<i>LO</i>	<i>l'acide oxalique</i>
<i>LCE</i>	<i>l'hexa chlore éthane</i>
<i>PCD</i>	<i>diphényles poly chlorés</i>
<i>POP</i>	<i>persistants Polluants organiques</i>
<i>DDT</i>	<i>dichloro-diphényle-trichloro-éthane</i>
<i>NF</i>	<i>nano filtration</i>
<i>OI</i>	<i>osmose inverse</i>
<i>Rip</i>	<i>le rapport du rayon du soluté</i>
<i>NaCl</i>	<i>Chlorure de sodium Propriétés chimiques NaCl</i>
<i>AH</i>	<i>d'adsorption membranaire</i>
<i>HFP</i>	<i>potentiel de formation de liaisons hydrogène</i>
<i>PHAC</i>	<i>produits pharmaceutiques différents</i>
<i>NS</i>	<i>na proxène sodique</i>
<i>PKA</i>	<i>constante d'acidité</i>

Table des figures

Fig.I.1 Exemple de mélange de deux produits par diffusion

Figure I.2 : Diffusion à travers une membrane perméable déplace une substance d'une zone de concentration élevée Vers une concentration moins élevé

Figure I.3 : Diffusion facilitée par des canaux transmembranaires ou des perméases

Figure II.1. -Schéma de l'exclusion de la membrane basée sur la taille

Figure II.2. Procédé de séparation membranaire tangentiel.

Figure II.3. Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.

Figure III.1: Formules structurales de certains composés organiques

Fig. III.2. Classification des composés organiques

Figure III.3. Adsorption des polluants organiques au niveau des pores des membrane

Figure IV.1. Diffusion des molécules du compartiment 1 vers 2

Figure IV.2 ; Flux molaire de la diffusion du glucose eau sein de la membrane M1 pendant 6h
A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

Figure IV.3 ; Flux molaire de la diffusion du Dextran au sein de la membrane M1 pendant 6h
A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

Figure IV.4 ; Flux molaire de la diffusion du BSA au sein de la membrane M1 pendant 6h
A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

Figure IV.5 ; Comparaison entre les concentrations C_2 des molécules organiques à différentes températures 25°C ;35°C et 45°C

Figure VI.6 ; Flux molaire de la diffusion du glucose eau sein de la membrane M2 pendant 6h A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

Figure IV.7 ; Flux molaire de la diffusion du Dextran au sein de la membrane M2 pendant 6h
A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

Figure IV.8 ; Flux molaire de la diffusion du BSA au sein de la membrane M2 pendant 6h
A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

Figure VI.9 Comparaison entre les concentrations C_2 des molécules organiques à différentes températures 25°C ;35°C et 45°C

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Vitesse de diffusion dans les trois états de la matière

Tableau III.1. Les éléments fondamentaux de l'eau

Tableau III.2. Propriétés distinctives de l'eau

Tableau III.3. Ont une influence considérable sur les mécanismes de rétention par les membranes

Tableau VI.1. Caractéristique de membranes utilisées

Tableau VI.2. Propriétés des molécules organiques

Introduction Générale

Introduction Générale :

Le phénomène de diffusion est d'une importance primordiale dans les applications industrielles y

Compris les méthodes de séparation solides liquides, liquides gaz et gaz solides. Dans la majorité

des cas ,la compréhension des mécanismes de transfert et de diffusion lors de la séparation Membranaire est souvent assez complexe et cela suite aux différentes interactions des solutés mais Aussi à la morphologie des structures membranaires. Ces interactions sont souvent lié au Mécanisme de répulsion par effet de taille et/ou répulsion électrostatique. Les composées Dans ce Contexte, le recours la modélisation moléculaire permettra de répondre à plusieurs questions la diffusion solide liquide .Les molécules organiques sont considérés comme des composés très actifs dans le domaine industrielle, pharmaceutiques, agroalimentaire et médicales .Bien que les objectifs de séparation des molécules organiques se différé le sues des autres, les mécanismes de diffusion de ces composés au niveau des matrices membranaires font actuellement l'objet de plusieurs travaux de recherche au niveau mondial .Dans ce travail de recherche ,nous allons étudiés par calcul de simulation la diffusion de certains substances organiques dans deux membranes de caractéristiques différentes

Le mémoire est réparti comme suit:

- Le premier chapitre permet de donner des notions fondamentales sur la diffusion
- Le deuxième chapitre présente les mécanismes de diffusion des solutés au sein des membranes
- Le troisième chapitre est lié au transfert des composés organiques au sein des membranes
- Le quatrième chapitre est une étude expérimentales par de la diffusion de quelque substances organiques dans une cellule à deux compartiments séparés par des membranes de caractéristique différentes à différentes températures
- Et enfin la conclusion et les futurs perspectives

CHAPTER I :

Généralités sur le phénomène de diffusion

I.1. Introduction :

Le concept de diffusion est largement utilisé dans de nombreux domaines, notamment la physique (diffusion des particules), [1] la chimie, la biologie, la sociologie, l'économie et la finance (diffusion des personnes, des idées et des prix). L'idée centrale de diffusion, cependant, est commune à tous: une substance ou une collection en cours de diffusion se répand à partir d'un point ou d'un endroit où il y a une concentration plus élevée de cette substance ou collection. [2]

La science de la diffusion a fait ses débuts au XIXe siècle, bien que les forgerons et les artisans du métal de l'Antiquité utilisent déjà des phénomènes de diffusion pour fabriquer des objets tels que des épées en fer durci et des articles en bronze doré. La diffusion en tant que discipline scientifique repose sur plusieurs piliers. [3] Les plus importantes sont : La théorie du continuum de la diffusion issue des travaux du physiologiste allemand Adolf Fick, qui s'est inspiré des élégantes expériences sur la diffusion dans les gaz et du sel dans l'eau réalisées par l'Écossais Thomas Graham. Le mouvement brownien, observé pour la première fois par le botaniste écossais Robert Brown, a été interprété des [4] décennies plus tard par le célèbre physicien juif allemand Albert Einstein et presque en même temps par le physicien polonais Marian von Smoluchowski. Leur théorie liait le déplacement quadratique moyen des atomes au coefficient de diffusion. Cela a fourni la pierre angulaire statistique de la diffusion et a comblé le fossé entre la mécanique et la thermodynamique. La relation Einstein-Smoluchowski a été vérifiée dans des expériences fastidieuses par le lauréat français du prix Nobel Jean Baptiste Perrin et ses collègues. [5]

La diffusion à l'état solide a d'abord été étudiée systématiquement sur l'exemple de l'or dans le plomb par le métallurgiste britannique RobertsAusten en 1896. À l'aide d'un radio-isotope naturel du plomb, l'austro-hongrois Georg von Hevesy et ses collaborateurs ont réalisé pour la première fois des études d'autodiffusion[6] dans le plomb liquide et solide vers 1920. L'atomistique de la diffusion dans les matériaux a dû attendre l'anniversaire de la physique du solide, annoncé par les expériences du prix Nobel allemand Max von Laue. Tout aussi importante était la perception des scientifiques russes et allemands Jakov Frenkel et Walter Schottky, renforcée par les expériences du métallurgiste américain Ernest Kir Kendall, selon laquelle les défauts ponctuels jouent un rôle important pour les propriétés des substances cristallines, notamment celles contrôlant la diffusion [7] et la de nombreuses propriétés qui en découlent. Le physicien américain et double lauréat du prix Nobel John Bardeen a été le

premier à souligner [8] le rôle de la corrélation dans la diffusion médiée par les défauts dans les solides, un aspect qui a été traité en détail par le physicien américain John Manning. Les premières études systématiques de la diffusion aux [9] limites des grains, un phénomène de transport d'importance fondamentale et technologique, ont été initiées par le scientifique américain des matériaux David Turballe. [10]

I.2. La Diffusion :

I.2.1.Définition de la diffusion :

La diffusion est le processus consistant à répartir uniformément des molécules, des atomes ou des granules sous vide, dans un espace disponible, ou à les imprégner à travers une barrière membranaire. La diffusion est réalisée en déplaçant des molécules ou des atomes d'une région de forte concentration vers une zone de concentration plus faible jusqu'à ce que la concentration de molécules dans les deux régions soit égale. [11]

Le phénomène de diffusion est dû au mouvement thermique aléatoire des particules de matière qui entrent en collision les unes avec les autres et divergent pour occuper tout l'espace dont elles disposent. [12]

La diffusion est un phénomène de transfert de masse qui fait que la distribution d'une espèce chimique devient plus uniforme dans l'espace au fil du temps.

Dans ce cas, l'espèce est un produit chimique dissous dans un solvant ou un composant d'un mélange gazeux, tel que l'oxygène de l'air. Le transfert de masse d'une espèce est l'évolution de sa concentration dans l'espace et dans le temps. Si la concentration d'une espèce n'est initialement pas uniforme (la concentration peut être plus importante dans une région d'un vaisseau qu'une autre, par exemple) alors, avec le temps, la diffusion provoque un transfert de masse en faveur d'une concentration plus uniforme. [13]

La force motrice de la diffusion est le mouvement thermique des molécules. À des températures supérieures au zéro absolu, les molécules ne sont jamais au repos. Leur énergie cinétique signifie qu'ils sont toujours en mouvement, et lorsque les molécules se heurtent fréquemment, la direction du mouvement devient aléatoire. Dans la plupart des cas, ces collisions sont courantes ; même dans l'air à pression atmosphérique, qui semble à peine un fluide « dense », chaque molécule entre en collision avec une voisine toutes les quelques nanosecondes.

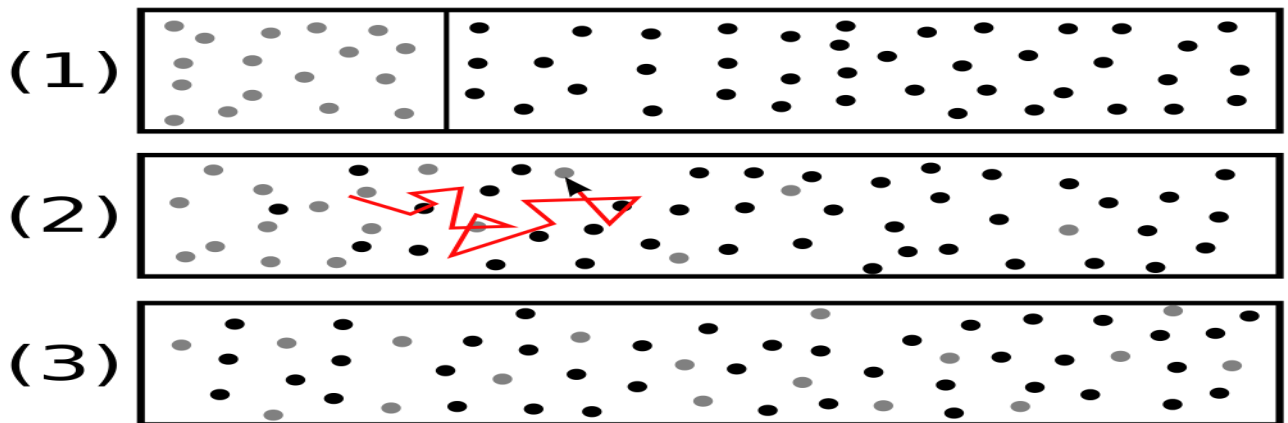


Figure I.1 : Exemple de mélange de deux produits par diffusion.

Le mot diffusion dérive du mot latin *diffuere*, qui signifie «étaier».

Une caractéristique distinctive de la diffusion est qu'elle dépend de la marche aléatoire des particules et entraîne un mélange ou un transport de masse sans nécessiter un mouvement de masse dirigé. Le mouvement en vrac, ou écoulement en vrac, est la caractéristique de l'advection [13] Le terme convection est utilisé pour décrire la combinaison des deux phénomènes de transport.

Si un processus de diffusion peut être décrit par les lois de Fick, cela s'appelle une diffusion normale (ou diffusion fickienne); Sinon, cela s'appelle une diffusion anormale (ou diffusion non fickienne).

Vous connaissez la diffusion de substances dans l'air. Par exemple, pensez à quelqu'un qui ouvre une bouteille d'ammoniaque dans une pièce remplie de monde. Le gaz ammoniac est à sa concentration la plus élevée dans la bouteille; sa concentration la plus faible se situe aux abords de la pièce. La vapeur d'ammoniaque se diffusera ou se répandra loin de la bouteille; progressivement, de plus en plus de personnes sentiront l'ammoniac au fur et à mesure qu'il se répand. Les matériaux se déplacent dans le cytosol de la cellule par diffusion, et certains matériaux se déplacent à travers la membrane plasmique par diffusion. La diffusion ne dépense aucune énergie. Au contraire, les gradients de concentration sont une forme d'énergie potentielle, dissipée au fur et à mesure que le gradient est éliminé

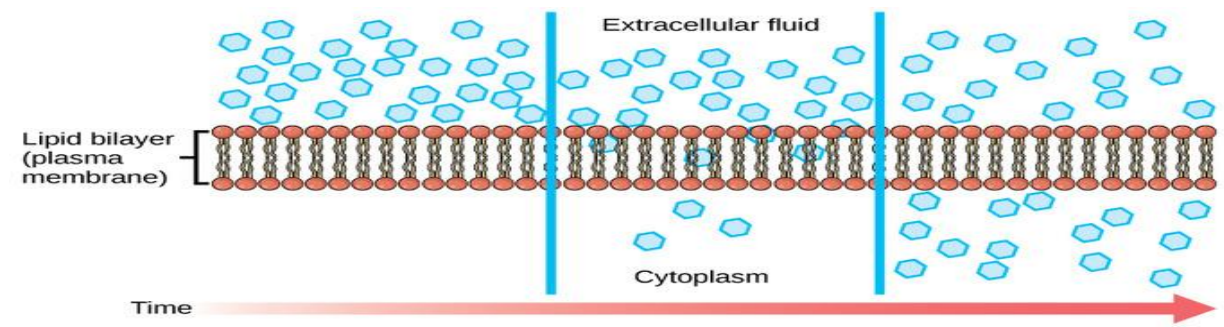


Figure I.2 : Diffusion à travers une membrane perméable déplace une substance d'une zone de concentration élevée Vers une concentration moins élevée

La principale cause de diffusion est le mouvement interne aléatoire des atomes et des molécules. Le caractère aléatoire des atomes et des molécules entraîne une diffusion. La diffusion est le mouvement des particules d'une région de concentration élevée à celle de concentration plus faible

I.2.2. Mécanisme de diffusion :

La diffusion dépend du mouvement des particules browniennes, qui est le mouvement aléatoire des particules dans un espace, ce qui fait entrer les particules en collision les unes avec les autres et s'éloigner les unes des autres pour remplir tout espace disponible. Ce mouvement dépend de l'énergie thermique stockée dans le matériau. Ce mouvement est l'une des propriétés de la matière et ne nécessite pas d'énergie extérieure, et c'est l'une des caractéristiques de tout matériau dont la température est au-dessus du zéro absolu. [14] La tendance de la substance à remplir tout l'espace disponible provoque le mouvement de la substance de la région de forte concentration vers le côté de la faible concentration et le mouvement dans la direction opposée de la région de faible concentration à la région de forte concentration, en raison du fait que le mouvement est aléatoire. Il est plus grand que les particules vers le côté à faible concentration, ce qui signifie que le résultat du mouvement des particules est de la région de forte concentration à la région de faible concentration jusqu'à ce que les deux concentrations soient égales, donc l'équilibre est atteint, ce qui signifie que le mouvement dans les deux sens est égal. Par conséquent, la diffusion peut être considérée comme la force qui déplace la matière de A vers B.

I.2.3. Facteurs affectant la Diffusion :

Les molécules se déplacent constamment de manière aléatoire à une vitesse qui dépend de leur masse, de leur environnement et de la quantité d'énergie thermique qu'elles possèdent, qui à son tour est fonction de la température. Ce mouvement explique la diffusion des molécules à travers le milieu dans lequel elles sont localisées. Une substance aura tendance à se déplacer dans n'importe quel espace dont elle dispose jusqu'à ce qu'elle soit uniformément répartie dans

tout celui-ci. Après qu'une substance a complètement diffusé à travers un espace en supprimant son gradient de concentration, les molécules se déplaceront toujours dans l'espace, mais il n'y aura pas de mouvement net du nombre de molécules d'une zone à une autre. Cette absence de gradient de concentration dans lequel il n'y a pas de mouvement net d'une substance est connue sous le nom d'équilibre dynamique. Alors que la diffusion progressera en présence d'un gradient de concentration d'une substance, plusieurs facteurs affectent la vitesse de diffusion

I.2.3.1. La température:

La température est l'un des facteurs les plus importants affectant le phénomène de diffusion. Des températures plus élevées entraînent une augmentation de l'énergie et, par conséquent, du mouvement des molécules, une augmentation du nombre de collisions par seconde et une augmentation de la pression associée au processus, ce qui augmente la vitesse de propagation. S'il existe une relation directe, à mesure que la température augmente, le taux de diffusion augmente et, à mesure que la température diminue, le taux de diffusion diminue.

I.2.3.2. La vitesse de diffusion:

Dans n'importe quel système, les molécules se déplacent avec une certaine quantité d'énergie cinétique. Cela n'est généralement pas dirigé d'une manière particulière et peut sembler aléatoire. Lorsque ces molécules entrent en collision les unes avec les autres, il y a un changement de direction du mouvement ainsi que des changements d'élan et de vitesse.

I.2.3.3. Le gradient de la concentration :

La diffusion étant principalement alimentée par la probabilité que des molécules s'éloignent d'une région de saturation plus élevée, il s'ensuit immédiatement que lorsque le milieu (ou solvant) a une très faible concentration du soluté, la probabilité qu'une molécule diffuse loin de la zone centrale est plus élevée. Plus la différence de concentration est grande, plus la diffusion est rapide. Plus la distribution du matériau se rapproche de l'équilibre, plus la vitesse de diffusion est lente.

I.2.3.4. Les masse des molécules :

Nous savons que plus la masse est élevée, plus la vitesse et le mouvement sont lents, et donc la propagation plus lente et vice versa. Plus la masse des particules est élevée, plus la diffusion est lente.

Plus la masse des particules n'est petite, plus la diffusion est rapide.

I.2.3.5. Les taille des molécules :

A n'importe quelle température donnée, la diffusion d'une molécule plus petite sera plus rapide que celle d'une molécule de plus grande taille. Ceci est lié à la fois à la masse de la molécule et à sa surface. Une molécule plus lourde avec une plus grande surface se diffusera lentement, tandis que des particules plus petites et plus légères diffuseront plus rapidement. Par exemple, alors que l'oxygène gazeux diffusera légèrement plus rapidement que le dioxyde de carbone, les deux se déplaceront plus rapidement que l'iode gazeux.

I.2.3.6. La densité du solvant :

Les molécules ralentissent car elles ont plus de mal à traverser le milieu plus dense. Si le milieu est moins dense, la diffusion augmente. A titre d'exemple les cellules utilisent principalement la diffusion pour déplacer les matériaux dans le cytoplasme, toute augmentation de la densité du cytoplasme inhibera le mouvement des matériaux. Un exemple de ceci est une personne souffrant de déshydratation. Au fur et à mesure que les cellules du corps perdent de l'eau, la vitesse de diffusion diminue dans le cytoplasme et les fonctions des cellules se détériorent. Les neurones ont tendance à être très sensibles à cet effet. La déshydratation conduit fréquemment à une perte de conscience et éventuellement à un coma en raison de la diminution de la vitesse de diffusion à l'intérieur des cellules.

I.2.3.7. La distance parcourue :

Plus la distance qu'une substance doit parcourir est grande, plus la vitesse de diffusion est lente. Cela place une limite supérieure sur la taille des cellules. Une grande cellule sphérique mourra parce que les nutriments ou les déchets ne peuvent pas atteindre ou quitter le centre de la cellule. Par conséquent, les cellules doivent soit être de petite taille, comme dans le cas de nombreux procaryotes, soit être aplaties, comme avec de nombreux eucaryotes unicellulaires.

I.2.3.8. L'état de la matière :

La diffusion dans les gaz est plus rapide que dans les liquides, et elle est plus lente dans les corps solides. Cela est dû au faible lien des particules entre elles à l'état gazeux et à leur mouvement aléatoire, qui est moindre dans les liquides et est presque inexistant à l'état solide.

[15]

I.2.4. Application de la diffusion :

En analysant les vitesses de diffusion (voir tableau), on constate que le processus de diffusion joue un plus grand rôle à l'état gazeux, et moins dans les liquides, alors qu'il est considéré comme l'une des forces négligées dans les solides.

A l'état gazeux, on remarque que la fuite de gaz dans un endroit fermé conduit - même en l'absence de courants d'air - à distribuer le gaz dans tout l'espace clos tel que les chambres et les bureaux, tout en ouvrant la fenêtre pour le but de la ventilation contribue au renouvellement de l'air même s'il n'y a pas de circulation d'air, ou si la pièce n'est pas alimentée. Avec les ventilateurs, car l'air et les odeurs de la pièce se déplacent vers l'extérieur, de sorte que leur concentration à l'extérieur est inférieure à celle de la pièce.

En ce qui concerne les liquides, la dispersion des substances est plus lente. Si un cube de sucre est dissous dans une tasse d'eau, le temps nécessaire pour que le sucre se dissolve et se répartisse dans la tasse est relativement long, de sorte que des méthodes sont utilisées pour accélérer le processus. Processus en déplaçant la tasse ou en la secouant. En ce qui concerne la cuisson des aliments, le temps est suffisant, ce qui rend le processus d'étalement utile dans les cas où il est difficile de remuer et de mélanger, et le sel pulvérisé sur la surface de la viande est transféré au fil du temps pour atteindre les couches internes de le morceau de viande, et le sel est transféré ici par propagation à travers la rugosité de la viande.

La diffusion sur de courtes distances est efficace. Si l'on regarde les distances que les matériaux doivent parcourir dans les cellules, on constate qu'ils relient les distances en micromètres. Au niveau des protozoaires ou des organismes unicellulaires, l'accès de ces organismes à la nourriture et à la sécrétion processus a lieu par simple diffusion à travers la membrane cellulaire. Dans les organismes multicellulaires tels que les humains, par exemple, le système circulatoire relie de longues distances à travers le mouvement du sang dans les vaisseaux sanguins. Au niveau des tissus biologiques, les échanges biologiques et les processus de transport des aliments et des sécrétions dépendent de propriétés telles que la diffusion, l'osmose et le bio transport. **[16]**

L'importance de ce cas est dans les cellules vivantes, où la paroi cellulaire est perméable aux matériaux, et imperméable ou à moitié perméable aux autres, selon le type de cellule et le type de matériau. Les cellules peuvent également ouvrir des canaux spéciaux, tels que des canaux ioniques, pendant des périodes de temps limitées, pour permettre l'entrée ou la sortie de certaines substances. Le transfert de matière est ici en paralysie automatique par diffusion sans dispenser d'énergie ni de transport actif qui consomme de l'énergie.

Tableau I.1 : Vitesse de diffusion dans les trois états de la matière

Substances	La Distance Parcourue
Des gaz	100mm/mn
Liquides	0. 5mm/mn
Objets solides	0.0001mm/mn

I.2.5. Les exemples de Diffusion:

Voici plusieurs exemples concrets et concrets de diffusion de la vie quotidienne:

I.2.5.1. Colorant alimentaire:

Une goutte de colorant alimentaire dans un verre d'aquarelle imprègne l'eau par diffusion. Les molécules de colorant se propagent lentement uniformément dans le liquide, créant une nuance particulière. [17]

I.2.5.2. Parfum:

Lorsque du parfum (ou un assainisseur d'air, de la fumée de cigarette ou à peu près toute autre substance fortement parfumée) est produit dans une partie d'une pièce, il se propage au reste par diffusion. Il y a moins de produits chimiques parfumant dans les autres parties de la pièce, de sorte que les molécules se dispersent naturellement.

I.2.5.3. un soda:

Les sodas vont à plat par diffusion. L'air a une concentration plus faible de ce dioxyde de carbone bouillonnant que la boisson, de sorte que les molécules de CO₂ quittent la boisson et se répandent dans l'air.

I.2.5.4. Diffusion Dans La Nature:

La diffusion est l'un des moteurs qui font fonctionner le monde naturel. En tant que phénomène physique universel, un grand nombre de processus naturels reposent sur la diffusion [18]

I.2.5.5. La pollution de l'air:

Pas une des plus belles formes de diffusion, mais nous y sommes. L'air à l'état naturel se compose d'environ 78% d'azote, 21% d'oxygène, 1% d'argon, 0,04% de dioxyde de carbone et des traces d'autres gaz. De nombreux procédés agricoles, industriels et mécaniques reposent sur la capacité de produire d'autres matières sous forme de déchets. Ces déchets se diffusent dans l'air et les conséquences s'ensuivent.

I.2.5.6. cristaux:

Les cristaux par nature ont des lacunes dans leur structure atomique. Les atomes peuvent se diffuser dans les minuscules ouvertures. Lorsqu'ils sont soumis à la compression, les atomes rempliront ces lacunes, créant de nouvelles lacunes et modifiant la structure atomique.

I.2.6. Importance de la diffusion:

La diffusion est un processus important, qui intervient dans les différents processus de la vie. Comme mentionné ci-dessus, il s'agit du mouvement net des particules, ions, molécules, solution, etc. Chez toutes les espèces vivantes, la diffusion joue un rôle important dans le mouvement des molécules au cours du processus métabolique dans les cellules.

La diffusion se produit également dans les cellules végétales. Dans toutes les plantes vertes, l'eau présente dans le sol se diffuse dans les plantes à travers leurs cellules ciliées racinaires.

Le mouvement des ions à travers les neurones qui génère une charge électrique est dû à la diffusion.

Les êtres vivants :

La diffusion est importante pour les cellules car elle leur permet d'acquérir les substances utiles dont elles ont besoin pour obtenir de l'énergie et se développer, et leur permet de se débarrasser des déchets. [19]

-L'importance de la diffusion dans les plantes :

1. Le processus de diffusion est impliqué dans la transpiration des vapeurs d'eau.
2. L'échange gazeux au cours du processus de respiration et de photosynthèse a lieu à l'aide de la diffusion.
3. Pendant l'absorption passive du sel, les ions sont absorbés par le processus de diffusion.
4. Il aide également à la translocation des matières alimentaires.
5. L'échange de gaz dans les hydrophytes immergés a lieu par la surface générale du corps (épiderme) par diffusion.
6. Le arôme des fleurs est dû à la diffusion de composés aromatiques volatils pour attirer les insectes

I.2.7. La diffusion facilitée :

La diffusion facilitée (ou transport facilité) est un mécanisme de diffusion facilitée par des transporteurs membranaires. La diffusion facilitée correspond au passage spontané de molécules ou d'ions à travers une membrane biologique en passant par des molécules de transport. Ce processus ne consomme pas d'énergie et ne relève donc pas du transport actif.

Les protéines de canal (canaux ioniques) : elles ne doivent pas changer de forme pour permettre le passage.

Ce transport par les protéines de canal est :

Très spécifique : elles ne laissent passer qu'une ou que quelques sortes de molécules et pas d'autres ; Extrêmement rapide ; Et régulé, les protéines de canal ont la capacité de se fermer.

Les transporteurs : ils changent de forme pour déplacer des molécules d'un côté à l'autre d'une membrane. Ce transport est similaire à celui des protéines canaux, si ce n'est qu'il est généralement moins rapide.

La diffusion facilitée est une forme de diffusion réalisée à l'aide de protéines de transport.

Ses caractéristiques :

La plupart des molécules voyagent d'un compartiment membranaire à un autre à travers des protéines « intégrées » dans la membrane cellulaire, qui agissent comme des « canaux ».

Le transport des substances suit toujours la même direction : du lieu de leur concentration la plus élevée vers le lieu de concentration la plus faible.

- Aucune sorte d'énergie n'est investie pour emballer les particules à transporter.
- Pour que ce type de transfert se produise, il doit y avoir une membrane imperméable entre les deux parties.

Les molécules passent spontanément dans la cellule. Cependant, la sortie de ces molécules de l'intérieur de la cellule vers l'extérieur est tellement organisée qu'elle ne se produit pas spontanément. **[20]**

- En général, un transfert de diffusion facilité se produit pour les molécules qui, en raison de leurs propriétés physiques et/ou chimiques, ne peuvent pas traverser librement la membrane cellulaire.

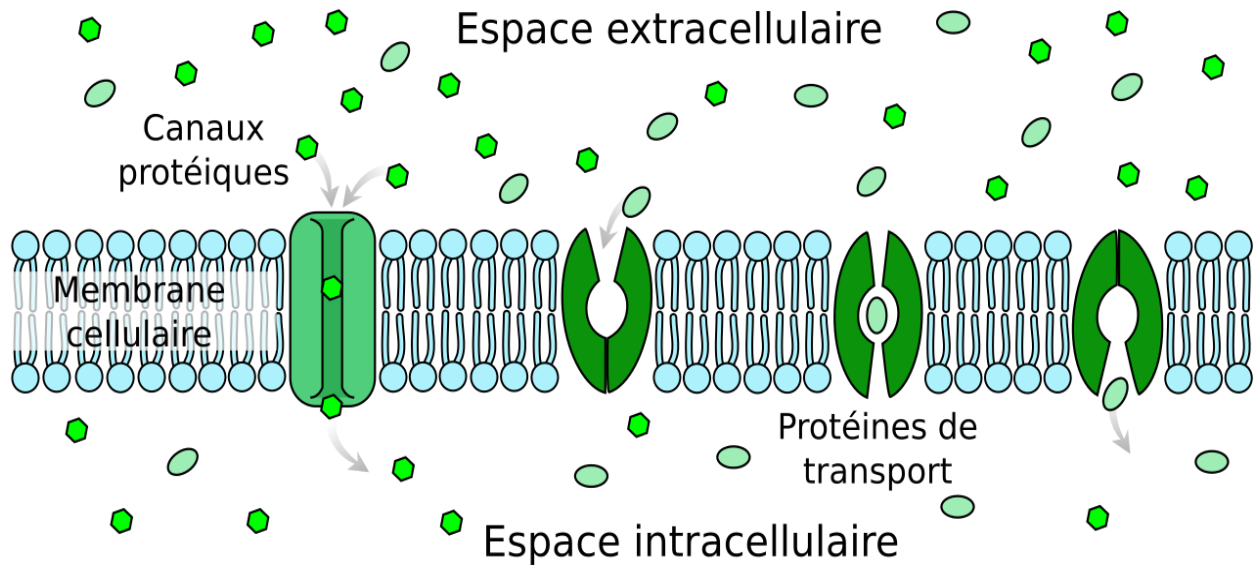


Figure I.3 : Diffusion facilitée par des canaux transmembranaires ou des perméases

I.2. 8. Le Coefficient de diffusion :

Le coefficient de diffusion (ou diffusivité) est une mesure de la mobilité d'une espèce (atome, molécule ou ion), qui dépend de la fréquence à laquelle une espèce se déplace et de la taille de chaque mouvement. L'amplitude du coefficient de diffusion est régie par les forces restrictives du milieu dans lequel la diffusion a lieu. Le coefficient de diffusion est généralement associé, mais sans s'y limiter, aux lois de diffusion de Fick. Il est généralement prescrit à un couple d'espèces. Pour un système à plusieurs composants, il est prescrit pour chaque paire d'espèces du système, et la diffusion dans les systèmes à plusieurs composants est décrite par l'équation de Stefan-Maxwell. Dans un système binaire, l'une ou l'autre des espèces peut être mobile, ou une espèce peut être mobile tandis que l'autre est immobile. L'exemple de cette dernière est la diffusion dans des membranes poreuses et non poreuses. Le coefficient de diffusion dans la membrane régit la perméabilité et la sélectivité de la membrane.

les deux variables affectant la vitesse de diffusion sont le gradient de concentration et la taille de la molécule.

Les cellules dépensent de l'énergie pour transporter activement les molécules contre le gradient de concentration relatif. Le transport actif, ou diffusion facilitée, force les ions et les molécules à travers la membrane cellulaire. ... Les systèmes maintiennent l'équilibre osmotique et empêchent la cellule d'exploser en absorbant trop [21]

I.3. Les lois de diffusion :

I.3.1.Loi de Fick :

Deux lois qui représentent la diffusion de substances au niveau d'une membrane perméable et calculent le flux de masses à travers la membrane, et elles représentent l'autodiffusion d'une substance dans une solution ou un mélange. Ces deux lois portent le nom du scientifique allemand Adolf Fick, qui les a dérivées en 1855.

I.3.1.1.La première loi de Fick

La première loi de Fick relie le flux diffusif au gradient de concentration. Il postule que le flux va des régions de forte concentration vers les régions de faible concentration, avec une ampleur qui est proportionnelle au gradient de concentration (dérivée spatiale), ou en termes simplistes le concept qu'un soluté passera d'une région de forte concentration à une région de faible concentration sur un gradient de concentration [22]. Dans une dimension (spatiale), la loi peut être écrite sous diverses formes, la forme la plus courante étant sur une base molaire [23]

$$J = -D \frac{d\varphi}{dx} \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-1} \}$$

Ou :

-J est le flux de diffusion, dont la dimension est la quantité de substance par unité de surface par unité de temps. J mesure la quantité de substance qui s'écoulera à travers une unité de surface pendant un intervalle de temps unitaire.

-D est le coefficient de diffusion ou diffusivité. Sa dimension est la surface par unité de temps.

- φ (pour les mélanges idéaux) est la concentration, dont la dimension est la quantité de substance par unité de volume.

-x est la position, dont la dimension est la longueur.

-D est proportionnel à la vitesse au carré des particules diffusantes, qui dépend de la température, de la viscosité du fluide et de la taille des particules selon la relation Stokes – Einstein. Dans les solutions aqueuses diluées, les coefficients de diffusion de la plupart des ions sont similaires et ont des valeurs qui, à température ambiante, sont de l'ordre de $(0,6-2) \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$. Pour les molécules biologiques, les coefficients de diffusion vont normalement de 10^{-11} à $10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}$.

En deux dimensions ou plus, nous devons utiliser ∇ , l'opérateur Del ou gradient, qui généralise la première dérivée en obtenant:

$$J = - D \nabla \varphi \quad \text{éq} \rightarrow \{ I-2 \}$$

Où: J désigne le vecteur de flux de diffusion.

La force motrice de la diffusion unidimensionnelle est la quantité -
 $\partial \varphi / \partial x$

, qui pour des mélanges idéaux est le gradient de concentration

Formulations alternatives de la première loi :

Une autre forme de la première loi est de l'écrire avec la variable primaire comme fraction massique (y_i , donnée par exemple en kg / kg), puis l'équation se transforme en [24]

$$J_i = - \frac{P D}{M_i} \nabla y_i \quad \text{éq} \rightarrow \{ I-3 \}$$

Où :

-l'indice i désigne la i ème espèce

- J_i est le vecteur de flux de diffusion de la IIème espèce (par exemple en mol / m²-s)

- M_i est la masse molaire l'IIème espèce

- P est la densité du mélange (par exemple en kg / m³).

-Notez que le P est en dehors de l'opérateur de gradient. Ceci est dû au fait: P si est densité partielle de la IIème espèce

$$y_i = \frac{P_{Si}}{P} \quad \text{éq} \rightarrow \{ I-4 \}$$

Ou : P_{Si} est densité partielle de la IIème espèce Au-delà, dans les système chimiques autres que les solutions ou mélanges idéaux, le moteur de diffusion de chaque espèce est le gradient de potentiel chimique de cette espèce. Alors la première loi de fick (cas unidimensionnel) peut être écrite :

$$J_i = - \frac{D_{ci}}{RT} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad \text{éq} \rightarrow \{ I-5 \}$$

Où :

- l'indice i désigne la i ème espèce

- C est la concentration (mol/m³)

- R est la constante de gaz universelle (J / K / mol).

- T est la température absolue (K).

- μ est le potentiel chimique (J / mol).

- La force motrice de la loi de fick peut être exprimée comme une différence de fugacité

$$J_i = - \frac{D}{RT} \frac{\partial f_i}{\partial x} \quad \text{éq} \quad \rightarrow \quad \langle \text{I-6} \rangle$$

Fugacité f_i a des unités Pa f_i est une pression partielle du composant i dans une vapeur f_i^G

ou liquide f_i^L phase. À l'équilibre vapeur-liquide, le flux d'évaporation est nul car :

$$f_i^G = f_i^L$$

Dérivation de la première loi de Fick pour les gaz :

-Quatre versions de la loi de Fick pour les mélanges de gaz binaires sont données ci-dessous. Ceux-ci supposent: la diffusion thermique est négligeable; la force corporelle par unité de masse est la même sur les deux espèces; et soit la pression est constante, soit les deux espèces ont la même masse molaire [25]. Dans ces conditions, la Réf. montre en détail comment l'équation de diffusion de la théorie cinétique des gaz se réduit à cette version de la loi de Fick:

$$V_i = - D \nabla \ln y_i \quad \text{éq} \quad \rightarrow \quad \langle \text{I-7} \rangle$$

Où V_i est la vitesse de diffusion des espèces i . En termes de flux d'espèces, c'est

$$J_i = - \frac{PD}{M_i} \nabla y_i \quad \text{éq} \quad \rightarrow \quad \langle \text{I-8} \rangle$$

Si, en plus $\nabla p = 0$ les deux espèces ont la même masse molaire, la loi de Fick devient

$$\mathbf{J}_i = -D \nabla \phi \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-9} \}$$

Si (à la place ou en plus de $\nabla p = 0$ les deux espèces ont la même masse molaire, la loi de Fick devient :

$$\mathbf{J}_i = - \frac{PD}{M_i} \nabla X_i \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-10} \}$$

Où X_i est la fraction molaire de l'espèce i.

I.3.1.2. La deuxième loi de Fick :

La deuxième loi de Fick prédit comment la diffusion fait changer la concentration en fonction du temps. C'est une équation différentielle partielle qui, dans une dimension, se lit comme suit:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-11} \}$$

Où :

- ϕ : est la concentration en dimensions de [(quantité de substance) longueur⁻³], exemple mol / m³; $\phi = \phi(x, t)$

- t est le temps, exemple s

- D est le coefficient de diffusion en dimensions de [longueur² temps⁻¹], exemple m² / s

- x est la position [longueur], exemple m

En deux dimensions ou plus, nous devons utiliser le Laplace $\Delta = \nabla^2$, qui généralise la dérivée seconde, en obtenant l'équation :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \Delta \phi \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-12} \}$$

La deuxième loi de Fick a la même forme mathématique que l'équation de chaleur et sa solution fondamentale est la même que le noyau de chaleur, sauf la commutation de conductivité thermique K avec coefficient de diffusion D :

$$\phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-13} \}$$

Dérivation de la deuxième loi de Fick :

La deuxième loi de Fick peut être dérivée de la première loi de Fick et de la conservation de masse en l'absence de toute réaction chimique:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} J = 0 \rightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = 0 \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-14} \}$$

En supposant que le coefficient de diffusion D est une constante, on peut échanger les ordres de différenciation et multiplier par la constante:[26]

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = D \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-15} \}$$

Et , ainsi, recevoir la forme des équations de Fick comme indiqué ci-dessus. Pour le cas de la diffusion en deux dimensions ou plus, la seconde loi de Fick devient :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \nabla^2 \varphi \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-16} \}$$

Qui est analogue à l'équation de la chaleur.

Si le coefficient de diffusion n'est pas une constante, mais dépend de la coordonnée ou de la concentration, la deuxième loi de Fick donne :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla \varphi) \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-17} \}$$

Un exemple important est le cas où φ est à un état stationnaire, c'est-à-dire que la concentration ne change pas avec le temps, de sorte que la partie gauche de l'équation ci-dessus est identiquement nulle. Dans une dimension avec constante D, la solution de la concentration sera un changement linéaire des concentrations le long de x. En deux dimensions ou plus, nous obtenons

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-18} \}$$

Qui est l'équation de Laplace, dont les solutions sont appelées par les mathématiciens des fonctions harmoniques.

I.3.2. Exemples de solutions et généralisation :

la seconde loi de Fick est un cas particulier de l'équation de convection-diffusion dans laquelle il n'y a pas de flux advectif et pas de source volumétrique nette. Il peut être dérivé de l'équation de continuité:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = R \quad \text{éq} \quad \rightarrow \quad \{ \text{I-19} \}$$

Où $\mathbf{j}$ est le flux total et R est une source volumétrique nette pour φ . La seule source de flux dans cette situation est supposée être le flux diffusif:

$$\mathbf{j}_{diffusion} = -D \nabla \varphi$$

En branchant la définition du flux diffusif sur l'équation de continuité et en supposant qu'il n'y a pas de source ($R = 0$), nous arrivons à la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad \text{éq} \quad \rightarrow \quad \{ \text{I-20} \}$$

Si le flux était le résultat à la fois du flux diffusif et du flux advectif, l'équation convection-diffusion en est le résultat.

Exemple de solution 1:

Source de concentration constante et longueur de diffusion :

Un cas simple de diffusion avec le temps t dans une dimension (prise comme l'axe des x) à partir d'une frontière située à la position $x = 0$, où la concentration est maintenue à une valeur n_0 est :

$$n(x, t) = n_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{éq} \quad \rightarrow \quad \{ \text{I-21} \}$$

Où erfc est la fonction d'erreur complémentaire. C'est le cas lorsque des gaz corrosifs diffusent à travers la couche oxydante vers la surface métallique (si l'on suppose que la concentration de gaz dans l'environnement est constante et que l'espace de diffusion - c'est-à-dire la couche de produit de corrosion - est semi-infini, à partir de 0 à la surface et s'étalant à l'infini dans le matériau). Si, à son tour, l'espace de diffusion est infini (durant à la fois à travers le calque avec $n(x, 0) = 0$, $x > 0$ et celui avec $n(x, 0) = n_0$, $x \leq 0$), alors la solution est modifiée uniquement avec le coefficient $\frac{1}{2}$ devant de n_0 car la diffusion se produit maintenant dans les deux sens). Ce cas est valable lorsqu'une solution de concentration n_0 est

mise en contact avec une couche de solvant pur. (Bolkestein, 2005) La longueur $2\sqrt{Dt}$ est appelée longueur de diffusion et fournit une mesure de la distance de propagation de la concentration dans la direction x par diffusion au temps t (Baird, 1976).

Comme approximation rapide de la fonction d'erreur, les 2 premiers termes de la série de Taylor peuvent être utilisés:

$$n(x, t) = n_0 \left[1 - 2 \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt\pi}} \right)^2 \right] \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-22} \}$$

Si D est dépendant du temps, la longueur de diffusion devient

$$2\sqrt{\int_0^t D_T \cdot dT} \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-23} \}$$

Cette idée est utile pour estimer une longueur de diffusion sur un cycle de chauffage et de refroidissement, où D varie avec la température. [27]

Exemple de solution 2:

Particule brownienne et déplacement carré moyen :

Un autre cas simple de diffusion est le mouvement brownien d'une particule. Le déplacement carré moyen de la particule par rapport à sa position d'origine est:

$$\text{MSD} = \langle (x - x_0)^2 \rangle = 2nDT \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-24} \}$$

Où **n** est la dimension du mouvement brownien de la particule. Par exemple, la diffusion d'une molécule à travers une membrane cellulaire de 8 nm d'épaisseur est une diffusion 1-D en raison de la symétrie sphérique; Cependant, la diffusion d'une molécule de la membrane vers le centre d'une cellule eucaryote est une diffusion 3D. Pour un cactus cylindrique, la

diffusion des cellules photosynthétiques sur sa surface vers son centre (l'axe de sa symétrie cylindrique) est une diffusion 2D.

La racine carrée de MSD $\sqrt{2nDt}$ est souvent utilisé pour caractériser la distance parcourue par la particule au fil du temps t écoulée. Le MSD est réparti symétriquement sur l'espace 1D, 2D et 3D. Ainsi, la distribution de probabilité de l'ampleur des TMS en 1D est gaussienne et 3D est la distribution de Maxwell-Boltzmann.

I.3.3. Généralisations :

-En milieu non homogène, le coefficient de diffusion varie dans l'espace, $D = D(x)$. Cette dépendance n'affecte pas la première loi de Fick mais la deuxième loi change:

$$\frac{\partial(x,t)}{\partial t} = \nabla \cdot (D(x) \nabla \varphi(x,t)) = D(x) \Delta \varphi(x,t) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial D(x)}{\partial x_i} \varphi(x,t) = D \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x_i} \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-25} \}$$

-En milieu anisotrope, le coefficient de diffusion dépend de la direction. C'est un tenseur symétrique $D = D_{ij}$. La première loi de Fick devient [28]

$$J = -D \nabla \varphi$$

C'est le produit d'un tenseur et d'un vecteur:

$$J_i = - \sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \quad \text{éq} \rightarrow \{ \text{I-26} \}$$

Pour l'équation de diffusion, cette formule donne :

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (D \Delta \varphi(x, t)) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x_i \partial x_j}$$

éq → { I-27 }

La matrice symétrique des coefficients de diffusion D_{ij} doit être définie positive. Il est nécessaire de rendre l'opérateur du côté droit elliptique.

- Pour les milieux anisotropes non homogènes, ces deux formes de l'équation de diffusion doivent être combinées en :

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (D(x) \Delta \varphi(x, t)) = \sum_{i,j=1}^3 (D_{ij}(x) \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x_i \partial x_j} + \frac{\partial D_{ij}(x)}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x_j})$$

éq → { I-28 }

-L'approche basée sur la mobilité d'Einstein et la formule de Torelli donne la généralisation suivante de l'équation de Fick pour la diffusion multi composant des composants parfaits:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \sum_j \nabla \cdot (D_{ij} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_j} \nabla \varphi_j)$$

éq → { I-29 }

Où φ_i sont les concentrations des composantes et D_{ij} est la matrice des coefficients. Ici, les indices i et j sont liés aux différentes composantes et non aux coordonnées spatiales.

Les formules Chapman – Enskog pour la diffusion dans les gaz contiennent exactement les mêmes termes. Ces modèles physiques de diffusion sont différents des modèles de test

$\partial_t \varphi_i = \sum_j D_{ij} \Delta \varphi_j$ qui sont valables pour de très petits écarts par rapport à l'équilibre uniforme. Auparavant, ces termes ont été introduits dans l'équation de diffusion Maxwell - Stefan

Pour les coefficients de diffusion anisotropes multi composants, il faut un tenseur de rang quatre, par exemple $\mathbf{D}_{ij\alpha\beta}$, où i, j se réfèrent aux composantes et $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ correspondent aux coordonnées de l'espace.

I.3.4. Expression de la loi de Fick :**I.3.4.1. Forme générale :**

La loi exprime une relation linéaire entre le flux de matière et le gradient de concentration de celle-ci :

$$J_j = - \rho D_{ij} \nabla C_j \quad \text{éq} \quad \rightarrow \quad \{ \text{I-30} \}$$

- J_j flux massique ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

- ρ masse volumique (kg m^{-3})

- D_{ij} coefficient de diffusion binaire ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

- C_j fraction massique (sans unité)

Propriété :

Les quantités contenues dans l'équation sont telles que $D_{ji} = D_{ij}$

(Symétrie de l'interaction entre les particules i et j) et $C_i + C_j = 1$

(Par définition de la fraction massique). [29]

On en déduit que la diffusion ne transporte pas globalement de masse, elle ne fait que répartir différemment celle-ci :

$$J_i + J_j = 0$$

Cette propriété résulte en fait de la définition de la vitesse d'un fluide comme la vitesse d'ensemble (vitesse barycentrique) appelée généralement "vitesse", sans qualificatif transportant globalement la masse et de la vitesse de diffusion transportant une composante de celle-ci par rapport au barycentre.

Applications :

Les équations basées sur la loi de Fick ont été couramment utilisées pour modéliser les processus de transport dans les aliments, les neurones, les biopolymères, les médicaments, la porosité des sols, [30] la dynamique des populations, les matériaux nucléaires, la physique des plasmas et les processus de dopage et des semi-conducteurs. [30]

Théoriquement, toutes les méthodes de voltmètre sont basées sur des solutions de l'équation de Fick. De nombreuses recherches empiriques en science des polymères et en science alimentaire ont montré qu'une approche plus générale est nécessaire pour décrire le transfert de composants dans les matériaux en transition vitreuse. Près de la transition vitreuse, le comportement d'écoulement devient "sans mâchoire". On peut montrer que la loi de Fick peut être obtenue à partir du fichier de propagation Maxwell-Stefan Taylor, Ross. Krishna, R.; (1993). "Transfert de masse multi-composants". Wiley. Un transfert de masse multi-composant. La loi de Fick limite le cas des équations de Maxwell-Stefan, lorsque le mélange est très dilué et que toutes les espèces chimiques ne réagissent qu'avec le mélange en masse et pas avec les autres. Pour calculer la présence de plusieurs espèces dans un mélange non dilué, plusieurs variantes des équations de Maxwell-Stefan sont utilisées. Voir aussi Transferts Associés Non Diagonaux (Relation Onsager)[31]

CHAPITER II :

Les Mécanismes de transfert des solutés au sein des membranes

II.1. INTRODUCTION :

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. La force principale de la technologie membranaire est le fait que cela fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une consommation d'énergie relativement faible et une conduction de procès facile et bien arrangée.

Le principe est assez simple: la membrane agit comme un filtre très spécifique qui laisse passer l'eau, tandis qu'elle retient les solides en suspension et d'autres substances.

Il Ya plusieurs méthodes pour permettre aux substances de pénétrer les membranes. Il y par exemple l'application de hautes pressions, le maintien d'un gradient de concentration des deux côtés des membranes et l'introduction d'un potentiel électrique. [1]

La membrane synthétique souvent utilisée pour les procédés de séparation dans les laboratoires ou dans l'industrie. Les membranes synthétiques ont été utilisées avec succès dans des processus industriels limités ou à grande échelle depuis le milieu du 20e siècle. Une large gamme de membranes synthétiques est connue. Ils peuvent être produits à partir de matériaux organiques tels que des polymères et des liquides, ainsi qu'à partir de matériaux inorganiques. La plupart des films utilisés commercialement dans l'industrie de la séparation sont constitués de composés polymères qui peuvent être classés selon la chimie de surface, la composition de masse, la morphologie et la méthode de production. Les propriétés chimiques et physiques des films industriels et des particules séparées ainsi que le choix de la force motrice pour déterminer l'action des membranes dans l'industrie sont les gradients de pression et de concentration. Par conséquent, ce type est connu sous le nom de filtre. Les membranes synthétiques utilisées dans le processus de séparation peuvent être de géométrie et de configuration d'écoulement différent. Il peut également être classé selon l'application dans laquelle il est utilisé et le système de séparation. Les membranes industrielles les plus populaires comprennent la purification de l'eau, l'osmose inverse, la déshydrogénation du gaz naturel, l'élimination des particules cellulaires par microfiltration et ultrafiltration, l'élimination des micro-organismes des produits laitiers et l'hémodialyse.

II.2.Membranes industrielles

II.2.1. Définition de la membrane :

Une membrane est une couche de matériau servant de filtre entre deux phases, Une membrane est une structure de faible épaisseur, relativement à sa taille, séparant deux milieux en empêchant toute la matière dans le cas de certaines membranes biologiques, ou seulement une partie de la matière de passer de l'un à l'autre des milieux en fonction

Imperméable à certaines particules, molécules ou substances dans certaines conditions. Certains composants peuvent traverser la membrane par le flux d'imprégnation, tandis que d'autres ne passent pas et s'accumulent dans le flux de retenue. [2]

Le concept de membrane date du XVIII^e siècle, mais n'a été utilisé, pour les membranes synthétiques, massivement en dehors des laboratoires qu'à partir de la seconde guerre mondiale. Une première application à cette époque a été l'utilisation d'un type de membrane permettant des tests sur la potabilité de l'eau. À l'époque cependant le procédé était trop lent, pas assez fiable et trop cher, et a été relativement peu exploité. Les premiers usages pérennes ont été la microfiltration et l'ultrafiltration. Depuis les années 1980, ces procédés sont utilisés avec l'électrodialyse dans de grandes centrales. L'industrie autour de ces technologies est très active¹. Les membranes biologiques quant à elles existent depuis beaucoup plus longtemps, probablement depuis l'apparition de la vie.

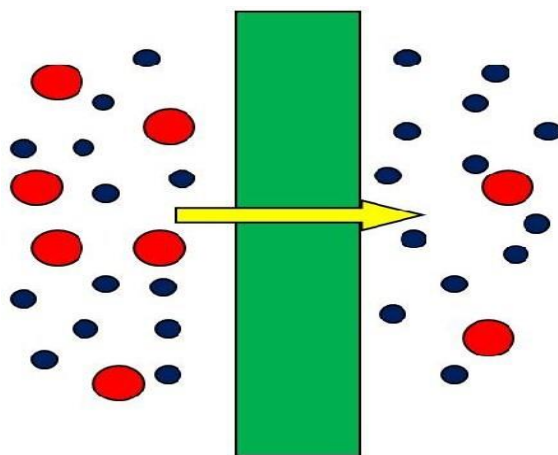


Figure II.1. -Schéma de l'exclusion de la membrane basée sur la taille

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux....). Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Deux fractions sont obtenues : le retentât, en amont de la membrane, qui contient les éléments retenus par la Membrane,

et le permet, en aval, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane. Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité. Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane. Les composés ayant une masse molaire supérieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à plus de 90 % par la membrane. A l'inverse, les composés de masse molaire inférieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à moins de 90%. Le SC (seuil de coupure) est relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais il est aussi beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, par le pH et la force ionique de la solution à filtrer, par la pression appliquée et le flux de permutation. Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (Figure I-2). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le Retentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane [3]
- le Permet qui contient les molécules qui traversent la membrane.

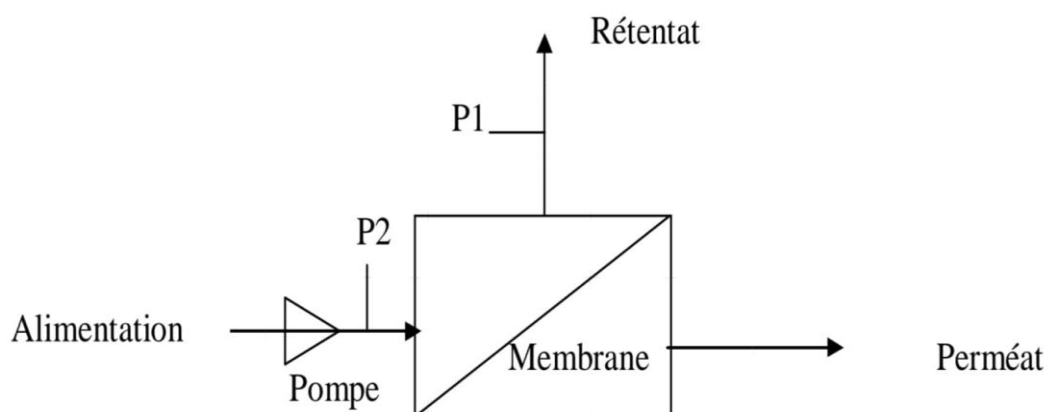


Figure II.2. Procédé de séparation membranaire tangential.

II.2.2. Structure et applications des membranes:

La membrane synthétique est une membrane couramment utilisée dans les séparations de laboratoire ou industrielles. Les membranes synthétiques ont été utilisées avec succès dans les processus industriels à petite ou grande échelle depuis le milieu du XXe siècle. Une large gamme de membranes synthétiques est connue. Il peut être produit à partir de matériaux organiques tels que des polymères et des liquides, ainsi qu'à partir de matériaux inorganiques.

[4] La plupart des films utilisés commercialement dans l'industrie de la séparation sont constitués de composés polymères qui peuvent être classés en fonction de la chimie de surface, de la composition en masse, de la morphologie et du procédé de production. Les propriétés chimiques et physiques des films industriels et des particules séparées ainsi que le choix de la force motrice pour déterminer l'action de la membrane dans l'industrie sont des gradients de pression et de concentration. Par conséquent, ce type est connu sous le nom de filtre. Les membranes synthétiques utilisées dans le processus de séparation peuvent avoir un flux et une composition géométrique différents. Il peut également être classé en fonction de l'application utilisée et du système de séparation. Parmi les membranes industrielles les plus populaires figurent la purification de l'eau, l'osmose inverse, la déshydrogénation du gaz naturel, l'élimination des particules cellulaires par microfiltration et ultrafiltration, l'élimination des micro-organismes des produits laitiers et la dialyse.

Ces caractéristiques des membranes déterminent leur intérêt et leur domaine d'application et les rendent intéressantes pour l'exploitation industrielles. Elles sont ainsi utilisées pour l'étape de séparation dans les procédés de séparation des fluides.

En particulier Elles sont économes en énergie car elles ne nécessitent pas de changer l'état de la matière, contrairement à la distillation par exemple

Ne nécessitent pas d'absorbants ou de solvants qui peuvent être cher ou difficile à manipuler

Sont simples à mettre en œuvre, modulaires et faciles à obtenir, ce qui facilite leur remplacement par des nouvelles membranes plus efficaces

Pour la filtration par membrane et l'osmose inverse, elles sont utilisées en combinaison avec des liquides sous pression, qui permettent de passer la membrane. En dialyse et pervaporation, c'est le potentiel chimique et le gradient de concentration qui permettent de traverser la membrane. En pertraction, c'est le gradient de potentiel chimique qui permet l'extraction.

Les applications industrielles ne sont cependant pas à la hauteur de leur abondance dans les systèmes biologiques⁵, pour plusieurs raisons :

Elles s'entartrent et deviennent moins efficaces avec le temps.

Les membranes ayant une grande surface ont un coût prohibitif.

Elles résistent mal aux solvants.

Elles ne passent pas toutes forcément des études de recherches et développement aux applications industrielles.

En microbiologie, les membranes permettent par exemple de séparer par filtration un liquide des micro-organismes qu'il contient pour pouvoir les dénombrer par filtration sur membrane.

Cette méthode s'applique à des liquides sans particules solides. **[5]**

II.2.3. Les différents types de membranes :

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites. Il existe différents types de membranes liés au matériau avec lequel, elles sont façonnées :

II.2.3.1. Les membranes minérales (ou inorganique) :

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 ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur Permet résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à $P=40$ bar, $T=120^\circ C$ et $pH=14$). Ceci justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux « agressifs » et/ou non aqueux . D'une manière générale les membranes minérales sont essentiellement sous forme tubulaire. Elles présentent l'avantage d'une bonne résistance chimique, mais l'inconvénient majeur d'une faible compacité (surface filtrante par rapport au volume occupé). [6]

Les membranes peuvent aussi être préparées à partir de matériaux inorganiques tels que les céramiques, métaux, et verre. Deux principales catégories peuvent être distinguées :

-Denses : elles sont constituées de métaux, hybrides organiques-inorganiques ou d'oxydes conducteurs mixtes

-Poreuses : membranes céramiques

Les méthodes mises en œuvre pour réaliser ces membranes sont les procédés sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et la synthèse hydrothermale (Cot, 1998). Les membranes inorganiques rivalisent avec les membranes organiques pour des applications en conditions extrêmes. Elles peuvent fonctionner à des températures très élevées, la plupart des membranes métalliques résistent à des températures de 500 à $800^\circ C$, et de nombreuses membranes céramiques sont adaptées pour des usages à des températures supérieures à $1000^\circ C$.

II.2.3.2. Les membranes organiques :

Elles sont fabriquées à base d'acétate de cellulose ou à partir de polymères de synthèse. Parmi les polymères les plus utilisés, on rencontre entre autres, les poly sulfones, les polyamides aromatiques, les polyamides, les poly éther sulfones, les polycarbonates, ainsi que des polymères fluorés possédant principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane (Figure 3). La gamme de polymères disponibles permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné). Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales. Elles ont ainsi permis d'étendre la technologie de la filtration membranaire à différents secteurs industriels et par conséquent d'augmenter significativement le nombre des Applications des procédés membranaires [7]

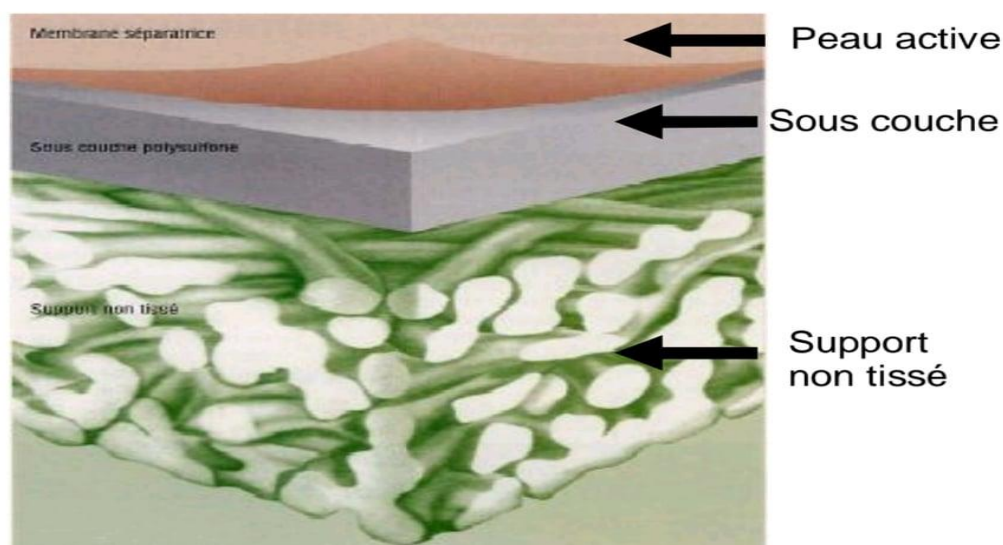


Figure II.3. Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.

Les membranes à base de polymères comptent parmi les plus utilisées dans les installations de dessalement en fonctionnement. Plusieurs polymères différents sont utilisés pour être adaptés au seuil de coupure des poids moléculaires, pour obtenir la résistance au colmatage désirée ou le rendement voulu. Les matériaux les plus usités pour les membranes organiques sont les polymères organiques ou naturels : acétate de cellulose, poly sulfone, polyamides aromatiques, poly acrylonitrile...

C'est un des premiers polymères à avoir été utilisé pour la séparation membranaire d'une solution aqueuse, c'est-à-dire les techniques d'osmose inverse et d'ultrafiltration. Son caractère hydrophile offre une bonne résistance au colmatage. Ces membranes ont une très bonne perméabilité à l'eau, elles sont peu onéreuses, et faciles à manufacturer. Cependant, ce type de membranes asymétriques est susceptible d'être compressé sous des pressions opératoires élevées, plus spécifiquement à températures élevées, entraînant une réduction du flux de sortie. Les membranes à base d'acétate de cellulose peuvent s'hydrolyser et sont uniquement utilisables à des pH compris entre 4 et 6. Elles sont sensibles aux attaques microbiennes et subissent une dégradation pour des températures supérieures à 35°C. Elles sont plus résistantes que les membranes en acétate de cellulose sur différents points : moins facilement hydrolysables, meilleure résistance aux attaques microbiennes. On peut les utiliser pour une gamme de pH comprise entre 4 et 11 et à plus hautes températures sans risquer leur dégradation prématurée. Cependant, ce type de membrane est extrêmement sensible au Chlore, se colmate beaucoup plus rapidement et laisse moins facilement passer l'eau. Ce matériel est souvent usité comme une fine couche membranaire reposant sur une couche poreuse constituée de poly sulfone dans les modules de nano filtration et d'osmose inverse.

II.2.3.3.Membranes hybrides :

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés, ou une résistance chimique et thermique considérable. [8] On les range en deux catégories :

1- Premier type : seules les forces de Van Der Waal ou les liaisons hydrogène existent entre les parties organiques et inorganiques. Ces matériaux hybrides peuvent être comparés avec des micros ou nano composites dans lesquels une part (organique ou inorganique) est dispersée dans l'autre agissant comme la matrice hôte.

2 -Deuxième type: les liaisons covalentes entre les phases organiques et inorganiques sont présentes dans ces modèles. Il en résulte soit un matériau hybride homogène au niveau moléculaire, soit une grande aire de surface inorganique greffée de groupes organiques.

II.2.3.4.Membranes composites :

Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères où sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes. Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques.

II.2.3.5. Membranes échangeuses d'ions :

Ou membranes perméables aux ions (MPI) ou membranes ioniques utilisées en électrodialyse : ce sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions : polymères organiques, conducteurs ioniques (membranes cationiques : perméables aux cations – membranes anioniques : perméables aux anions). [9]

II.2.3.6. Membranes poreuses :

Ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0,01 à 1 micron. Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celle de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenus. Et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores. En général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des membranes poreuses, par exemple en microfiltration ou ultrafiltration. [10]

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

II.2.3.7. Membranes denses :

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le permet 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 liée 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. Dans une membrane dense, lorsque les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés. L'effet tamis devient donc négligeable.

II.2.3.8. Membranes anisotropes (ou asymétriques) :

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation et de perméabilité sont assurées par la fine couche extérieure, alors que la structure interne assure le support mécanique. Les bénéfices résultant en gain de flux sont tels que la plupart des procédés de séparation commerciaux utilisent des membranes anisotropes. Le flux à travers une membrane est Inversement proportionnel à son épaisseur. Des flux élevés sont recherchés pour des raisons économiques, donc les membranes devraient être aussi fines que possible. Les technologies de

fabrication conventionnelles de membranes permettent de fabriquer des membranes suffisamment résistantes et sans défaut. D'épaisseur minimale de 20 μm . Les membranes organiques de microfiltration à nano filtration 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, aussi asymétriques, sont composées d'une matrice à base d'alumine ou de carbone sur laquelle sont appliquées une ou plusieurs couches d'oxydes Minéraux. La dernière couche est appliquée par frittage. Ainsi, la taille des pores est déterminée par granulométrie de la poudre initiale. La peau peut être dense ou poreuse selon l'application envisagée et la tenue mécanique peut encore être améliorée par l'incorporation d'un support textile. [11]

Il y a aussi :

II.2.3.9. Membranes à charge électrique :

Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions Positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage de cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions. Donc la séparation avec des membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores. La séparation est contrôlée par la charge et la concentration des ions. Par exemple, les ions monovalents sont plus difficilement retenus que les ions bivalents et, dans les solutions à force ioniques élevées, la sélectivité diminue. On rencontre ce type de membranes principalement en électrodialyse, mais aussi en osmose inverse.

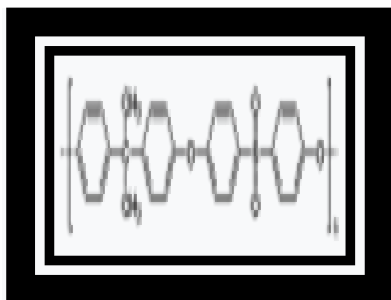
II.2.3.10. Membranes liquides :

Les membranes liquides font référence aux membranes synthétiques faites de matériaux non rigides. Plusieurs types de membranes liquides peuvent être rencontrés dans l'industrie: membranes liquides en émulsion, membranes liquides immobilisées (supportées), sels fondus et membranes liquides contenant des fibres creuses. Les membranes liquides ont été largement étudiées mais ont jusqu'à présent des applications commerciales limitées. Le maintien d'une stabilité à long terme adéquate est le problème, en raison de la tendance des liquides membranaires à s'évaporer ou à se dissoudre dans les phases en contact avec eux.

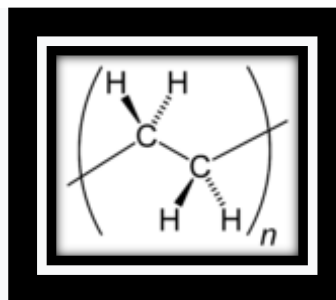
II.2.3.11. Membranes polymères :

Les membranes polymères dominent le marché de l'industrie de la séparation par membrane car elles sont très compétitives en termes de performances et d'économie. De nombreux polymères sont disponibles, mais le choix du polymère de membrane n'est pas une tâche triviale. Un polymère doit avoir des caractéristiques appropriées pour l'application envisagée.

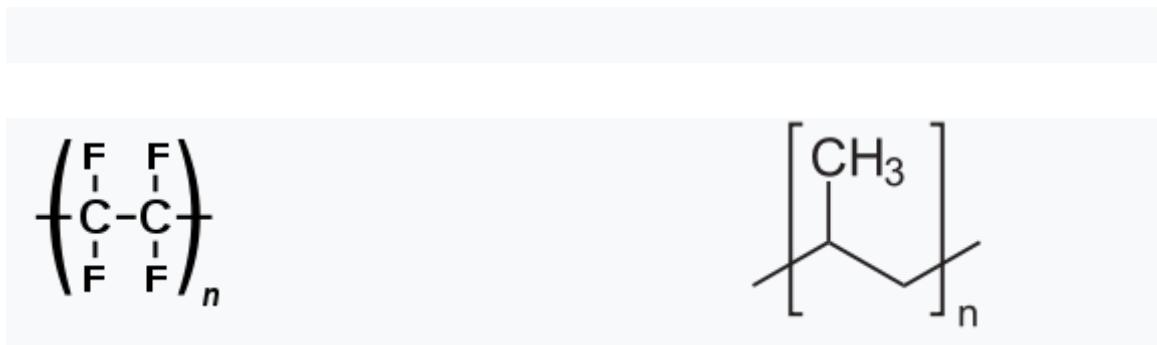
Le polymère doit parfois offrir une faible affinité de liaison pour les molécules séparées (comme dans le cas des applications biotechnologiques), et doit résister aux conditions de nettoyage difficiles. Il doit être compatible avec la technologie de fabrication de membrane choisie. Le polymère doit être un formateur de membrane approprié en termes de rigidité de ses chaînes, d'interactions de chaîne, de stéréorégularité et de polarité de ses groupes fonctionnels. Les polymères peuvent former des structures amorphes et semi-cristallines [12] (peuvent également avoir différentes températures de transition vitreuse), affectant la membrane caractéristiques de performance. Le polymère doit pouvoir être obtenu et à un prix raisonnable pour se conformer aux critères de faible coût du procédé de séparation par membrane. De nombreux polymères membranaires sont greffés, modifiés sur mesure ou produits sous forme de copolymères pour améliorer leurs propriétés. Les polymères les plus courants dans la synthèse membranaire sont l'acétate de cellulose, la nitrocellulose et les esters de cellulose (CA, CN et CE), le poly sulfone (PS), le polyéther sulfone (PES), le poly acrylonitrile (PAN), le polyamide, le polyamide, le polyéthylène et le polypropylène (PE) et PP), poly tétra fluoré éthylène (PTFE), poly fluorure de vinylidène (PVDF), polychlorure de vinyle (PVC).



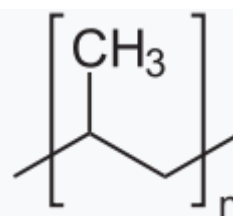
Poly sulfone (PS)



Polyéthylène (PE)



Poly tétra lu or éthylène (PTFE)



Polypropylène (PP)

II.2.3.12. Membranes d'électrolyte polymère :

Les membranes polymères peuvent être fonctionnalisées en membranes échangeuses d'ions par l'addition de groupes fonctionnels hautement acides ou basiques, par ex. l'acide sulfonique et l'ammonium quaternaire, permettant à la membrane de former des canaux d'eau et de transporter sélectivement des cations ou des anions, respectivement. Les matériaux fonctionnels les plus importants de cette catégorie sont les membranes échangeuses de protons et les membranes échangeuses d'anions alcalines, qui sont au cœur de nombreuses technologies de traitement de l'eau, de stockage d'énergie, de production d'énergie. Les applications dans le traitement de l'eau comprennent l'osmose inverse, l'électrodialyse et l'électrodialyse inversée. Les applications dans le domaine du stockage d'énergie comprennent les cellules électrochimiques métal-air rechargeables et divers types de batteries à flux. Les applications dans le domaine de la production d'énergie comprennent les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), les piles à combustible à membrane échangeuse d'anions alcalines (AEMFC), ainsi que la production d'énergie osmotique ou d'énergie bleue basée sur l'osmose et l'électrodialyse. [13]

II.2.3.13. Membranes céramiques :

Les membranes céramiques sont fabriquées à partir de matériaux inorganiques (tels que l'alumine, l'oxyde de titane, les oxydes de zircone, le carbure de silicium recristallisé ou certains matériaux vitreux). Contrairement aux membranes polymères, elles peuvent être utilisées dans les séparations où des milieux agressifs (acides, solvants puissants) sont présents. Ils ont également une excellente stabilité thermique qui les rend utilisables dans les opérations de membranes à haute température. [14]

II.3. Membranes poreuses :**II.3.1. Définitions :**

Mince paroi d'une substance poreuse qu'on interpose entre deux milieux et qui permet d'éliminer ou de concentrer certains constituants par osmose, dialyse, filtration, etc.

Partie d'un transducteur vibrant facilement sous l'effet d'une pression acoustique, ou qui peut engendrer, en vibrant, une onde sonore. [15]

Paroi étanche et mobile servant à séparer des compartiments d'un ensemble mécanique, entre lesquels elle joue le rôle de diaphragme.

Les membranes poreuses sont constituées d'une matrice solide avec des trous ou des pores définis qui ont des diamètres allant de moins de 2 nm à plus de 20 m. La séparation des solutés par les membranes poreuses est principalement fonction de la taille moléculaire et de la distribution de la taille des pores de la membrane. Ces membranes sont utilisées pour

séparer les particules colloïdales ou les solutés de masse moléculaire élevée du solvant. Une sélectivité élevée peut être obtenue lorsque la taille du soluté ou la taille des particules est relativement plus grande que la taille des pores de la membrane. En utilisant la définition de la taille des pores adoptée par l'IUPAC, la membrane poreuse avec des diamètres de pores moyens supérieurs à 50 nm est classée comme macroporeuse, et celles avec des diamètres de pores moyens dans une plage intermédiaire entre 2 et 50 nm sont classées comme mésoporeuses. Une membrane avec des diamètres de pores moyens compris entre 2 et 0,2 nm est classée comme microporeuse. En dessous de 0,2 nm, les membranes sont classées comme non poreuses (ou denses). Le tableau 1 résume la membrane

Les membranes poreuses et polymères ont une fine couche de matériau semi-perméable qui est utilisé pour la séparation des solutés lorsqu'une pression transmembranaire est appliquée à travers la membrane. Le degré de sélectivité est largement basé sur la charge et la porosité de la membrane. Les membranes à pores symétriques sont plus uniformes, tandis que les pores asymétriques ont des diamètres de pores variables.

II.3.1.1. Poreux:

Les membranes poreuses sont principalement utilisées pour la microfiltration et l'ultrafiltration. La membrane contient des pores allant de 0,1 à 10 μm pour la microfiltration et de 0,001 à 0,1 μm pour l'ultrafiltration. La séparation est basée sur la taille des particules. Afin d'obtenir une sélectivité élevée, les pores de la membrane doivent être relativement plus petits que les particules du mélange. Un inconvénient de l'utilisation d'une membrane poreuse est l'encrassement de la membrane qui provoque une baisse du flux au fil du temps. La stabilité chimique et thermique est également des facteurs importants à prendre en compte lors du choix des matériaux poreux car la température et la concentration affectent la sélectivité et le flux de la membrane. [16]

III.3.1.2. Non poreux :

Les membranes non poreuses sont principalement utilisées pour l'osmose inverse, la nano filtration ou la séparation moléculaire en phase gazeuse. La membrane est un film dense où le permet se diffuse par pression, concentration ou gradient de potentiel électrique. Le matériau polymère affecte la perméabilité et la sélectivité de la membrane. Le processus de séparation se produit à partir de différences de solubilité et de diffusivité. Un inconvénient des membranes non poreuses est le faible flux ; Par conséquent, le film dense est généralement rendu extrêmement mince et est déposé sur des membranes asymétriques.

III.3.2. Propriétés des membranes poreuses :

Les propriétés physiques des membranes de filtration sont nombreuses. Parmi celles-ci Figurent la porosité, la perméabilité et la résistance membranaire qui sont trois caractéristiques

Couramment investiguées et suivies pendant le fonctionnement des procédés membranaires. [17]

II.3.2.1. Porosité membranaire :

La porosité membranaire est un critère essentiel dans une opération de séparation par membrane. Elle correspond à la fraction de vide dans le matériau membranaires désigne l'ensemble de vide par lequel le flux liquide traverse l'épaisseur filtrante. L'estimations de la valeur de cette propriété de la membrane peut se faire soit pendant la mise au point du

Matériau, soit avant son usage régulier dans un procédé. [Les méthodes d'estimation sont expérimentales et regroupent par exemples la microscopie électronique à transmission (MET)

ou à balayage (MEB), les méthodes pyrométriques (mesure du point de bulle, intrusion au mercure, orométrie . Bi liquide, pycnomètre à l'hélium, etc.) [18]

II.3.2.2. Perméabilité membranaire :

La perméabilité d'une membrane de filtration est une donnée relative car elle se définit par rapport à un liquide. Elle désigne en fait la facilité avec laquelle un milieu filtrant se laisse traverser par un fluide en écoulement. Dans le cas des membranes de traitement d'eau, la perméabilité se définit évidemment par rapport à une eau de référence dont les propriétés physico-chimiques sont indiquées (i.e. : la température, la viscosité et les matières dissoutes). Sa valeur est inversement proportionnelle à la résistance (R) [19]

CHAPTER III

Transfert des substances organiques au sein des membranes

III.1. Introduction :

La contamination de l'eau douce est un processus naturel; au passage du cycle normal de l'eau à travers le cycle de l'eau, lors des précipitations, différentes substances organiques des origines, à la fois solubles et insolubles, sont transportées dans les cours d'eau douce. Parmi les contributeurs naturels de contaminants organiques, éruption volcanique, feux de forêt, décomposition des organismes, sont des sources substantielles. Substances organiques de biologique résultent également soit d'excréments, soit de déchets d'organismes vivants, décomposition des déchets, etc. Parmi les substances organiques dissoutes dans l'eau, humiques et substances fulviques, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), aromatiques halogénés et les hydrocarbures aliphatiques, les esters phtaliques en sont les principales classes. Cependant, l'entrée de contaminants organiques provenant de sources naturelles n'augmente pas la façon dont ils augmentent provenant de sources anthropiques. Les activités humaines augmentent la consommation de composés organiques déjà connus dans le monde entier pour répondre à divers besoins tout en produits pharmaceutiques organiques, pesticides, peintures et colorants, cosmétiques, etc. avec de nouveaux les propriétés sont synthétisées chaque jour à de nombreuses fins. Par conséquent, la quantité et Diversité des contaminants organiques anthropiques qui pénètrent dans le système d'eau douce et les polluants s'accumulent. Selon une étude récente sur la présence organique contaminants dans les sources d'eau potable non traitées aux États-Unis, pour les sources de surface, stérol naturel – cholestérol, herbicide – métolachlore, métabolite de la nicotine – cotonnine, stérol végétal naturel – β sitostérol et métabolite de la caféine – 1,7-diméthylxanthine étaient les cinq plus fréquemment des contaminants organiques détectés. Dans les sources d'eau souterraine, solvant – tétrachloroéthylène, pharmaceutique – carbamazépine, plastifiant – bisphénol-A, métabolite de la caféine – 1,7-la diméthylxanthine et l'ignifugeant – le phosphate de tri (2-chloroéthyle) étaient les cinq contaminants majeurs. Cependant, ils n'ont pas pu établir de tendances saisonnières spécifiques dans les modes de distribution des contaminants

III.2. Composés organiques :

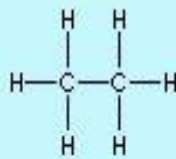
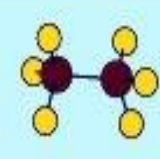
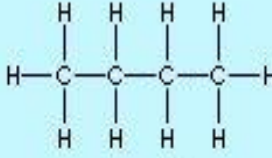
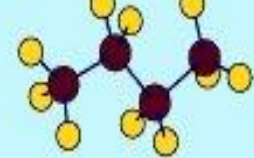
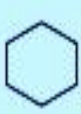
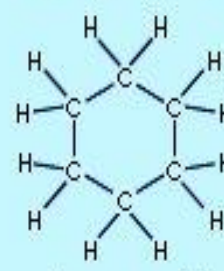
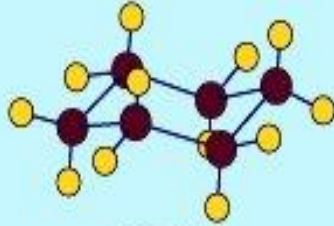
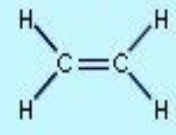
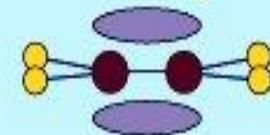
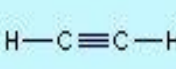
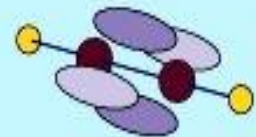
Les tissus animaux, les tissus végétaux, les bactéries et les champignons contiennent des molécules organiques ; les cornes et les ongles, les feuilles mortes, les œufs, les fruits et les légumes contiennent des composés organiques ; le bois, le lait, le papier, le pétrole et l'essence contiennent des composés organiques. En résumé, toute matière vivante, parties ou produits de matière vivante et restes de matière vivante contiennent des composés organiques. Les molécules organiques associées aux organismes vivants sont également appelées biomolécules. [1]

Les composés organiques sont les composés dont un des éléments chimiques constitutifs est le carbone, à quelques exceptions près. Ces composés peuvent être d'origine naturelle ou produits par synthèse. [2]

L'étude des composés biochimiques a conduit les chimistes à éliminer par évaporation l'eau des organismes, et obtenir un poids sec résiduel dont la plus grande partie consiste en molécules carbonées. Quand ils les ont découvertes, ils ont cru que ces molécules carbonées n'existaient que dans les organismes vivants et les ont appelées molécules organiques pour les distinguer des molécules inorganiques du monde inanimé. [3]

Une caractéristique du carbone consiste en l'aptitude qu'ont ses atomes à s'enchaîner les uns aux autres, par des liaisons covalentes, d'une façon presque indéfinie, pour former des chaînes carbonées d'une grande diversité qui caractérisent les molécules dites « organiques ». Ces enchaînements carbonés constituent le squelette des composés organiques.

En général, les composés organiques sont des substances qui contiennent du carbone (C), et les atomes de carbone fournissent le cadre structurel clé qui génère la grande diversité des composés organiques. Toutes les choses sur Terre (et très probablement ailleurs dans l'univers) qui peuvent être décrites comme vivantes ont une dépendance cruciale vis-à-vis des composés organiques.

	molecular formula	condensed structural formula	expanded structural formula	3-D structural formula
ethane	C_2H_6	CH_3CH_3		
butane	C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$		
cyclohexane	C_6H_{12}			
ethene	C_2H_4	$CH_2=CH_2$		
ethyne	C_2H_2	$HC\equiv CH$		

©1997 Encyclopaedia Britannica, Inc.

Figur III.1: Formules structurales de certains composés organiques**Remarque :**

L'existence des composés organiques est fondée sur l'élément carbone.

Les molécules organiques jouent un rôle important dans les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants et sont au cœur de l'industrie humaine via notamment les produits dérivés du pétrole. [3]

Selon la disposition des atomes de carbone dans leur structure, les composés organiques sont généralement classés en :

Composés acycliques ou à chaîne ouverte

Composés cycliques ou à chaîne fermée

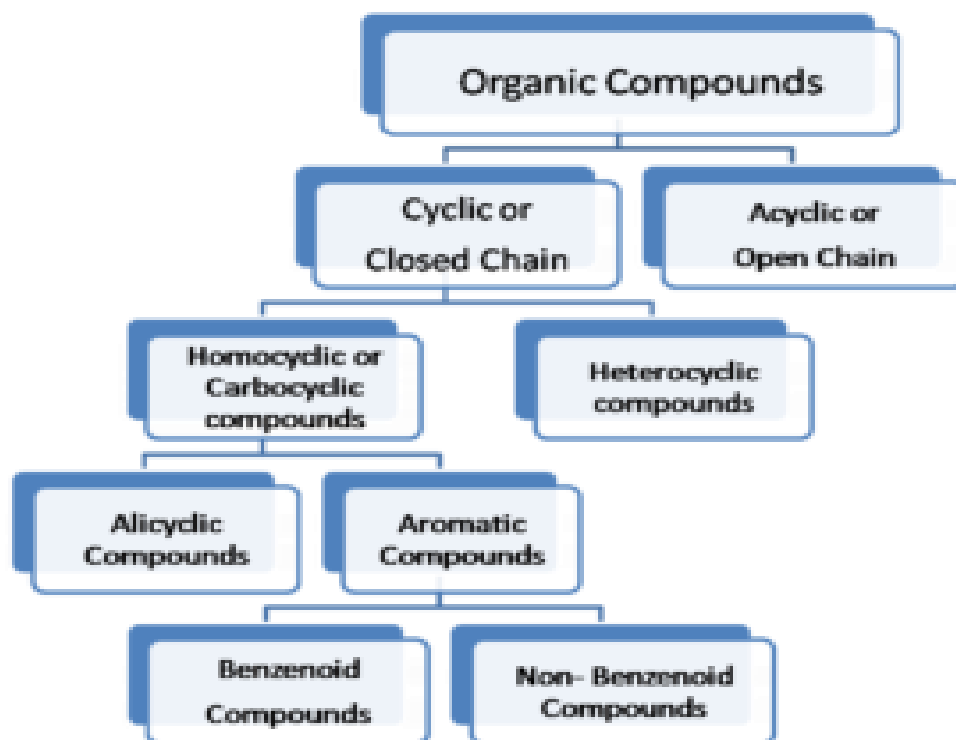


Fig. III.2. Classification des composés organiques

III.3. Propriétés des composés organiques

- Il est difficile d'isoler les propriétés des composés organiques, car la seule exigence est un atome de carbone. Il est important de noter qu'il existe quelques composés inorganiques qui contiennent encore du carbone, bien que la liaison soit très faible ; ce manque d'unité dans la définition et la classification des composés organiques est au cœur du problème lorsqu'il s'agit de décrire leurs propriétés.
- Par conséquent, le terme « composés organiques » s'applique vraiment aux molécules qui contiennent un nombre « significatif » d'atomes de carbone, ce qui n'est toujours pas un nombre exact et mesurable. [4]
- Certains chercheurs estiment que les composés organiques doivent contenir des liaisons carbone-carbone ou carbone-hydrogène pour être admissibles.
- La théorie du vitalisme s'applique aux propriétés des composés organiques, qui stipule qu'il existe une force vitale présente dans les composés organiques essentiels aux êtres vivants, et que cette force n'est pas présente dans les êtres non vivants (et donc inorganiques). [5]
- Les propriétés des composés organiques sont si variées qu'elles ont été classées en différentes classes.

- Les hydrocarbures, par exemple, contiennent les alcanes et les alcènes, et ont une forte propension à brûler ; pour cette raison, la plupart de nos sources de carburant connues sont des hydrocarbures. [6]
- Les composés organiques contiennent ce qu'on appelle des groupes fonctionnels, une unité structurale constituée de groupes d'atomes dans une molécule qui sont liés au reste de la molécule par une liaison covalente; cette liaison se forme entre le groupe fonctionnel et un atome de carbone du corps principal de la molécule.
- Ces groupes fonctionnels se trouvent dans tous les composés organiques et contribuent à créer les propriétés chimiques de la molécule.
- La taille est une autre propriété des composés organiques qui offre une grande variation d'un composé à l'autre. [7]
- Les composés organiques - en particulier ceux qui sont importants pour différents domaines de la biologie - contiennent souvent de longues chaînes d'atomes de carbone qui peuvent s'enrouler les uns autour des autres ; différents atomes peuvent former des liaisons avec ces carbones, créant une variation dans la molécule et ses groupes fonctionnels. [8]

III.4. Composés organiques dans l'eau :

L'eau naturelle est un élément complexe contenant de multiples composés chimiques. Les trois phases liquide, solide et gazeuse peuvent coexister au sein de l'eau. L'eau de ville est considérée comme une eau naturelle, même si elle a subi des traitements de chloration, de filtration et de désinfection avant sa distribution.

Les éléments fondamentaux précisent l'état d'une eau : l'anhydride carbonique, l'acide carbonique, les hydrogénocarbonates, les carbonates, le calcium, l'hydrogène, l'ion hydroxyle.

Les éléments caractéristiques dits majeurs, le magnésium, le sodium, le potassium, les sulfates, les chlorures, les nitrates. [9]

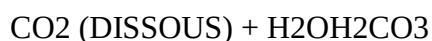
L'eau contient toujours au moins deux gaz dissous non dissociés, l'oxygène et le gaz carbonique.

Les paramètres physico chimiques tels que le pH, la température, la conductivité, le TH, le TA, le TAC, les teneurs en éléments majeurs.... caractérisent une eau donnée.

Tableau III.1. Les éléments fondamentaux de l'eau [10]

L'ANHYDRIDE CARBONIQUE	CO ₂
L'ACIDE CARBONIQUE	H ₂ CO ₃
LES HYDROGENOCARBONATES	HCO ₃ ⁻
LES CARBONATES	CO ₃ ⁻
LE CALCIUM	CA ⁺⁺
L'ION HYDROGENE	H ⁺
L'ION HYDROXYLE	OH ⁻

L'anhydride carbonique et l'acide carbonique sont considérés indistinctement. En fait, l'acide carbonique existe en très faible quantité du fait de son instabilité. Sa formation résulte de la réaction chimique suivante : [11]



Et la notation H₂CO₃ est souvent employée pour le dénommer.

Les éléments fondamentaux sont toujours présents dans l'eau. Ils participent notamment à l'équilibre carbonique, i.e. à un ensemble d'équilibres chimiques liés aux carbonates et à la chimie du calcium. Dans une eau, la teneur totale du calcium dissous et précipité est constante.

On retrouve les composants suivants : [12]

Tableau III.2. Propriétés distinctives de l'eau

Le Magnésium	Mg ⁺⁺
Le Sodium	Na ⁺
Le Potassium	K ⁺
Les Sulfates	SO ₄ ⁻⁻
Les Chlorures	Cl ⁻
Les Nitrates	NO ₃ ⁻

La teneur des éléments caractéristiques varie en proportions non négligeables d'une eau à une autre. [13] De ce fait, toutes les eaux ne se ressemblent pas d'une région à une autre. De plus, une eau peut évoluer en fonction du temps, notamment en fonction de sa température et de la pression à laquelle elle est soumise. [14]

III.5. Les principaux contaminants organiques dans l'eau

Au cours des dernières années, la présence de contaminants organiques dans le système d'eau douce sur la santé humaine et environnementale. Les contaminants organiques sont principalement d'origine humaine produits chimiques entrant dans l'eau douce naturelle par l'utilisation de pesticides, produits chimiques industriels et comme sous-produits de la dégradation d'autres produits chimiques et persistent assez longtemps dans le environnement pour causer des effets nocifs. Ils ont tendance à s'accumuler dans des réservoirs tels que l'eau, sol, sédiments etc. A partir de ces réservoirs, ils sont remobilisés par divers procédés, changé de forme ou de spéciation et devenir disponibles pour la chaîne alimentaire biologique. De cette façon, ces contaminants ont tendance à s'accumuler et à s'amplifier en présentant une toxicité et d'autres résultats connexes – mutagénicité , cancérrogénicité et tératogénicité - entraînant une et troubles aigus . Les contaminants organiques sont composés essentiellement d'hydrocarbures d'origine anthropique et sources naturelles. De nombreux hydrocarbures contaminants existent dans l'environnement, mais parmi eux, les cancérogènes, mutagènes et tératogènes sont les plus surveillés. Ces contaminants pénètrent dans le système d'eau douce à partir de sources ponctuelles et diffuses. Les sources ponctuelles sont définies de manière spatialement explicite à la fois en termes de résidus chimiques des contaminants organiques qu'ils contribuent et par des facteurs épidémiologiques de ceux-ci, comme morbidité, mortalité ou perturbation de la communauté. Effluents des stations d'épuration municipales, des sources industrielles, des réseaux d'égouts pluviaux, des chantiers miniers et de construction, etc. sont des exemples de sources ponctuelles. En revanche, les contaminants organiques provenant de sources diffuses sont diffusés sur une large échelle géographique dans une concentration environnementale relativement uniforme explicitement délimité en motifs spatiaux ou temporels. Par conséquent, la gestion de contaminants organiques non ponctuels est difficile. Parmi les sources diffuses figurent l'agriculture ruissellement, ruissellement urbain et dépôts atmosphériques humides et secs. Basé sur la façon dont ils sont formés, les contaminants organiques des systèmes d'eau douce peuvent être de deux catégories - naturelles et synthétiques. Les contaminants organiques d'origine biologique sont des contaminants organiques naturels de dont les sucres, les alcaloïdes et les trapézoïdes sont

prédominants. Les contaminants organiques synthétiques sont générés par la réaction entre différentes espèces chimiques, qui obtiennent par la suite rejetés dans l'eau douce - les exemples incluent le DDT, les diphényles poly chlorés (PCB), Chlordane, et Dièdre, etc.. Certains contaminants organiques se décomposent facilement entrés dans l'environnement, mais d'autres sont très persistants, communément appelés, persistants Polluants organiques (POP) particulièrement préoccupants en raison des risques à long terme

Ils posent. Les POP, en raison de leur nature persistante, sont largement distribués géographiquement avoir des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement La Convention de Stockholm sur Les POP est entrés en vigueur en 2004, et il a identifié certains POP susceptibles de causer des dommages l'environnement et la santé humaine (tableau 3). Depuis le milieu du vingtième siècle, les pesticides sont devenus menaçants dans l'agriculture pour sauver les récoltes rendements des pâtes tant au champ qu'en stockage. Les pesticides sont essentiels pour la protection des cultures et la santé humaine dans nombreuses régions du monde mais en raison de leurs effets néfastes sur écosystèmes naturels, on s'inquiète de plus en plus de leur terme nuit à l'environnement. De nombreux pesticides sont utilisés dans le monde, mais les quatre groupes les plus importants sont les insecticides, les rodenticides, les herbicides et les fongicides – chaque groupe contient une liste s'accumulant rapidement de composés organiques persistants capables de contaminer l'eau douce. Lors de l'application, une quantité substantielle de ces produits chimiques trouvés leurs voies dans les systèmes d'eau douce. La plupart des pesticides ont tendance à se bio accumuler et à exercer

III.6. Elimination des polluants organiques par les techniques membranaires

La dépollution de l'eau est grand est basé sur une approche classique du mécanisme de la taille des pores de membranes hydrophiles non denses (poreuses) ou quasi-denses versus membranes réellement denses sans pores. Il souligne l'avantage, par exemple, l'osmose inverse a une longueur d'avance commerciale, nonobstant nouvelle adaptation pour la suppression des CE. D'autre part, il confirme sans aucun doute que l'utilisation de véritables pores membranes pour la séparation des composants hydrophobes des ouvrages hydrauliques, et est largement utilisé, mais dans un autre domaine que celui suggéré ici. L'utilisation de membranes à densité réelle est proposée par les auteurs comme une perspective pour atteindre la sélectivité la plus élevée dans l'élimination de l'élimination des CE. De telles membranes sont plus adaptées au flux de ECs à travers la membrane au lieu de l'eau Par conséquent, un matériau de séparation hydrophobe serait préféré. Leur limitation sera sûrement liée à la force motrice. Cependant, ils offrent mieux sélectivité eau/composés cibles que toute membrane séparant principalement sur la taille des pores (même s'ils sont si petits qu'ils sont considérés

comme négligeables). De plus, la mise sous pression de l'alimentation flux ne serait pas nécessaire. Les membranes pourraient convenir à des fins où une haute qualité prime sur les grandes quantités. Le transport de la cible à travers la membrane peut convenir à chaque type de CE, à savoir non ionique hydrophile, non ionique hydrophobe, chargé positivement ou négativement CE. La membrane à densité réelle peut être bien programmée pour n'importe quel groupe d'EC ou un composé spécifique. Connaissant les propriétés physico-chimiques de la membrane et des molécules séparées, il convient des membranes peuvent être utilisées et permettre aux contaminants émergents d'être concentrés pour la prochaine étape : dégradation sûre hors de l'eau traitée. La quantité d'EC éliminés n'est pas limitée comme dans le cas des absorbants. De plus, la concentration des CE pourrait aider à analyser leur composition dans l'eau en moyens de mesures communes, insuffisants lorsque la concentration est trop faible. Pour ce qui est de processus pratiques, PV peut être utilisé pour des composés plus volatils, et per traction et membrane extraction pour tous les CE

Kosutic et al,2001 ont étudié l'élimination des polluants organiques d'origine pétrochimique et agrochimique par certaines osmose inverse (OI) commerciale et des membranes de nano filtration (NF) de porosité caractérisée ont été étudiées. Le rejet des matières organiques s'est avéré dépendent à la fois des propriétés de la membrane comme la taille des pores, le matériau de la membrane, la charge de la membrane et les caractéristiques du soluté telles que la taille, la charge et la polarité de la molécule. Le rejet des petites molécules organiques non ionisées par le port serré membranes est influencée à la fois par les paramètres de tamisage (soluté et taille des pores) et par les interactions physico-chimiques. Le rejet des mêmes polluants par les membranes à pores plus larges est principalement influencé par la physico-chimie interactions. Le rejet des pesticides est principalement régi par le mécanisme de tamisage basé sur la taille du soluté molécule et la taille des pores de la membrane. Cependant, les effets physico-chimiques ne peuvent être totalement négligés, et ils peuvent contribuer au rejet de certains pesticides par certaines membranes

Yeomin et al ; 2005 ont trouvé que Les caractéristiques de rejet des composés organiques et inorganiques ont été examinées pour six membranes d'osmose inverse (OI) et deux nano filtrations (NF) disponibles dans le commerce. Une cellule à agitation discontinue a été utilisée pour déterminer le flux membranaire et le rejet de soluté pour des solutions à différentes concentrations et différentes conditions de pH. Les résultats montrent que pour les solutés ioniques, le degré de séparation est influencé principalement par exclusion électrostatique, tandis que pour les solutés organiques, l'élimination dépend principalement du rayon du soluté et de la structure moléculaire. En ordre pour mieux comprendre les

mécanismes de rejet des membranes RO et NF, le rapport du rayon du soluté (r_s) à la membrane efficace le rayon des pores (r_p) a été utilisé pour comparer les rejets. Une relation empirique pour la dépendance du rejet des composés organiques sur le rapport $r_{i,s}/r_p$ est présenté. Le rejet des composés organiques est supérieur à 75 % lorsque $r_{i,s}/r_p$ est supérieur à 0,8. De plus, le rejet du bio composé est examiné à l'aide de l'équation de Nernst-Planck étendue couplée à un modèle d'encombrement stérique. Le transport des solutés organiques est contrôlée principalement par la diffusion pour les composés qui ont un rapport $r_{i,s}/r_p$ élevé, tandis que la convection est dominante pour les composés qui ont un petit rapport $r_{i,s}/r_p$.

Le rejet des composés organiques dans cette gamme de rapports $r_{i,s}/r_p$ dépend de la structure moléculaire en plus du rapport $r_{i,s}/r_p$. Le rejet de NaCl est beaucoup plus élevé que celui des composés organiques à la fois rapport $r_{i,s}/r_p$, indiquant que le rejet des composés ioniques est régie par la répulsion électrostatique. Pour les composés organiques le transport des solutés est contrôlé par diffusion et convection. La contribution par diffusion est dominante pour les composés ayant un rapport $r_{i,s}/r_p$ élevé, tandis que la contribution de la convection est dominante pour les composés ayant un petit $r_{i,s}/r_p$ rapport.

Khulbe et al, 2018 ont testés L'application de membranes polymères pour l'adsorption de polluants dangereux peut conduire au développement d'appareils de purification d'eau réutilisables et portables de nouvelle génération. Les membranes d'adsorption membranaire (AM) ont la double fonction de filtration membranaire et d'adsorption d'être très efficaces pour éliminer des traces de polluants tels que les cationiques lourds, phosphates anioniques et nitrates. Dans cet article de synthèse, les progrès récents dans le développement des membranes MA sont interrogé. De plus, les progrès récents dans le développement d'adsorbants avancés tels que les nanoparticules sont résumés, car ils sont potentiellement utiles comme agents de remplissage dans la membrane hôte pour améliorer ses performances. Les orientations futures de la R&D dans ce domaine sont également présentées dans la section de conclusion.

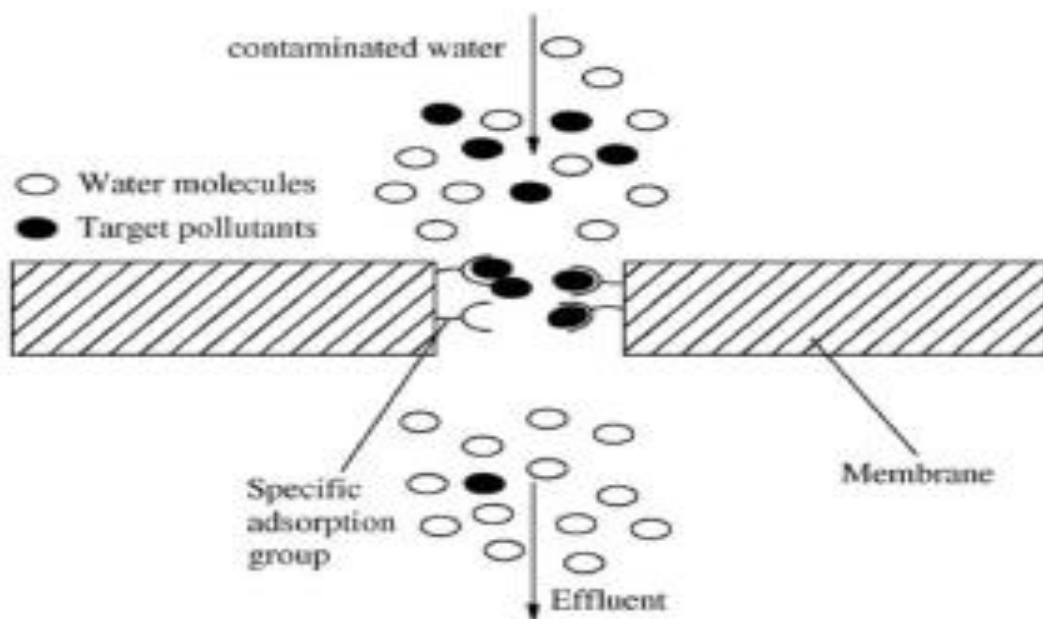


Figure III.3. Adsorption des polluants organiques au niveau des pores des membranes

En plus des phénomènes de rétention au niveau des pores des membranes, il a été prouvé par selon des recherches effectuée par **Zhao et al** : 2017 les effets des caractéristiques structurales des membranes et des substances organiques pharmaceutiques en particulier les membranes étanches de nano filtration (NF), pour l'élimination des composés organiques à l'état de traces (Troc). Les performances d'une membrane d'osmose inverse à basse pression (LPRO) (ESPA1), d'une membrane NF étanche (NF90) et de deux membranes NF lâches (HL et NF270) ont été comparées pour le rejet de 23 produits pharmaceutiques différents (PH AC). Des efforts ont également été consacrés à la compréhension de l'effet de l'adsorption sur les performances de rejet de chaque membrane. La différence de potentiel de formation de liaisons hydrogène (HFP) a été prise en considération. Les résultats ont montré que NF90 fonctionnait de manière similaire à ESPA1 avec un rejet moyen supérieur à 95%. Le NF270 a surpassé le HL en termes de perméabilité à l'eau et de rejet de Ph AC supérieur à 90 %. Les effets électrostatiques étaient plus significatifs dans le rejet de Ph AC par les membranes NF lâches que les membranes NF et LPRO serrées. L'effet néfaste de l'adsorption sur le rejet par HL et ESPA1 était plus important que NF270 et NF90, ce qui ne pouvait pas être simplement expliqué par la différence d'hydrophobie de la surface membranaire, d'épaisseur de couche sélective ou de taille de pores. La membrane HL avait un rejet plus faible des PH AC d'hydrophobie plus élevée ($\log D > 0$) et d'HFP plus élevé ($> 0,02$). Néanmoins, les effets de

l'hydrophobie de PH AC et de HFP sur le rejet par ESPA1 n'ont pas pu être discernés. Un mauvais rejet de certains PH AC s pourrait généralement s'expliquer par des aspects d'encombrement stérique, d'interactions électrostatiques et d'adsorption. Les membranes haute pression telles que NF90 et NF270 sont très prometteuses pour l'élimination du Troc de l'eau contaminée.

III.7. Effet des propriétés physiques et chimiques des composés organiques

Les travaux de **Zhao et al ,2017** ont prouvé que les propriétés des polluants organiques cités dans le tableau III.1. Ont une influence considérable sur les mécanismes de rétention par les membranes

Tableau III.3. Ont une influence considérable sur les mécanismes de rétention par les membranes

Composés	Masse molaire Da	pKa	Log D	Charge à pH=7.4	Rayon de Stockes nm
Naproxen	230.26	3.37	0.88	-1	0.4
Sulfadiazine	250.28	4.19	1.59	-1	0.5
Metoprolol	267.36	4.00	1.15	0	0.54
Sulfamethazine	278.33	8.08	0.52	+1	0.45
diclofenac	296.15	7.59	2.23	+1	0.48

CHAPITRE IV :

Etude de la diffusion des substances organiques dans une cellule à deux compartiments

IV.1.Principe de base de la méthode de diffusion dans une cellule à deux compartiments

Dans ce travail expérimental, nous allons étudier le phénomène de migration des différents composés organiques indiqués dans le tableau sous l'effet d'une variation des gradients de concentrations à travers différentes membranes de caractéristiques différentes. Les tests vont se dérouler à différentes températures, ce qui permettra d'en déduire les variations des concentrations en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales. Les deux parties de la cellule de diffusion sont séparées par la membrane testée. La cellule à deux compartiments est représentée dans la **Figure IV.1**. Les molécules organiques se diffusent entre les deux compartiments.

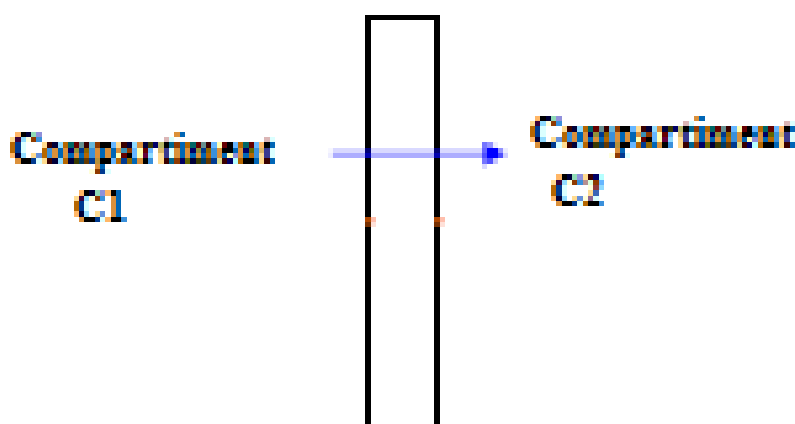


Figure IV.1. Diffusion des molécules du compartiment 1 vers 2

IV.2.Les caractéristiques des membranes testées

Différents types de membranes synthétiques seront testés dans cette recherche. Les données techniques de ces membranes sont citées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1. ;Caractéristique des membranes utilisés

Membranes	Rayon de Stokes nm
M1	60
M2	125

Pour les substances organiques, nous avons choisis pour le test plusieurs sucres ,leur propriétés sont indiqués dans le tableau suivant ;

Tableau IV 2. Propriétés des molécules organiques

Composés	D m²/s	Rayon de Stockes nm
Glucose	0.88	0.48
D'extrait	1.45	1.86
BSA	1.15	3.51

IV.3.Protocol expérimental :

Les étapes expérimentales pour les différents tests sont décrit comme suit :

1. Préparation des solutions de molécules organiques de Glucose, Dextran et BSA de concentration 2 M.
2. Verser les solutions dans le compartiment 1
3. Verser de l'eau distillée ultrapure dans le compartiment 2 au même niveau que le compartiment 1
4. Faire les tests à différentes températures 25°C ;35°C et 45°C
5. Mesure des flux molaires des molécules organiques en fonction du temp

IV.4.Analyse des concentrations des molécules organiques :

La détermination des la concentration des composés organiques est basé sur la méthode d'absorption par UV Visible

IV.5.Résultats Obtenus :

IV.5.1.Cas de la diffusion des molécules organiques dans la membrane M1 :

a. Variation du Flux molaire :

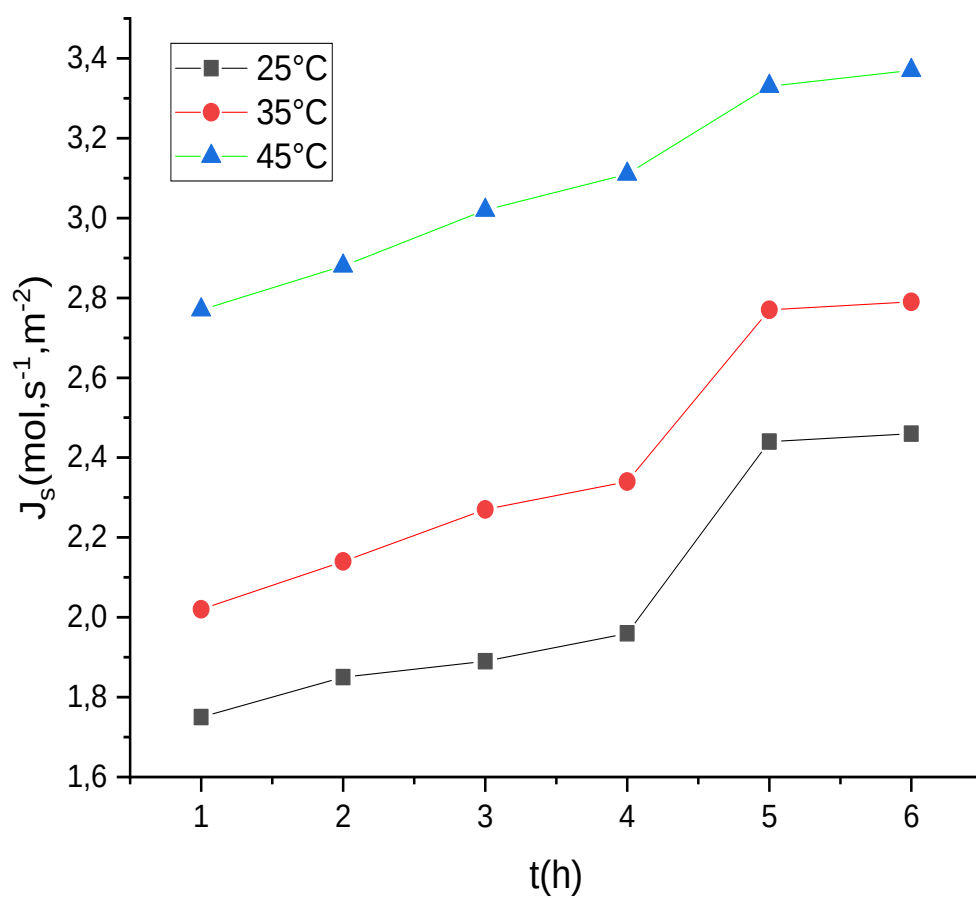


Figure IV.2 ; Flux molaire de la diffusion du glucose eau sein de la membrane M1 pendant 6h

A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

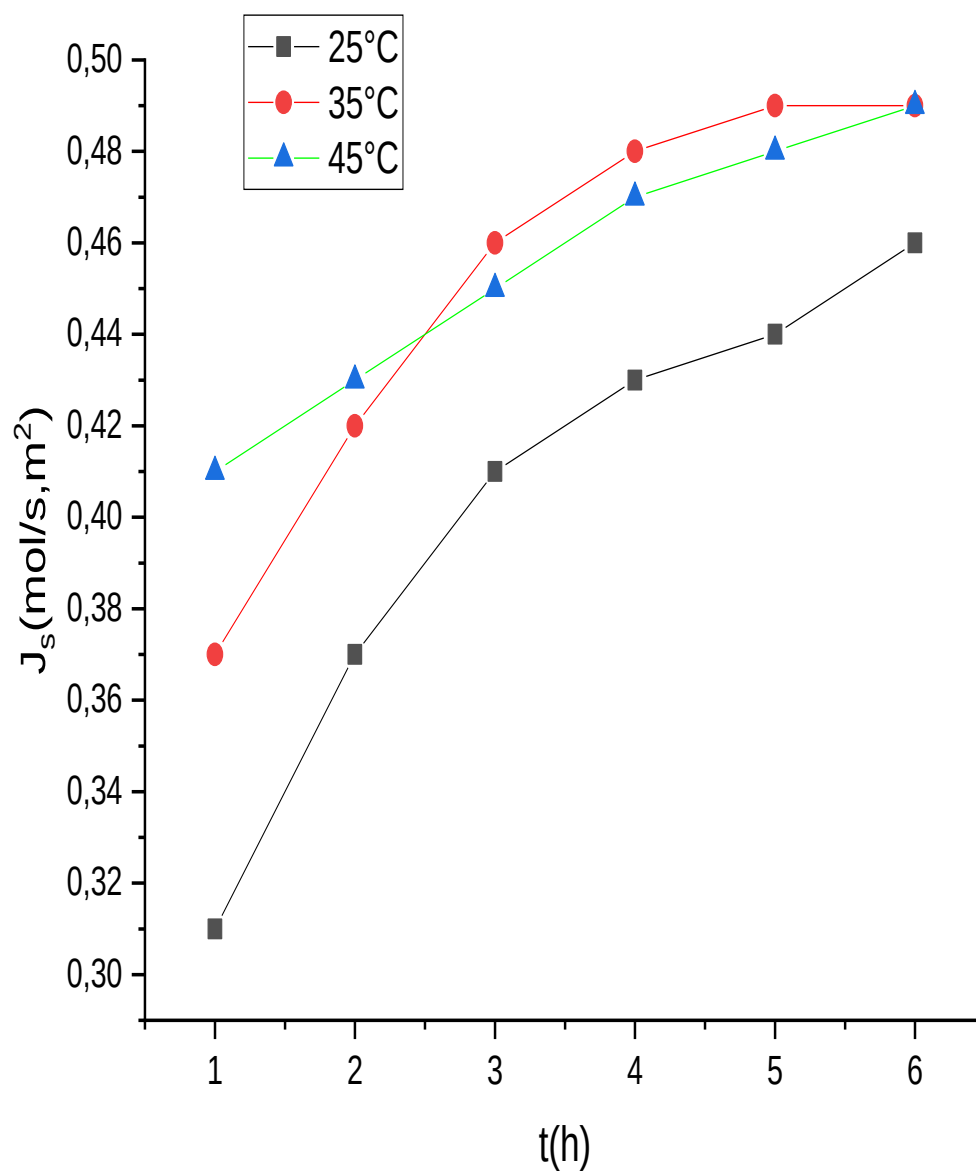


Figure IV.3 ; Flux molaire de la diffusion du Dextran au sein de la membrane M1 pendant 6h
A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

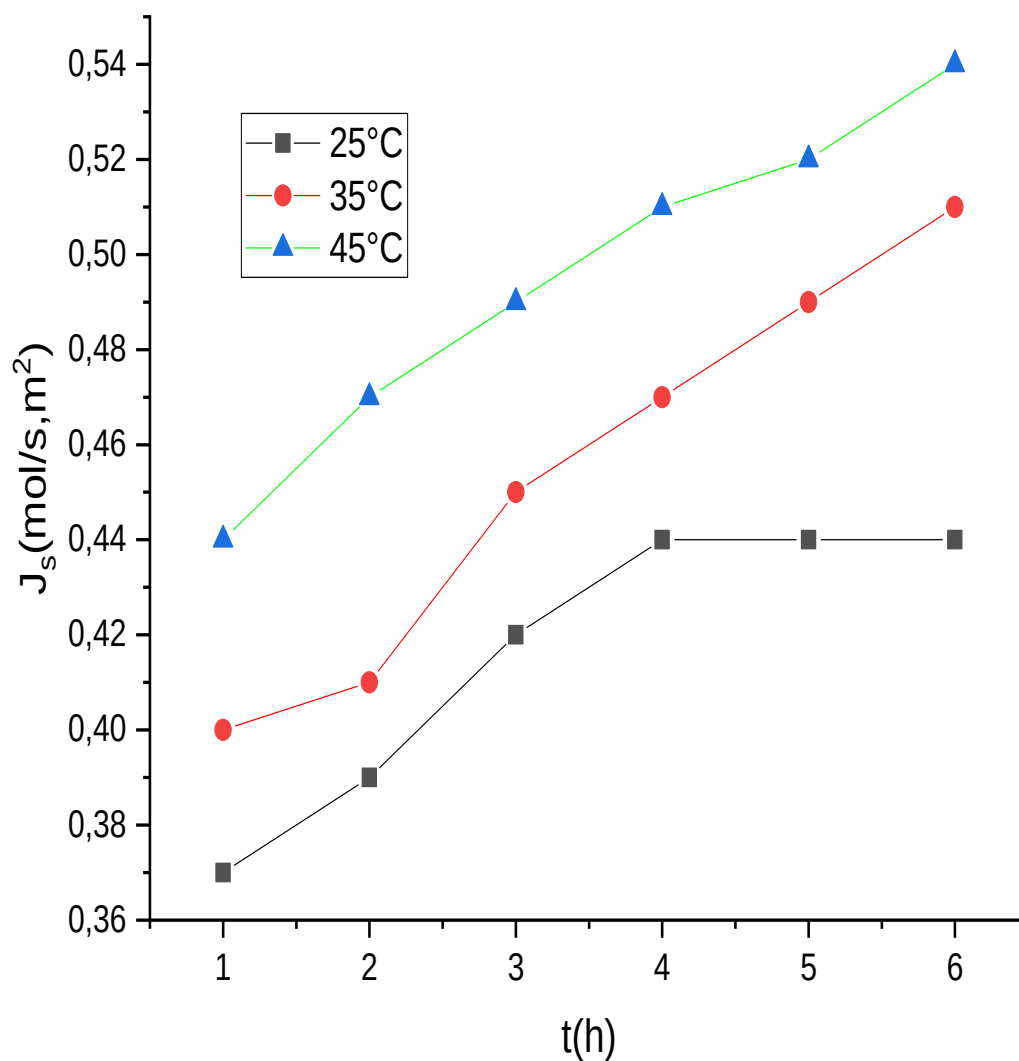


Figure IV.4 ; Flux molaire de la diffusion du BSA au sein de la membrane M1 pendant 6h
A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

b. Evolution de la concentration C_2 dans le compartiment 2

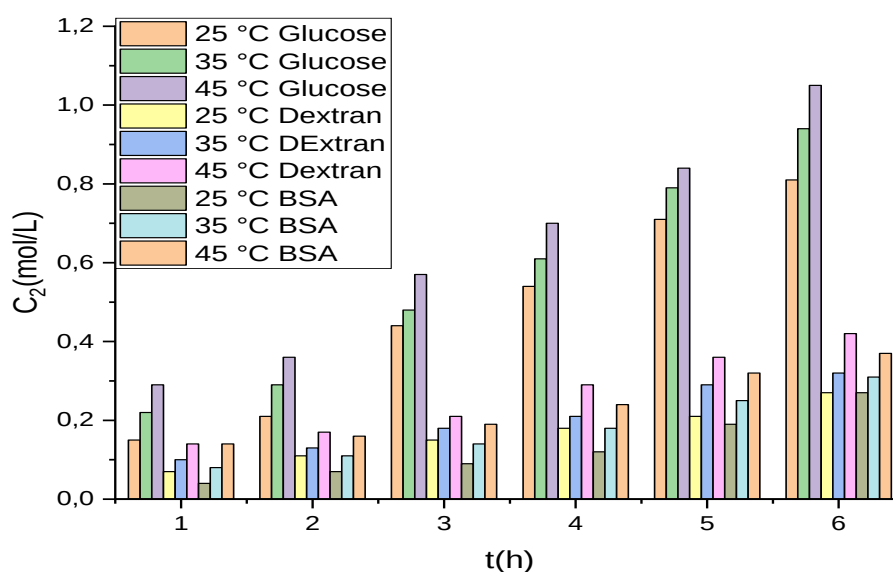


Figure IV.5 ; Comparaison entre les concentrations C_2 des molécules organiques à différentes températures 25°C ;35°C et 45°C

IV.5.2.Cas de la diffusion des molécules organiques dans la membrane M2

a. Variation du flux molaire

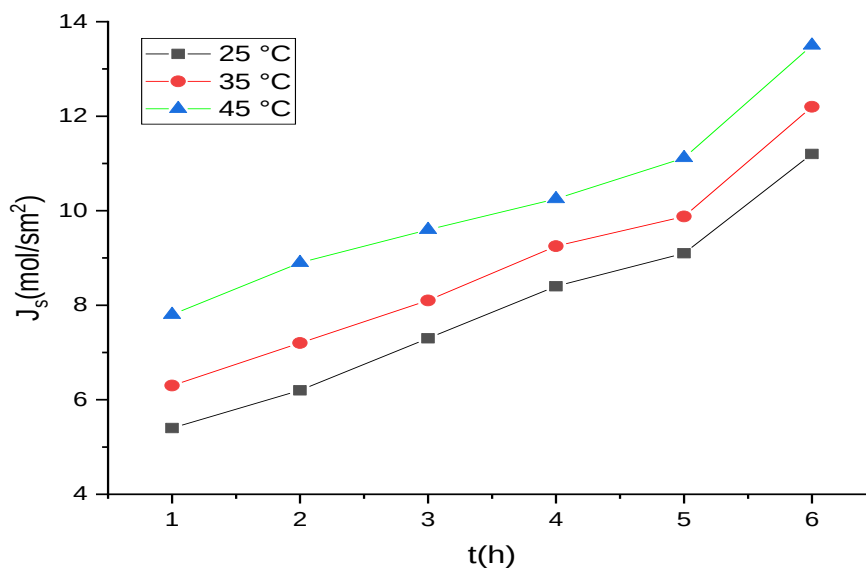


Figure IV.6 ; Flux molaire de la diffusion du glucose eau sein de la membrane M2 pendant 6h

A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

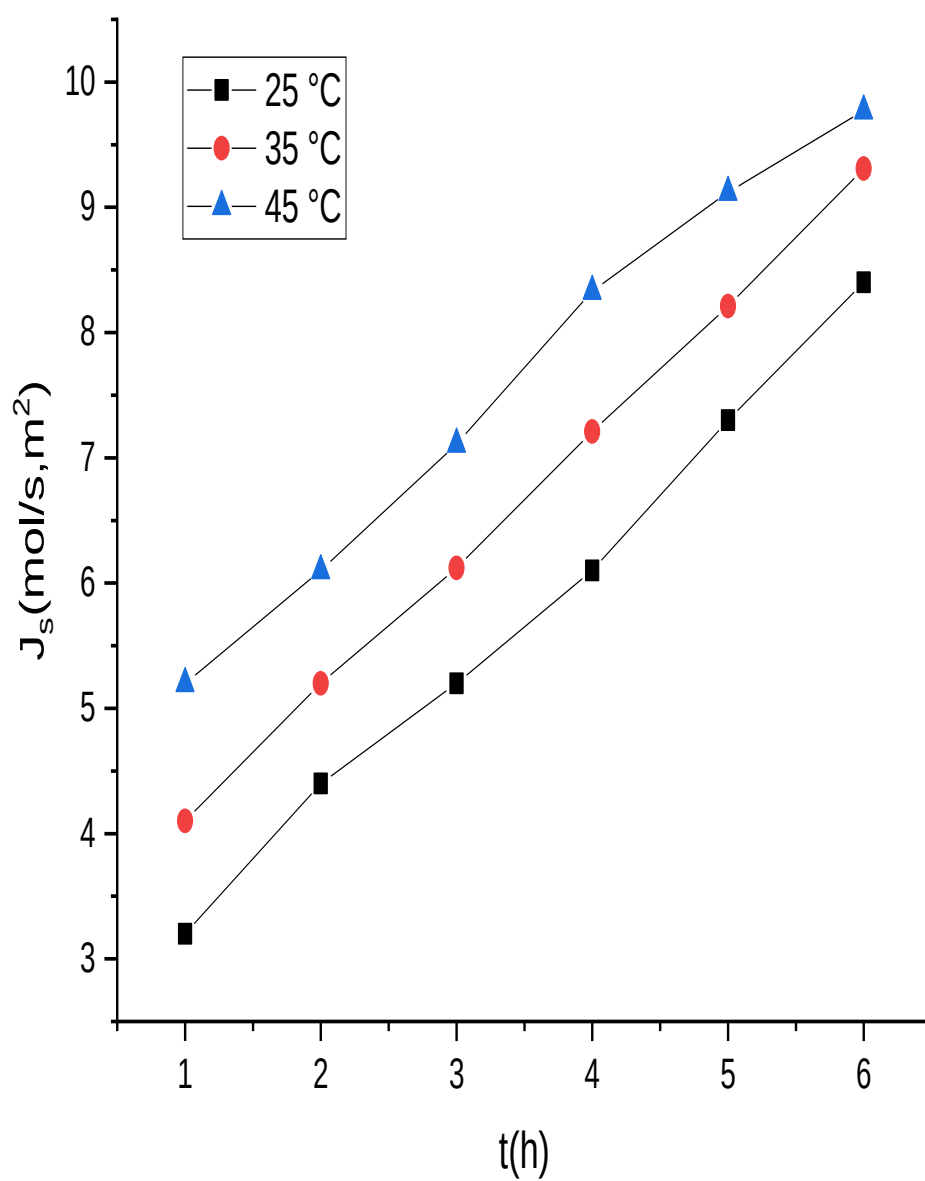


Figure IV.7 ; Flux molaire de la diffusion du Dextran au sein de la membrane M2 pendant 6h
A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

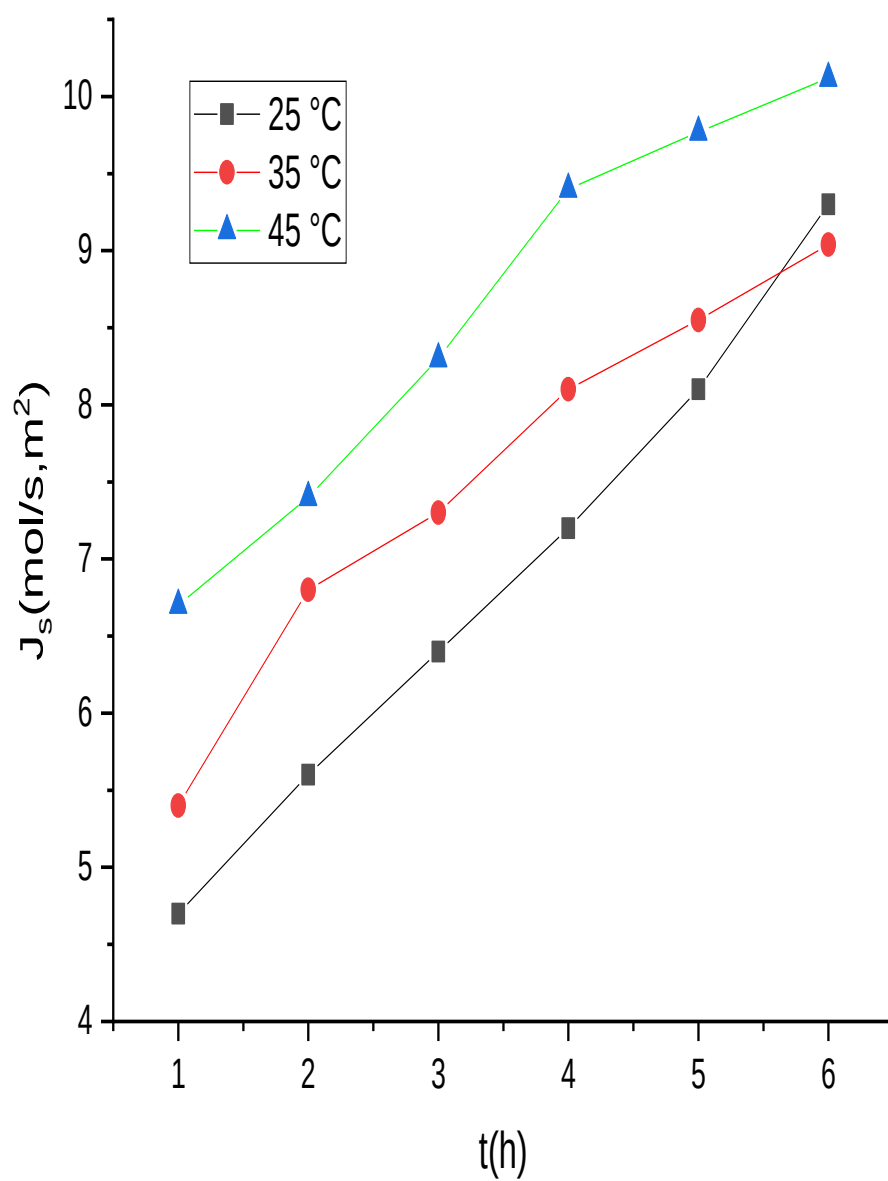


Figure IV.8 ; Flux molaire de la diffusion du BSA au sein de la membrane M2 pendant 6h
A différentes températures 25°C ,35°C et 45°C

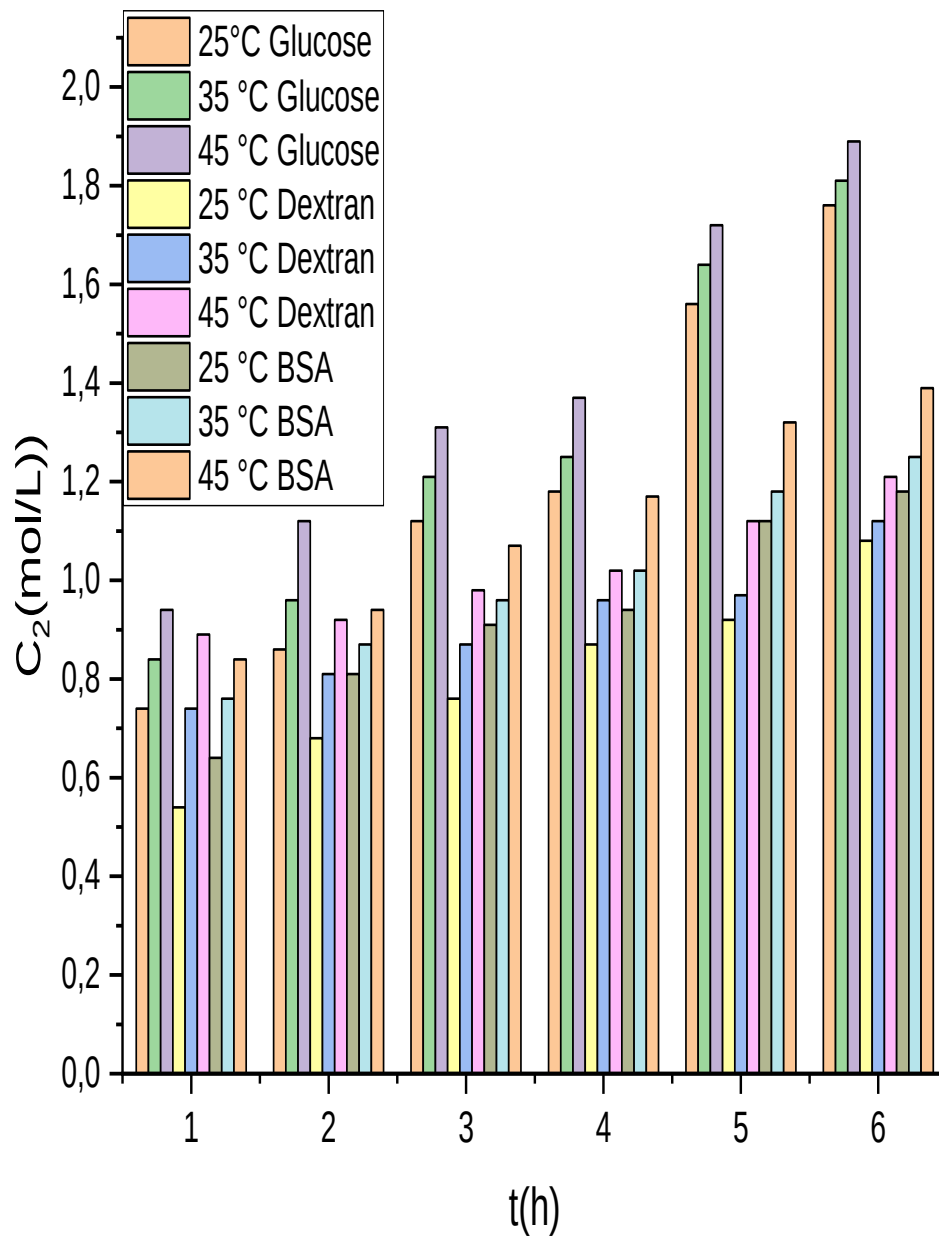


Figure IV.9 Comparaison entre les concentrations C_2 des molécules organiques à différentes températures 25°C ;35°C et 45°C

IV.6.Discussion et interprétation des résultats

Les différents tests montrent le rapport qui existe entre la taille des molécules organiques, les coefficients de diffusion et les diamètre des pores des membranes, car effectivement il a été

constaté que les valeurs des flux molaires représenté dans les figures IV.2 ,IV.3 et IV.4 augmentent d'une manière progressive lors de la diffusion dans la membrane M1 avec des différences entre les différents molécules

La migration des molécules organique du compartiment 1 vers le compartiment 2 durant un interval de temp de 6 heure est justifié par la courbe représenté dans la Figure IV.4 d'où l'effet de la température dans la diffusion et le transfert des molécules organiques entre les deux compartiments .En plus il a était observé aussi une différence entre les concentrations des molécules organiques dans le compartiment 2 ,ce qui mis en évidence à la fois les tailles de ces molécules mais aussi leur coefficient de diffusion et le diamètre des pores .

Dans le deuxième cas ,en présence d'une membrane M2 possédant un diamètre de pore supérieur deux fois par rapport ,les résultats des tests montre que les valeurs des flux molaires représenté dans les figures figures IV.2 ,IV.3 et IV.4 sont beaucoup plus supérieur par rapport au premier cas ,c'est-à-dire en présence de la membrane M1 ayant un diamètre pore inférieur . Ces résultats montre l'effet combiné des tailles des molécules, des coefficients de diffusion et surtout de taille des pores dans le phénomène de transfert au niveau des matrices membranaires

V. Conclusion et perspectives

Durant ce travail de recherche, nous avons étudié le phénomène de diffusion des molécules organiques sous l'effet d'un gradient de concentration au sein des différentes matrices membranaires sous l'effet différentes températures .Dans ce contexte ,il a été trouvé que la température influe sensiblement sur le transfert moléculaire provoquant à la fois une augmentation du phénomène d'agitation thermique mais aussi une possibilité légère expansion des pores des membranes ,ce qui va accroître le taux de passage des molécules organiques .Cette migration moléculaire dépend aussi de plusieurs paramètres comme la taille des molécules mais aussi leur coefficient de diffusion et surtout la taille des pores. Bien que le phénomène de diffusion dans un milieu poreux est considéré comme un sujet qui suscite une attention assez particulière surtout dans les applications liés aux différents secteurs industriels .Les recherches se poursuivent afin de répondre à des problématiques liées à des thématiques assez importantes tel

que la séparation que les phénomènes de séparation solides liquides et les procédés de concentration des solutions liés aussi au secteur médical et agroalimentaire

Référence

CHAPTER I :

[1] A. Fick, « Über Diffusion », *Annale der physis und chemise* –Joseph Fourier , *Théorie analytique de la chaleur*, 1822

[2] J. C. Maxwell, « On the dynamical théorie of gases », *The Scientific Papers of J. C. Maxwell*, 1965

[3] Joseph Oakland Hirschfelder, Charles Francis Curtiss et Robert Byron Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, 1966

[4] Lars Onsager, « Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I », *Physical*

[5] William Sutherland, « A Dynamical Theory of Diffusion for Non-Electrolytes and Molecular Mass of Albumin »

[6] (de) Albert Einstein, « Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen »

[7] Helmut Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer-Verlag, 2007 - Yakov Fränkel, « Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern », *Zeitschrift für Physik*

[8] Carl Wagner et Walter Schottky, « Theorie der geordneten Mischphasen », *Zeitschrift für Physik und Chemist B*

[9] David Enskog, « Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen », *These Soutane à l'université d'Uppsala*, 1917

[10] Stephen Whitaker, « The equations of motion in porous media », *Chemical Engineering Sciences*

[11] Enrique Sanchez-Palencia, « Comportement local et macroscopique d'un type de milieu physiques hétérogènes », *International Journal of Engineering Sciences*

[12] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller et Edward Teller, « Equation Of State Calculassions by Fast Comptine Machines », *Journal of Chemical Physis*

[13] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holley, Stanley R. Coucha, Fundamentals of Analytical Chemistry, 1964

[14] J.G. Kirkwood, R.L. Baldwin, P.J. Dunlop, L.J. Gosting, G. Kegeles (1960)Flow equations and frames of reference for isothermal diffusion in liquids. The Journal of Chemical Physics

[15] Flow equations and frames of reference for isothermal diffusion in liquids. The Journal of Chemical Physics

[16] Weiss, G. (1994). Aspects and Applications of the Random Walk.

[17] Portail éducatif: Alvéoles: fonction, définition et sacs

[18] Encyclopédie Britannica: Néphron

[19] The Knowledge Project: Processus homéostatiques de thermorégulation

[20] Anatomie humaine: comment fonctionne la diffusion

[21] Le prix Nobel de chimie 2003 »sur NobelPrize.org

[22] Fick, A. (1855). "Ueber Diffusion". Annalen der Physik (en allemand).

Fick, A. (1855). "V. On liquide diffusion". Phil. Mag.

[23] Philibert, Jean (2005). "Un siècle et demi de diffusion: Fick, Einstein, avant et au-delà" (PDF). Fondamentaux de la diffusion.

[24] Vázquez, J. L. (2006). "L'équation moyenne poreuse". Théorie mathématique. Oxford Univ. Presse.

[25] Gorban, A. N. ; Sargsyan, H. P. ; Waheb, H. A. (2011). "Modèles Quasi chimiques de Diffusion Non Linéaire à Composants Multi composants".

Modélisation mathématique des phénomènes naturels.

[26] Atkins, Peter; de Paula, Julio (2006). Chimie physique pour les sciences de la vie. -Conlisk, A. Terrence (2013). Essentiels de la micro et nanofluidique: avec des applications aux sciences biologiques et chimiques. La presse de l'Université de Cambridge.

[27] Williams, F.A. (1985). «Annexe E». Théorie de la combustion. Benjamin / Cummings.

[28] Joseph Fourier, Théorie analytique de la chaleur, 1822

[29] Taylor, Ross; Krishna, R. (1993). "Transfert de masse à plusieurs composants". Willy.

[30] James Clerk Maxwell, « On the dyn amical théorie of ganses », The Scientific Papiers of J. C. Maxwell, 1965, Volume 2

[31] Josef Stefan, « Über das Gleichgewicht und Bewegung, insbesondere die Diffusion Von Guichen », Sitzungsberichte der Kaiser lichen Académie der Wissenschaften Wien,

CHAPITER II :

- [1] Mulder M., Principes de base de la technologie des membranes, Kluwer Académique Publisher, Pays-Bas, 1996
- [2] Charyn, M (1998). Manuel d'ultrafiltration et de microfiltration. Lancaster, PA: económico Publishing Co., Inc.
- [3] Sydney, Andrew L .; Zeman, Leost J., Microfiltration et ultrafiltration: principes et applications, New York, CRC, 1996
- [4] Pinaud, I., Freeman, B.D., Formation et modification des membranes, ACS, 1999.
- [5] Osada, Y., Naka-gawa, T., Membrane Science and Technologie, New York: Marcel Dekker, Inc., 1992.
- [6] Carola et al. 2007.
- [7] Nguyen, 1999 et Buisson et al. 1998 .
- [8] Sforza et al 1999
- [9] M. Mulder, Principes de base de la technologie des membranes, 2e éd. 1996. Dordrecht; Boston: Éditeurs universitaires Kluwer
- [10] H. Trautmann, Introduction to Membrane Science and Technologie, 1 édition. Weinheim, Allemagne: Willy-VCH, 2011.
- [11] - Aimer, P. Balchin, et A. Maurel, « Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT)
- [12] A. F. Ismail et L. I. B. David, «A rêviez on the lattes développement of carbone membranes pour la séparation des gaz », J. Membre. SCI.

[13] W. Baker, Technologie des membranes et applications, 2e éd. Californie: John Willy et fils, 2004

[14] P. Apte et C. A. Buckley, «Catégories d'opérations membranaires», dans Traitement progrès de la membrane, New York: Mc Gram-Hill, 1996

[15] Baker RW (2004) Technologie et applications des membranes. Willy, Chichester

[16] Laila BS, Kochkodan V, Hashaikeh R, Hilal N (2013) Une revue sur la fabrication de membranes : structure, propriétés et relation de performance. Dessalement

[17] Singe KSW, Everett DH, Haut RAW, Moscou L, Peretti RA, Roquera J, Siemieniowska T (1985) Rapport de données de physisorption pour

[18] Trautmann H, Giorno L, Diola E (2006) Une introduction à la science et à la technologie des membranes. BET multimédia, Rome

[19] Jeunot J.P (1985) Analyse morphologique des milieux poreux. In Annales de chimie. Lavoisier.

CHAPITER III :

[1] Paul Arnaud (1990), Cours de chimie organique, 15e édition, Premier cycle universitaire,

[2] Jacques Angenault (1995), La Chimie – dictionnaire encyclopédique,

[3] Jean-Pierre Mercier, Philippe Godard (1995), Chimie organique - Une initiation, Presses polytechniques et universitaires romandes

Jean-Pierre Mercier, Philippe Godard, p. 1. et Peter Atkins, Loretta Jones, p. 15.
Et Jacques Ange Nault, p. 104

[4] Gerald Kapp, Biologie cellulaire et moléculaire: Concepts and expérimentés, De Boeck Supérieur, 2010

[5] en chimie organique, l'ionisation des composés est toujours très limitée et Raymond Que let, p. 3

[6] Groupe organelle : « tout groupe substituant organique, indépendamment de son groupe fonctionnel, possédant une valence libre sur un atome de carbone » (Robert Pacino et al. p. 59, et (en) cet article du Gold Book).

[7] Robert Pacino et al, p. 52, et (en) cet article du Gold Book. et Maurice Bernard, p. 2. Et Huheey, Keiter et al chapitre 15, p. 623

[8] Peter Atkins, Loretta Jones (1998), Chimie - molécules, matière, métamorphoses, 3e édition, De Boeck Université

[9] Maurice Bernard (1994), Cours de chimie minérale , 2e édition, Premier cycle universitaire,

[10] Robert panic, Jean-Claude Richer, Jean Rigaudy (1996), Nomenclature et Terminologie en Chimie organique, Éditions techniques de l'ingénieur

Référence

[11] John H. Fletcher, Otis C. Demer, Robert B. Fox, Nomenclature of organique compound. Principe and practice, Avances in Che Mistry Séries 126-1974

[12] A. Kurmann, Chimie organique générale (3 vol.), Librairie Armand Colin, 1960

[13] Geraldo Camargo de Carvalho, Química orgânica moderna (2 vol.), Livraria Nobel

[14] Donald J. Cram et George S. Hammond, Chimie organique, Gauthier-Villars, Paris, 1965