



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Des Matériaux

Par :

**Melle Taibi Iness &
Melle Tianti Bouchra**

Sur le thème

Etude de vieillissement d'une membrane à base de polysulfone

Soutenu publiquement le 07 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BELKHOUCHE Nasreddine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme ZAIR Latifa	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme ABDOUNE Fatima Zohra	Professeure	Université de Tlemcen	Encadrante

Année universitaire 2022-2023

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), au département de chimie faculté des sciences, Université ABOU-BEKR-BELKAID-TLEMCEN, sous la direction du professeur Madame .ARABECHE Khadîdja.

Nous adressons nos vifs remerciements, à notre encadreur Madame ABDOUNE Fatima Zohra, pour avoir acceptée de nous diriger, nous tenons à souligner sa disponibilité, ses idées, ses expériences et à la confiance qu'elle nous a procuré et pour tous ces conseils afin de mener à bien ce travail.

Nous remercions aussi, Monsieur BELKHOCHE Nasreddine professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, d'avoir accepté de présider ce jury de mémoire et d'avoir pris le temps de lire ce travail.

Nous remercions vivement madame ZAIR Latifa maître de conférences à L'Université de Tlemcen, pour avoir acceptée de participer à ce jury de soutenance et de donner son précieux temps pour examiner ce travail.

Je souhaite exprimer mes vifs remerciements à tous les membres du laboratoire LRM surtout à l'ingénieur du laboratoire, Mr BENABDELLAH Sid Ahmed, pour son aide et ses orientations

Enfin, j'aurai une pensée particulière pour mes très chers parents, pour leur soutien et les encouragements dont ils m'ont fait bénéficier pendant toute cette période.

1^{er} Dédicaces :

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous mes proches, pour commencer par ma famille qui m'a doté d'une éducation digne et respectable, et d'un amour qui a fait éclore le meilleur de moi-même durant les grandes étapes de ma vie.

Ma très chère mère Quoi que je fasse ou que je dise à ton sujet ce ne sera jamais assez pour te remercier pour ta juste valeur, ton affection m'a attendri, et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études, et enfin ta présence à mes coté est une source de force et de motivation pour traverser les obstacles de cette vie.

Mon Cher père ... pour le gout de l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa rigueur exigeante et les sacrifices et qualité humaine qui m'ont permis de vivre ce jour.

Ma chère sœur « Nesrine » ... présente dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et qui était mon double esprit à tout moment.

Mes chères frères « Walid et Sid Ahmed » ... avec qui la vie de famille dans ce bas monde est un bonheur complet.

Mon binôme Tianti Bouchra ...En plus d'être mon binôme, elle m'a aidée beaucoup durant mon parcours universitaire et même personnel, et c'était grâce à elle qu'on a pu faire cet humble travail.

Mes cousines Rawnak et Hanin et Hadil qui ont été toujours là pour m'encourager, et bien sûr toute ma famille

Mes exceptionnels âmes amis Fethallah, Ali et Imene. Ils sont tellement exceptionnels que je ne puisse rien faire sans les consulter

Un grand merci à nos frères et nos sœurs Nous tenons à saluer plus globalement toute notre promotion de chimie des matériaux.

2^{ème} Dédicaces :

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous mes proches, pour commencer par ma famille qui m'a doté d'une éducation digne et respectable, et d'un amour qui a fait éclore le meilleur de moi-même durant les grandes étapes de ma vie.

Ma très chère mère Quoi que je fasse ou que je dise à ton sujet ce ne sera jamais assez pour te remercier pour ta juste valeur, ton affection m'a attendri, et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études, et enfin ta présence à mes coté est une source de force et de motivation pour traverser les obstacles de cette vie.

Mon Cher père ... pour le gout de l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa rigueur exigeante et les sacrifices et qualité humaine qui m'ont permis de vivre ce jour.

Ma chère sœur « Siham » ... présente dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et qui était mon double esprit à tout moment.

Mes chères frères « Mohammed et Houcine » ... avec qui la vie de famille dans ce bas monde est un bonheur complet.

Mon binôme Taibi Iness ...En plus d'être mon binôme, elle m'a aidée beaucoup durant mon parcours universitaire et même personnel, et c'était grâce à elle qu'on a pu faire cet humble travail.

Mes neveux Nour el houda et Abdel illah qui ont été toujours là pour m'encourager, et bien sûr toute ma famille

Mes exceptionnels âmes amis Ali, Fethallah et Aya. Ils sont tellement exceptionnels que je ne puisse rien faire sans les consulter

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Recherche Bibliographique

I. Introduction.....	3
I.1. Définition de la membrane	3
I.2. Différente type de la membrane	4
I.2.1. Membranes naturelles modifiées	4
I.2.2. Membranes polymères synthétiques.....	4
I.3. Classification des membranes.....	4
I.3.1. Selon leur nature	4
I.3.1.1. Membrane organique	4
I.3.1.2. Membrane inorganique (ou minérale).....	5
I.3.1.3. Membrane hybride	5
I.3.1.4. Membrane composite	5
I.3.1.5. Membrane à charge électrique.....	6
I.3.2. Selon leur porosité.....	7
I.3.2.1. Membrane poreuse	7
I.3.2.2. Membrane dense.....	7
I.3.3. Selon leur morphologie	7
I.3.3.1. Membranes symétriques (isotrope).....	7
I.3.3.2. Membrane asymétrique (anisotrope).....	8
I.4. Propriétés des membranes.....	8
I.4.1. Flux de perméat	8
I.4.2. Sélectivité.....	8
I.4.3. Perméabilité	9
I.4.4. Seuil de coupure	9
I.4.5. Le caractère hydrophile et hydrophobe des membranes.....	9
I.4.6. Taille des pores	9
I.4.7. La porosité membranaire	10
I.4.8. Durée de vie des membranes	10

I.4.9.	Résistance des membranes	10
I.5.	Les procédés membranaires	11
•	Filtration	11
I.5.1.	Microfiltration (MF)	11
I.5.2.	Ultrafiltration (UF)	12
I.5.3.	Nanofiltration (NF)	12
I.5.4.	Osmose inverse (OI).....	12
II.	Procédés d'élaborations des membranes.....	14
II.1.	Frittage	14
II.2.	Etirement	14
II.3.	Irradiation- corrosion.....	14
II.4.	Inversion de phase	15
II.4.1.	Séparation de phase induit thermiquement (TIPS)	15
II.4.2.	Séparation à partir de la phase vapeur (VIPS)	16
II.4.3.	Séparation de phase induite par évaporation (LEPIS)	16
II.4.4.	Précipitation par immersion	17
III.	Application	17
III.1	Membrane organique PSF/PEG	17
III.2.	Membrane hybride (PSF/PEG) /TiO ₂	18
IV.	Conclusion.....	19

Chapitre II : Partie Expérimentale

I.	Choix de constituants	20
I.1.	Les polymères.....	20
I.1.1.	Polysulfone (PSF)	20
I.1.2.	Polyéthylène glycol (PEG)	21
I.2.	Solvants et non solvants	22
I.2.1.	Les solvants	22
I.2.1.1.	Le chloroforme (Trichlorométhane).....	22
I.2.1.2.	Diméthylacétamide (DMAC)	23
I.2.2.	Le non-solvant.....	24
I.3.	Nanoparticules TiO ₂	24
II.	Synthèse des membranes.....	25

II.1.	Compositions des membranes	25
II.2.	Préparation des mélanges	25
II.3.	Procédés d'élaboration	26
II.4.	Préparation des membranes hybrides (PSF/PEG) /TiO ₂	29
III.	Etude de vieillissement des membranes.....	30
IV.	Détermination des épaisseurs	31

Chapitre III : Résultats et Discussions

I.	Membrane organique	32
I.1.	Texture des membranes	32
I.2.	Epaisseur des membranes	32
I.3.	Analyse Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	35
•	Principe de FTIR	35
•	Appareillage	35
•	Résultats.....	36
I.4.	L'analyse m mécanique dynamique (DMA).....	39
•	Principe de DMA	39
•	Appareillage	40
•	Résultats.....	40
I.5.	La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	43
•	Principe de DSC	43
•	Appareillage	44
•	Résultats.....	44
I.6.	Analyse par microscopie électronique à balayage	47
•	Principe de MEB.....	47
•	Appareillage	47
•	Résultats.....	48
II.	Membrane hybride	48
✚	La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	49
III.	Etude vieillissement	49
✚	La spectroscopie ultraviolette visible (UV-Visible).....	50
•	Principe d'UV-Visible	50
•	Appareillage	50
•	Résultats.....	51

Conclusion..... 54

Référence..... 56

Liste des figures :

Figure I.1 : membrane sélective	3
Figure I.2 : membrane composite.....	6
Figure I.3 : Représentation schématique d'une membrane à charge.....	6
Figure I.4 : (a) membrane symétrique poreuse, (b) membrane symétrique dense	7
Figure I.5 : Schéma des membranes anisotropes.....	8
Figure I.6 : Classement des procédés membranaire selon la taille des molécules à séparer.....	13
Figure I.7 : Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiation	15
Figure I.8 : Membranes préparer par séparation de phase induite thermiquement (TIPS)	16
Figure I.9 : membranes préparer par séparation de phase induit (EPIS, VIPS)	16
Figure II.1 : Structure chimique de polysulfones.....	20
Figure II.2 : polyéthylène glycol "PEG"	21
Figure II.3 : Diméthylacétamide (DMAC).....	23
Figure II.4 : Distribution de taille des nanoparticules de TiO ₂	24
Figure II.5 : a) : Balance. b) Agitateur Mécanique.....	26
Figure II.6 : Schéma représentatif des techniques d'inversion de phase	29
Figure II.7 : schéma représentatif de l'élaboration de membrane hybride.....	30
Figure II.8 : Micromètre électronique modelé IP54.....	31
Figure III.1 : Dispositif expérimental FTIR.....	35
Figure III.2 : Spectre FTIR des membranes M7 et M6.....	37
Figure III.3 : Spectre FTIR des membranes M2 et M3.....	37
Figure III.4 : Spectre FTIR des membranes M7 et M3.....	38
Figure III.5 : Spectre FTIR des membranes M2, M3 et M4	38
Figure III.6 : DMA Q800	40
Figure III.7 : module de stockage E' en fonction de la température pour	

les membranes M3 et M7	40
Figure III.8 : module de stockage E' en fonction de la température pour les membranes M2, M3 et M4.....	41
Figure III.9 : module de stockage E' en fonction de la T pour les membranes M1, M2	41
Figure III.10 : module de perte E'' en fonction de T pour les membranes M3 et M7	42
Figure III.11 : module de perte E'' en fonction de T pour les membranes M2, M3 et M4.....	42
Figure III.12 : module de perte E'' en fonction de T pour les membranes M1 et M2	42
Figure III.13 : DSC Q2000	44
Figure III.14 : thermogramme d'analyse DSC de M3et M7	45
Figure III.15 : thermogramme d'analyse DSC de M2, M3 et M4	45
Figure III.16 : thermogramme d'analyse DSC de M2 et M1	46
Figure III.17 : Dispositif expérimental du MEB.....	47
Figure III.18 : Images des membranes obtenues par MEB (a) M1, (b) M5....	48
Figure III.19 : thermogramme d'analyse DSC de Mh	49
Figure III.20 : dispositif expérimental La spectroscopie ultra-violet visible ..	50
Figure III.21 : les spectres de la membrane M4 avant / après exposition.....	51
Figure III.22 : les spectres la membrane M5 avant / après exposition.....	51
Figure III.23 : les spectres la membrane Mh avant / après exposition.....	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification IUPAC des pores suivant leur taille.....	7
Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du polysulfone (PSF)	20
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du Polyéthylène glycol (PEG) .	22
Tableau II.3 : Propriétés de chloroforme	23
Tableau II.4 : Propriétés de DMAC	24
Tableau II. 5 : Propriétés du dioxyde de titane	25
Tableau II.6 : Membranes organique PSF/PEG-6000	27
Tableau II.7 : Membranes organique PSF/PEG-400	28
Tableau III.1 : Epaisseurs des membranes PSU/PEG-6000	33
Tableau III .2: Epaisseurs des membranes PSU/PEG-400	33
Tableau III.3 : Variation des épaisseurs en fonction de la nature de la membrane	33 34
Tableau III .4: Bandes caractéristiques d'une membrane PSU/PEG	36
Tableau III. 5 : Module de stockage G' / module de perte G''	43
Tableau III. 6 : Variation de la transition vitreuse T_g et de la capacité calorifique en fonction de la nature des membranes.....	47
Tableau III. 7 : Membrane hybride élaborée par évaporation	49
Tableau III.8 : la résistance des membranes après le vieillissement.....	52

Liste des abréviations

PSF : polysulfone

PEG : polyéthylène glycol

TiO₂ : dioxyde de titane

ZrO₂: Dioxyde de zirconium

THF: Thin film composite

MMM : membrane à matrice mixte

SSF : flux de surface sélectif

TR : taux de rétention

PVA : alcool polyvinylique

PAA : acide polyacrylique

PVP : polyvinylpyrrolidone

PNA : polyacrylonitrile

OI : osmose inverse

NF : nano filtration (NF),

UF : ultrafiltration (UF)

MF : microfiltration (MF)

R_m : Résistance des membranes

PES : polyéthersulfone

PAH : allylamine hydrochloride

PEMs : polyelectrolyte multilayers

EIPS : séparation de phase induite par évaporation

NIPS : séparation de phase non induite par un solvant

TIPS : séparation de phase induite thermiquement

VIPS : séparation de phase induite par la vapeur

DMAC : diméthylacétamide

Tg : température de transition vitreuse

Mh : membrane hybride

UV-Visible : ultraviolette visible

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier

MEB : microscopie électronique à balayage

DSC : Analyse Calorimétrique Différentielle

DMA : Analyse Mécanique dynamique

Introduction générale

Les méthodes de séparation classiques, telles que la distillation, la cristallisation, le filtrage, l'échange d'ions, l'adsorption et l'extraction par solvant, ont récemment bénéficié d'une nouvelle catégorie de procédures utilisant principalement des membranes [1]. En 1930 le développement de 1ère membrane de filtration, qui est un processus mécanique permettant de séparer les composants d'un mélange via une interface poreuse, "William Elford " a créé une membrane en nitrate de cellulose et en acétate de cellulose pour domaine médicale afin de filtrer les solutions virales [2]. Après cela, d'autres polymères synthétiques tels que polyamides, le polyacrylonitrile, le polysulfone, le polyéthylène etc, ont été utilisés comme matériaux de base pour préparation des membranes. Ces polymères présentent souvent une meilleure résistance mécanique, une meilleure stabilité chimique et thermique que la cellulose [3].

On peut dire que plusieurs scientifiques et chercheurs ont concentré leur attention, au cours des dernières décennies, sur les techniques de séparation membranaires. Cependant La science et les technologies des membranes se développent rapidement pour jouer un rôle de plus en plus important dans de nombreuses applications notamment l'analyse chimique, la production alimentaire, la séparation des gaz, le traitement des eaux usées, l'exploitation des ressources, le diagnostic et le traitement médical [4].

Dans la technologie des membranes, la structure et la performance des membranes sont les caractéristiques importantes sur lesquelles il faut se concentrer car elles peuvent déterminer la bonne efficacité de la membrane. Une membrane efficace se caractérise par une excellente stabilité thermique et mécanique, un flux et un rejet élevés, ainsi que de bonnes propriétés antisalissures [5]. En outre, les pores des membranes sont responsables des propriétés et des innombrables applications des membranes, favorisant les séparations entre les particules de différentes masses molaires [6]. En fonction de la taille moyenne des pores de la membrane et de leurs points de rupture, on distingue quatre types de procédés membranaires : l'osmose inverse (OI), la nanofiltration (NF), l'ultrafiltration (UF) et la microfiltration (MF) [7].

Les membranes en polysulfone (PSF) ont d'excellentes performances pour les processus d'ultrafiltration et de nano filtration, présentant une perméabilité sélective aux ions et aux petites molécules [8]. Ces membranes sont très résistantes d'un point de vue chimique et physique en raison de leur résistance mécanique, de leur stabilité thermique et de leur inertie chimique [9].

L'objectif de notre travail est l'étude de vieillissement des membranes à base de polysulfone en présence d'additif PEG, préparées par différents procédés d'inversion de phase. En outre, l'impact de l'injection de nanoparticules inorganiques sur le développement des membranes hybrides sera

étudié. Dans ce but, plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les membranes préparées à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la calorimétrie différentielle (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA), et suivi de vieillissement par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible).

Ce travail est décomposé en trois chapitres :

- Le premier chapitre contient une étude bibliographique qui comprend des notions générales sur les membranes synthétiques (définition, types, classification, Propriétés des membranes, Les procédés membranaires et Procédés d'élaborations des membranes). Ce chapitre est également consacré à la présentation de plusieurs projets en cours dans le domaine des membranes.
- Le second chapitre décrit le processus expérimental utilisé pour l'élaboration des membranes organiques et hybrides.
- Le troisième et dernier chapitre présente une analyse sur la caractérisation physico-chimique et mécanique des membranes élaborées, ainsi qu'une étude détaillée sur la photo-dégradation des membranes
- On termine notre travail par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus.

Recherche

bibliographique

I. Introduction

Lors de ces dernières années, l'application des matériaux membranaires a connu un essor économique important. Ces matériaux sont généralement classés en deux familles : membranes polymères, membranes inorganiques. Les membranes polymères sont employées dans un domaine très vaste essentiellement pour l'élimination des déchets. Dotées d'une efficacité très importante, On les retrouve dans l'industrie du traitement de l'eau, les industries pharmaceutiques, chimiques et biotechnologiques, ainsi que dans l'industrie laitière.

I.1. Définition de la membrane

Les membranes sont utilisées à la fois comme interphase et barrière sélective qui séparent physiquement deux phases. Ça permet le passage préférentiel d'au moins une espèce par rapport à une autre sous l'influence d'une force de transfert chimique appelée concentration ou d'une force physique appelée pression. Cette mince barrière physique qui appelée membrane peut contrôler le transfert de substances chimiques entre deux environnements isolés. Elle peut également être décrite comme un matériau dense ou poreux constitué de matériaux composites organiques ou inorganiques homogènes ou mixtes. [10]

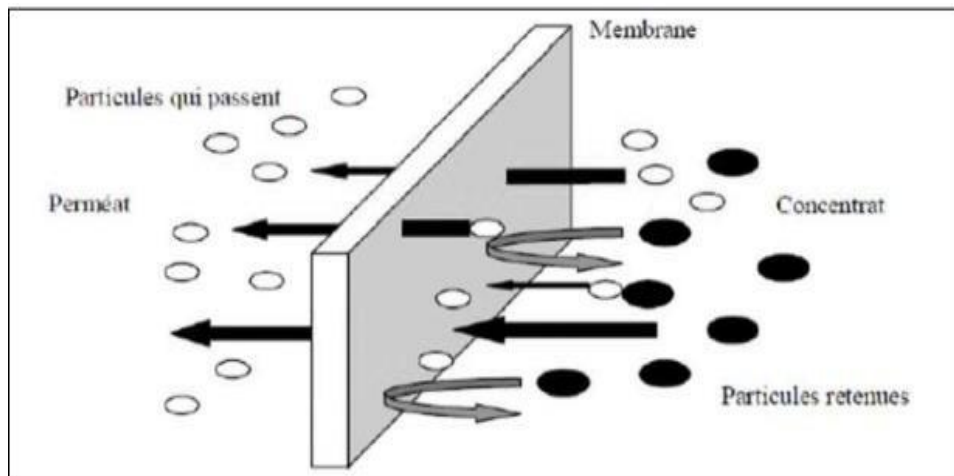


Figure I.1 : membrane sélective [11]

I.2. Différents types de membrane

I.2.1. Membranes naturelles modifiées

Ces matériaux sont souvent dérivés de la cellulose (cellulose régénérée, acétate de cellulose, etc...), ils présentent une bonne perméabilité, par contre ils ont montré une faible résistance thermique et chimique. [12]

I.2.2. Membranes polymères synthétiques

Elles se présentent sous forme de films organiques, utilisé suite à sa large gamme d'utilisation à ph (2 à12) et sa stabilité thermique. Ces dernières sont constituées de polymère synthétique (polyamide, polysulfone, polyfurane...). [12]

I.3. Classification des membranes

Les membranes sont classées par familles selon : leur nature, leur porosité et leur morphologie

I.3.1. Selon leur nature

I.3.1.1. Membrane organique

Les membranes organiques sont produites à partir de polymères synthétiques [13] ou d'acétate de cellulose. Parmi les polymères les plus couramment utilisés, on trouve les polysulfones, les polyamides aromatiques, les polyamides, les polyéthersulfones, les polycarbonates et les polymères fluorés [14] qui ont principalement une structure asymétrique. Le plus souvent, un premier polymère à structure poreuse importante est utilisé comme support (polyester, etc.), et un second polymère constitue la couche active de la membrane. La variété des polymères disponibles permet un large éventail d'applications (on choisit un polymère en fonction de ses propriétés pour répondre à un problème particulier). Bien que leur résistance thermique et chimique soit quelque peu limitée, les membranes organiques sont les plus économiques que les membranes minérales. Ils ont permis d'étendre la technologie de filtration membranaire à de nombreux secteurs industriels, ce qui a considérablement augmenté le nombre d'applications des procédés à base de membranes. [15]

Deux procédés sont utilisés pour préparer les membranes organiques : l'inversion de phase et la polymérisation interrassiale.

L'inversion de phase est utilisée pour la production de membranes

Elle consiste à déposer sur un support poreux (textile, tissé) (moins de 100 microns) une fine couche (entre 0,3 et 0,3 microns) de polymère concentré (collodion), qui est précipité par immersion dans un bain sans solvant, souvent de l'eau. [16]

I.3.1.2. Membrane inorganique (ou minérale)

Ces membranes, constituées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone, sont dotées d'une structure composite et asymétrique. Elles sont revêtues de plusieurs couches d'oxydes minéraux tels que l'aluminium, le ZrO_2 et le TiO_2 [17]. Les couches filtrantes, malgré leur faible épaisseur, jouent un rôle essentiel dans la séparation des solutés en raison de la taille de leurs pores, tandis que le support assure la résistance mécanique nécessaire. Leur résistance mécanique, chimique et thermique leur permet de fonctionner dans des conditions plus exigeantes que les membranes organiques, supportant des pressions allant jusqu'à 40 bars, des températures allant jusqu'à 120°C et des plages de pH de 1 à 14 [18].

I.3.1.3. Membrane hybride

Les membranes hybrides sont constituées de mélanges de phases organiques et inorganiques. Généralement, les particules inorganiques (adsorbants) sont dispersées dans une matrice polymère. Le matériau correspondant est souvent appelé membrane à matrice mixte (MMM). Cette conception offre la possibilité de combiner la facilité de mise en œuvre du polymère et les performances supérieures de séparation des gaz des matériaux inorganiques. [19]

La phase inorganique dispersée peut agir comme un tamis moléculaire ou comme un matériau à flux de surface sélectif (SSF). Dans d'autres cas, les interactions entre les deux phases peuvent ouvrir les distances inter-chaînes, améliorant ainsi la sélectivité et la perméabilité. La présence de matériaux inorganiques dans une matrice polymère peut également améliorer les propriétés physiques, thermiques et mécaniques pour les environnements agressifs et stabiliser la membrane polymère contre les changements de perméabilité avec la température. [20]

I.3.1.4. Membrane composite

Les membranes composites, également (appelées TFC ou thin film composite) [21] constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de compositions chimiques différentes. Elles se composent généralement d'un tissu ou d'un non-tissé (60-80 nm) sur le fond qui sert de support à une couche intermédiaire avec un matériau

à petits pores (50-100 nm), et d'une couche fine et sélective (100-200 nm) sur le dessus [22]. La majorité des membranes composites sont des membranes planes ou tubulaires pour la nano filtration ou l'osmose réversible, Ces membranes améliorent la perméabilité de la membrane.

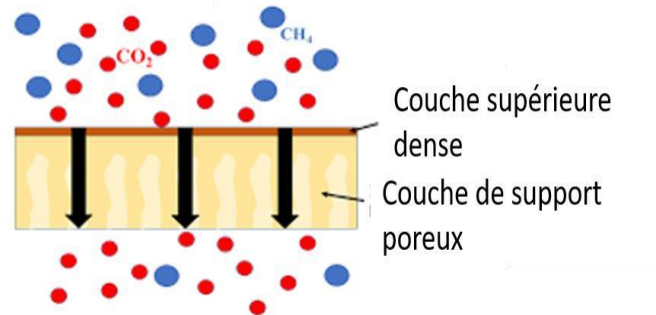


Figure I.2 : membrane composite [23]

I.3.1.5. Membrane à charge électrique

Une membrane chargée a une structure poreuse. Les parois des pores portent des ions fixes qui peuvent être chargés positivement ou négativement. Pour les cations, la membrane est appelée membrane échangeuse d'anions. Pour les ions fixes négatifs, on parle de membrane échangeuse de cations. La séparation sur des membranes chargées est obtenue non seulement par la taille des pores, mais également par l'exclusion des ions Co de la membrane. Les membranes composées d'un mélange de segments macroscopiques chargés négativement et positivement sont appelées membranes mosaïques.

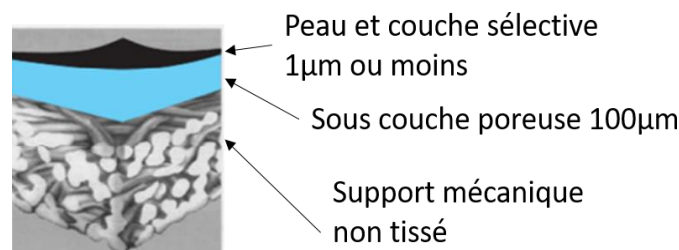


Figure I.3 : Représentation schématisée d'une membrane à charge [24]

I.3.2. Selon leur porosité

I.3.2.1. Membrane poreuse

Ces membranes sont constituées de trous dont la taille est supérieure à celle d'une molécule. Trois pores sont distingués par International Union Of Pure And Applied Chemistry (L'IUPAC) selon leurs tailles. [25].

Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille des pores	<2 nm	2-50 nm	>50 nm

Tableau 1 : Classification IUPAC des pores suivant leur taille [26]

I.3.2.2. Membrane dense

Ce terme indique qu'il n'y a pas de pores microscopiques dans ces membranes puisqu'elles en sont dépourvues (pas de pores). Elles sont constituées d'une membrane dense à travers laquelle le perméat se diffuse lorsqu'il est soumis à une pression ou à une concentration. [27]

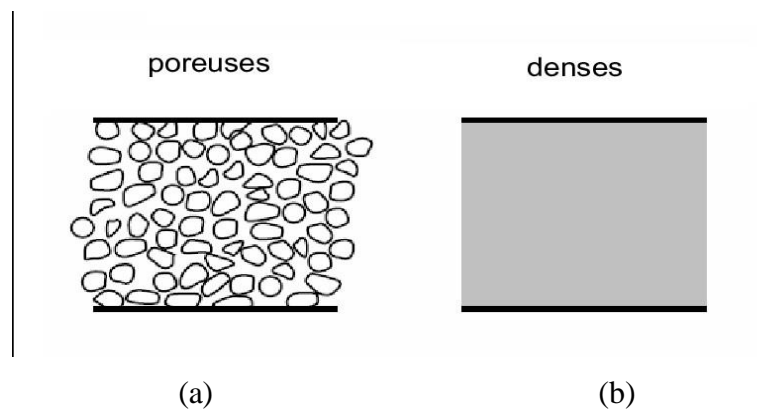


Figure I.4 : (a) membrane symétrique poreuse, (b) membrane symétrique dense [28]

I.3.3. Selon leur morphologie

I.3.3.1. Membranes symétriques (isotrope)

Ce sont des composées homogènes, elles sont généralement poreuses ou denses (non poreuse) [29]

I.3.3.2. Membrane asymétrique (anisotrope)

Elle peut être chimiquement et/ou structurellement hétérogène, cette membrane à deux types d'anisotropies différentes : membrane composite et membrane de Loeb et Sourirajan [29].

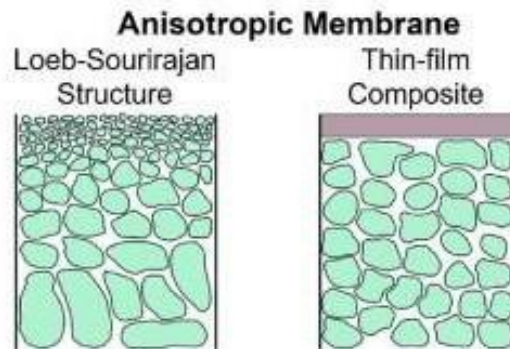


Figure I.5 : Schéma des membranes anisotropes [29]

I.4. Propriétés des membranes

I.4.1. Flux de perméat

Correspond au filtrat : c'est la fraction du liquide traité qui traverse la membrane filtrante.

I.4.2. Sélectivité

Bien que ce soit difficile à quantifier, la sélectivité est une caractéristique essentielle. Cette caractéristique est liée à la nature physique et chimique de la membrane elle-même et permet d'identifier l'affinité de la membrane pour les espèces à séparer en fonction de leurs caractéristiques moléculaires, notamment la taille, le poids, la valence, l'hydrophiles, etc. [30]

Elle s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité :

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_0} \times 100 \dots (1)$$

Où :

- C_0 : est la concentration de l'espèce à retenir dans la solution ;
- C_p : est la concentration de la même espèce dans le perméat.

Il existe deux valeurs particulières du TR, les valeurs sont exprimées en pourcentages :

- ✓ TR = 0% signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane.
- ✓ TR = 100% c'est-à-dire le soluté est entièrement retenu par la membrane.

I.4.3. Perméabilité

Le paramètre de perméabilité décrit le mouvement du produit à filtrer sur la membrane. Elle dépend principalement de la taille des pores, de l'épaisseur des membranes poreuses, et des propriétés chimiques des membranes.

I.4.4. Seuil de coupure

Il est équivalent à la masse moléculaire du plus petit composé dont la rétention observée est de 90%. Le seuil de couplage est exprimé en Da (usages) ou en kDa (1 Da = 1 g mol⁻¹). Il s'agit d'une grandeur dont la définition simple cache un défi de détermination sans ambiguïté. En effet, la rétention d'une substance ne dépend pas uniquement de sa taille ; l'hydrodynamique et l'environnement physico-chimique jouent également un rôle important lorsque des substances chargées sont présentes dans la solution alimentaire. [31]

I.4.5. Le caractère hydrophile et hydrophobe des membranes

Les membranes hydrophiles sont utilisées pour séparer l'eau des solvants organiques telles que l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polyacrylique (PAA), la polyvinylpyrrolidone (PVP)

Le polyacrylonitrile (PAN) et le chitosane. Ces membranes éliminent essentiellement l'eau présente en faible concentration dans les mélanges azéotropiques.

Par contre les membranes hydrophobes sont utilisées pour l'élimination des substances organiques (composés organiques volatils) présentes en très faibles concentrations dans les solutions aqueuses. [32]

I.4.6. Taille des pores

La taille des pores dépend de quelques microns pour la microfiltration à un nanomètre pour la nanofiltration.

La porosité d'une membrane n'est jamais totalement homogène. La structure polymérique du matériau varie en fonction des énergies d'activation et de la température.

L'affinité chimique du matériau vis-à-vis des différents composés qui traversent la membrane détermine la sélectivité de ces membranes. [33]

I.4.7. La porosité membranaire

Dans une opération de séparation par membrane, la porosité de la membrane est un facteur essentiel.

Elle représente le pourcentage de vide dans le matériau de la membrane et désigne toute la surface de vide à travers laquelle le flux de liquide passe dans la couche de filtration. [34]

L'équation qui donne le sens physique de cette propriété :

$$e_m (\%) = \frac{\text{volume de vide}}{\text{volume de solide} + \text{le volume de vide}}$$

La valeur de cette propriété membranaire peut être estimée soit au moment de la mise en service du matériau, soit avant son utilisation régulière dans un processus. [33]

I.4.8. Durée de vie des membranes

La durée de vie de la membrane affecte évidemment directement le coût de l'unité de filtration membranaire. Cependant, en raison des différents matériaux de membrane utilisés et des conditions d'utilisation, la durée de vie variera considérablement [35]

I.4.9. Résistance des membranes

La résistance hydraulique (RM) d'une membrane est sa résistance à l'écoulement du fluide qui doit la traverser pour la filtrer. La perméabilité d'une membrane est inversement corrélée à sa résistance :

$$R_m = 1/A = S \Delta P_m / Q_p$$

Cette relation nous permet de calculer la résistance d'une membrane de manière pratique en utilisant les mesures du flux de perméation et de la pression transmembranaire.

La résistance d'une membrane peut être exprimée à l'aide de la loi de Poiseuille en supposant que ses pores sont cylindriques et rectangulaires

$$R_m = \frac{8 \delta}{n p \pi r_p^4}$$

δ : est l'épaisseur de la couche active de la membrane

n_P : est le nombre de pores par unité de surface

r_P : est le rayon des pores.

Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité [36]

I.5. Les procédés membranaires

Un procédé membranaire est procédé de séparation par l'utilisation d'une membrane. Cette dernière, laisse passer certains composants et en retient d'autres. La membrane sert donc de séparateur [37]. Il existe plusieurs techniques de séparation membranaire selon le domaine d'application

- **La filtration**

La filtration sur membrane est un procédé physique de séparation des phases liquides. Elle est basée sur l'idée de perméation à travers une membrane perméable. Selon ses caractéristiques inhérentes et son mode d'utilisation, cette membrane perméable fonctionne comme une barrière, permettant certains transferts de matière tout en restreignant d'autres. Le transport actif d'une des deux phases ainsi que les différences de pression, de concentration ou de potentiel électrique sont des exemples de forces motrices qui permettent à une substance de traverser une membrane (transport passif).

La membrane de filtration fonctionne comme une barrière physique absolue pour les molécules ou les particules plus grandes qu'un seuil spécifique dépendant de la taille de ses pores. C'est le principal avantage de cette technique membranaire par rapport aux traitements conventionnels. [38]

I.5.1. Microfiltration (MF)

La méthode de séparation membranaire par microfiltration (MF) permet de séparer les petites particules, les grosses molécules (polymères), les micro-organismes, certains virus et les colloïdes des mélanges liquides. La taille de ces matériaux varie de 10^4 à 10^2 nanomètres (nm). C'est la seule différence entre la microfiltration et l'ultrafiltration ou la nanofiltration est qu'elle retient des matériaux de taille différente de ces derniers procédés, alors il n'y a pas de différences fondamentales entre elles. Contrairement à la

microfiltration, qui est principalement utilisée pour séparer les particules en suspension, l'ultrafiltration est principalement utilisée pour séparer les particules dispersées. [39]

I.5.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration est une technique de séparation physique. Des membranes poreuses dont la taille des pores est comprise entre 100 et 2 nm sont utilisées pour séparer les éléments lytiques tels que les virus et les protéines dans les liquides.

Cette technique permet au liquide de circuler tangentiellement à la surface du milieu filtrant, la membrane poreuse, et sous l'action de la pression, une partie du liquide est évacuée à travers la membrane. La filtration sur membrane repose sur l'application d'une pression différentielle pour garantir que les solutés plus grands que les pores de la membrane sont retenus à travers la membrane pendant le transport du solvant. Le principe est le même pour la microfiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, à l'exception de la taille des pores de la membrane et de la taille des éléments à séparer. Le choix du matériau membranaire dépend de nombreux facteurs expliqués sur la page du processus de séparation membranaire. [40]

I.5.3. Nanofiltration (NF)

Afin d'assurer la transmission sélective des solutés de faible poids moléculaire et des ions de faible valence tout en bloquant les autres espèces, une membrane de nanofiltration (NF) est une barrière présentant des trous de taille nanométrique et des caractéristiques de surface bien définies. Les membranes NF ont été largement utilisées dans le traitement des eaux usées [41], et ce la suite au rejet efficace de certaines petites molécules organiques ou d'ions de haute valence,

I.5.4. Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse est un processus de purification de l'eau qui utilise une membrane semi-perméable (revêtement synthétique) pour filtrer les molécules indésirables et les grosses particules telles que les contaminants et les sédiments comme le chlore, le sel et la saleté de l'eau potable. Outre l'élimination des contaminants et des sédiments, l'osmose inverse peut également éliminer les micro-organismes. [42]

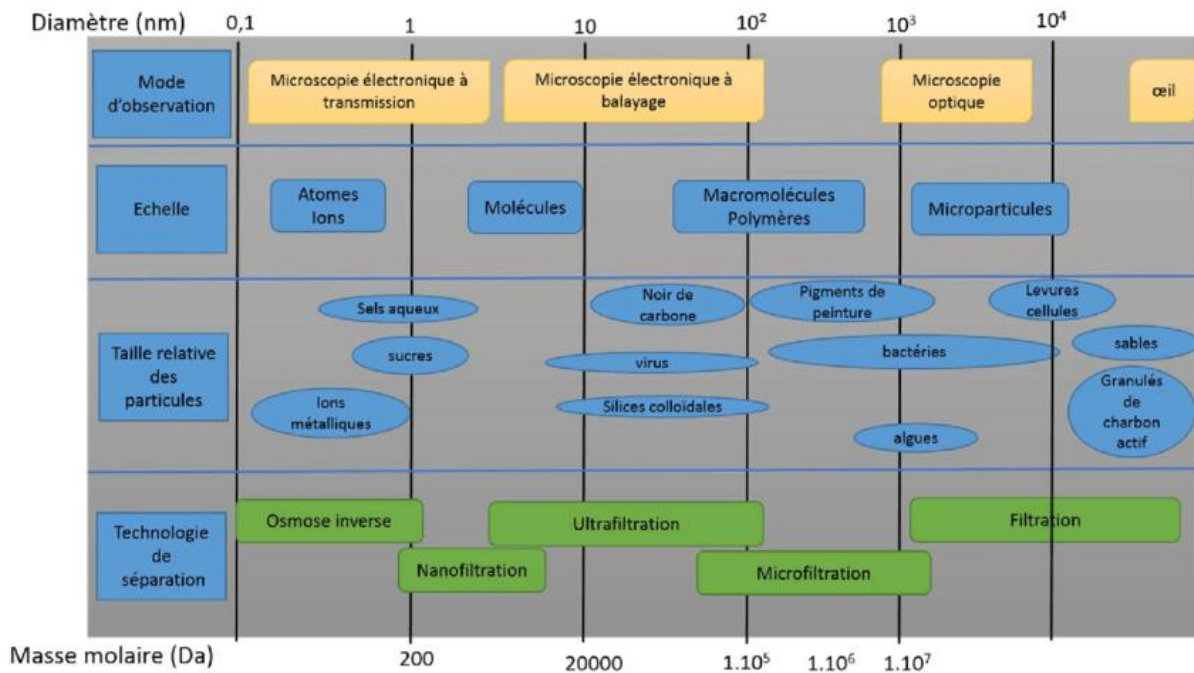


Figure I.6 : Classement des procédés membranaires selon la taille des molécules à séparer [43]

✚ Parmi les travaux de recherche sur les procédés membranaires, on distingue les suivants

:

- ❖ Xiaojie Gao et al ont utilisé une membrane d’ultrafiltration pour résoudre le problème de la contamination lors de la séparation des protéines. [44]
- ❖ Ansa Kanwal et ses collègues ont utilisé une membrane de nanofiltration à base de polyéthersulfone (PES) pour éliminer les ions métalliques toxique de l’eau, même à faible concentration. Ces métaux causant la pollution écologique suite à leurs multiples domaines d’utilisation : l’exploitation minière, la métallurgie, les centrales électriques, la galvanisation, les tanneries, les industries métallurgiques et la galvanoplastie. [45]
- ❖ Li Tang et ses collègues ont effectué des travaux sur les propriétés Bactériale antiadhésive de membranes de polysulfone modifiée avec poly électrolyte multiplacés, appliquée pour la de microfiltration et cela par l’ajout de différents additifs fonctionnels comme le poly (allylamine hydrochloride) (PAH), poly (acrylic acid) (PAA), et polyelectrolyte multilayers (PEMs). Le PEMs a montré une très grande affinité au polysulfone comparé aux autres additifs [46]

II. Procédés d'élaborations des membranes

II.1. Frittage

C'est un procédé simple d'élaboration d'une membrane poreuse à partir de matériaux organiques et inorganiques. Le processus de frittage consiste à chauffer des ingrédients en poudre à des températures élevées, inférieures au seuil auquel ils fusionneront. Les matériaux des particules séparées diffusent vers les particules de poudre volantes. Les pores qui se forment pendant le processus de diffusion se rétrécissent, voire commencent à fermenter, ce qui améliore les propriétés mécaniques de la pièce et la rend plus dense. La taille des pores dépend de la taille des particules et de la dispersion granulaire. [47]. Le diamètre de pore qui obtenus à partir de cette technique est d'environ 0.1 μm à 10 μm [48].

II.2 Etirement

Il constitue de réaliser une traction pendant le refroidissement d'un film polymère semi cristallin au bout d'une machine d'extrudeuse. Il en résulte une membrane dont les pores sont alignés avec la direction de l'étirement à cause de la rupture mécanique d'une partie des zones amorphes. Il est simple, économique et n'utilise aucun solvant [49]. La taille des pores de la structure est micrométrique d'environ entre 0.1 μm et 3 μm . [50]

II.3 Irradiation- corrosion

Dans une membrane, un ensemble de pores cylindriques parallèles et de même taille constitue la forme la plus élémentaire des pores. La corrosion par irradiation peut être utilisée pour créer de telles structures. Un film (généralement du polycarbonate) est exposé à un rayonnement de particules à haute énergie dans cette procédure, qui est appliquée perpendiculairement à la surface du film. Les particules laissent des taches et endommagent la matrice polymère. Le matériau polymère est ensuite érodé le long des pistes par un bain d'acide (ou d'alcali), ce qui crée des pores cylindriques uniformes avec une distribution étroite de la taille des pores. Ce processus est ensuite répété avec le film. Selon le schéma représenté par la figure 7 [51].

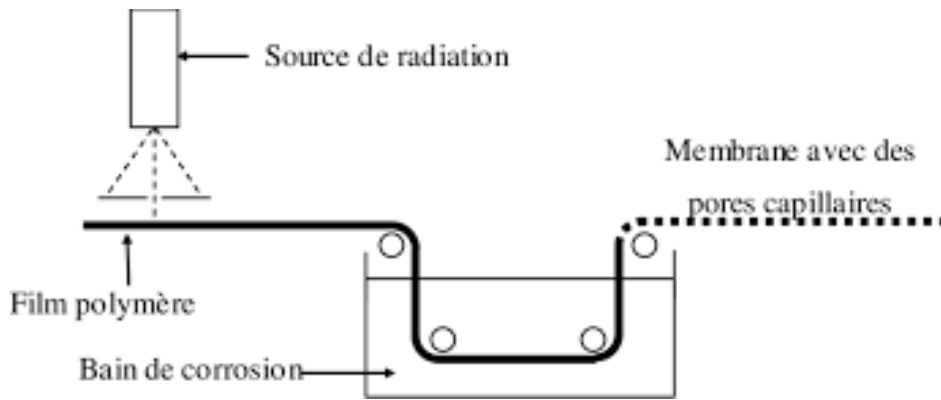


Figure I.7 : Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiation-Corrosion [52]

II.4 Inversion de phase

L'inversion de phase fait référence à l'échange de transfert de masse entre le solvant et le non-solvant dans le milieu environnant de la solution homogène de polymère, ce qui provoque la séparation de phase de la solution de polymère, se transforme en une structure de gel en réseau macromoléculaire en 3D, et enfin se solidifie en membrane. Ce procédé a été largement utilisé en raison de sa simplicité, de sa facilité d'utilisation et de la possibilité de contrôler la structure de la membrane. En ajustant les différents facteurs de contrôle tels que l'interaction avec le solvant, la température, la concentration initiale en polymère et les additifs au cours du processus de préparation de la membrane, la morphologie de la membrane poreuse peut passer d'une structure dense non poreux à des pores spongieux en forme de doigts. Selon la différence d'état de la phase et la force motrice de la séparation de phase, les méthodes de séparation des phases peuvent être divisées en séparation de phase induite par évaporation (EIPS), séparation de phase non induite par un solvant (NIPS), séparation de phase induite thermiquement (TIPS), et la séparation de phase induite par la vapeur (VIPS). Cependant, la plupart des membranes de nanofiltration préparées par cette méthode ont généralement une structure asymétrique. [53]

II.4.1 Séparation de phase induit thermiquement (TIPS)

La méthode TIPS est généralement employée avec des polymères semi-cristallins et la principale force motrice est induite par l'élimination de l'énergie thermique de la solution de dopage. Les membranes préparées par la méthode TIPS présentent une structure très poreuse et symétrique qui convient aux applications de la MF et des contacteurs membranaires. Cette méthode ne comporte que deux composants (polymère

et solvant), les membranes fabriquées par la méthode TIPS sont très poreuses et symétriques. [54]



Figure I.8 : Membranes préparées par séparation de phase induite thermiquement (TIPS.) [55]

II.4.2 Séparation à partir de la phase vapeur (VIPS)

VIPS est l'une des approches utilisées dans le processus d'inversion de phase. Dans le processus VIPS, le gel membranaire est exposé à de l'air humide pendant un certain temps. La séparation de phase se produit lorsque l'eau associée à l'air humide est transférée au film de gel de la membrane. Le procédé VIPS est largement appliqué à la fabrication de membranes et offre plusieurs avantages tels que la simplicité, la méthode à faible coût et la technique efficace pour produire des membranes poreuses. [56]

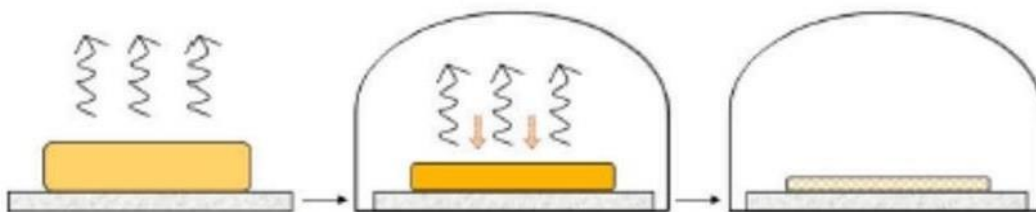


Figure I.9 : membranes préparées par séparation de phase induite (EPIS, VIPS) [55]

II.4.3 Séparation de phase induite par évaporation (LEPIS)

Dans ce cas, le polymère est dissous dans un mélange de solvant et de non-solvant. L'évaporation du solvant en raison de sa grande volatilité se produit, ce qui fait que la composition a une teneur plus élevée en non-solvant et en polymère. Le polymère finit par précipiter et forme une membrane pelliculée. [57]

II.4.4 Précipitation par immersion

La précipitation par immersion est le processus le plus couramment appliqué en raison de sa simplicité et de sa robustesse. Dans ce procédé, une solution homogène de polymère est coulée sous la forme d'un film (de l'ordre de 100 à 300 μm) et immergée dans un bain de coagulation (la plupart du temps de l'eau est utilisée comme non-solvant). [58] La combinaison de la séparation des phases et du transfert de masse affecte la structure de la membrane [57]

III Application

III.1. Membrane organique PSF/PEG

❖ Dans une étude les auteurs se sont intéressés à la caractérisation des membranes en polysulfone (PSF) avec l'ajout de différents poids moléculaires d'additif, de polyéthylène glycol (PEG) (200, 400 et 600 ...) en termes de stabilité thermique, d'hydrophilie, et de porosité des membranes. La méthodologie, le polymère PSF a été fabriqué avec du PEG et le diméthylacétamide (DMAc) a été utilisé comme solvant par la méthode d'inversion de phase. [5]

❖ Des chercheurs ont proposé des membranes présentant un motif ondulatoire à la surface pour atténuer l'encrassement des microalgues et augmenter le flux de la membrane, ils ont été déterminés les effets des concentrations de polysulfone (PSF) (18wt.%) et de polyéthylène glycol (PEG) (22wt.%) dans la solution de coulée de la membrane pour étudier les effets de la perméance de l'eau propre, de l'efficacité de la récolte des microalgues et du flux de membrane dans un bouillon réel. [59]

❖ Dans la membrane du PSF à base de DMAC et utilisant le PEG avec différents masses moléculaires comme additifs, le seuil de poids à 70000Da et la résistance à la rupture avec PEG 1500 est maximale est égal 5.60MPa et aussi la distribution de la taille des pores de la membrane est devenue étroite. [60]

❖ Dans le cadre de notre recherche nous avons trouvé une étude qui prépare des membranes d'hémodialyse sans additif à partir de copolymères à bloc de PSF avec un poids moléculaire 22000 KDa et de PEG un poids environ 20KDa, ils ont trouvé que la fabrication de ces membranes par la méthode d'ultrafiltration sont hémocompatible et biocompatible par NIPS. [61]

III.2. Membrane hybride (PSF/PEG) /TiO₂

❖ Une étude a été faite pour la fabrication des membranes ultrafiltration à partir de fibres nanocomposites de PSF/ dioxyde de titane (TiO₂) comme substrats en utilisant la méthode de pyrolyse par pulvérisation. Ils ont trouvé que l'ajoute de TiO₂ aux substrats augmentait l'hydrophile et la porosité des substrats, la résistance mécanique du substrat TiO₂ diminue à mesure que la charge de TiO₂ augmente. [7]

❖ D'après l'étude de comportement antialissure des membranes composite à couche mince (TFC) par polymérisation interrassiale sur une couche de PSF en filtrant de l'eau pur avant et après la filtration de la solution de pepsine. Leurs résultats montrent que le rejet de NaCl est passé de 70% pour la membrane nanofiltration pur à 80% pour la membrane modifiée au TiO₂ à 0.5% en poids du l'augmentation de perméabilité, les résultats présente aussi que TiO₂ améliore les propriétés antibactériennes de la membrane. [62]

❖ L'effet des nanoparticules de TiO₂ dans des mélanges de PVC / PE. Ils ont confirmé la formation de mélange de nanocomposite avec une diminution du gap optique des différents nanocomposites formés. D'un autre côté la stabilité thermique est améliorée avec l'augmentation de taux du TiO₂ dans les différentes formulations. Une activité antimicrobienne prononcée est marquée lorsque le TiO₂ est supporté sur l'oxyde de graphène réduit dans des nanocomposites de PVA /TiO₂ [63]

❖ l'influence des nanoparticules de TiO₂ sur la morphologie et les propriétés des membranes d'ultrafiltration à base de polysulfone (PS). Les membranes composites de PSu/TiO₂ ont été préparées par la méthode de phase inversée des nanoparticules de TiO₂ modifiés par du dodécyl sulfate de sodium ont été dispersés uniformément dans une solution à 18% en poids de PSu. L'ajout de TiO₂ a entraîné une augmentation de la densité des pores et la porosité de la couche de peau membranaire. quelques grands pores ont été observés lorsque la concentration de la charge était supérieure à 3% en poids. La couche de peau s'est progressivement épaissie ; pendant ce temps, la morphologie de la sous-couche a changé de macrovides en pores spongieux, en comparaison avec les membranes de PS sans charge. L'ajout de TiO₂ a également entraîné une augmentation de l'hydrophilie, résistance mécanique et stabilité thermique. Les expériences d'ultra filtration lorsque la concentration de TiO₂ était inférieure à 2% en poids, montrent que la perméabilité et le rejet de la membrane ont été améliorés. [64]

❖ Dans une autre étude, TiO₂ /PSu UF, MMM a été préparé par une équipe. Ils ont étudié l'activité photo catalytique de cette membrane sur la dégradation de du Bisphénol A sous la lumière visible. Leurs résultats ont démontré qu'en plus de l'amélioration en résistivité mécanique et capacité d'auto nettoyage, une élimination avec une efficacité de 90,8% pourrait être atteinte [65]

IV. Conclusion :

Récemment, les films de polysulfone ont été largement utilisés dans la fabrication de membrane grâce à 3 points essentiels : facilité de traitement, disponibilité commerciale, et faible coût.

Le PEG est souvent utilisable comme agent plastifiant en raison du caractère hydrophile.

En outre, les nanoparticules "TiO₂" servent à améliorer la résistance thermique du polysulfone.

Sur le plan chimique ou physique, les membranes polysulfones sont hautement résistantes du fait de leur stabilité thermique et de leur résistance mécanique

Partie

Expérimentale

Ce chapitre présente le travail expérimental effectué sur l'élaboration des matériaux membranaires. Le choix des matériaux est une étape essentielle et très complexe, cela nous oblige à préparer un meilleur matériau pour des applications ciblées. Cependant le procédé d'élaboration est aussi un paramètre important pour l'amélioration des propriétés d'où une étude sur l'effet de type de procédé d'élaboration est indispensable ; le bon choix du couple matériau -procédé est à la base de ce travail.

I. Choix de constituants

I.1. Les polymères

I.1.1. Polysulfone (PSF)

C'est un polymère thermoplastique, Il est utilisé comme base des membranes. Il présente une excellente résistance mécanique, une bonne stabilité au pH et une résistance thermique élevée. Il est fourni par Sigma-Aldrich sous forme de granulés transparents et est légèrement hydrophile.

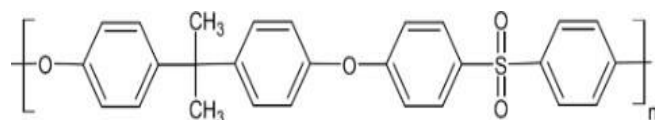


Figure II.1 : Structure chimique de polysulfone

Polysulfone (PSF)	
Masse moléculaire moyenne	60000 g/mol
Forme	Perles, Granulés
Densité	1.24 g/ml à 25°
Propriétés physique et mécaniques	Thermoplastique amorphe, transparent de couleur Bonne caractéristique mécanique (rigidité, fluage, etc).

Propriétés chimique	Hautement résistant aux acides minéraux alcalins et une très faible absorption d'eau. Soluble dans des solvants organiques.
Propriétés thermiques	Le polysulfone amorphe possède une température de transition vitreuse comprise entre [180-190] °C

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du polysulfone (PSF)

I.1.2. Polyéthylène glycol (PEG)

Il s'agit d'un polymère hydrosoluble à poids moléculaire multiple (400, 1500, 2000, 4000, 6000, 10000, 35000). Pour l'élaboration de nos membranes, on s'est basé sur deux différents poids moléculaires du PEG : 400g/mole et 6000 g/mole, fourni par Sigma-Aldrich.

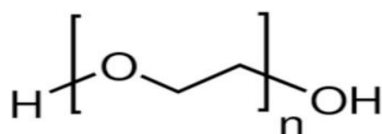


Figure II.2 : polyéthylène glycol "PEG"

Caractéristiques	PEG -400	PEG-6000
Etat	Liquide incolore, visqueux	Solide blanc
Température de fusion	4 - 8°C	56 - 63°C
Densité	1.11 -1.14 g/cm ³	1.21 g/cm ³
Viscosité dynamique à 99 °	6.8 - 8 cSt	470- 900 cSt
Propriétés physique et mécaniques	Thermoplastique	Thermoplastique
Propriétés chimiques	soluble dans grand nombre de solvant organique. stable aux acides et basses, aux oxydants et réducteurs	soluble dans grand nombre de solvant organique. stable aux acides et basses, aux oxydants et réducteurs.
Propriétés Thermiques		une température de transition vitreuse comprise entre -120 et 75 °C.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du Polyéthylène glycol (PEG)

Le Polyéthylène glycol (PEG) est utilisé comme additif de synthèse afin de remédier aux problèmes d'hydrophobie des membranes en polysulfone

I.2. Les solvants et non solvants

Le choix du couple solvant-non solvant est fondamental, plus il y a d'interaction, plus les phases sont séparées rapidement, donnant lieu à une structure plus poreuse.

I.2.1. Les solvants

I.2.1.1. Le chloroforme (Trichlorométhane)

Le chloroforme ou trichlorométhane est un composé chimique organochloré de formule brute CHCl₃. Fréquemment utilisé comme solvant de polymère ou de plusieurs matériaux organiques.

Propriété	Valeur
Masse moléculaire	119.37g/mol
Densité	1.4788 g/ml (25°C)
Point de fusion	-63.6 °C
Point d'ébullition	61.1°C
Viscosité	5.63 mPa.s à 20°C

Tableau II.3 : Propriétés de chloroforme

I.2.1.2. Diméthylacétamide (DMAC)

C'est un composé chimique de formule $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$.

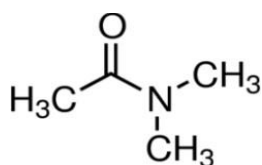


Figure II.3 : Diméthylacétamide (DMAC).

Propriété	Valeur
Masse moléculaire	87.1g/mol
Densité	0.94
Point de fusion	-20°C
Point d'ébullition	163 à 165°C
Viscosité	0.945 mPa.s à 20°C

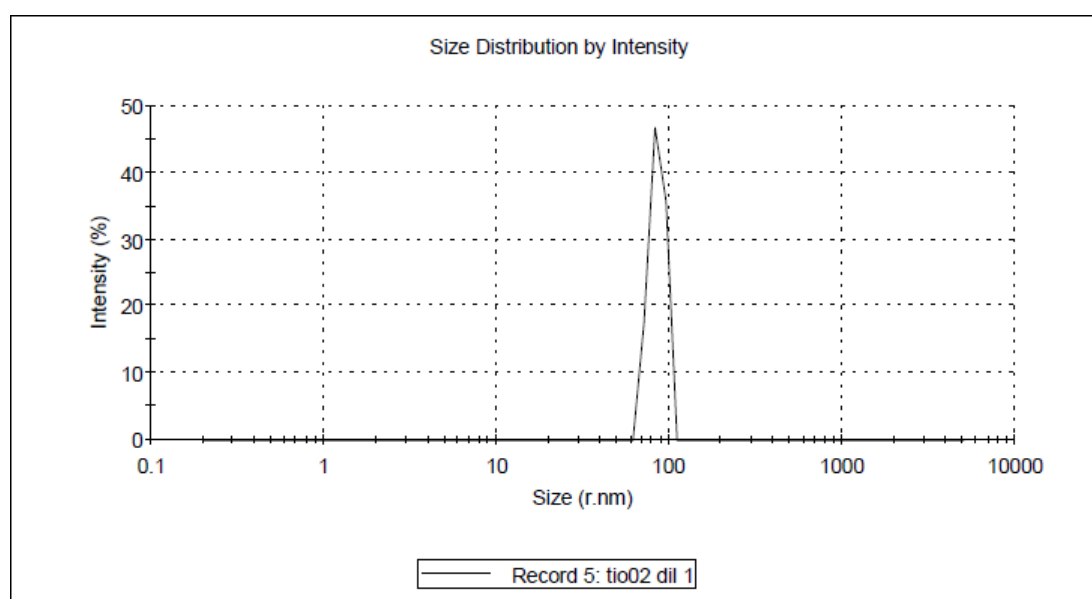
Tableau II.4 : Propriétés de DMAC

I.2.2. Le non-solvant

Nous avons utilisé l'eau distillée comme non solvant dans notre travail.

I.3. Nanoparticules TiO₂

Les nanoparticules inorganiques TiO₂ utilisées pour la préparation des membranes hybrides, ont été synthétisées dans notre laboratoire par un procédé sol-gel, dont la taille a été déterminée par le potentiel zéta. L'analyse a montré une courbe mono disperse (figure II.4), indiquant ainsi une taille homogène des particules de l'ordre de 80 nm.

Figure II.4 : Distribution de taille des nanoparticules de TiO₂

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	79.866 g/mol
Température de fusion	1855 °C
Température d'ébullition	2500 à 3000 °C
Masse volumique	3.9 – 4.3 g/cm ³

Tableau II. 5 : Propriétés du dioxyde de titane

II. Synthèse des membranes

La préparation de la membrane se fait à température ambiante en utilisant le même protocole d'élaboration pour les membranes organique et les membranes hybrides.

II.1. Compositions des membranes

On a préféré travailler à une composition massique constante : 95% PSF +5% PEG, et cela suite aux travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire, où ça été montré que cette composition présente des meilleures propriétés. Lors de cette élaboration, on a fait varier le poids moléculaire du PEG : 400 et 6000 g/mole dont le but d'établir une étude comparative de l'effet de ce paramètre sur les caractéristiques des membranes

II.2. Préparation des mélanges

On a préparé une solution contenant 100 mg de polysulfone (PSF) et une masse de 5.26 mg (5.3) de polyéthylène glycol (PEG). Le mélange des polymères est dissous dans le solvant, qui peut être le chloroforme ou le diméthylacétamide (DMAC), puis laisser sous agitation mécaniquement pendant 24h jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

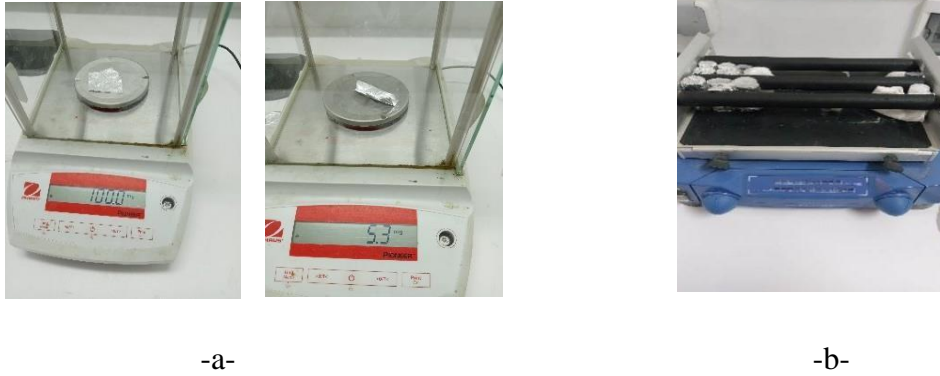


Figure II.5 : -a : Balance . -b- Agitateur Mécanique

II.3. Procédé d'élaboration

- ✓ Evaporation du solvant : la solution est étalé sur une boite à pétri, laissée à l'aire libre pendant une durée limitée jusqu'à évaporation totale du solvant, après cela la membrane prend forme.
- ✓ Précipitation- immersion : la solution est étalée, sur une boite à pétri, afin qu'elle prenne le volume de la boite, puis on procède à l'immersion de la solution dans un récipient rempli d'eau plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une membrane par précipitation-immersion.
- ✓ Vaporisation du non-solvant : cette méthode consiste, à faire chauffer de l'eau afin de produire de la vapeur, ensuite, on place la boite à pétri contenant la solution membranaire juste à côté de la plaque chauffante. Ces vapeurs d'eau provoquent une séparation de phase, et à la fin, au bout de 45 min la membrane est formée.





Membrane	Solvant	Méthode de séparation	Images
M1	DMAC	Immersion	
M2	Chloroforme	Immersion	
M3	Chloroforme	Évaporation	
M4	Chloroforme	Vaporisation	

Tableau II.6 : Membranes organique PSF/PEG-6000




Membrane	Solvant	Méthode de séparation	Images
M5	DMAC	Immersion	
M6	Chloroforme	Immersion	
M7	Chloroforme	Evaporation	

Tableau II.7 : Membranes organique PSF/PEG-400

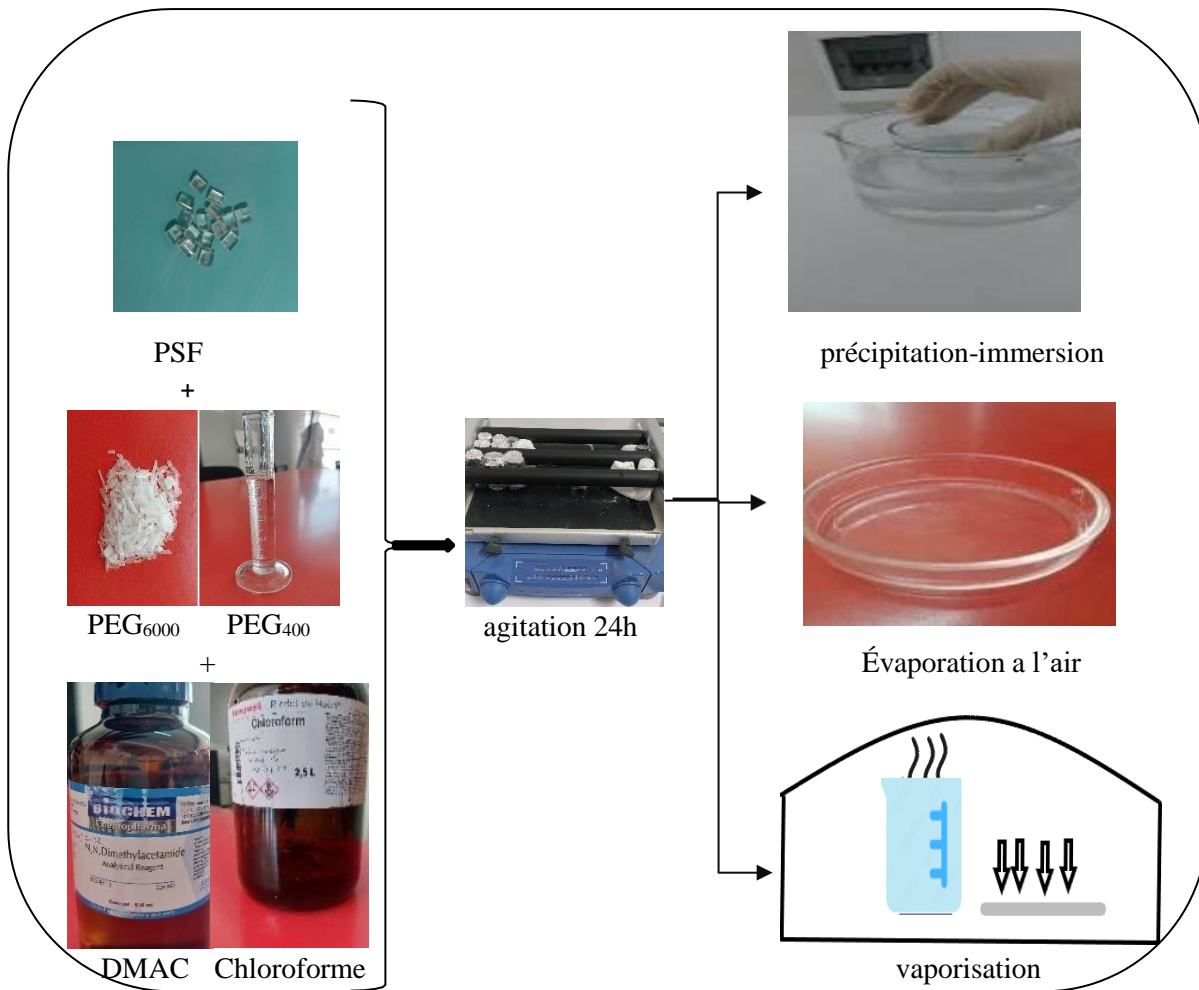


Figure II.6 : Schéma représentatif des techniques d'inversion de phase

II.4. Préparation des membranes hybrides : (PSF/PEG) /TiO₂

L'insertion des nanoparticules TiO₂ dans les membranes à base de polysulfone est une étape importante pour la préparation des membranes hybrides, telle que la concentration en nanoparticules est l'un des paramètres influençant les caractéristiques de ces matériaux. Pour la préparation de ces matériaux, on a injecté une quantité étudiée de TiO₂ dans la solution des polymères PSF/PEG-400, suivi d'une agitation mécanique pendant 24 h et en dernier le mélange est placé dans un bain ultrason pour une sonification afin de disperser les nanoparticules et éviter la formation de la structure primaire telle que les agrégats, comme c'est montré sur la figure II.7.

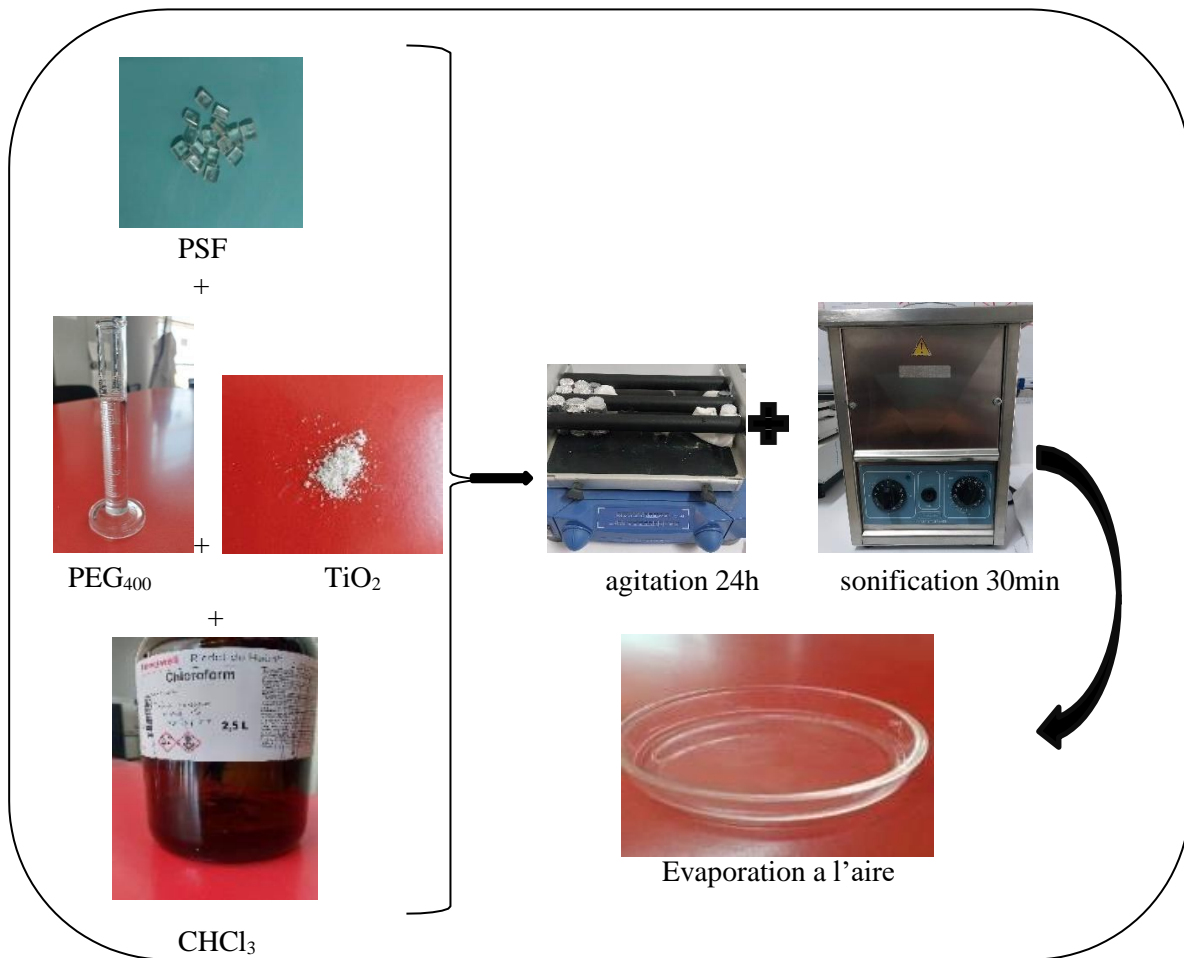


Figure II.7 : schéma représentatif de l'élaboration de membrane hybride

III. Etude de vieillissement des membranes

Dans le cadre de notre étude sur le vieillissement ou dégradation des membranes, nous avons soumis une membrane à une source de lumière blanche, représentée dans notre expérience par une lampe d'irradiation visible de longueur d'onde supérieure à 400 nm et d'une intensité de 2 mw/cm². On a fixé une distance de 34 cm entre l'irradiation et la membrane. Le suivi de cette photo-dégradation est effectué par l'observation de la diminution de la bande caractéristique de la membrane par spectroscopie UV-Visible, en effectuant des mesures à des intervalles d'une heure pendant un temps de 6 heures. La cinétique de photo-dégradation est différente selon la nature de la membrane, telle qu'on fait varier le temps d'exposition : de 18 heures, 24 heures, 47 heures, 72 heures, une semaine, 15 jours et un mois d'irradiation. Le temps d'arrêt de cinétique est fixé par la dégradation totale du film même

IV. Détermination des épaisseurs

L'épaisseur de la membrane est mesurée à l'aide d'un instrument de mesure appelé micromètre électrique

- La membrane est insérée dans les mors du micromètre.
- Après avoir fixé la membrane avec les touches, on procède au serrage.
- Ensuite, on lit avec précision la valeur d'épaisseur affichée à l'écran du micromètre

On répète cette procédure en changeant de zone pour effectuer quatre mesures, qui sont ensuite utilisées pour calculer une moyenne précise de l'épaisseur de la membrane.

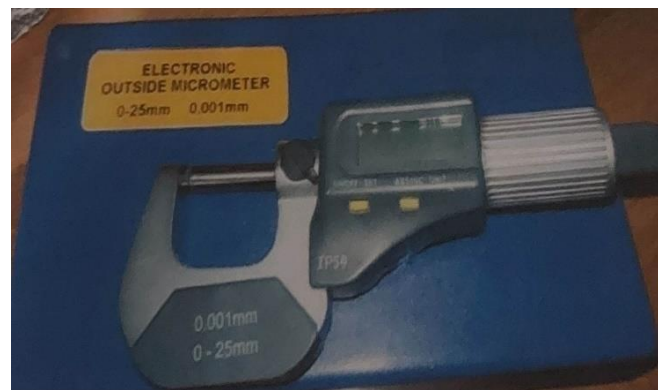


Figure II.8 : Micromètre électronique modelé IP5

Résultats et discussions

On s'intéresse dans ce chapitre, à présenter les résultats expérimentaux obtenus sur les préparations et caractérisations des membranes organiques et hybrides à base de polysulfone en fonction du poids moléculaire du PEG. Une étude comparative sur l'effet de la méthode de séparation sur les propriétés des membranes est établie.

I. Membrane organique

L'élaboration des membranes organiques PSU/PEG, par procédé d'inversion de phase est faite en fonction de deux variables :

- Méthode de séparation
- Poids moléculaires du PEG

I.1. Texture des membranes

Les membranes obtenues après synthèse, ont montré une différence de texture (tableaux II.6, II.7). On a observé que les solvants DMAC et Chloroforme produisent des membranes de nature différente, tel que le DMAC rend la membrane très fragile et cassable se transformant en poudre alors que la membrane faite à partir du chloroforme est flexible, légère et plus au moins homogène.

I.2. Épaisseur des membranes

L'épaisseur est un paramètre important caractérisant les membranes, dont la technique de mesure a été expliquée dans le chapitre précédent. Le tableau III.1 montre la variation des épaisseurs selon la méthode de préparation pour le système PSU/PEG-6000. La gamme des épaisseurs varie entre 0.035 et 0.3220 mm, on a remarqué que les membranes élaborées à partir du DMAC comme solvant, ont une épaisseur très élevée (322 μm) alors que celles synthétisée dans le chloroforme est de 35 μm et cela pour le même procédé de séparation immersion.

Membrane	Solvant	Méthode de séparation	Epaisseur moyenne
M1	DMAC	Immersion	0.3220 mm (332 μm)
M2	Chloroforme	Immersion	0.035 mm (35 μm)
M3	Chloroforme	Évaporation	0.042 mm (42 μm)
M4	Chloroforme	Vaporisation	0.064 mm (64 μm)

Tableau III.1 : Epaisseurs des membranes PSU/PEG-6000

Les membranes PSU/PEG-400 élaborées par différentes techniques ont montré une variation en épaisseur donnée par le tableau II.2. On a constaté le même sens de variation des épaisseurs que celui du système PSU/PEG-6000. Pour la membrane M5 où le solvant est le DMAC, l'épaisseur est de 294 μm alors que la M6 est de 23 μm .

Membrane	Solvant	Méthode de séparation	Epaisseur moyenne
M5	DMAC	Immersion	0.294 mm (294 μm)
M6	Chloroforme	Immersion	0.023 mm (23 μm)
M7	Chloroforme	Évaporation	0.037 mm (37 μm)

Tableau III .2: Epaisseurs des membranes PSU/PEG-400

Le tableau II.3 est un tableau comparatif résumant l'effet du procédé d'élaboration sur les épaisseurs des membranes.




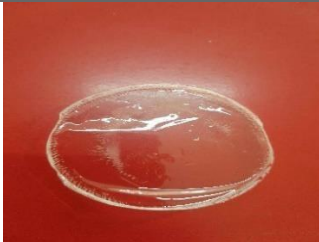
Membrane	Méthode de séparation	Images	Epaisseur moyenne
M2 (PSU/PEG-6000)	Immersion		0.035 mm (35 μ m)
M3 (PSU/PEG-6000)	Evaporation		0.042 mm (42 μ m)
M6 (PSU/PEG-400)	Immersion		0.023 mm (23 μ m)
M7 (PSU/PEG-400)	Évaporation		0.037 mm (37 μ m)

Tableau III.3 : Variation des épaisseurs en fonction de la nature de la membrane

On a observé que le procédé évaporation donne des membranes épaisses comparé au procédé immersion où les valeurs des épaisseurs sont plus au moins faibles.

I.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse chimique dont le principe est l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules présentes afin de définir leurs structures et leurs compositions.

- **Principe de FTIR :**

Le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Le faisceau arrive sur la séparatrice qui le divise en deux. Une partie est dirigée vers le miroir fixe (miroir fixé) et le reste passe à travers la séparatrice vers le miroir mobile (miroir mobile). Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile.

Le faisceau modulé est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur qui le transforme en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme : signature de l'intensité en fonction de la position du miroir (somme de toutes les fréquences du faisceau). Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée Transformée de Fourier (TF).

- **Appareillage :**

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier est réalisée en ATR, par un appareil Cary 640 (figure III.1). L'acquisition des spectres est faite dans la gamme de longueur d'onde de 400 à 4500 cm^{-1} .



Figure III.1 : Dispositif expérimental FTIR

- **Résultats :**

Les membranes analysées sont caractérisées par les bandes IR, représentées sur les figures (III.2, III.3, III.4, III.5). Sur le tableau II.4, on retrouve toutes les principales bandes caractéristiques d'une membrane PSF/ PEG.

Nombre d'onde (cm⁻¹)	Attribution
670-875	Vibration de dé formation hors plan de c sp ² -H
940-1102	Vibration d'élongation des liaisons C-C
1147	Vibration d'étirement de la liaison S=O
1125-1230	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-O
1200	Vibration d'élongation du C=S
1550-1600	Vibration d'élongation du C=C du cycle aromatique
3100	Vibration d'élongation de la liaison C-H du cycle aromatique
1750-1725	Vibration d'étirement de la liaison C=O
2850-3100	Vibration d'étirement des groupes alkyles R-CH ₂

Tableau III .4: Bandes caractéristiques d'une membrane PSU/PEG.

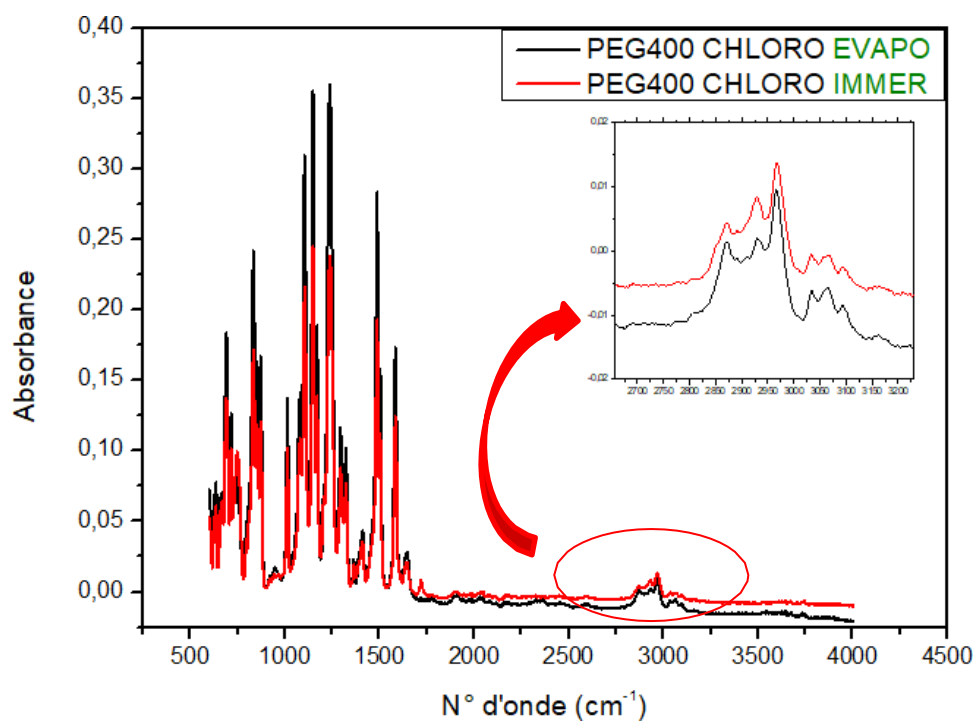


Figure III.2 : Spectre FTIR des membranes M7 et M6

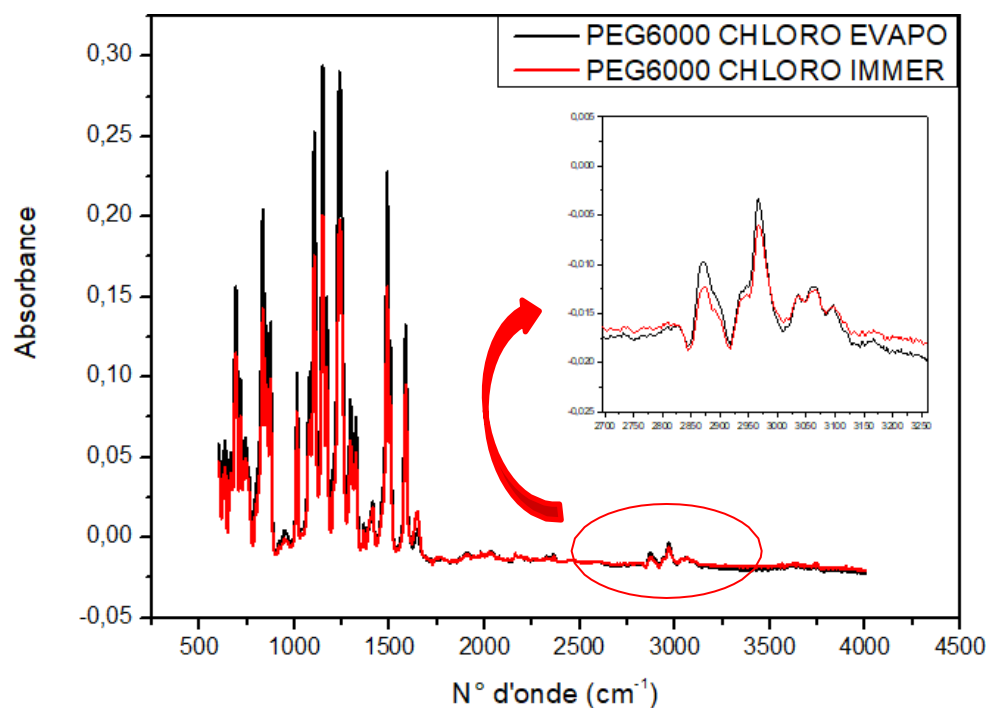


Figure III.3 : Spectre FTIR des membranes M2 et M3

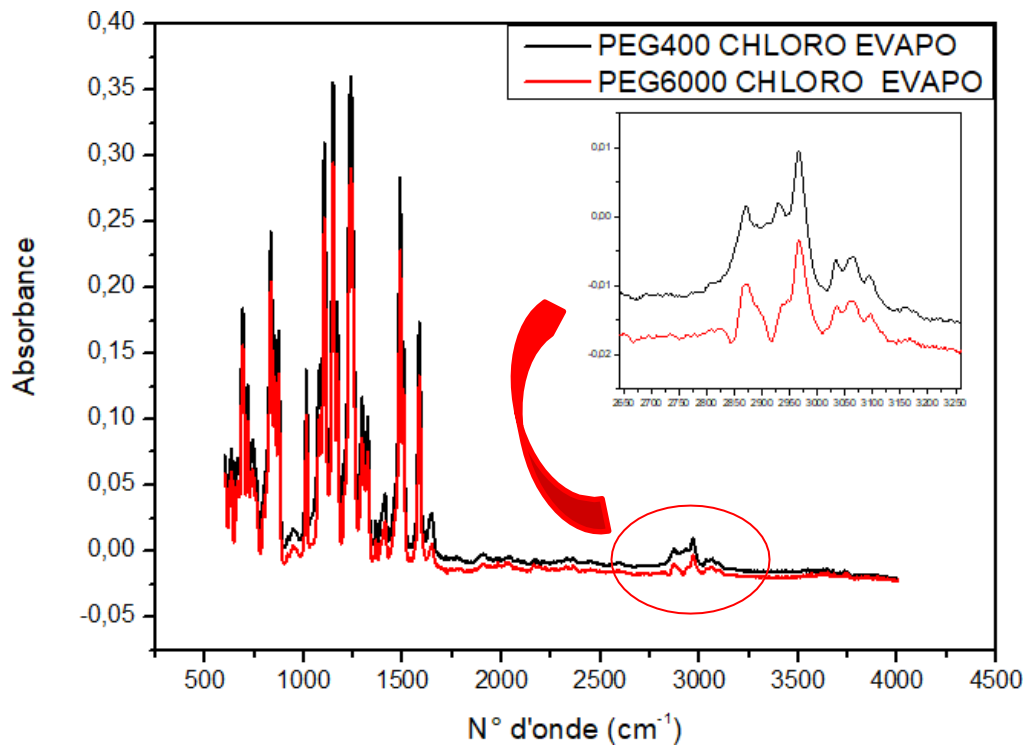


Figure III.4 : Spectre FTIR des membranes M7 et M3

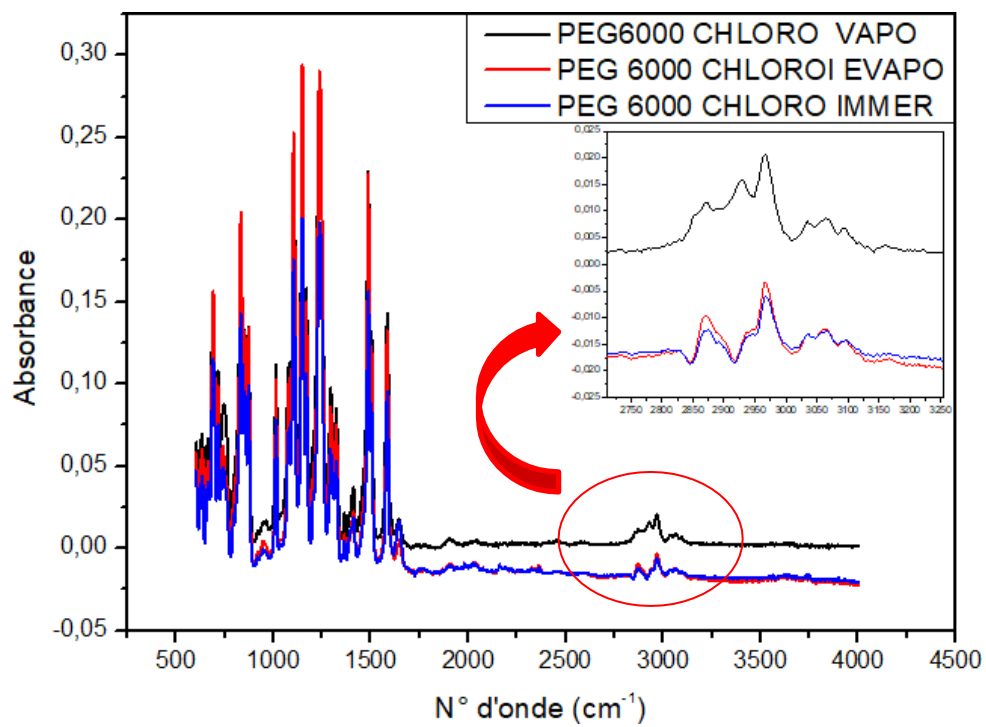


Figure III.5 : Spectre FTIR des membranes M2, M3 et M4

On remarque une partie attribuée à la liaison OH libre et OH liée (large bande) et le massif consulté est relié au groupement benzène dans la chaîne de polysulfone.

Les bandes caractéristiques du PEG correspondent à la liaison OH, qui peut donner une indication sur l'opacité de la membrane (plus la bande d'absorption OH est intense, plus la membrane est opaque).

Après avoir comparé les spectres infrarouges, nous avons remarqué des différences dans les pics d'absorption (OH) entre les membranes préparées.

Interprétation des résultats :

- À partir de la Figure III.2, nous pouvons conclure que la membrane M7 est plus opaque que la membrane M6.
- En observant la Figure III.3, nous pouvons dire que les deux membranes ont une opacité partiellement similaire.
- La Figure III.4, indique que la membrane M7 est plus opaque que la membrane M3.
- Dans la Figure III.5, qui présente trois spectres, où les membranes M2 et M3 ont une opacité partiellement similaire, mais M4 est plus opaque que les deux.

I.4. L'analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique mesure les propriétés mécaniques des matériaux en fonction du temps et de la température. Elle permet de mesurer les propriétés viscoélastiques, telles que le module de stockage, le module de perte et le facteur de dissipation, ainsi que la température de transition vitreuse.

Cette technique est largement utilisée dans l'industrie pour caractériser les matériaux tels que les polymères, les composites, les adhésifs, les revêtements et les métaux.

- **Principe de DMA**

L'analyse mécanique dynamique consiste à appliquer une contrainte oscillatoire à un matériau. L'échantillon est soumis à une contrainte ou une déformation oscillatoire (sinusoïdale). La grandeur complémentaire est mesurée. Les expériences viscoélastiques sont réalisées dans le domaine linéaire du comportement. Le type de sollicitation dépend du porte échantillon choisi et des dimensions de l'échantillon.

- **Appareillage**

La caractérisation mécanique dynamique de nos membranes a été réalisée en utilisant une machine de type DMA Q800 (TA Instruments).

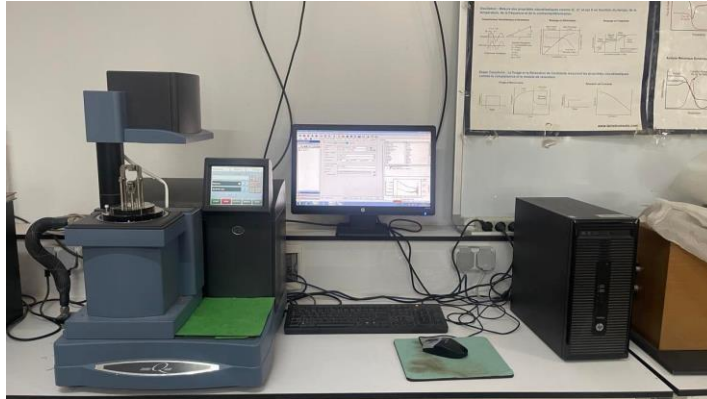


Figure III.6 : DMA Q800

- **Résultats**

Les figures III.7, III.8 et III.9 montrent les évolutions des modules de stockage E' de différentes membranes M1, M2, M3, M4 et M7 en fonction de la température. On remarque un grand « palier » des composantes de conservation qui est une caractéristique de la zone de la relaxation principale. Dans le langage courant on dit que plus le module élastique est grand, plus le matériau est dur.

On remarque que le module de conservation pour la membrane M2 est supérieur par rapport à celui des membranes M1 et M7 c'est le contraire de module de perte donc M2 a une grande énergie de corrélation donc il est plus résistant.

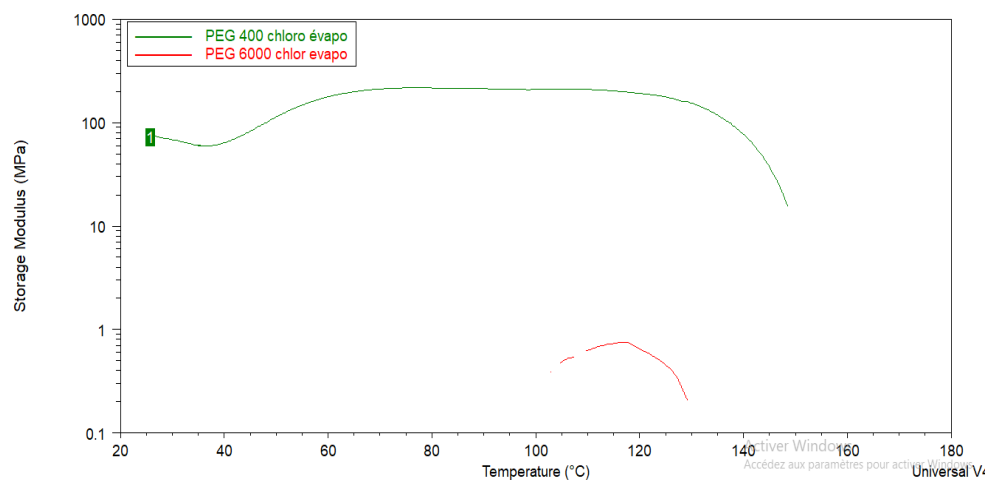


Figure III.7 : module de stockage E' en fonction de la température pour les membranes M3 et M7

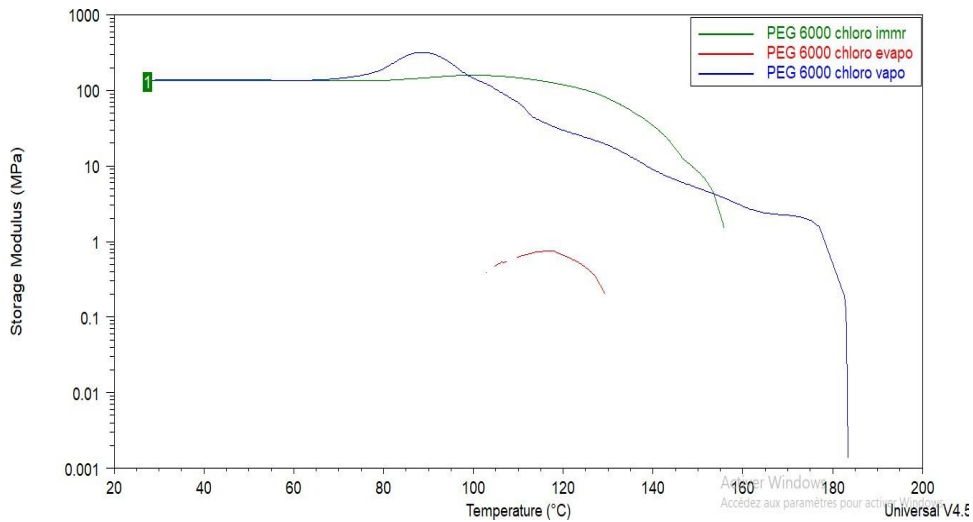


Figure III.8 : module de stockage E' en fonction de la T pour les membranes M2, M3 et M4

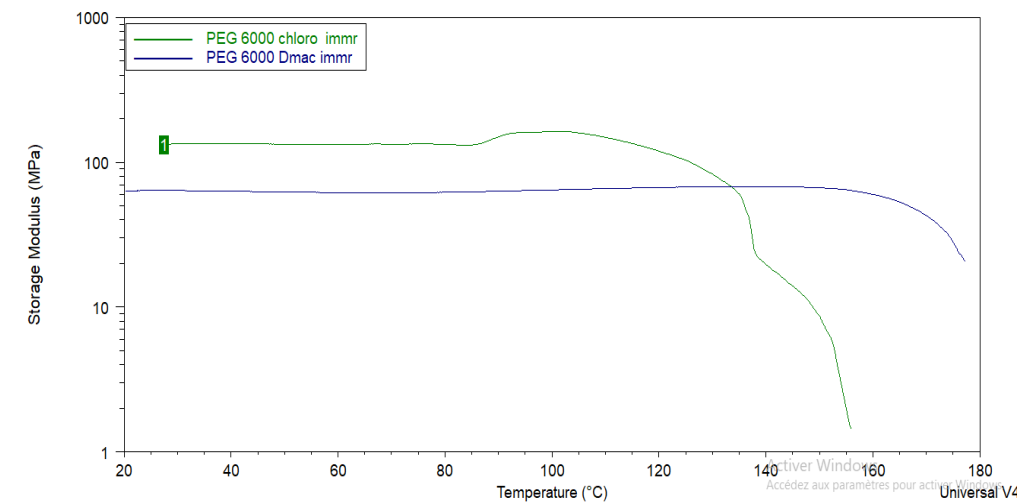


Figure III.9 : module de stockage E' en fonction de T pour les membranes M2, M1

Les figures III.10, III.11 et III.12 illustrent la variation de la tangente de perte des membranes. On observe que membrane M7, présente une plus grande perte d'énergie que la deuxième membrane, M3. Dans la figure III.11, on remarque que la membrane M2 est plus rigide que la membrane M3, ce qui signifie que la membrane M3 est plus flexible que la membrane M2.

La membrane M2 dans la figure III.12 présente une rigidité supérieure à celle de la membrane M1. Cela peut être expliqué par une plus grande mobilité des chaînes moléculaires dans la membrane M3, ce qui indique une rigidité moindre par rapport aux autres membranes. Les résultats obtenus par la DMA confirment les résultats obtenus par la DSC.

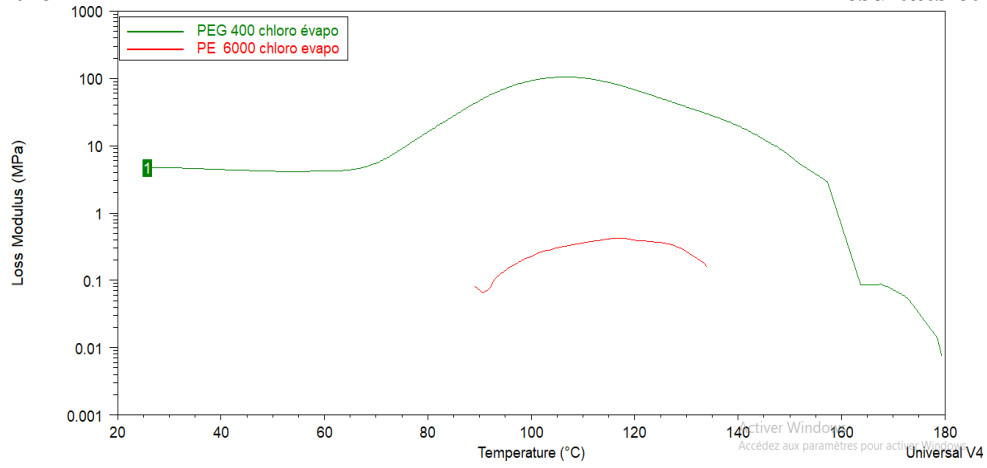


Figure III.10 : Module de perte E'' en fonction de la température pour les membranes M3 et M7

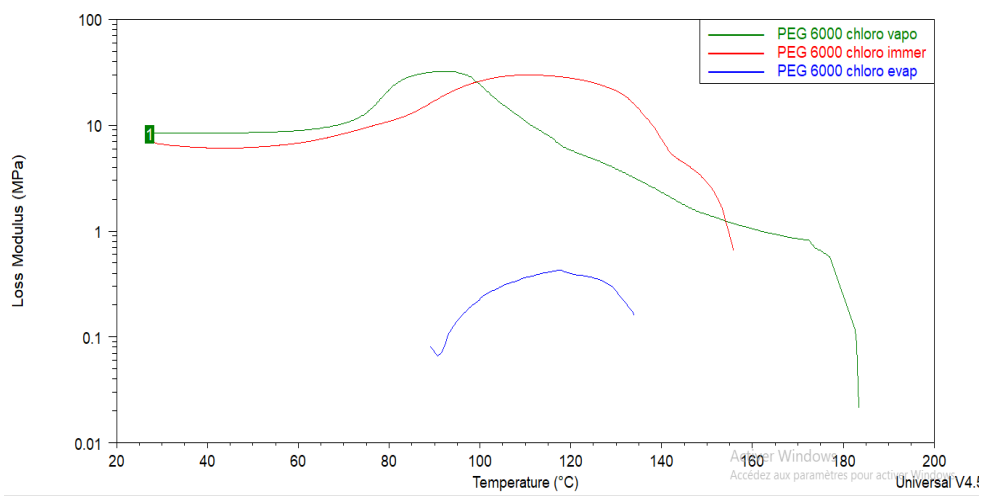


Figure III.11 : Module de perte E'' en fonction de T pour les membranes M2, M3 et M4

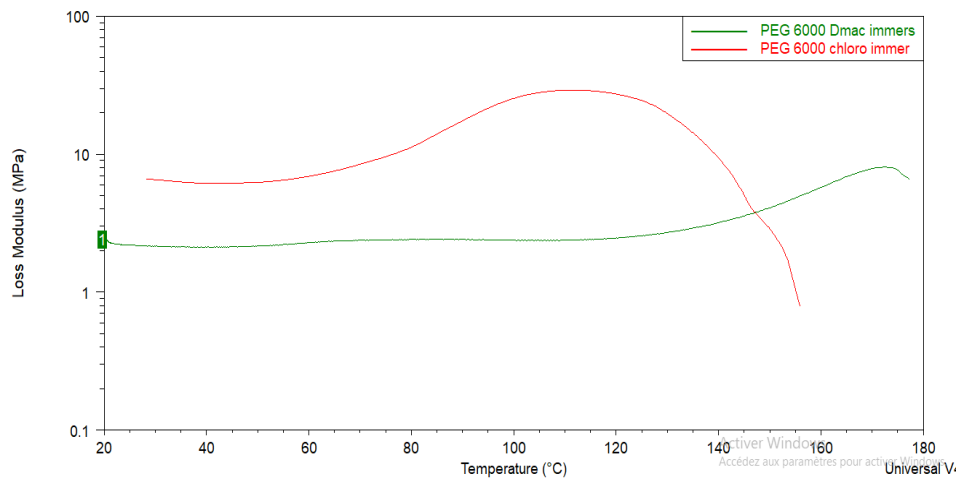


Figure III.12 : module de perte E'' en fonction de T pour les membranes M1 et M2

Membrane	Module de stockage G'	Module de perte G''
M1	80	3
M2	110	8
M4	110	9
M7	90	7

Tableau III. 5 : Module de stockage E' / module de perte E''

I.5. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique de mesure thermique utilisée pour étudier les transitions de phase et les propriétés thermodynamiques des matériaux. Cette méthode consiste à mesurer la différence de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon par rapport à un matériau de référence lorsqu'ils sont soumis à un programme de température spécifique.

- **Principe de DSC**

La DSC mesure les variations d'enthalpie dans un matériau suite à l'évolution de ses propriétés chimiques et physiques en fonction de la température ou du temps.

Très rapide, sensible et facile à utiliser, cette méthode vous permet d'identifier et de caractériser les matériaux.

La DSC est la méthode parfaite pour déterminer les quantités thermiques, étudier les procédés thermiques et caractériser ou comparer des matériaux. La préparation des échantillons est aisée et ne requiert que d'infimes quantités de matériau. Cette technique est idéale dans les domaines du contrôle qualité, de la recherche et du développement de matériaux. La DSC peut être utilisée pour analyser et étudier les polymères (tels que les thermoplastiques,

les thermodurcissables, les élastomères et les adhésifs) ainsi que les produits issus des industries agroalimentaire, chimique et pharmaceutique.

Elle fournit de précieuses informations sur les conditions de traitement et d'application, les problèmes de qualité, l'identification, la stabilité, la réactivité, la sécurité chimique et la pureté des matériaux.

- **Appareillage**

L'appareil utilisé pour caractériser nos matériaux, est un calorimètre de type DSC Q2000 à Flux de chaleur (TA Instruments) disponible dans notre laboratoire (Figure III.13). Pouvons balayer des températures allant de -90°C à 400°C .



Figure III.13 : DSC Q2000

- **Résultats**

DSC est une technique largement utilisée pour caractériser les propriétés thermo-physique des matériaux. Notre analyse DSC a été effectuée sur des membranes composites à base de polysulfone PSF et de l'additif polyéthylène glycol PEG, la vitesse de chauffage et de refroidissement adapté est de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. le cycle de température du programme applique consiste d'abord à refroidir l'échantillon de la température ambiante -50°C , suivi de deux cycles de chauffage et de refroidissement qui ont été utiles sur la plage de la température de -50°C à 200°C .

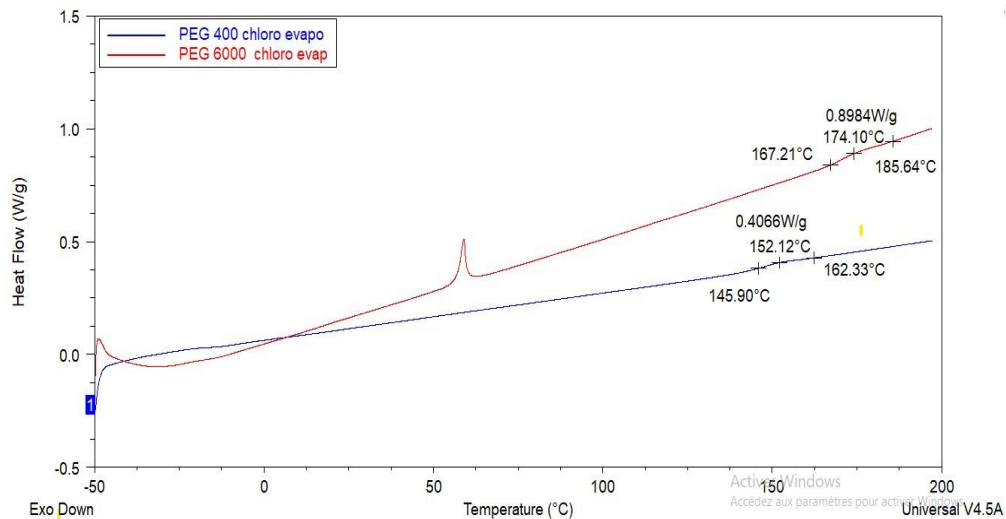


Figure III.14 : thermogramme d'analyse DSC de M3 et M7

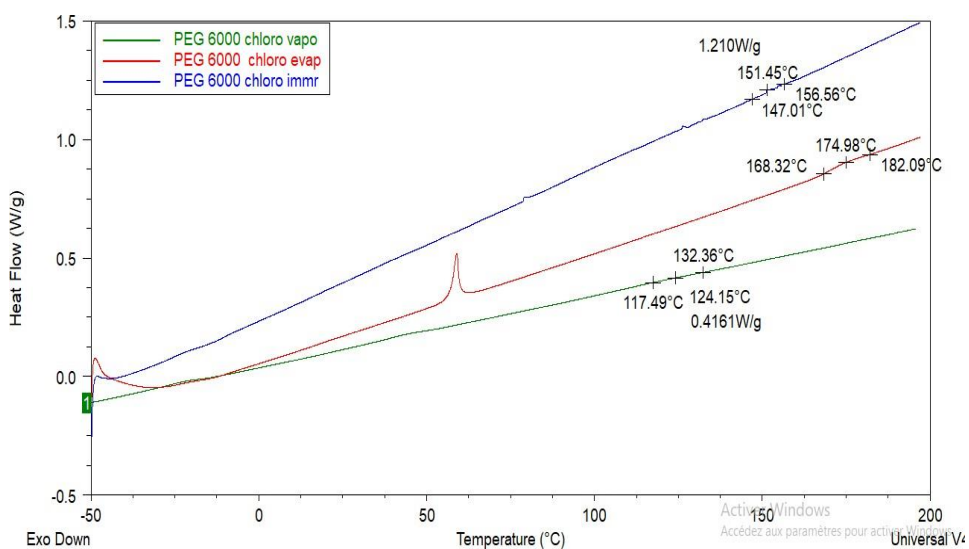


Figure III.15 : thermogramme d'analyse DSC de M2, M3 et M4

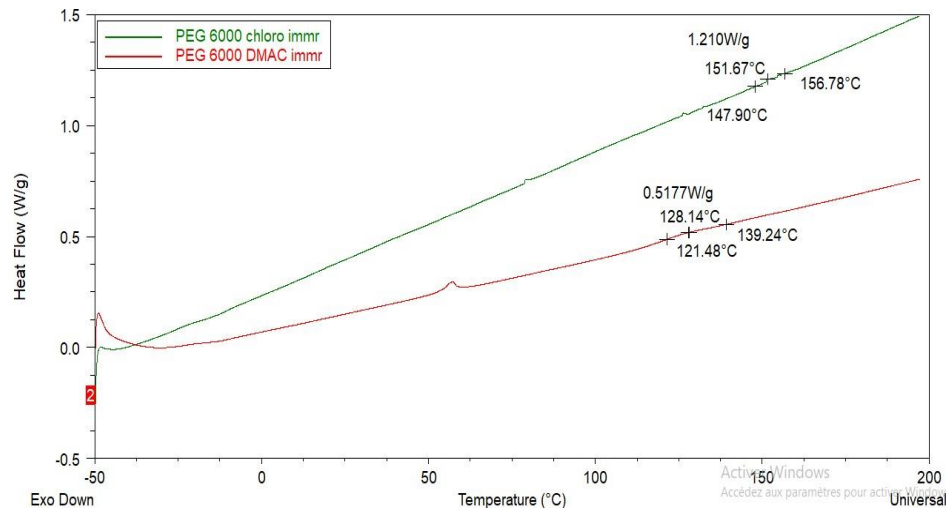


Figure III.16 : thermogramme d'analyse DSC de M2 et M1

Interprétation des résultats

Les figures III.14, III.15 et III.16 représentent des superpositions des thermogrammes de la DSC des différentes membranes M1, M2, M3 et M7.

On remarque que :

- La température de transition vitreuse T_g dans la figure III.14 diminue de 22°C de M3 à M7, cette diminution est en fonction du changement de masse molaire, on remarque la présence d'un petit pic environ 62°C .
- Dans la figure III.15, on observe que la température de transition vitreuse, T_g , diminue de 23°C de M3 à M2 et de 50°C de M3 à M4 sur le thermogramme. De plus, pour les membranes M4 et M2, la diminution de T_g est de 27°C . Cette différence de T_g peut être attribuée aux méthodes de séparation utilisées lors de la préparation des membranes.
- Dans la figure III.16, on observe deux variations de la température de transition vitreuse (T_g) pour les membranes préparées avec des solvants différents. On constate une diminution significative de la T_g de M2 à M1, qui est de l'ordre de 23°C . Cela suggère que le solvant, en l'occurrence le DMAC, joue un rôle dans la plastification du PEG, ce qui conduit à une réduction de la T_g .

Membrane	Tg (°C)	ΔC_p (W/g)
M1	128.14	0.5177
M2	151.45	1.210
M3	174.10	0.8984
M4	124.15	0.4161
M7	152.12	0.4066

Tableau III. 6 : Variation de la transition vitreuse Tg et de la capacité calorifique en fonction de la nature des membranes

I.6. Analyse par microscopie électronique à balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique par balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons est capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

- **Principe de MEB**

Dans un Microscope Électronique à Balayage (MEB), un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane.

- **Appareillage**

L'appareil de la microscopie électronique à balayage (MEB) utilisée dans notre étude HITACHI TM-1000 (figure III.17).

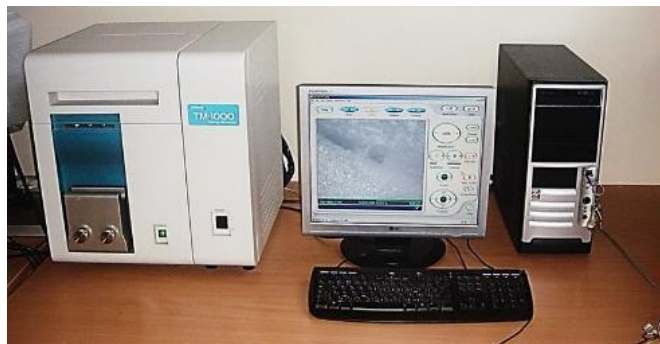


Figure III.17 : Dispositif expérimental du MEB


Membrane	Composition	Méthode de séparation	Image
Mh	95% PSF 5% PEG ₄₀₀ 0.1% TiO ₂ Chloroforme	Evaporation	

Tableau III. 7 : Membrane hybride élaborée par évaporation

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

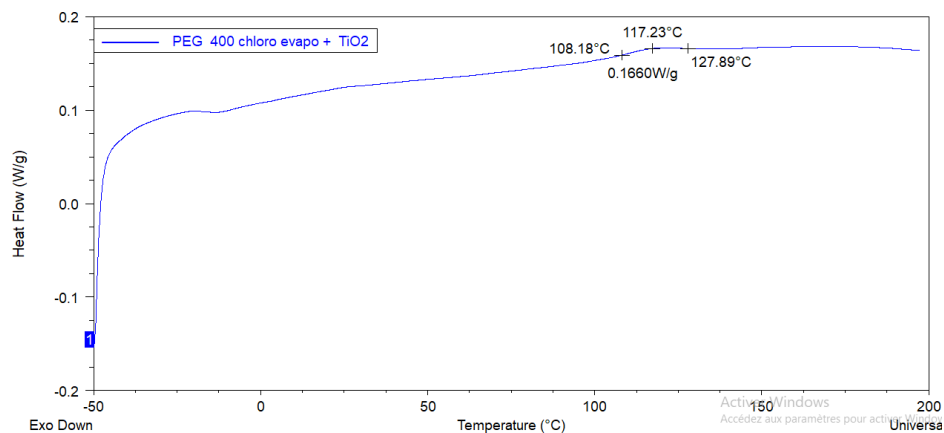


Figure III.19 : thermogramme d'analyse DSC de Mh

- La température de transition vitreuse 'T_g' est de 117.23°C. Une différence significative de la T_g a été observée entre les membranes M7 et Mh en raison de l'incorporation de nanoparticules TiO₂, ce qui a conduit à une amélioration notable des propriétés et de la flexibilité des matériaux. Cette amélioration s'est traduite par une diminution simultanée de la résistivité et de la rigidité structurale des matériaux.

III. Etude vieillissement

Le vieillissement d'une membrane par l'exposition à la lumière blanche est un processus qui peut altérer ses propriétés et sa durabilité. Lorsqu'une membrane est exposée à la lumière blanche pendant un temps très important, elle peut subir diverses réactions chimiques et physiques, notamment l'oxydation, la dégradation des polymères, la décoloration et la perte de flexibilité.

La dégradation des polymères se traduit par une réduction de la résistance et de l'élasticité de la membrane, ce qui peut compromettre son intégrité structurale.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible pour étudier le vieillissement sous la lumière blanche des membranes.

✚ La spectroscopie ultraviolette visible (UV-Visible)

Est une technique couramment utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des échantillons liquides et solides. Cette méthode est basée sur l'absorption de la lumière par les molécules, qui peut être mesurée en fonction de la longueur d'onde.

- **Principe d'UV-Visible**

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon l C$), qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

- **Appareillage**

Pour mesurer l'absorption de la lumière dans la gamme des ultraviolets (UV) et du visible on a utilisé une machine de type Specord /200 plus



Figure III.20 : dispositif expérimental La spectroscopie ultra-violet visible

• Résultats

Nous avons sélectionné quelques spectres pour étudier le phénomène de vieillissement :

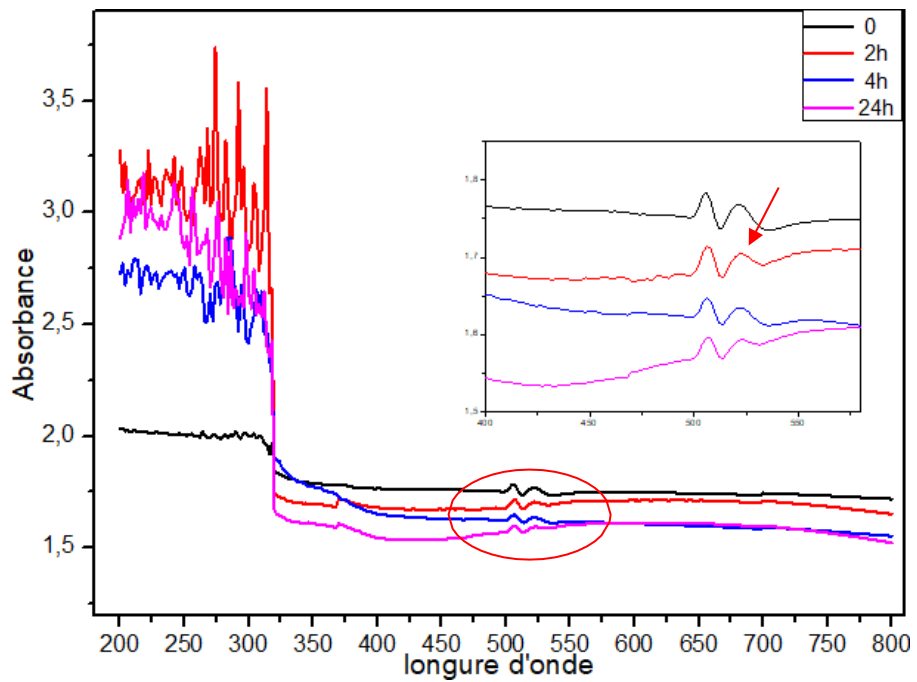


Figure III.21 : les spectres de la membrane M4 avant / après exposition

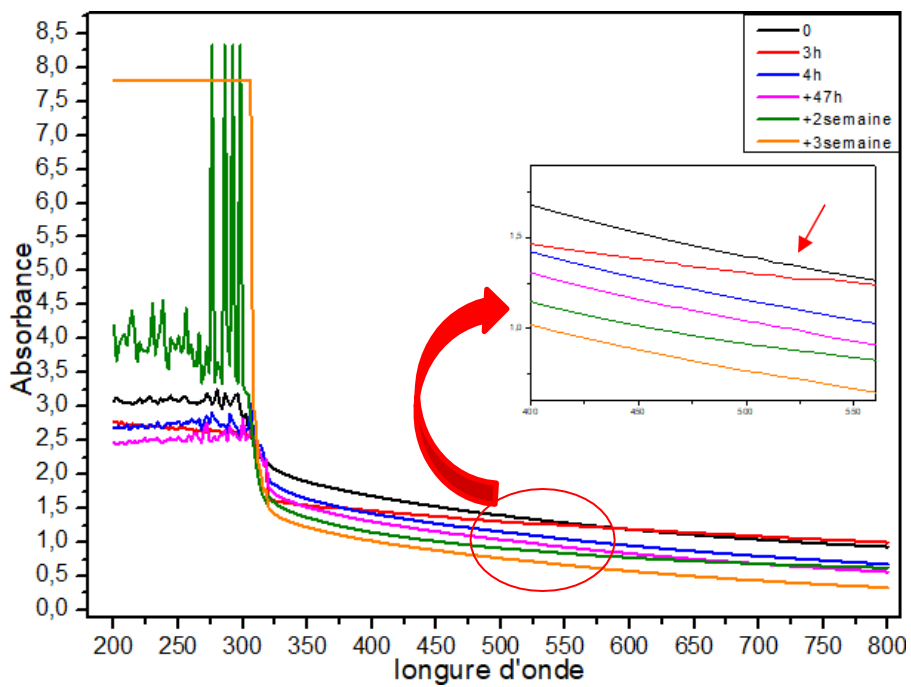


Figure III.22 : les spectres la membrane M5 avant / après exposition

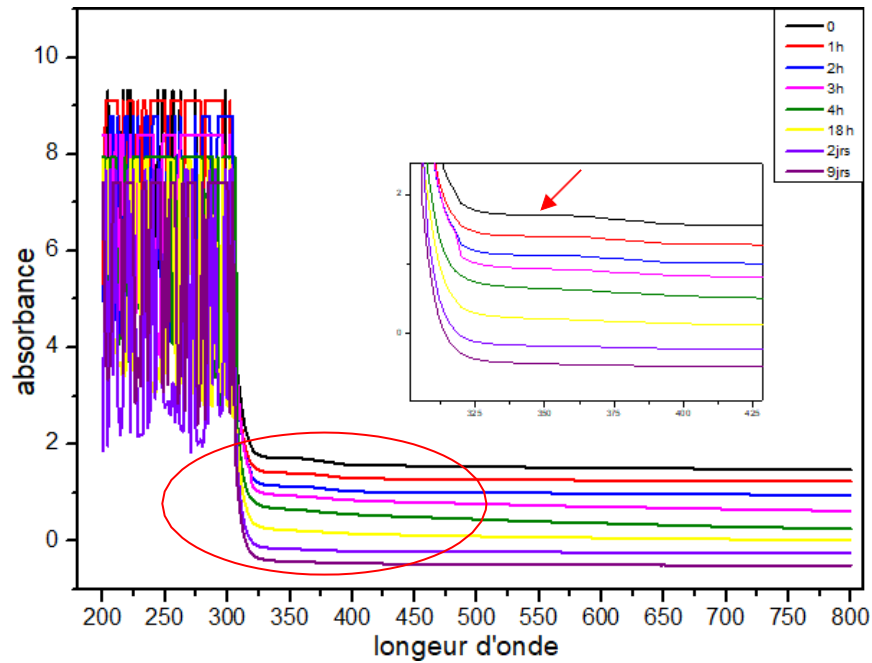


Figure III.23 : les spectres la membrane Mh avant / après exposition

Membrane	Photodégradation (vieillessement)
M4	24h d'exposition
M5	+3 Semaine d'exposition
Mh	+1 Semaine d'exposition

Tableau III.8 : la résistance des membranes après le vieillissement

Le PSF (polysulfone) est un polymère aromatique qui peut présenter des transitions électroniques $\pi-\pi^*$ dans son spectre UV-visible. Il est connu pour présenter une absorption notable dans la région des UV, typiquement autour de 400 nm.

On observe une diminution de l'intensité de la bande d'absorption avec l'écoulement du temps.

- Pour la figure III.21, la longueur d'onde est de 522,52 nm avec différentes valeurs d'absorbance : $A_0 = 1,76$, $A_{2h} = 1,70$, $A_{4h} = 1,63$ et $A_{24h} = 1,59$. Dans ce cas, la diminution de l'intensité de la bande d'absorption suggère que la liaison n'est pas complètement dégradée malgré la rupture de la membrane.

- Concernant la figure III.22, la longueur d'onde est de 505,77 nm avec différentes valeurs d'absorbance : $A_0 = 1,38$, $A_{3h} = 1,29$, $A_{4h} = 1,13$ et $A_{+47h} = 1,02$. Après 47 heures, on observe une dégradation complète de la liaison, mais la membrane se rompt après une période de 5 semaines.
- En ce qui concerne la dernière figure III.23, la valeur de la longueur d'onde est de 355,23 nm, avec les valeurs d'absorbance suivantes : $A_0 = 1,69$, $A_{1h} = 1,42$, $A_{2h} = 1,10$, $A_{3h} = 0,95$, $A_{4h} = 0,66$ ET $A_{+18h} = 0,29$. Il est également remarqué qu'après 2 jours sous la lumière, l'absorption a complètement disparu. Une semaine supplémentaire de vieillissement a été ajoutée pour évaluer la résistance de la membrane.

Conclusion générale

Ce travail présente deux approches, la première consiste à élaborer et caractériser de nouveaux matériaux membranaires possédant des propriétés attrayantes pour une application en nanofiltration.

La deuxième approche est d'établir une étude de vieillissement de ces membranes, par suivi de photodégradation.

On s'est basé sur le polysulfone (PSU) comme constituant principale des membranes et PEG comme additif plastifiant hydrophile. Des nanoparticules TiO_2 sont ajoutées pour la préparation des membranes hybrides, dont le but d'améliorer les performances globales des matériaux, notamment en termes de perméabilité, de sélectivité et de stabilité. On a opté pour le procédé de synthèse : inversion de phase, en faisant varier les techniques, telles que, immersion-précipitation, évaporation et vaporisation.

En comparant les membranes organiques obtenues, on a trouvé que l'aspect de la membrane change en fonction de la nature du solvant de la préparation, de la technique de séparation, et du poids moléculaire du PEG. Cette différence a été constatée sur l'opacité, rigidité, et l'épaisseur des membranes.

L'effet du poids moléculaire du PEG a été remarquablement observable, Pour une même composition du système, les membranes à PEG-400 sont plus minces par rapport à celles du PEG-600, qui ont présenté des épaisseurs plus importantes. On a aussi remarqué que l'effet plastifiant du PEG-400 est plus prononcé que celui du PEG-6000.

A travers l'analyse par FTIR on a pu caractériser les constituants de la membrane. Comme on constaté une différence d'opacité, la membrane produite par le procédé d'immersion est plus au moins transparente comparée à celles synthétisée par évaporation ou vaporisation

Les résultats de la DSC ont montré une augmentation de la température de la transition vitreuse (T_g) pour les membranes élaborées par le procédé Evaporation, cela nous permet de conclure qu'il y a eu la diminution de la taille et nombre de pores, les pores plus petits peuvent restreindre la mobilité moléculaire et donc augmenter la T_g .

L'analyse mécanique dynamique DMA des membranes (PSF/PEG) a présenté une diminution du module de stockage G' en fonction température. Comme on a pu justifier les résultats obtenus précédemment, tels que les membranes élaborées par les procédés immersion ou

Conclusion générale

vaporisation peuvent contenir un nombre important de pores, qui peuvent également servir de points de concentration de contraintes, ce qui peut faciliter la déformation et la relaxation moléculaire d'où les faibles valeurs de G' , entraînant également une diminution de la T_g .

Les membranes hybrides ont subi une modification significative de leurs structures, se traduisant par une texture plus fine, uniforme et moins transparente par rapport aux membranes dépourvues de nanoparticules. En outre, l'intégration des nanoparticules de TiO_2 a provoqué une diminution de la température de transition vitreuse (T_g), cela peut se traduire par l'augmentation de densité des pores des membranes.

Le suivi de vieillissement par spectroscopie UV-visible, a montré une différence en cinétiques de photodégradation. On a constaté que le procédé d'élaboration influe directement sur la stabilité et la résistivité de la membrane, on a conclu que les membranes préparées par immersion –précipitation durent plus longtemps puisque leurs cinétique de photodégradation est plus lente. Cependant l'effet de l'ajout des nanoparticules TiO_2 sur la dégradation sous la lumière visible n'a pas été bien observé.

Références

- [1] A. thekkedath. Étude du colmatage des membranes d'ultrafiltration (UF) par les matières organiques naturelles (MON). Thèse doctorat, université d'Angers France, **2007**.
- [2] P. Berche. Une histoire de microbes. Paris : John Libbey Euronext, **2007**.
- [3] Mihaela OLARU, Irina BORDIANU, Bogdan C. SIMIONESCU. Systems Membranes-complex roadmaps towards functional devices and coupled processes. SYMEM. POLYMERS IN MEMBRANE SCIENCE, **2021**.
- [4] Z. Sheng, J. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, X. Chen. Liquid-based Porous membranes. Royal Society of Chemistry, Tutorial Review, **2020**.
- [5] Nurul Qistina Ismail, Nur Aina Azmi, Noor Fazliani Shoparwe, Nadiah Ameram, Abdul Hafidz Yusoff. Characterization Effect of Polysulfone Membranes with Different Molecular Weight of Polyethylene Glycol Additives. Earth and Environmental Science, **P. 1-7, 2022**.
- [6] Saja H. Salim, Riyad H. Al-Anbari, Adawiya J. Haider. Polysulfone/TiO₂ Thin Film Nanocomposite for Commercial Ultrafiltration Membranes. Journal of Applied Sciences and Nanotechnology, **Vol : 2, P. 80-89, 2022**.
- [7] Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Utilisation des procédés membranes pour la filtration des eaux de piscines. **2020**.
- [8] Yilmaz Yurekli. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. Journal of Hazardous Materials, **vol.309, P. 53-64, 2016**.
- [9] K. Heilmann, T. Keller. Polysulfone : the development of a membrane for convective therapies. Contrib Nephro, **Vol : 175, P. 15-26, 2011**.
- [10] M.J. han et al Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by pvp and its effect in the preparation of phase inversion membrane. Journal of membrane science, **Vol 202, P 55-61, 2002**.
- [11] R. W. Baker, J. Wiley and sons, Membrane technology and application, Ltd Eng England, **2004**.
- [12] R. Dehghan, J. Barzin. Development of a polysulfone membrane with explicit characteristics for separation of low density lipoprotein from blood plasma. Polymer testing, **Vol 85, P. 106-118, 2020**.
- [13] F. Siboulet, "Polymères fluorés pour membranes asymétriques". Techniques de l'Ingénieur, Dossier AM 1, **Vol 240, P 1-18, 2002**.
- [14] R. Sheikhi, M. Nikkhooy, M. Shakeri, "Fabrication and characterization of cellulose acetate/polyethersulfone blend membranes for desalination of brackish water", Journal of Membrane Science, **Vol, 403(1-2), 417-427, 2012**.
- [15] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1996**.
- [16] A. Basile, Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment", Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, **2014**.
- [17] H. Li, W. Song, S. Chen, Progrès récents dans les membranes céramiques pour le traitement de l'eau. Environmental Science and Pollution Research, 24(15), **P 13283-13298, 2017**.

- [18] K. KHIDER. Elaboration de support membranaire à base d'argile algérienne, Thèse Doctorat, Université M'hamed Bougera, Boumerdes, Algérie, **2005**.
- [19] Mahajan, R., Zimmerman, C.M., Koros, W.J., Fundamental and practical aspects of mixed matrix gas separation membranes. ACS Symposium Series 733, **P 277-286, 1999**.
- [20] Pera-Titus, M. Porous inorganic membranes for CO₂ capture : present and prospects. Chemical Reviews, **Vol 114, P 1413 - 1492, 2014**.
- [21] L. Jian. Improved water permeability and structural stability in a polysulfone- grafted graphene oxide composite membrane used for dye separation. Journal of Membrane Science, **Vol : 595, P. 657-668, 2020**.
- [22] Javad Farahbakhsh, Vahid Vatanpour, Mahsa Khoshnam, Masoumeh Zargar. Recent advancements in the application of new monomers and membrane modification techniques for the fabrication of thin film composite membranes : A review, Reactive and Functional Polymers Vol : 166, **P. 1-24, 2021**.
- [23] Michal Ž, Bendová H, Friess K, Bara J E and Izák, Sep Purif Technol, **Vol 203, P 36 ,2018**.
- [24] Jamil, T.S.; Mansor, E.S.; Abdallah, H.; Shaban, A.M. Innovative high flux/low pressure blend thin film composite membranes for water softening. React. Funct. Polym. **Vol 131, P 384–399, 2018**.
- [25] M. Berradi, O. Berradi, M. Chellouli, R. Hsissou, M. El Bouchti, M. El Gouri, B. Sallek, A. El Bachiri, A. El Harfi. Optimization of the synthesis of ultrafiltration asymmetric membranes based on organic polymers. Results in Engineering, **Vol : 6, P. 100-116, 2020**.
- [26] I. Bejaoui, A. Mnif, B. Hamrouni. Performance of reverse Osmosis and Nanofiltration in the Removal of Fluoride from Model Water and Metal Packaging Industrial Effluent. Separation science and Technology, **Vol : 49, P : 1135-1145, 2014**.
- [27] A. Pulyalina, M. Tataurov, I. Faykov, V. Rostovtseva, G. Polotskaya. Polyimide Asymmetric Membrane. Dense Film for Purification of MTBE Oxygenate by Pervaporation. Symmetry, **Vol : 12, P. 436-447, 2020**.
- [28] Parmentier. M, Fanni. J, Linder. Technologies membranaires en lipotechnie. In Lipides et corps gras alimentaires. Ed. J. Graille, Editions Tec & Doc, Paris, **P 107-146, 2003**.
- [29] X. Xiaohan, Y. Yuqing, L. Tianbo, C. Benjamin. Cost-effective polymer-based membranes for drinking water purification. Giant **Vol : 10, 2022**.
- [30] A. Soukeur. Valorisation des éléments de terres rares par procédés membranaires (ETR lourds). Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (Alger), **2022**.
- [31] -Y. AlAMI, Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane, Application to environmental process. J. Membr. Sci. 102, **1995**.
- [32] Sundergopal Sridhar, Siddhartha Moulik. Membrane Processes Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation for Industrial Scale Separations, **P. 45-46, 2018**.
- [33] M. DELLALI. Synthèse et caractérisation des membranes polymère/ charbon actif et leurs applications dans le traitement de polluants. Thèse magister, Université Hassiba BEN BOUALI –CHLEF, **2010**.

- [34] E. Kouakou, Etude de la nitrification partielle d'eau ammoniacale dans un bioréacteur membranaire. Thèse de doctorat. Université de Liège. Belgique. **2007**.
- [35] MAUREL A. Dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtre- et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce. Édition technique & documentation, Paris, **2001**.
- [36] AIMAR P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Mise en œuvre et performances. Référence W4110: <http://www.techniques-ingenieur.fr>.
- [37] BERLAND Jean-Marc, JUERY atherine, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Office International de l'Eau SNIDE, **2002**.
- [38] A. G. Fane, C. Tang, R. Wang, Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. Treatise on water science. **Vol : 50, P. 301-335, 2011**.
- [39] Estelle COUALLIER, filtration membranaire de composés organique en phase aqueuse. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Nantes, Faculté des sciences et des techniques, **2019**.
- [40] Michel RUMEAU, « MEMBRANES, transferts », Encyclopædia Universalis , **2015**.
- [41] Zhenxing Wang, Fang He, Jing Guo, Shaoqin Peng, Xi Quan Cheng, Yingjie Zhang, Enrico Drioli, Alberto Figoli, Yuexiang Li, Lu Shao. The stability of a graphene oxide (GO) nanofiltration (NF) membrane in an aqueous environment : progress and challenges. The Royal Society of Chemistry, **Vol : 1, P. 554-568, 2020**.
- [42] Muhammad Qasima, Mohamed Badrelzamana, N. Darwishb Noora, A. Darwisha Naif, Nidal Hilal, Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. Desalination. 459: **P. 59-104, 2019**.
- [43] Mohd Akmali Mokhter. Modification de membranes par des films polymères : Application à la décontamination de solutions aqueuses contenant des ions métalliques. Polymères. Université Bourgogne Franche-Comté. Français, **2017**.
- [44] Xiaojie Gao, Shiheng Du, Junhui Si, Xiaolong Liu, Zhixiang Cui, Qianting Wang. Fabrication and characterization of cellulose acetateultra filtration membrane and its application for efficient bovine serum albumin separation. Polym Eng Sci, **2023**.
- [45] A. Kanwal, A. Yaqoob, A. Saddique, M. Nasir, M. Ibrahim, A. Ahmad. Polyethersulfone (PES) nanofiltration membrane for treatment of toxic metal contaminated water. Emerging Techniques for Treatment of Toxic Metals from Wastewater, **P. 319-341, 2023**.
- [46] Panel Li Tang , Wenyu Gu , Peng Yi , Julie L. Bitter , Ji Yeon Hong , D. Howard Fair brother , Kai Loon Chen. Journal of Membrane Science, Volume 446, **P. 201-211, 2013**.
- [47] J. Maria, X. Kang, R. Floyd, D. Dickey, C. Guo, H. Guo, J. Baker, A. Funihashi. Cold sintering : current statués and prospects. Journal of Materials Research, **Vol : 32, P. 3205-3218, 2017**.
- [48] M. Rabbani Esfahani, S. A. Aktij, Z. Dabaghian, M. D. Firouzjaei, A. Rahimpour, J. Eke, I. C. Escobar, M. Abolhassani, L. F. Greenlee, A. R. Esfahani, A. Sadmani, N. Koutahzadeh, Nanocomposite membranes for water separation and purification : Fabrication, modification and application. Separation and purification technology, **Vol : 213, P. 465-499, 2019**.

- [49] J. F. LAHITTE, J. Christophe REMIGY. Les membranes polymères, une réponse efficace aux problématiques environnementales présentes et à venir. Les polymères environnement, écoresponsabilité et recyclage, **P** 108-114, **2021**.
- [50] J. Kima, S. S. Kima, M. Park, M. Jang. Effets of precursor properties on the preparation of polyethylene hollow fiber membranes by stretching. *Journal of Membrane Science*, **Vol** : 318, **P**. 201-209, **2008**.
- [51] P.L. Hanks, K.J. Kaczorowski, E.B. Becker, D.R. Lloyd, Modeling of uni-axial Stretching of track-etch membranes. *Journal of Membrane Science*, vol : 305, **P**. 196–202, **2007**.
- [52] M. Rabbani Esfahani, S. Aghapour Aktij, Z.Dabaghian, M. Dadashi Firouzjaei, A.Rahimpour, J. Eke, I. C. Escobar, M. Abolhassani, L. F. Greenlee, A. R. Esfahani, A.Sadmani, N. Koutahzadeh. Nanocomposite membranes for water separation and purification : Fabrication, modification and application. *Separation and purification technology*, **Vol** 213, **P** : 465- 499, **2019**.
- [53] Dehao Yu, Xiao, Cyrus Shokoohi, Yanxin Wang, Liyue Sun, Zhao Gê Juan, Matt J. Kipper, Jianguo Tang, Linjun Huang, Gill Sang Han, Hyun Suk Jung, Jun Chen. Recent Advances in Stimuli Responsive Smart Membranes for Nanofiltration. *Adv Funct Mater*, **Vol** : 33, **P** 1-35, **2022**.
- [54] Jun Tae Jung, Jeong Kim, Ho Hyun Wang, Emanuele di Nicolo, Enrico Drioli, Young Moo Lee. Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS). *Journal of Membrane Science*, **Vol** : 514, **P**. 250–263, **2016**.
- [55] Wei Jie Lee, Pei Sean Goh, Woei Jye Lau, Ahmad Fauzi Ismail, Nidal Hilal. Green Approaches for Sustainable Development of Liquid Separation Membrane. *Journal of membrane*, **Vol** : 11, **P**. 1-35, **2021**.
- [56] Norlisa Harruddin, Syed M. Saufi, Che Ku M. Faizal, Abdul Wahab Mohammad, Effect of VIPS fabrication parameters on the removal of acetic acid by supported liquid membrane using a PES–graphene membrane support. *The Royal Society of Chemistry*, **Vol** : 8, **P**. 25396-25408, **2018**.
- [57] <https://synderfiltration.com/learning-center/articles/introduction-to-membranes/phase-inversion-membranes->
- [58] M. Azam Rasool, C. Van Goethem, Ivo F.J. Vankelecom. Green preparation process using methyl lactate for cellulose-acetate-based nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*. **Vol** : 232, **2020**.
- [59] Zhenyu Zhaoa, Ayesha Ilyasa, Koenraad Muylaertb, Ivo F.J. Vankelecom. Optimization of patterned polysulfone membranes for microalgae harvesting. *Bioresource Technology*, **Vol** : 309, **P**. 1-9, **2020**.
- [60] Yuxin Ma, Fengmei Shi, Jun Mac, Miaonan Wu, Jun Zhang, Congjie Gao. Desalination, *Vol* 272, Issues 1–3, **P** : 51-58, **2011**.

- [61] Dinglei Zhong, Zhaogen Wang, Jiemei Zhou, Yong Wang. Additive-free preparation of hemodialysis membranes from block copolymers of polysulfone and polyethylene glycol. *Journal of Membrane Science*, **Vol.** 618, 118690, **2021**.
- [62] A. Mollahosseini, A. Rahimpour. Interfacially polymerized thin film nanofiltration membranes on TiO₂ coated polysulfone substrate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **Vol** : 20, **P.** 1261-1268, **2014**.
- [63] SM Dhanasekar, V Jenefer, Reshma B Nambiar, S Ganesh Babu, S Periyar Selvam, B Neppolian, S Venkataprasad Bhat, Ambient light antimicrobial activity of reduced graphene oxide supported metal doped TiO₂ nanoparticles and their PVA based polymer nanocomposite films. *Materials Research Bulletin*, **Vol** : 97 238-243, **2018**.
- [64] Yanan Yang, Peng Wang, Qingzhu Zheng, Preparation and properties of polysulfone/TiO₂ composite ultrafiltration membranes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **Vol:** 44, **P.** 879-887, **2006**.
- [65] Qiao Wang, Chunyan Yang, Guangshan Zhang, Limin Hu, Peng Wang, Photocatalytic Fe-doped TiO₂/PSF composite UF membranes: Characterization and performance on BPA removal under visible-light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **Vol:** 319, **P.** 39-47, **2017**.

Résumé

Dans notre travail, nous avons synthétisé et caractérisé des membranes organiques et hybrides à base de polysulfone (PSF) par la technique d'inversion de phase, nous avons utilisé le polyéthylène glycol (PEG) à différentes masses moléculaires afin d'améliorer l'hydrophilie de la membrane, De plus, nous avons examiné l'impact de l'ajout des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) sur l'optimisation des propriétés de ces membranes hybrides. Ces matériaux ont été caractérisé par différentes techniques d'analyse, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC), et l'Analyse Mécanique dynamique (DMA). En deuxième partie de ce travail, on a abordé une étude par spectroscopie UV-visible de la photo-dégradation de ces membranes

Mots clés : Membrane PSF/PEG, nanoparticules TiO₂, inversion de phase, vieillissement.

Summary

In our work, we synthesized and characterized organic and hybrid membranes based on polysulfone (PSF) using the phase inversion technique. We employed polyethylene glycol (PEG) with different molecular weights to improve the hydrophilicity of the membrane. Additionally, we investigated the impact of adding titanium dioxide nanoparticles (TiO₂) on optimizing the properties of these hybrid membranes. These materials were characterized using various analytical techniques, such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), and dynamic mechanical analysis (DMA). In the second part of this study, we conducted a UV-visible spectroscopy investigation of the photo-degradation of these membranes.

Keywords : PSF/PEG membrane, TiO₂ nanoparticles, phase inversion, aging.

ملخص

في عملنا، قمنا بتجميع وتمييز الأغشية العضوية والهجينة على أساس بولي سولفون (PSF) باستخدام تقنية انقلاب الطور. استخدمنا البولي إيثيلين جلايكول (PEG) بأوزان جزيئية مختلفة لتحسين مقاومة الغشاء للماء. بالإضافة إلى ذلك، درسنا تأثير إضافة جزيئات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية (TiO₂) على تحسين خصائص هذه الأغشية الهجينة. تم تمييز هذه المواد باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة، مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، والفحص المجهر الإلكتروني (SEM)، والمسعر التفاضلي (DSC)، والتحليل الميكانيكي الديناميكي (DMA). في الجزء الثاني من هذه الدراسة، أجرينا تحقيقاً في التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية للتدهور الضوئي لهذه الأغشية.

الكلمات المفتاحية: غشاء PSF / PEG، جزيئات TiO₂ النانوية، انقلاب الطور، الشيخوخة.