

**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 :

**M<sup>lle</sup>**

**Abdelmoumène Sarah**

Sur le thème

---

**Elaboration d'une membrane nanocomposite à base  
de polysulfone/nanoparticules inorganiques :  
application en nanofiltration.**

---

Soutenu publiquement le 03 Octobre 2020 à Tlemccen devant le jury composé de :

Mr BENMANSOUR Kamel	Professeur	Université de Tlemccen	Président.
M <sup>me</sup> ABDOUNE Fatima Zohra	Professeur	Université de Tlemccen	Encadrante.
M <sup>lle</sup> BOURICHE Amina	Maître de Conférences B	Université de Tlemccen	Examinatrice.



## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail particulièrement à mes chers parents, qui m'ont permis de découvrir cet univers et qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne.*

*Je tiens à les remercier pour leur soutien, patience et soucis de tendresse et d'affection; pour tout ce qu'ils ont fait pour que je puisse arriver à ce stade. J'espère qu'ils trouveront en ce travail une récompense de ce qu'ils ont fait et je leur demande pardon pour tous les moments de tension que j'ai causée à la maison.*

*A mes chères sœurs : Amina, Meriem et Amel.*

*A mon cher frère Abdelkader et à sa femme.*

*A mes chers neveux.*

*A toute ma famille et mes proches.*

*Et à mes meilleurs amis: Amina et Ilyes.*

*✍..... Sarah.*

# Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) à la Faculté des Sciences de l'Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen, sous la direction de Monsieur **BERRAYAH ABDELKADER**, Professeur à l'Université de Tlemcen.*

*Je remercie **le bon DIEU**, le tout puissant de m'avoir donné la force pour survivre, et pour dépasser toutes les difficultés.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Madame **ABDOUNE FATIMA ZOHRA** qui a accepté de m'encadrer tout au long de mon travail et à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'elle n'a cessé de me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail. Merci madame pour votre disponibilité quotidienne, malgré un emploi du temps chargé, pour toutes les discussions professionnelles et personnelles que nous avons eues, pour toutes les heures que vous avez passées à corriger le manuscrit et je vous remercie aussi pour votre soutien et patience, votre bonne humeur et gentillesse.*

*Je remercie aussi et j'exprime toute ma reconnaissance à Madame **HADJOU BELAID ZAKIA**, pour sa confiance, ses conseils précieux, son appréciation et aussi pour ses qualités humaines.*

*J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur **BENMANSOUR KAMEL**, professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté de présider ce jury de mémoire et d'avoir pris le temps de lire ce travail.*

*Je remercie vivement Mademoiselle **BOURICHE AMINA**, maître de conférences « B » à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury de soutenance et de donner de son précieux temps pour examiner ce travail.*

*Je voudrais remercier, Monsieur **BEROGUIAA DEROUICHE** pour son aide, son soutien et pour tous les conseils précieux qu'il m'a donné au cours des manipulations. Ainsi que l'ingénieur responsable du laboratoire **LRM**, Monsieur **BENABDELLAH SID AHMED** pour son aide et sa disponibilité.*

*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.*

# *Sommaire*

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **Chapitre I : Généralités sur les membranes**

I. Introduction.....	3
I.1. Définition de la membrane.....	3
I.2. Différents types de membranes.....	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 minérale .....	4
I.3.1.3. Membrane composite.....	4
I.3.1.4. Membrane à charge électrique .....	5
I.3.2. Selon leur porosité .....	6
I.3.2.1. Membrane poreuse.....	6
I.3.2.2. Membrane dense .....	6
I.3.3. Selon leur morphologie .....	6
I.3.3.1. Membrane symétrique (Isotrope) .....	6
I.3.3.2. Membrane asymétrique ou anisotrope .....	6
I.3.3.3. Membrane hybride .....	7
I.4. Caractéristiques des membranes .....	7
I.4.1. Flux de perméat .....	7
I.4.2. sélectivité .....	7
I.4.3. Perméabilité .....	8
I.4.4. Taille des pores .....	9
I.4.5. La porosité membranaire .....	9

I.4.6. Seuil de coupure.....	9
I.4.7. Le caractère hydrophile et hydrophobe des membranes .....	9
I.4.8. Durée de vie des membranes .....	10
I.5. Présentation des procédés membranaires .....	10
I.5.1. La microfiltration (MF) .....	10
I.5.2. L'ultrafiltration (UF) .....	11
I.5.3. La nanofiltration (NF) .....	11
I.5.4. L'osmose inverse (OI) .....	11
II. Elaboration et préparation des membranes.....	13
II.1. Agglomération .....	13
II.2. Etirement .....	14
II.3. Lixiviation .....	14
II.4. Irradiation- corrosion.....	14
II.5. Inversion de phase .....	15
II.5.1. Séparation de phase induite thermiquement (TIPS) .....	15
II.5.2. Séparation de phase induite par évaporation (L'EIPS) .....	15
II.5.3. Séparation de phase induite par la vapeur (VIPS) .....	15
II.5.4. Précipitation par immersion.....	16
III. Paramètres influençant les propriétés de la membrane élaborée par le procédé précipitation par immersion.....	16
III.1. Choix de polymère .....	16
III.2. Choix de système solvant/ non solvant .....	16
III.3. Choix de la composition de la solution polymère .....	17
III.4. Nature du bain de coagulation.....	17
IV. Techniques de modification membranaire .....	17
IV.1. Greffage .....	17
IV.2. Modification par nanoparticules .....	17
IV.3. Modification de la surface par irradiation UV .....	17
IV.4. modification par la méthode de revêtement .....	18

IV.5. Modification de la surface en ajoutant des additifs.....	18
V. Application des membranes en Nanofiltration .....	18
VI. Généralités sur les métaux lourds .....	19
VI.1. Définition .....	19
VI.2. Effets sur la santé .....	20
VI.3. Impact des métaux lourds sur l'environnement .....	20

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

I. Elaboration des membranes .....	24
I.1. Choix des constituants .....	24
I.1.1. Les polymères .....	24
I.1.1.1. Polysulfone (PSF) .....	24
I.1.1.2. Polyéthylène glycol (PEG) .....	25
I.1.2. Les solvants et non solvants.....	26
I.1.2.1. Le chloroforme (Trichlorométhane) .....	26
I.1.2.2. Le non solvant.....	26
I.2. Conditions opératoires .....	26
I.3. Préparation des membranes organiques : Polysulfone (PSF)/additifs .....	26
I.4. Préparation des membranes hybrides : Polysulfone (PSF/PEG)/ TiO <sub>2</sub> .....	27
I.4.1. Synthèse de dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> par procédé sol-gel .....	27
I.4.1.1. Le dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	28
I.4.1.2. Le procédé sol-gel.....	28
I.4.2. Elaboration des nanoparticules de dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> par voie sol-gel .....	28
II. Techniques d'analyse .....	29
II.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	30
II.2. Analyse par Microscopie Electronique à balayage (MEB) .....	30
II.3. Analyse par Microscopie optique à lumière polarisée (MOP) .....	31
III. Détermination des épaisseurs des membranes .....	32

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

I. Membrane organique .....	33
I.1. Procédé par évaporation du solvant .....	33
I.1.1. Textures des membranes .....	33
I.1.2. Epaisseurs des membranes.....	34
I.2. Procédé par immersion-précipitation .....	34
I.2.1. Textures et épaisseurs des membranes .....	34
I.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	37
I.4. Analyse par Microscopie optique à lumière polarisée (MOP) .....	39
I.5. Analyse par Microscopie Electronique à balayage (MEB) .....	40
II. Membrane hybride (polymère/nanoparticule inorganique).....	43
II.1. Nanoparticules TiO <sub>2</sub> synthétisées par le procédé sol-gel .....	43
II.1.a. Mécanisme réactionnel de la synthèse .....	44
II.1.b. Détermination des tailles des particules inorganiques.....	44
II.2. Elaboration des membranes hybrides .....	45
III. Application des membranes .....	46
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>47</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>49</b>
<b>Références bibliographies .....</b>	<b>50</b>

## *Liste des Figures*

<b>Figure I.1 :</b> Membrane sélective .....	<b>3</b>
<b>Figure I.2 :</b> Présentation schématique d'une membrane composite .....	<b>5</b>
<b>Figure I.3 :</b> (a) membrane symétrique poreuse, (b) membrane asymétrique dense .....	<b>6</b>
<b>Figure I.4 :</b> Echelle de classification des méthodes de séparation membranaire .....	<b>10</b>
<b>Figure I.5 :</b> Classement des procédés membranaires selon la taille des molécules à séparer .....	<b>12</b>
<b>Figure I.6 :</b> Schéma illustrant le processus d'agglomération .....	<b>14</b>
<b>Figure I.7 :</b> Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiation-corrosion .....	<b>15</b>
<b>Figure II.1 :</b> Structure chimique de polysulfone .....	<b>24</b>
<b>Figure II.2 :</b> Polyéthylène glycol " PEG " (avec $n \geq 4$ ) .....	<b>25</b>
<b>Figure II.3 :</b> Schéma représentatif de la technique d'inversion de phase.....	<b>27</b>
<b>Figure II.4 :</b> Schéma représentatif de l'élaboration des nanoparticules .....	<b>28</b>
<b>Figure II.5 :</b> Schéma représentatif de l'élaboration des membranes hybrides .....	<b>29</b>
<b>Figure II.6 :</b> Dispositif expérimental FTIR- ATR modèle Cary 640 .....	<b>30</b>
<b>Figure II.7 :</b> Dispositif expérimental du MEB .....	<b>31</b>
<b>Figure II.8 :</b> Appareillage de microscope optique à lumière polarisée .....	<b>32</b>
<b>Figure II.9 :</b> Photographie du micromètre électronique modèle IP 54.....	<b>32</b>
<b>Figure III.1 :</b> Variation des épaisseurs en fonction de la teneur en PEG .....	<b>36</b>
<b>Figure III.2 :</b> Spectre FTIR d'une membrane organique M1 .....	<b>38</b>
<b>Figure III.3:</b> Spectre FTIR d'une membrane organique M2.....	<b>38</b>
<b>Figure III.4 :</b> Spectre FTIR d'une membrane organique M6.....	<b>39</b>
<b>Figure III.5 :</b> Photo MOP de membrane de PSF .....	<b>40</b>
<b>Figure III.6 :</b> Images des membranes obtenues par analyse au microscope électronique à balayage : (a) M1, (b) M4, (c) M5, (d) M6.....	<b>41</b>

<b>Figure III.7</b> : Distribution de porosité des membranes M1 .....	<b>42</b>
<b>Figure III.8</b> : Distribution de porosité des membranes M4.....	<b>42</b>
<b>Figure III.9</b> : Distribution de porosité des membranes M5.....	<b>43</b>
<b>Figure III.10</b> : Distribution de porosité des membranes M6.....	<b>43</b>
<b>Figure III.11</b> : Dispositif expérimental ZETASIZER .....	<b>44</b>
<b>Figure III.12</b> : Distribution de taille des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> synthétisées par le procédé Sol-gel .....	<b>45</b>
<b>Figure III.13</b> : Dispositif expérimental pour le test de microfiltration .....	<b>46</b>

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1</b> : Comparaison des membranes organiques et minérales .....	<b>5</b>
<b>Tableau 2</b> : Classification IUPAC des pores suivants leur taille .....	<b>6</b>
<b>Tableau 3</b> : Principales caractéristiques de différents procédés de séparation membranaire .	<b>12</b>
<b>Tableau 4</b> : Propriétés des polysulfones (PSF) .....	<b>24</b>
<b>Tableau 5</b> : Propriétés du polyéthylène glycol (PEG) .....	<b>25</b>
<b>Tableau 6</b> : Variation de la composition des membranes organiques.....	<b>27</b>
<b>Tableau 7</b> : Variation de la composition des membranes hybrides.....	<b>29</b>
<b>Tableau 8</b> : Membranes élaborées par le procédé d'évaporation du solvant .....	<b>33</b>
<b>Tableau 9</b> : Epaisseurs des membranes élaborées par le procédé d'évaporation du solvant ..	<b>34</b>
<b>Tableau 10</b> : Membrane préparées par immersion- précipitation .....	<b>35</b>
<b>Tableau 11</b> : Epaisseurs des membranes élaborées par immersion- précipitation.....	<b>36</b>
<b>Tableau 12</b> : Bandes caractéristiques d'une membrane à base de PSF .....	<b>37</b>
<b>Tableau 13</b> : Tailles des pores en fonction de la concentration en PEG.....	<b>42</b>
<b>Tableau 14</b> : Membrane hybride élaborée par immersion- précipitation.....	<b>45</b>

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

Les techniques de séparation traditionnelles, telles que la distillation, la cristallisation, la filtration, l'adsorption, l'échange d'ions et l'extraction par solvant, ont récemment été enrichies par une série de processus utilisant des composants membranaires [1]. On peut dire que durant ces quatre dernières décennies, les techniques de séparation mettant en œuvre des membranes ont été traitées intensivement par plusieurs scientifiques et chercheurs. Cependant l'utilisation des membranes à base de polymère sont devenues aujourd'hui indispensables dans l'industrie, en raison de leur bonne efficacité d'éliminer les déchets et de leur faible coût d'exploitation. Ces techniques sont appliquées principalement dans l'industrie laitière, les boissons, les jus et les concentrés de fruits et légumes, du traitement de l'eau ainsi dans les secteurs pharmaceutiques, chimiques et biotechnologiques [2].

Les membranes ont plusieurs caractéristiques communes qui les rendent plus attrayantes comme outils de séparation. Dans de nombreux cas, les procédés membranaires sont plus rapides, plus efficaces et plus économiques que les techniques de séparation conventionnelles. Pour les membranes, la séparation est généralement effectuée à température ambiante, il est donc possible de traiter des composants sensibles à la chaleur ou thermiquement dégradables sans changer leurs caractéristiques physiques et biochimiques, ou de préparer soigneusement les membranes pour ajuster leurs performances sur une période de temps [3, 4]. Par ailleurs la filtration membranaire est basée sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés. Ces opérations, classées selon une taille des pores, sont : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Ce sont des procédés encore en plein développement industriel.

Les performances de la technologie de séparation dépendent principalement des caractéristiques des membranes qui composent le filtre. La plupart de ces membranes sont produites par des méthodes d'inversion de phase. Le but de cette méthode est d'obtenir diverses structures membranaires des structures denses aux structures très asymétriques [5]. Dans le même contexte l'incorporation de particules semi-conductrices dans les polymères pour diverses applications est très prometteuse [6]. Les nanocomposites à matrice polymérique et nanoparticules semi conductrices ayant déjà démontré leur potentiel dans plusieurs domaines tels que, l'automobile, le textile et l'emballage. Les nanomatériaux semi-conducteurs sont parmi les plus convoités pour leurs propriétés électroniques mais surtout

pour leurs propriétés optiques qui sont fortement influencées par la réduction importante de la taille.

Parmi les applications des procédés membranaires, l'extraction et la récupération des métaux [7]. Cette importante application est due à l'impact des métaux lourds issus des effluents industriels sur l'environnement. Ces contaminants minéraux sont libérés dans la nature, ce qui implique le risque de recevoir des organismes [8]. La demande croissante de production de métaux a conduit les chercheurs à développer de nouveaux matériaux membranaires de moindre cout présentant des propriétés de séparation et d'extraction intéressantes, dont le but de répondre à ces exigences industrielles. On a abordé cette problématique, en mettant en œuvre de nouvelles membranes composites.

L'objectif de notre travail est de développer des membranes nano-composites à base de polysulfone en présence d'additif, préparées par le procédé inversion de phase. Par ailleurs l'effet de l'injection des nanoparticules inorganiques sur l'élaboration des membranes hybrides sera étudié. A cet effet, plusieurs techniques seront utilisées pour caractériser les membranes préparées à savoir : la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie optique à lumière polarisée (MOP), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que des tests de Nanofiltration ou microfiltration seront effectués.

Ce manuscrit est décomposé en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre présente une étude bibliographique comportant les généralités sur les membranes synthétiques (définition, types, classification, méthodes d'élaboration, présentation des procédés membranaire et généralités sur les métaux lourds). Ce chapitre est également consacré à une présentation de différents travaux existants sur les membranes.
- ✓ Le second chapitre décrit la procédure expérimentale où on a préparé des membranes pures, des membranes composites et les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.
- ✓ Le dernier chapitre traite les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse et caractérisation des membranes. Une discussion de ces résultats sera donnée sous forme d'interprétations en s'appuyant sur les travaux scientifiques antérieurs.
- ✓ En dernier, nous concluons ce travail d'investigation par une conclusion générale.

***CHAPITRE I :***  
***GENERALITES SUR***  
***LES MEMBRANES***

## I. Introduction :

La technologie de séparation par membrane a une longue histoire. Elle existe depuis les années 1970. Ces technologies sont principalement utilisées dans l'industrie laitière, le poisson, les jus de fruits et les concentrés de jus de fruits et de légumes et le traitement de l'eau. Notamment dans les secteurs pharmaceutiques, chimiques, biotechnologiques et environnementaux. Elles sont notamment utilisées dans la purification de l'eau, le traitement des eaux usées et la récupération des sous-produits. La membrane est désormais en concurrence avec les technologies conventionnelles [3].

La membrane n'est pas seulement une phase intermédiaire, mais aussi une barrière sélective qui doit être physiquement séparée entre les deux phases [9].

De nos jours, l'optimisation des méthodes de synthèse et l'utilisation de matières moins coûteuses ont encouragé l'utilisation de membranes à base de polysulfone.

### I.1. Définition de la membrane :

Une membrane peut être définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant à au moins une substance de passer préférentiellement sous l'action de forces de transmission chimiques (concentration ...) ou physiques (pression). Généralement, des composants plus petits que les pores de la membrane peuvent passer sous l'application d'une pression tout en conservant une substance et une taille plus grande [10].

Les résultats de l'opération membranaire sont divisés en deux parties:

- ✓ Le retentât, qui contient des molécules ou particules retenues par la membrane.
- ✓ Le perméat contenant des molécules qui traversent la membrane [11].

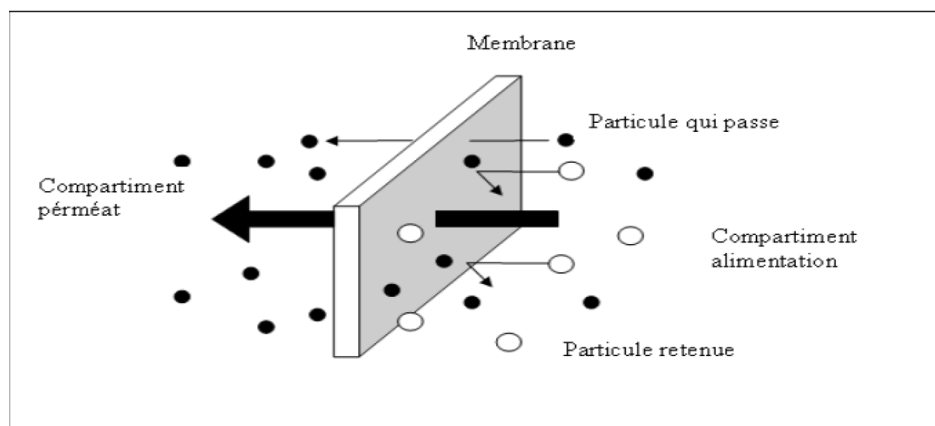


Figure I.1 : Membrane sélective.

**I.2. Différents types de membranes :**

Les membranes peuvent être définies comme des matériaux denses ou poreux composés de matériaux composites organiques ou inorganiques, homogènes ou bien mixtes [12].

Elles peuvent être classées en 3 types :

**I.2.1 Membranes naturelles modifiées:**

Généralement dérivées de cellulose (cellulose régénérée, acétate de cellulose, etc.). Ces matériaux ont une bonne perméabilité, par contre elles présentent des inconvénients tels qu'une faible résistance thermique et une faible résistance chimique [13].

**I.2.2 Membranes polymères synthétiques:**

Elles sont constituées de polymères synthétiques (polyamide, polysulfone, polyfurane ...). Ce sont des films organiques à haute résistance aux températures plus au moins élevées (70 - 80°), comme ils ont une large gamme d'utilisation à pH (2 à 12) [13].

**I.3. Classification des membranes :**

Elles sont classées par familles selon leur état, leurs propriétés chimiques et leur morphologie (structure).

La membrane est une interface physique mince, qui peut contrôler le transfert de substances chimiques entre deux milieux séparés.

**I.3.1. Selon leur nature :****I.3.1.1 Membrane organique :**

Elles sont constituées de polymères organiques (polysulfone, polyamide, etc.), et la grande adaptabilité à différentes applications est due à la qualité de ces matériaux [14].

**I.3.1.2 Membrane minérale :**

Elles sont à base de silice, de carbone, d'oxyde de graphite. Ces matériaux présentent une excellente résistance physico-chimique, mécanique et thermique. La durée de vie est plus de trois fois supérieure à la membrane organique, mais le coût est plus élevé [15].

**I.3.1.3. Membrane composite :**

Les membranes composites (parfois appelées TFC – Thin Film Composite) sont composées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux avec des porosités et des compositions chimiques différentes. Elles ont été développées pour augmenter la perméabilité des membranes en réduisant l'épaisseur de la couche active sélective. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées. Les autres couches ont une porosité accrue et peuvent assurer la résistance mécanique de la couche active. Les membranes composites

sont essentiellement des membranes planes ou tubulaires de nanofiltration ou d'osmose inverse [16].

#### I.3.1.4. Membrane à charge électrique :

Les membranes chargées électriquement peuvent être denses ou microporeuses, mais elles sont généralement très finement microporeuses. Les parois de pores sont des ions chargés positivement ou négativement. Une membrane à ions fixés à charge positive est appelée membrane échangeuse d'anions car elle lie les anions dans les environs fluides. De même, une membrane contenant des ions chargés négativement est appelée membrane échangeuse de cation. La séparation avec les membranes chargées est principalement réalisée en excluant des ions de la même charge que les ions fixes de la structure de la membrane, et dans une moindre mesure par la taille des pores. La séparation est affectée par la charge et la concentration des ions en solution [17].

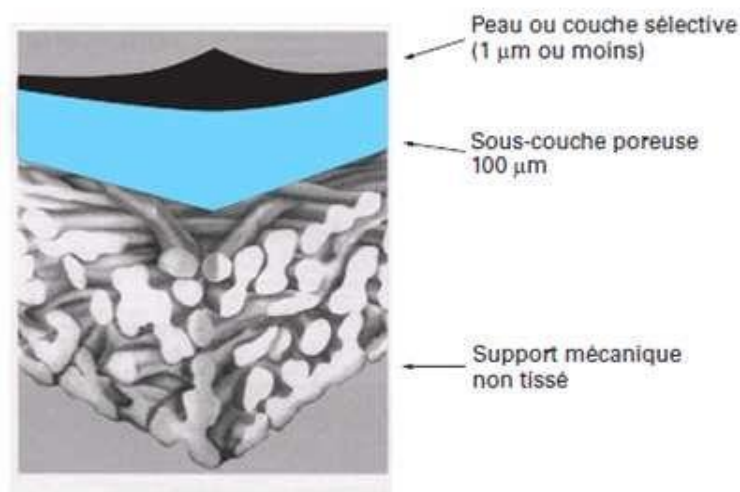


Figure I.2: Représentation schématique d'une membrane composite [18].

Propriétés	Membranes minérales	Membranes organiques
Applications	MF, UF	MF, UF, NF, OI
Résistance thermique	> 100 °C	<100 °C
Résistance chimique	pH de 0 à 14	pH de 2 à 12
Résistance mécanique	Bonne	Moins bonne
Durée de vie	10 ans	5ans

Tableau 1: Comparaison des membranes organiques et minérales.

**I.3.2. Selon leur porosité :****I.3.2.1. Membrane poreuse :**

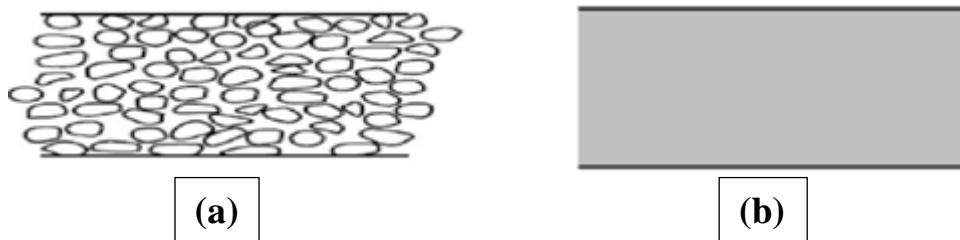
Ces membranes sont constituées de pores plus grands que la taille moléculaire. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois types de pores en fonction de leur taille [19].

Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille des pores	< 2 nm	2-5 nm	>50 nm

**Tableau 2:** Classification IUPAC des pores suivant leur taille [20].

**I.3.2.2 Membrane dense :**

Ces membranes n'ont pas de pores. Ce terme signifie qu'il n'y a pas de pores de toute taille microscopique. Ils sont constitués d'une membrane dense à travers laquelle le perméat diffuse sous l'influence de la concentration ou de la pression [21].



**Figure I.3 :** (a) membrane symétrique poreuse, (b) membrane symétrique dense.

**I.3.3. Selon leur morphologie :**

Les membranes peuvent être classées selon leur structure morphologique.

**I.3.3.1. Membrane symétrique (Isotrope) :**

Elle se compose d'un seul matériau. Elle a une composition uniforme sur toute son épaisseur et peut être poreuse ou dense (non poreuse) [22].

**I.3.3.2. Membrane asymétrique ou anisotrope :**

Ces membranes sont constituées d'une fine couche (peau) qui assure la sélectivité et d'un support (plus épais) qui assure la résistance mécanique (membrane composite, membrane hétérogène) [23].

**I.3.3.3. Membrane hybride :**

Les hybrides sont des matériaux contenant une phase organique et une phase inorganique, où le mélange des phases se produit à une échelle inférieure à 100 nm. On peut en définir deux grandes catégories :

Le type (I) correspond à tous les systèmes dans lesquels il n'y a pas de liaisons covalentes ou de liaisons covalentes ioniques entre les composants organiques et inorganiques. Dans ces matériaux, les différents composants ne subissent que de faibles interactions telles que la liaison hydrogène, les contacts de van der Waals, les interactions  $\pi$ - $\pi$  ou les forces électrostatiques. En revanche, dans les matériaux de type (II), au moins une partie des composants organiques et inorganiques sont reliés par des liaisons chimiques fortes, telles que des liaisons covalentes ioniques ou des liaisons acide-base de Lewis [24].

**I.4. Caractéristiques des membranes :**

Les caractéristiques des membranes découlent de leur utilisation. Elles doivent répondre à trois types d'exigences :

- Efficacité de séparation,
- Flux élevé
- Bonne résistance.

La membrane est caractérisée par sa porosité, l'épaisseur de la couche filtrante et le diamètre moyen des pores. Le diamètre moyen et la distribution des pores sont les paramètres de base du fonctionnement normal de la membrane [25].

**I.4.1. Flux de perméat :**

Ou bien flux volumique ou densité de flux du perméat. C'est la quantité de fluide qui passe à travers le système de filtration et est exprimée en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  dans le système international.

**I.4.2. Sélectivité :**

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des caractéristiques de la substance à séparer. Elle est généralement définie par le taux de rejet des substances (sels, macromolécules, particules) que la membrane doit retenir [26]. Elle est représentée par le taux de rétention TR ou le facteur de sélectivité :

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

$C_0$ : correspond à la concentration de la substance restant dans la solution initiale.

$C_p$ : correspond à la concentration de la même espèce dans le perméat.

Une membrane retient des solutés selon :

- Leur taille: c'est l'effet spatial qui résulte de la structure « tamis » du matériau.
- Leur charge: une membrane peut être chargée générant ainsi des interactions électrostatiques avec des composés chargés.
- Leur hydratation: dans le cas de petit soluté le cortège d'eau d'hydratation qui l'entoure peut participer à la rétention.

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier mais toujours essentielle. Les propriétés de surface de la membrane peuvent déterminer quels composés de la solution passent à travers la membrane. Elle est liée à la nature de la membrane, physique et chimique [13]. La sélectivité de la membrane pour une substance donnée dépend de ses propriétés, de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés chimiques de la substance à séparer.

Il y a deux valeurs extrêmes du TR:

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

### **I.4.3. Perméabilité :**

La perméabilité est un paramètre qui dépend principalement de la taille des pores et de l'épaisseur de la membrane poreuse. Elle caractérise la difficulté de passage de l'eau à travers la membrane et dépend également des propriétés chimiques de la membrane dense.

Pour les membranes MF et UF, la viscosité peut être considérée séparément pour évaluer la perméabilité à une certaine température. Pour NF et OI, la perméation de l'eau à travers la membrane doit également impliquer la théorie du volume libre. Par conséquent, la température a un effet sur la structure de la matrice polymère du matériau de la membrane.

#### **❖ Autres caractéristiques :**

Les membranes sont généralement caractérisées par leur taille de pores, leur seuil de coupure relatif à une masse moléculaire critique, leur sélectivité ainsi que leur perméabilité à l'eau pure dans des conditions standards [13].

**I.4.4. Taille des pores :**

La taille des pores varie de quelques microns pour la microfiltration à des nanomètres pour la nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme.

La structure polymérique du matériau dépend de l'énergie d'activation et donc de la température. La sélectivité de ces membranes dépend de l'affinité chimique du matériau pour les différents composés traversant la membrane [13].

**I.4.5. La porosité membranaire:**

La porosité volumétrique de la membrane est définie comme le rapport du volume des pores au volume total de la membrane. Elle a une grande influence sur la densité du matériau traversant la membrane. L'estimation de la valeur de cette propriété de la membrane peut être réalisée lors du développement du matériau ou avant son utilisation.

Plusieurs auteurs ont montré par des expériences que le débit d'eau est directement lié à la porosité. La porosité de la membrane varie de 35% à 80% [27].

**I.4.6. Seuil de coupure :**

Le seuil de coupure est défini comme la masse molaire critique et 90% du soluté est retenus dans la membrane. Ceci est exprimé en grammes / mole ou en Daltons (Da). La valeur de coupure est une méthode pratique pour caractériser les membranes, mais comme elle dépend également d'autres caractéristiques du soluté et des conditions de fonctionnement, ce n'est pas une méthode scientifique complètement stricte. Par conséquent, le seuil de coupure doit être défini en ajoutant un soluté donné.

Plus le seuil de coupure de la membrane est bas, plus la membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le seuil de coupure est principalement lié à la taille des pores de la membrane, mais aussi à la charge de la membrane, au degré d'hydratation du pH et à la capacité ionique de la solution à filtrer, à la pression de fonctionnement et au débit de la membrane [28].

**I.4.7. Le caractère hydrophile et hydrophobe des membranes :**

La nature hydrophile du matériau est un paramètre très important, car elle détermine l'interaction soluté-membrane et solvant-membrane. Dans de nombreuses applications, l'efficacité d'une membrane hydrophile est supérieure à celle d'une membrane hydrophobe, et une fois qu'il y a des molécules ou des particules hydrophobes (protéines, colloïdes, etc.) dans la membrane hydrophobe. Celle-ci sera confrontée à un blocage plus important. Il en va de même pour les surfactants qui s'adsorbent plus fortement sur les matériaux hydrophobes [29].

#### I.4.8. Durée de vie des membranes :

La durée de vie de la membrane affectera évidemment directement le coût du dispositif de filtration à membrane. Cependant, étant donné que la durée de vie varie considérablement en fonction du matériau membranaire utilisé et des conditions d'utilisation.

#### I.5. Présentation des procédés membranaires :

Le processus de séparation membranaire est basé sur l'existence de membranes semi-perméables, et le principe est très simple: la membrane agit comme un filtre.

Différentes technologies membranaires peuvent être classées selon la nature de la force motrice impliquée. Ces technologies sont couramment utilisées dans le domaine du traitement de l'eau.

##### ❖ La filtration :

La technologie de filtration membranaire utilise des membranes poreuses. Les composés sélectionnés sont sélectionnés spatialement, c'est-à-dire en fonction de la taille des molécules qui les composent.

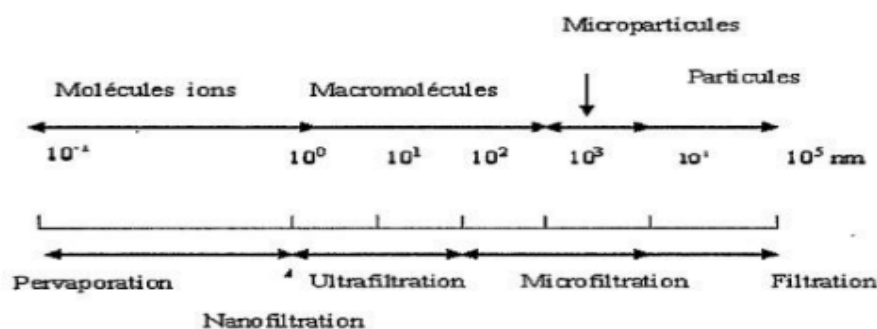


Figure I.4 : Échelle de classification des méthodes de séparation membranaire [30].

Selon Cui *et al* [31], comme tous les procédés de séparation, les procédés de séparation par membrane peuvent également être évalués par deux paramètres importants: l'efficacité de rétention et la productivité. La productivité est caractérisée par des paramètres de flux de perméat. Le flux d'une substance donnée peut être défini comme la masse (ou le volume) de la substance traversant la membrane dans un temps donné [32].

##### I.5.1. La microfiltration (MF) :

Il s'agit d'un processus de filtration dans lequel la taille des pores de la membrane est comprise entre 0,1 et 10 microns [33]. Les membranes les plus utilisées sont les membranes

poreuses en polyamide ou polypropylène, ou les membranes minérales (oxyde métallique ou membranes céramiques).

La microfiltration convient non seulement à la séparation solide-liquide d'émulsions huile-dans-eau, mais également à la séparation liquide-liquide. La microfiltration permet de retenir les agrégats métalliques contenus dans l'eau de lavage puis de les relâcher dans le milieu naturel.

### **I.5.2. L'ultrafiltration (UF) :**

La taille des pores de la membrane microporeuse utilisée dans cette technique est comprise entre 1 et 100 nm [34]. La membrane laisse passer de petites molécules (eau, sel, etc.) et repousse les molécules de grandes masses molaires (polymères, protéines, etc.).

L'ultrafiltration est utilisée dans l'industrie pour récupérer l'eau de lavage ou restaurer la tension active [35].

### **I.5.3. La nanofiltration (NF) :**

Il s'agit d'une technologie de séparation membranaire qui permet de retenir des composés d'une taille proche du nanomètre en solution [36]. Elle se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La nanofiltration peut être utilisée pour la séparation entre ions monovalents et divalents, ou plus largement pour le dessalement des eaux usées, et plus récemment pour la désacidification [37].

### **I.5.4. L'osmose inverse (OI) :**

Il s'agit d'une technique qui utilise une membrane qui laisse passer le solvant et exclut la majeure partie du soluté. Les membranes couramment utilisées sont asymétriques et consistent en des plaques plates d'acétate de cellulose. La méthode la plus courante pour l'osmose inverse est le dessalement [38]. L'eau de mer a pour but d'éliminer les sels dissous et les matières organiques de l'eau, et l'unité d'osmose inverse doit souvent fonctionner sous haute pression (jusqu'à 70 bars).

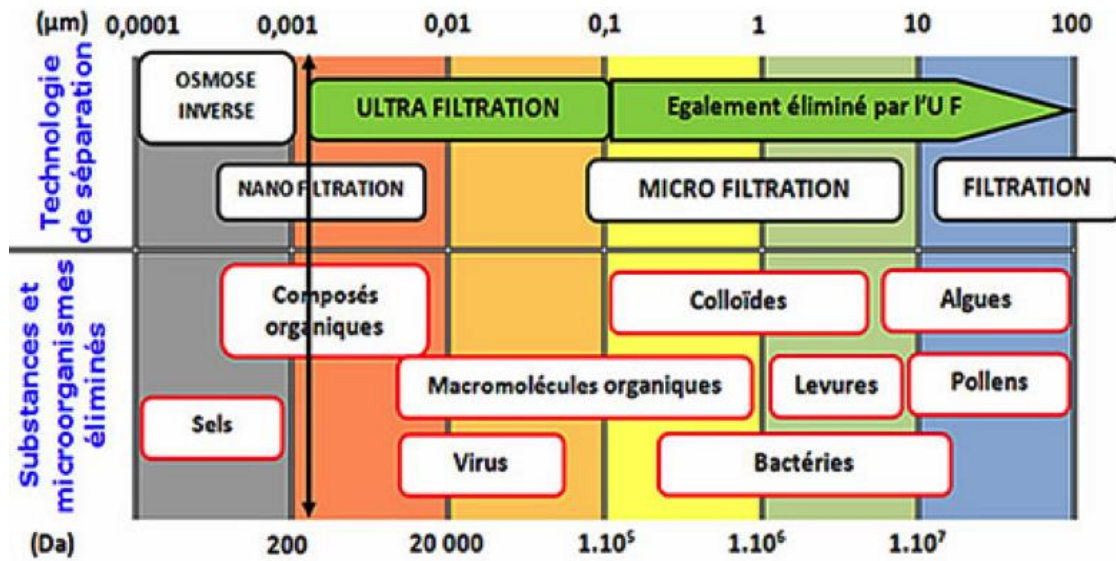


Figure I.5 : Classement des procédés membranaires selon la taille des molécules à séparer.

	Procédé			
	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose Inverse
<b>Caractéristiques des membranes</b>	Poreuse	Poreuse	Poreuse	Dense
<b>Perméation de</b>	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalent et petites molécules	Solvants
<b>Rétention de</b>	Particules Colloïdes	Macromolécules Colloïdes	Petites molécules (M>300 g/mol) Ions	Sels
<b>Pression d'opération</b>	0.2 à 2 bars	2 à 10 bars	7 à 40 bars	30 à 80 bars
<b>Rôle de la pression osmotique</b>	Négligeable	Faible	Moyenne	Importante

<b>Applications</b>	Epuration bactérienne du lait et traitements d'émulsions huile/ eau	Traitements des effluent (saumures)	Adoucissement des eaux potables.	Dessalement des eaux.
---------------------	---	---	--	--------------------------

**Tableau 3:** Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [39].

- ❖ Il y a eu beaucoup de travaux réalisés sur les procédés membranaires. Parmi ces travaux on distingue les suivants :
  - Mohsen-Nia et al. qui ont utilisé l'osmose inverse pour dépolluer une solution aqueuse contenant des ions cuivre et nickel [40].
  - Isloor et ses collègues ont effectué des travaux approfondis sur la fabrication et la caractérisation des membranes NF à base de PSF en utilisant différents additifs fonctionnels comme le polyisobutylène-alt-anhydride maléique, le poly[(4 aminophényl) sulfonyl] butane diamide (PASB) et le poly[(4-aminophényl) sulfonyl] butane diamide méthylé (mPASB). Le PASB était préférable pour préparer des membranes résistantes au chlore. De plus, il était soluble dans la plupart des solvants organiques [41].

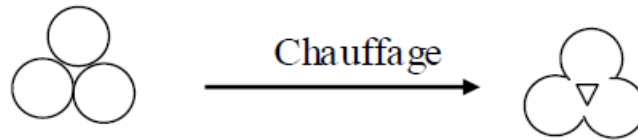
## II. Elaboration et préparation des membranes :

Il est judicieux de choisir la technique la plus adaptée pour modifier le matériau et obtenir une morphologie très claire pour réaliser une séparation nette. Par conséquent, diverses techniques sont utilisées dans la préparation de matériaux inorganiques et synthétiques.

### II.1. Agglomération :

Il s'agit de presser une poudre composée de particules d'une taille donnée à haute température pour l'agglomérer. Une membrane poreuse peut être obtenue. La température requise dépend du matériau utilisé. Lors de l'agglomération, l'interface entre les particules adjacentes disparaît. Le diagramme schématique du processus de préparation est illustré à la figure (I-6). Plusieurs matériaux peuvent être utilisés, notamment ceux à hautes propriétés mécaniques, chimiques et thermiques, à savoir les polymères (polyéthylène, polytétrafluoroéthylène, polypropylène), les métaux (fer, tungstène), la poudre de céramique (alumine), l'oxydation

Zirconium, graphite et verre. Cette technique permet d'obtenir un diamètre de pore de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$ . La limite inférieure est déterminée par la plus petite taille de particule utilisée [3].



**Figure I-6 :** Schéma illustrant le processus d'agglomération.

## II.2. Etirement :

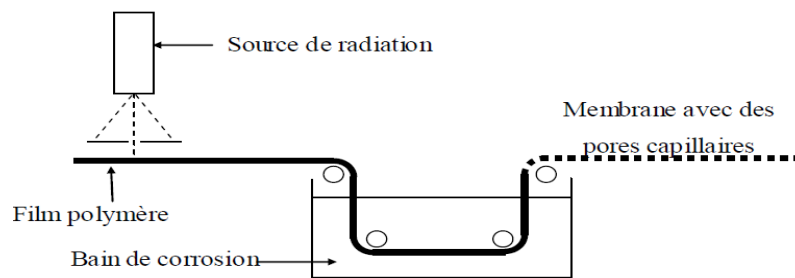
Il s'agit d'étirer un film extrudé de polymères cristallins (polytétrafluoroéthylène, polyéthylène, polypropylène) perpendiculairement à la direction d'extrusion de sorte que les régions cristallines soient parallèles à la direction d'étirage. La taille des pores de la structure à haute porosité est d'environ 0,1  $\mu\text{m}$  à 3  $\mu\text{m}$  [42].

## II.3. Lixiviation :

Une autre technique de préparation de membranes poreuses consiste à extraire l'un des composants de la membrane. Des membranes de verre poreuses peuvent être préparées par cette technique. Le refroidissement d'un mélange homogène (1000-1500 ° C) d'un système à trois composants (tel que  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) provoque une séparation de phase. Cette phase est principalement composée de  $\text{SiO}_2$  tandis que les autres phases de  $\text{SiO}_2$  sont solubles. La deuxième phase est lavée avec un acide ou un alcali pour obtenir une structure microporeuse avec un diamètre de pore d'environ 0,05  $\mu\text{m}$  [42].

## II.4. Irradiation-corrosion :

La géométrie de pore la plus simple dans la membrane est un ensemble de trous cylindriques parallèles de taille uniforme. La structure peut être obtenue par gravure ou par rayonnement. Au cours de ce processus, le film (généralement du polycarbonate) est exposé à un rayonnement de particules à haute énergie perpendiculaire à la surface du film. Les particules peuvent endommager la matrice polymère et créer des marques. La membrane est ensuite immergée dans un bain d'acide, puis le matériau polymère est gravé le long des traces pour former des pores cylindriques uniformes avec une distribution étroite de la taille des pores [43].



**Figure I-7 :** Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiation-corrosion [3].

## II.5. Inversion de phase :

L'inversion de phase peut être expliquée par un processus de mélange, dans lequel la solution de polymère homogène passe d'un état liquide à un état solide de manière contrôlée [44]. Elle peut être décrite par précipitation, immersion, séparation : séparation de phases induite thermiquement, séparation de phases induite par évaporation et séparation de phases induite par la vapeur [45].

### II.5.1 Séparation de phase induite thermiquement (TIPS) :

Ce procédé consiste à dissoudre un polymère qui ne peut pas être dissous à température ambiante (par exemple, le polypropylène) dans un solvant à haute température, puis à verser la solution de polymère résultante sur un support. La température est ensuite abaissée pour permettre le mélange. En particulier, le procédé d'élimination des solvants dans le système TIPS est le suivant: procédé simple, répétabilité élevée et porosité élevée.

Habituellement, cette technique est utilisée pour préparer des membranes de microfiltration [46].

### II.5.2 Séparation de phase induite par évaporation (L'EIPS) :

Une solution de polymère contenant un polymère et un solvant ou un mélange d'un solvant et d'un non-solvant volatil est versée sur le support poreux. Lorsque le solvant s'évapore, un mélange se produit et un film poreux se forme sur le support. .

Afin de contrôler la morphologie de la membrane, des solvants à différents points d'ébullition sont utilisés. La méthode de séparation de phase induite par évaporation est appelée méthode de coulée en solution.

### II.5.3 Séparation de phase induite par la vapeur (VIPS) :

La solution de polymère est placée dans un environnement contenant un non-solvant (généralement exposé à de l'air contenant de la vapeur d'eau comme non-solvant), la solution

sera absorbée par la solution de polymère et le film de polymère obtiendra une structure poreuse sans couche de surface [47].

#### **II.5.4 Précipitation par immersion :**

Stropanik et coll. [48] ont expliqué le mécanisme de formation des membranes poreuses asymétriques après une série de processus de base. La combinaison de ces processus dans le temps et dans l'espace a conduit au mécanisme spécial de formation de la membrane.

Cette technique consiste à immerger une solution de polymère dispersée sur un support approprié dans un bain contenant un non-solvant (coagulant). La séparation de phase (formation de membrane) est due à l'échange de diffusion entre le solvant et le non-solvant [49]. La structure de la membrane dépend du taux d'échange (transfert de masse et séparation de phase) [50].

### **III. Paramètres influençant les propriétés de la membrane élaborée par le procédé précipitation par immersion:**

La structure de la membrane formée en utilisant la technique de précipitation par immersion dépend de la diffusion du solvant et du non-solvant dans la membrane en solution et du processus de séparation de phases. La membrane sera d'autant plus poreuse que la diffusion du solvant et du non solvant sont rapides, en d'autres termes la vitesse de précipitation du polymère est rapide [51].

Les principaux facteurs affectant ces deux facteurs sont:

- ✓ Le choix du polymère.
- ✓ Le choix du système solvant/non-solvant.
- ✓ La composition de la solution polymère (additifs)
- ✓ La composition du bain de coagulation et sa température.

#### **III.1. Choix de polymère :**

Le choix du polymère est important car il détermine non seulement l'hydrophobicité ou l'hydrophilie et la stabilité chimique de la membrane, mais limite également le choix des solvants et des non-solvants qui peuvent être utilisés pour préparer la membrane.

#### **III.2. Choix de système solvant/Non solvant :**

Plus le solvant et le non-solvant sont solubles, plus l'interaction entre le solvant et le non-solvant est forte (interaction de van der Waals et effet de pont d'hydrogène, plus le solvant diffuse hors de la membrane). La vitesse de séparation des phases est rapide, c'est-à-dire que plus la vitesse de précipitation du polymère est élevée et plus la structure est poreuse.

**III.3. Choix de la composition de la solution polymère :**

La présence de non solvant dans la solution de départ augmente la vitesse de séparation des phases. Par conséquent la vitesse de précipitation du polymère conduit à une structure plus poreuse [3].

**III.4. Nature du bain de coagulation :**

La présence du solvant dans le bain sans solvant réduit la vitesse de séparation des phases, réduisant ainsi la vitesse de précipitation du polymère et la porosité de la membrane.

**IV. Techniques de modification membranaire :**

Le colmatage se réfère à l'accumulation de solides (en suspension ou en solution) sur la surface externe de la membrane ou dans les pores de la membrane.

Les substances adsorbées peuvent comprendre des substances biologiques (bio-colmatage) ou non biologiques (inorganiques ou organiques). Le colmatage réduira le débit, ce qui réduira les performances de la membrane et modifiera les caractéristiques de séparation.

Différentes méthodes de modification ont été utilisées pour réduire les problèmes de colmatage.

**IV.1. Greffage :**

Le greffage est réalisé par traitement chimique [52], irradiation lumineuse, technologie d'irradiation à haute énergie, etc.

Une stratégie courante consiste à greffer une couche de polymère hydrophile sur la membrane. Les surfaces hydrophiles se sont avérées moins obstruées et présentent généralement un colmatage réversible [53].

**IV.2. Modification par nanoparticules :**

De nos jours, diverses nanoparticules ont été introduites à la surface des polymères pour améliorer leur hydrophilie. Par rapport aux membranes modifiées, l'incorporation de nanomatériaux sur la structure de la membrane peut montrer une structure de membrane plus poreuse, ce qui peut conduire à un débit d'eau plus élevé. Les membranes nanocomposites peuvent réduire le colmatage de la matière organique et de la matière biologique en mélangeant des polymères avec des nanoparticules hydrophiles (telles que  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ ) [54].

**IV.3. Modification de la surface par irradiation UV :**

La membrane finie peut être exposée à la lumière ultraviolette pour changer sa surface, ce qui augmentera son hydrophilie [55].

**IV.4. Modification par la méthode de revêtement :**

Le revêtement fait référence à la formation d'une couche sur la membrane, qui peut être obtenue par trempage. La méthode de revêtement est l'une des méthodes de modification de surface les moins chères car elle ne nécessite aucun équipement coûteux.

**IV.5. Modification de la surface en ajoutant des additifs :**

Pendant le processus de fabrication de la membrane, les additifs sont mélangés avec la solution polymérique. Ces derniers peuvent être des matériaux organiques ou inorganiques tels que le PEG. La fonction principale de l'additif est d'améliorer l'hydrophilie de la membrane.

- ❖ Plusieurs travaux ont été faits sur la modification membranaire. Parmi lesquels on distingue:
  - Higuchi et ses collègues ont greffé chimiquement les groupes sulfonyle et hydroxyle coiffés d'extrémité sur la surface de la membrane PSF, réduisant ainsi l'adsorption des protéines. [56].
  - Guiver et ses collaborateurs [57] ont étudié de manière approfondie la modification chimique des PSF en vrac en utilisant la chimie de la lithiation, en incorporant des composants hydrophiles tels que des dérivés carboxylés et hydroxylés.
  - Homayoon Fall et al. [58] ont modifié une membrane d'ultrafiltration en polysulfone par polymérisation de l'acide acrylique induite par UV et par greffage de polyéthylène glycol sur la surface. La membrane résultante possède des pores de taille plus importante ainsi qu'une densité de charges plus importante.
  - Chakrabarty et ses collaborateurs [59] ont étudié l'effet du PEG sur les trois poids moléculaires différents (400 Da, 6000 Da, et 20 000 Da, respectivement) sur la formation de polysulfone (PSF) avec le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et N,N-diméthylacétamide (DMAc) comme solvants et a découvert que le PEG pouvait être considéré comme un agent porogène.

**V. Application des membranes en Nanofiltration :**

La nanofiltration est une technique de séparation des éléments contenus dans les liquides. Elle utilise des membranes semi-perméables avec des tailles de pores allant de 0,001 à 0,01 microns [60].

Les membranes de nanofiltration peuvent être divisées en 3 catégories:

- 1) Film organique neutre ou structure amphotère, qui contient à la fois des groupes chargés négativement et positivement, les rendant globalement électriquement neutres.
- 2) Un film organique chargé à la surface.
- 3) Membranes céramiques dont la charge superficielle change en fonction du pH de la solution en contact avec elles. Les oxydes métalliques qui les composent se caractérisent par leur point isoélectrique », leur pH précis au point neutre; pour plus Valeur pH, elle sera chargée négativement.

La nanofiltration trouve de plus en plus d'applications, telles que: le recyclage de l'eau dans les eaux usées d'impression et de teinture, la production d'eau potable, le dessalement du lactosérum et le traitement de l'eau de blanchiment de la pâte (y compris les dérivés). Matière organique halogène), la récupération des eaux de lavage dans l'industrie du traitement de surface, la récupération de solutions de nettoyage alcalines, la récupération de l'eau dans les eaux usées d'impression et de teinture, les antibiotiques et l'élimination des pesticides et herbicides.

## **VI. Généralités sur les métaux lourds :**

Les éléments métalliques existent toujours dans l'environnement sous différentes formes. En tant que traces, elles sont même nécessaires aux êtres vivants. En revanche, à fortes concentrations, ils présentent plus ou moins une toxicité élevée. La présence de métaux lourds dans l'environnement est causée par des causes naturelles et des activités humaines. C'est un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent dans l'environnement et ne peuvent pas être biodégradés. Ces métaux lourds ne présentent pas exactement les mêmes risques pour leurs propriétés biologiques, chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est également très différent [61].

### **VI.1. Définition :**

Les oligo-éléments métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. Ce sont tous des éléments métalliques naturels d'une densité supérieure à 5 g / cm<sup>3</sup>. Ils comprennent tous les métaux et métalloïdes toxiques pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus couramment considérés comme toxiques pour le corps humain sont: le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. [62] D'autres cuivre, zinc, chrome et autres substances essentielles pour le corps humain, lorsqu'ils sont empoisonnés, deviennent toxiques. Utiliser à fortes doses. En chimie, les métaux lourds sont généralement définis en fonction de leurs

propriétés physiques et chimiques. En psychologie, on pense généralement que les «oligo-éléments métalliques» désignent des composés minéraux qui existent en très faibles concentrations.

### **VI.2. Effets sur la santé :**

En fait, les dommages sur la santé humaine sont principalement liés aux caractéristiques des métaux lourds qui polluent l'eau, l'atmosphère, les aliments et le sol. Cela dépend également de l'état et de la forme chimique, de sa concentration, de l'environnement et de la possibilité de passer à travers la chaîne de vie. Certains métaux lourds, tels que Zn, Cu, Mn et Fe, sont essentiels à la croissance et à la santé des organismes vivants [63] Cependant, ils peuvent produire des effets toxiques lorsque les organismes sont exposés à des concentrations supérieures à la normale. D'autres éléments (tels que Pb, Hg et Cd) ne sont pas nécessaires à l'activité métabolique et présentent une toxicité évidente.

### **VI.3. Impact des métaux lourds sur l'environnement :**

Les métaux lourds ont des effets nocifs sur tous les compartiments environnementaux. En fonction de l'environnement considéré, la liste des métaux à surveiller variera: émissions atmosphériques, émissions dans l'eau, règles de diffusion des boues ou des décharges. Ces éléments sont de préférence adsorbés sur des particules solides sous forme de traces, et peuvent s'accumuler dans certaines zones, ce qui facilite la concentration des particules déposées ou stockées ici, et peuvent être remis en suspension pendant le processus de suspension. [64].

- ❖ Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la filtration des métaux lourds, parmi lesquels :
  - Murthy et al. ont déjà pu montrer qu'il est possible d'éliminer efficacement du nickel ou du cadmium présents en solution en utilisant des membranes asymétrique [65]. En effet, ils ont montré que ce type de membrane était capable de retenir jusqu'à 98% et 92% des ions nickel présents en solution pour une concentration initiale d'alimentation de 5 mg.L<sup>-1</sup> et 250 mg.L<sup>-1</sup> respectivement.
  - Yuan et al. ont notamment montré que le taux d'élimination de ces métaux pouvait atteindre jusqu'à 89,9%, 81,1% et 71,2% pour le plomb, le cuivre et le cadmium respectivement. Quant à Medina et al, ils sont parvenus à éliminer jusqu'à 96,2% de Cr (III) à un pH voisin de 8 [66].

☞ Lors de la préparation des membranes par différentes techniques, la séparation des phases est provoquée par un changement de la composition de la solution. Cette séparation des phases survient lorsque le film de la solution polymère, est immergé dans un bain de non-solvant (bain de coagulation). Comme le non-solvant diffuse vers l'intérieur du film de la solution homogène et que le solvant diffuse vers l'extérieur du film, à savoir, vers le bain de coagulation, la composition du film change.

Le passage des molécules de solvant vers le bain de coagulation est dû à l'interaction entre les molécules de solvant et les chaînes de polymère et au gradient de concentration entre le film et le bain de coagulation. Par conséquent, le nombre de molécules de solvant à l'intérieur du film devient insuffisant pour maintenir les chaînes de polymère en solution et deux phases distinctes apparaissent : une phase riche en polymère et une phase pauvre en polymère. Plus précisément, la séparation de phase survient lorsque de fines gouttes de la solution pauvre en polymère se forment à différents endroits dans la solution riche en polymère. La taille de ces gouttelettes augmente jusqu'à ce que la solution riche en polymère se solidifie pour former la membrane.

✓ **Membrane organique PSF/PEG :**

Le processus d'inversion de phase a été utilisé pour préparer des membranes asymétriques avec différentes tailles de pores. Les membranes ont été préparées à partir d'une solution de coulée de PSF/ Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) comme solvant et le poly éthylène glycol (6000) comme additif en les immergeant dans l'eau comme coagulant.

L'introduction d'un additif dans une solution membranaire est une méthode simple pour améliorer les caractéristiques de la membrane. Les propriétés de l'additif telles que la conductivité électrique, l'hydrophilie et la capacité d'adsorption peuvent être utilisées pour produire une membrane avec de meilleures caractéristiques. Elle a été utilisée dans de nombreux travaux.

Parmi ces travaux on distingue les suivants :

- Ma et al ont étudié l'effet du PEG sur la membrane PSF résultante et ils ont constaté que la présence de PEG a grandement amélioré l'hydrophilie, la porosité et la perméabilité à l'eau de la membrane [67].

- Chakrabarty et al [68], selon lesquels avec l'augmentation de la Mw de PEG, le nombre de pores ainsi que la porosité de la membrane préparée augmentent, tandis que la taille moyenne des pores diminue légèrement.
- Saljoughi et ses collaborateurs [69] ont trouvé que l'additif PEG de faible poids moléculaire dans le film de solution coulée peut augmenter la porosité/la perméabilité et simultanément la conductivité thermique/chimique la stabilité des membranes d'acétate de cellulose préparées.
- Shieh et ses collaborateurs [70] ont indiqué que le PEG, étant de nature hydrophile, est utilisé pour améliorer la sélectivité de la membrane ainsi qu'un agent porogène.

✓ **Membrane hybride (PSF/PEG)/TiO<sub>2</sub> :**

Les hybrides polymères organiques-inorganiques constituent un domaine de recherche émergent qui a ouvert la possibilité de combiner les caractéristiques des membranes polymères inorganiques et organiques et peut contribuer à résoudre certains des problèmes liés à chacune d'elles.

Plusieurs études et recherches offrent un aperçu de l'évolution récente de l'application et de la modification des membranes de PSF par des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>.

Parmi lesquels, on distingue :

- J. Teno et al ont fabriqué des nanocomposites à base de PSF chargé avec des nanofibres de TiO<sub>2</sub> par centrifugation et les propriétés antibactériennes ont été étudiées lorsque le poids de TiO<sub>2</sub> dépasse 10%. Ils ont trouvé que la présence de TiO<sub>2</sub> contribuait à réduire l'adhérence des cellules d'escherichia coli [71].
- Z. Chen et al ont préparé une membrane nanocomposite par l'introduction des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> d'une taille moyenne d'environ 30 nm dans une matrice de polysulfone dont la suspension est de 19% de polysulfone et 1% en poids de TiO<sub>2</sub>. Par la méthode coulée, suivie par la gravure au plasma de la surface de la membrane. Leurs résultats montrent que la surface proche de la membrane a été modifiée par le traitement au plasma [72].
- Y. Yang et al ont étudié l'influence des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sur la morphologie et les propriétés des membranes d'ultrafiltration à base de polysulfone (PSF).

Les membranes composites de PSF/TiO<sub>2</sub> ont été préparées par la méthode de phase inversée des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> modifiés par du dodécyl sulfate de sodium ont été dispersés uniformément dans une solution à 18% en poids de PSF. L'ajout de TiO<sub>2</sub> 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 PSF sans charge [73].

***CHAPITRE II :***  
***PARTIE***  
***EXPERIMENTALE***

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'élaboration des matériaux membranaires, poreux, de nature organiques et hybrides. Nous présentons les différents réactifs utilisés pour cette élaboration, comme nous allons citer les techniques d'analyse employées pour la caractérisation des matériaux obtenus.

## I. Elaboration des membranes :

### I.1. Choix des constituants :

#### I.1.1. Les polymères :

##### I.1.1.1. Polysulfone (PSF) :

C'est le polymère de base des membranes élaborées. Il possède une très haute résistance thermique, bonne résistance mécanique et une bonne stabilité au pH. Il est relativement hydrophobe, fourni par SIGMA-ALDRICH sous forme de granulés transparents.

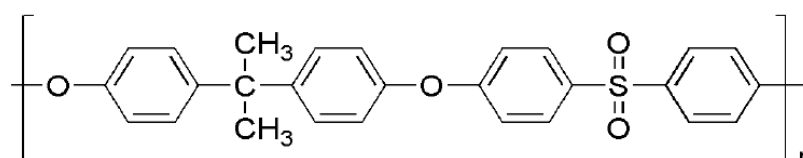


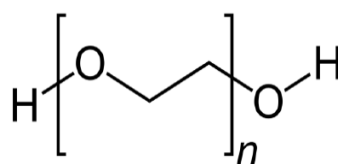
Figure II.1 : Structure chimique de polysulfone.

Polysulfone (PSF)	
Masse moléculaire moyenne	22000 g/mol.
Forme	Perles, Granulés
Densité	1.24 g/ml à 25°.
Propriétés physiques et mécaniques	Thermoplastique amorphe, transparent de couleur, Bonne caractéristiques mécanique (rigidité, fluage, etc).
Propriétés chimiques	Hautement résistant aux acides minéraux alcalins et une très faible absorption d'eau.  Soluble dans des solvants organiques.

<b>Propriétés thermiques</b>	Le polysulfone amorphe possède une température de transition vitreuse comprise entre 180 et 190 °C.
------------------------------	---

**Tableau 4 :** Propriétés des polysulfones (PSF).**I.1.1.2. Le polyéthylène glycol (PEG) :**

C'est un polymère hydrosoluble avec différentes masses moléculaires (PEG 1500, PEG 4000, PEG 6000, PEG 10000 et PEG 35000) utilisé comme additif lors de la préparation des membranes, fourni par SIGMA-ALDRICH de type 81260-1KG.

**Figure II.2 :** Polyéthylène glycol " PEG " (avec  $n \geq 4$ ).

	<b>Polyéthylène glycol (PEG)</b>
<b>Formule chimique</b>	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{H}$
<b>Masse moléculaire moyenne</b>	5000-7500
<b>Densité</b>	1.2 g/cm <sup>3</sup> (20°C).
<b>Point de fusion</b>	58-63 °C.
<b>pH</b>	5 à 7.
<b>Propriétés chimiques</b>	PEG est également soluble dans un grand nombre de solvant organique.  PEG est stable aux acides et bases, aux oxydants et réducteurs.
<b>Propriétés physiques</b>	Thermoplastique semi- cristallin.

<b>Propriétés thermiques</b>	Le polyéthylène glycol possède une température de transition vitreuse comprise entre -120 et 75 °C.
------------------------------	---

**Tableau 5 :** Propriétés du polyéthylène glycol (PEG).

### **I.1.2. Les solvants et non solvants :**

Le choix du solvant et du non-solvant est très important, car plus il y a d'interactions, plus la séparation de phases est rapide et plus la structure est poreuse.

**I.1.2.1. Le Chloroforme (Trichlorométhane) :** est un composé chimique organochloré de formule brute  $\text{CHCl}_3$ , souvent utilisé comme solvant de polymère et pour de nombreux matériaux organiques. Il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques de masse moléculaire 119.38 g/mol. Fourni par Riedel –de Haën.

**I.1.2.2. Le non solvant :** Nous avons utilisé dans notre travail l'eau distillée comme non solvant.

### **I.2. Conditions opératoires :**

L'élaboration des membranes est effectuée à température ambiante où on a adopté le même protocole pour les membranes organiques et hybrides selon les étapes suivantes :

1. On a préparé une solution de 250 mg de polysulfone dissout dans le chloroforme, laissé sous agitation pendant 1 heure.
2. La solution obtenue a été étalée sur une plaque lisse.

Pour la dernière et troisième étape, on a fait varier la méthode de séparation de phase :

- ✓ Evaporation du solvant (procédé I)
- ✓ Précipitation-immersion (procédé II).

### **I.3.Préparation des membranes organiques :Polysulfone (PSF)/additifs :**

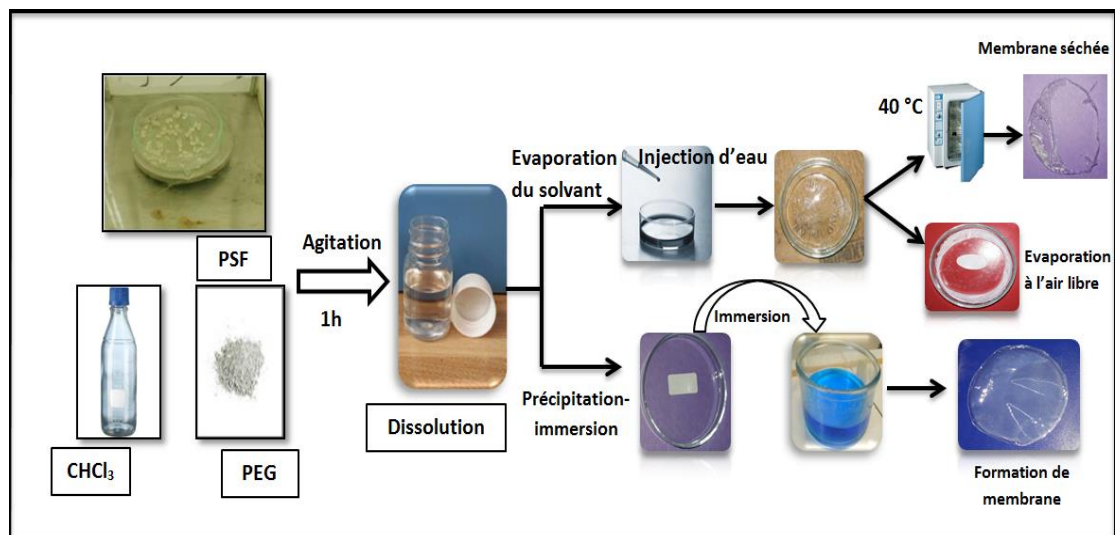
Des membranes à base de polysulfone (PSF) / additif ont été préparées en ajoutant des quantités variables d'additifs (PEG 6000, ...) à la solution de polymère (voir tableau 6).

La solution homogène ainsi obtenue a été étalée sur un support en verre et introduite dans un

bain de coagulation, comme on a aussi récupéré la membrane par évaporation du solvant ou bien par précipitation-immersion, ce qui est représenté par la figure II.3.

Membrane	PSF	PEG
M1	100%	/
M4	99.5%	0.5%
M5	99%	1%
M6	95%	5%
M2	80%	20%
M3	70%	30%

**Tableau 6 :** variation de la Composition des membranes organiques.



**Figure II.3 :** Schéma représentatif de la technique d'inversion de phase.

#### I.4. Préparation des membranes hybrides : Polysulfone (PSF/PEG)/ $\text{TiO}_2$ :

Les membranes à base de polysulfone (PSF) sont préparées en ajoutant à la solution polymériques le polyéthylène glycol comme additif et les nanoparticules ( $\text{TiO}_2$  et/ou  $\text{SiO}_2$ ) à des quantités variables (voir tableau 7). La solution homogène ainsi obtenue est étalée sur un support en verre et introduite dans un bain de coagulation (voir figure II.5).

##### I.4.1. Synthèse de dioxyde de titane $\text{TiO}_2$ par procédé Sol-gel :

### I.4.1.1. Le dioxyde de titane $TiO_2$ :

Le dioxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme additif.

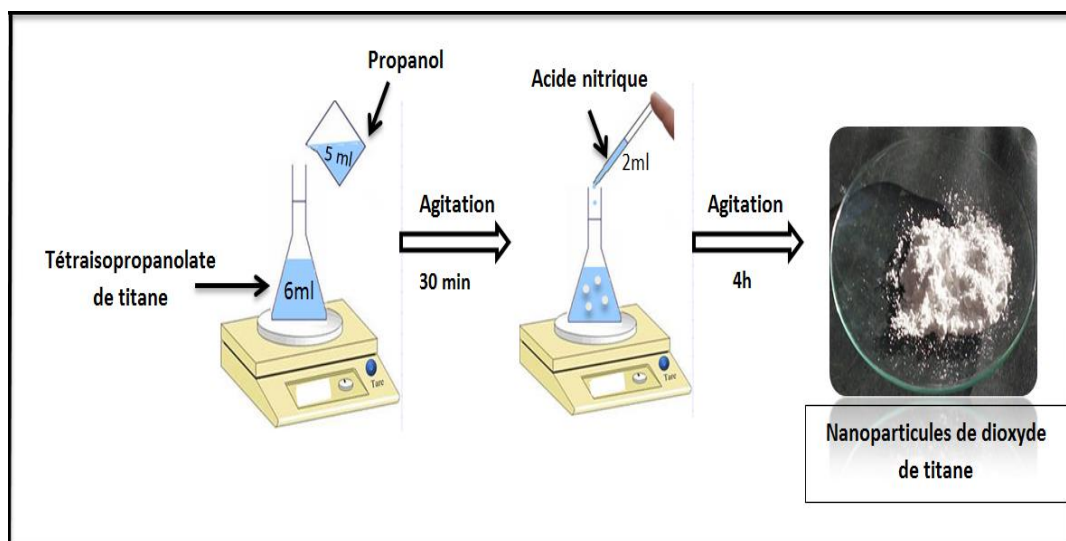
Le dioxyde de titane peut être préparé par différentes méthodes. Selon des recherches passées et récentes, la méthode sol-gel est reconnue comme l'une des techniques chimiques les plus importantes pour la synthèse des nanoparticules de  $TiO_2$  en raison de son faible coût, de sa basse température, de son homogénéité, de sa stabilité et de sa contrôlabilité [74].

### I.4.1.2. Procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel consiste en une réaction de polymérisation inorganique effectuée en solution à partir de composés moléculaires ou ioniques. Cette polymérisation met en jeu des réactions d'hydrolyse et de condensation qui s'effectuent en solution [75], le plus souvent à température ambiante, ce qui nécessite des précurseurs solubles. La possibilité d'obtenir des rhéologies diverses (sols, gels ou précipités) est conditionnée par la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensations [76].

Le procédé sol-gel ou procédé de «chimie douce» peut produire de petits objets tels que des films, des fibres, des particules. En d'autres termes, vous pouvez obtenir des matériaux plus petits sans passer par l'étape de fusion [77].

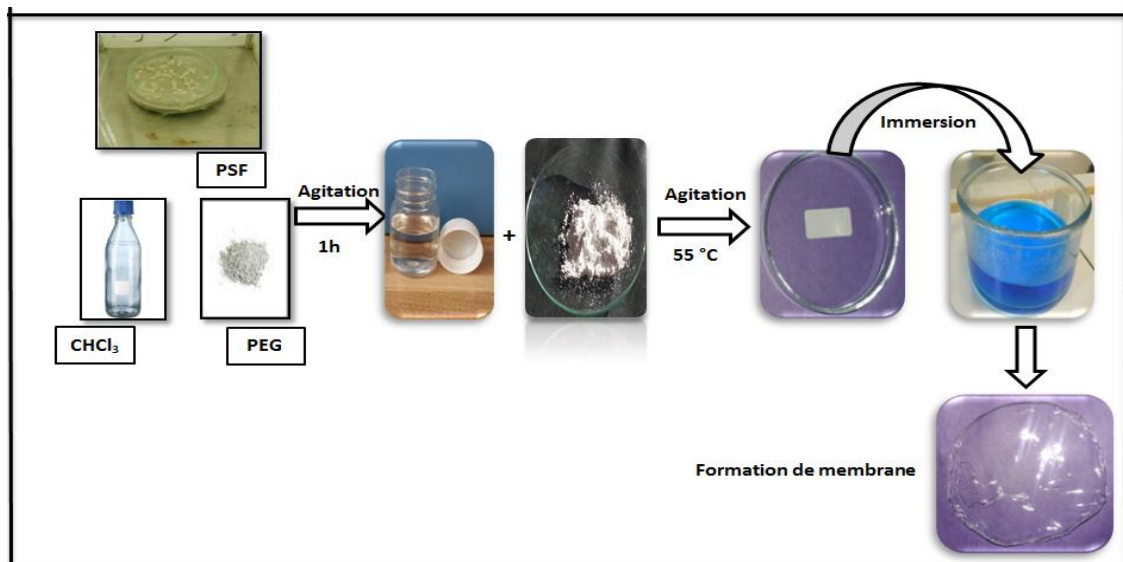
### I.4.2. Elaboration des nanoparticules de dioxyde de titane $TiO_2$ par voie sol-gel :



**Figure II.4 :** Schéma représentatif de l'élaboration des nanoparticules.

Membrane	PSF	PEG	TiO <sub>2</sub>
M1	100%	0%	/
M4	99.5%	0.5%	/
M5	99%	1%	/
M6	95%	5%	/
M2	80%	20%	/
M3	70%	30%	/
Mh	99.65%	0.25%	0.1%

**Tableau 7 :** Variation de la composition des membranes hybrides.



**Figure II.5 :** Schéma représentatif de l'élaboration des membranes hybrides.

## II. Techniques d'analyse :

Chaque matériau élaboré est analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin de le caractériser et vérifier sa pureté. D'autres techniques sont utilisées pour compléter ces investigations comme la Microscopie électronique à balayage et la Microscopie optique à lumière polarisée (MOP). Ces deux dernières techniques nous permettent d'optimiser le choix des conditions opératoires telles que les concentrations des constituants, et cela par la détermination des tailles et l'homogénéité des pores des membranes.

**II.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :****✓ Principe :**

Le principe de la spectroscopie infrarouge est basé sur l'exposition de l'échantillon à une série de rayonnement électromagnétique IR moyen. Certains d'entre eux provoquent des changements dans les états énergétiques des molécules étudiées. Le signal ainsi obtenu est converti en une bande d'absorption (ou pic) correspondant au rayonnement absorbé. Ces bandes caractérisent les modes de vibration normaux des groupes fonctionnels importants présents dans les groupes atomiques et les molécules. Cette technique fonctionne presque uniquement sur des échantillons avec des liaisons covalentes.

**✓ Appareillage :**

Les analyses de spectrométrie infrarouge sont réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de fourier Agilent Technologie modèle Cary 640 (Figure II.6). Les spectres FTIR sont pris dans la région comprise entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.6 :** Dispositif expérimental FTIR-ATR modèle cary 640.

**II.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :****✓ Principe :**

Le microscope électronique à balayage est un instrument qui prend la morphologie de surface comme principal objet de recherche.

Le principe du SEM est de synchroniser le déplacement du faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon avec le déplacement du faisceau d'électrons sur l'écran cathodique.

Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie  $E_0$  pénètre dans un échantillon solide, il subira de nombreuses interactions, notamment élastiques et inélastiques. L'interaction élastique principalement avec le noyau

provoque également des changements plus ou moins brutaux dans la direction des électrons incidents ("diffusion").

À la suite de ces interactions, chaque électron induit des "trajectoires électroniques" de longueur finie et de formes aléatoires. L'interaction inélastique entraînera une perte progressive d'énergie, principalement par les électrons transférés vers l'orbite atomique, provoquant l'excitation et l'ionisation des atomes existants, et l'autre partie est due à la perte de rayonnement lors de l'interaction avec le noyau [78].

#### ✓ Appareillage :

Des images de la microscopie électronique à balayage MEB ont été enregistrées à température ambiante. Les enregistrements ont été effectués sur un appareil HITACHI TM-1000 (figure II.7).

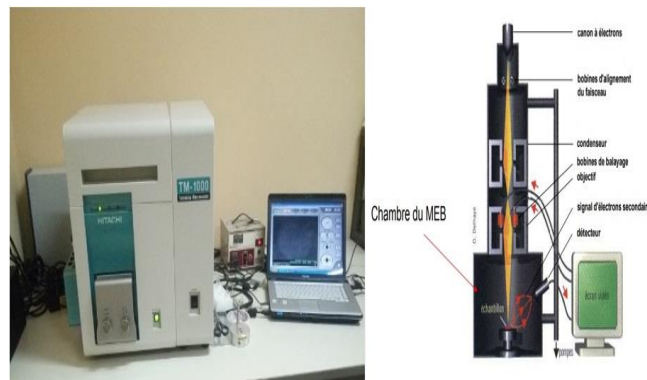


Figure II.7 : Dispositif expérimental du MEB.

### II.3. Analyse par microscopie optique à lumière polarisée (MOP) :

#### ✓ Principe :

La microscopie optique à lumière polarisée permet de s'informer sur la morphologie des matériaux. L'appareillage utilisé permet l'observation de structure dont la taille limite inférieure est de l'ordre du micron.

Le MOP est fréquemment utilisé pour étudier la morphologie et les transitions de phases.

Les échantillons polymérisés sont placés entre deux lamelles fines en verre, et déposés à l'intérieur d'une platine de chauffage et de refroidissement dont la température est contrôlée par un programmeur de température.

Ce dispositif thermique a été calibré à partir de substances étalons, dont les températures de fusion recouvraient largement l'intervalle de température de notre étude, à savoir de 0°C à 100°C.

Les échantillons sont observés avec un microscope équipé d'un système vidéo (camera d'acquisition « live ») et est piloté par un logiciel adapté pour la prise de photos.

✓ **Appareillage :**

L'appareil utilisé pour cette étude est le microscope optique Olympus BX41 de la figure II.8 relié à une caméra numérique et à un ordinateur qui enregistre des photos avec une grande résolution.



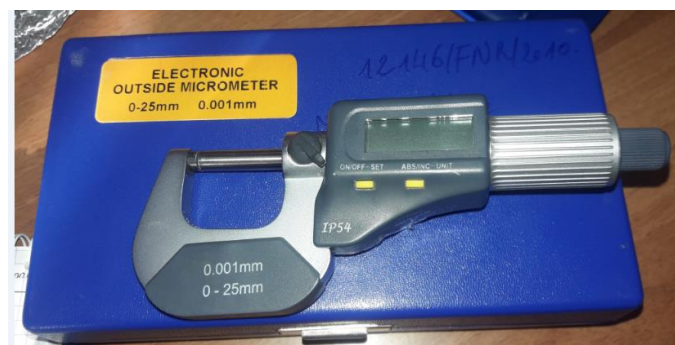
**Figure II.8 :** Appareillage de microscope optique à lumière polarisée.

### III. Détermination des épaisseurs des membranes :

Les mesures d'épaisseur sont effectuées en utilisant un micromètre électronique.

- On insère la membrane dans les mâchoires du micromètre.
- On la pince avec les touches puis on fait le serrage.
- On lit la valeur d'épaisseur affichée puis on change de zone.

On prend 4 essais puis on fait la moyenne pour avoir une valeur moyenne d'épaisseur.



**Figure II.9 :** Photographie du micromètre électronique modèle IP 54.

***CHAPITRE III :***  
***RESULTATS ET***  
***DISCUSSIONS***

Dans cette partie du travail, on présente les résultats expérimentaux obtenus sur la préparation et la caractérisation des membranes organiques et hybrides à base de polysulfone synthétisés par deux différents procédés : immersion – précipitation et par évaporation.

Deux points importants sont ciblés : le premier, est le rôle de l'additif 'PEG' sur la membrane organique, alors que le deuxième, est l'effet de l'injection des nanoparticules inorganiques  $TiO_2$ .

### I. Membrane organique


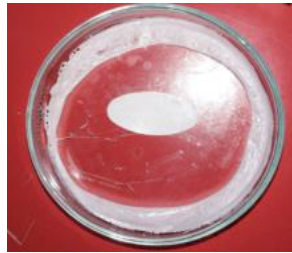
Le choix de la composition ainsi que le procédé d'élaboration sont des paramètres importants, gouvernant ainsi les propriétés et les applications de ces membranes.


Afin d'optimiser ces paramètres, on a fait varier la concentration en additif PEG, et le procédé d'élaboration.

#### I.1. Procédé par évaporation du solvant :

##### I.1.1. Textures des membranes :

L'élaboration des membranes polysulfone/polyéthylène glycol de rapports massiques (80/20), et (70/30) par évaporation des solvants a montré une différence de texture, voir tableau 8. Cette différence peut être observée par le changement d'opacité du matériau tel que pour la membrane à base du PSF pur, le problème ne se pose pas. Par contre, en présence de l'additif PEG à des concentrations élevées, une séparation de phases est provoquée lors de l'évaporation du solvant, donnant ainsi naissance à une membrane hétérogène.

Membrane	Composition	Images
M1	100% PSF	
M2	20% PEG 80% PSF	

<b>M3</b>	30% PEG 70% PSF	
-----------	--------------------	---

**Tableau 8 :** Membranes élaborées par le procédé d'évaporation du solvant.

### I.1.2. Epaisseurs des membranes :

L'épaisseur de la membrane est un facteur aussi important que ceux de la composition et du procédé d'élaboration. Le domaine d'application des membranes synthétiques dépend de ces épaisseurs.

La détermination des épaisseurs de ces membranes préparées par le procédé d'évaporation réalisée par le multimètre, a montré des valeurs importantes de l'ordre de 400  $\mu\text{m}$  pouvant être utilisées dans la microfiltration.

Membrane	Composition	Epaisseur moyenne
M1	100% PSF	0.0778 mm (77.8 $\mu\text{m}$ )
M2	80% PSF 20% PEG	0.33975 mm (339.75 $\mu\text{m}$ )
M3	70% PSF 30% PEG	0.460 mm (460 $\mu\text{m}$ )




**Tableau 9 :** Epaisseurs des membranes élaborées par le procédé d'évaporation.

### I.2. Procédé par immersion précipitation :

#### I.2.1. Textures et épaisseurs des membranes :

Pour cette technique d'élaboration, on a opté pour les faibles concentrations en PEG afin d'élargir la gamme des concentrations et établir une étude comparative.

Les membranes élaborées par immersion-précipitation présentées sur le tableau 10, sont dotées d'une surface plus au moins homogène comparées à celles préparées par le procédé d'évaporation. Comme on a pu constater que les épaisseurs sont nettement plus faibles (Tableau 11). On peut en déduire que l'épaisseur est liée directement à la composition, de sorte que plus la concentration en PEG injecté est faible plus l'épaisseur de la membrane diminue.

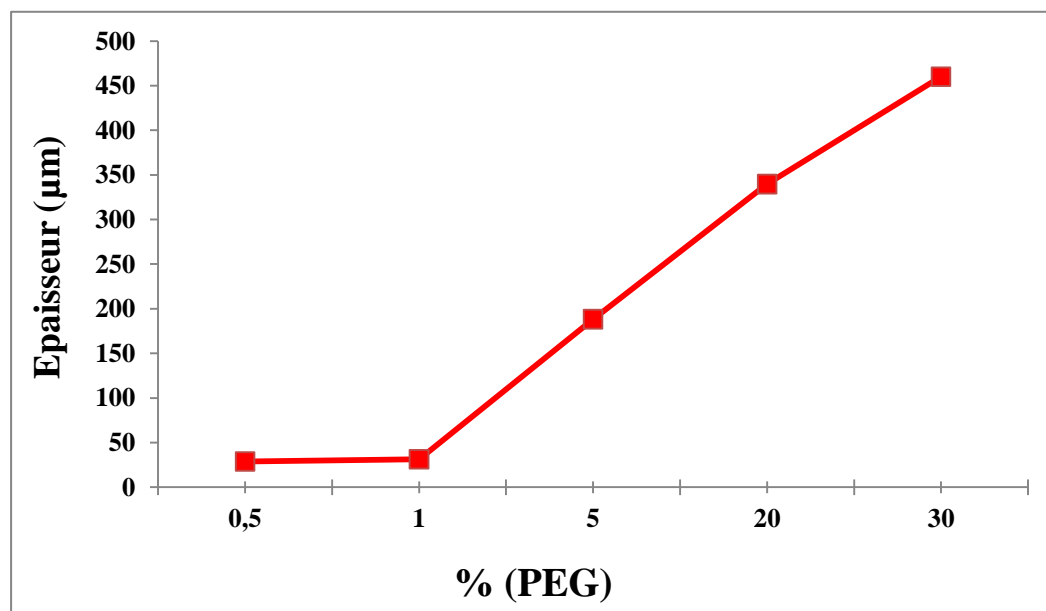
Membrane	Composition	Images
M4	99.5% PSF 0.5% PEG	
M5	99% PSF 1% PEG	
M6	95% PSF 5% PEG	

**Tableau 10** : Membranes préparées par immersion précipitation.

Membrane	Composition	Epaisseur moyenne
M4	99.5% PSF 0.5% PEG	0.02875 mm (28.75 $\mu\text{m}$ )
M5	99% PSF 1% PEG	0.03125 mm (31.25 $\mu\text{m}$ )
M6	95% PSF 5% PEG	0.18825 mm (188.25 $\mu\text{m}$ )

**Tableau 11** : Epaisseurs des membranes élaborées par immersion-précipitation.

La variation des épaisseurs des membranes en fonction de la teneur en PEG est représentée sur la figure III.1. On voit clairement que cette variation est linéaire justifiant ainsi l'homogénéité de la dispersion du PEG dans le polysulfone.



**Figure III.1** : Variation des épaisseurs en fonction de la teneur en PEG.

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

Les membranes élaborées ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dont le but d'évaluer l'impact de l'addition du PEG sur la structure des membranes. Le résultat de cette caractérisation est représenté sur les figures III.2, III.3 et III.4. On peut observer sur le spectre du polysulfone (figure III. 2) la bande de vibration d'étirement (d'élongation) à  $1322\text{ cm}^{-1}$  correspondante au groupement fonctionnel  $\text{SO}_2$ , les absorptions à  $1482\text{ cm}^{-1}$ ,  $1579\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  ... sont des bandes caractéristiques du cycle aromatique du PSF. Sur le tableau 12 on retrouve toutes les principales bandes caractéristiques d'une membrane à base PSF.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
680-871	Vibration de déformation hors plan de $\text{C sp}^2\text{-H}$ .
943-1012-1101	Vibration d'élongation des liaisons C-C.
1145-1234	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-O.
1322	Double bande de vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement $\text{SO}_2$ .
1482-1579	Vibration d'élongation du $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique.
2962	Vibration d'élongation des liaisons C-H du cycle aromatique.

**Tableau 12 :** Bandes caractéristiques d'une membrane à base de PSF.

Cependant l'analyse FTIR après addition du PEG à des concentrations variables (Figure III.3, Figure III.4), a montré la disparition complète de la bande caractéristique de la fonction OH correspondante au groupement  $\text{CH}_2\text{-OH}$  du PEG, Alors que la vibration d'étirement des groupes alkyles ( $\text{R/CH}_2$ ) a été observée vers  $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . (Selon les principales bandes du PEG pur présentées son spectre en Annexe).

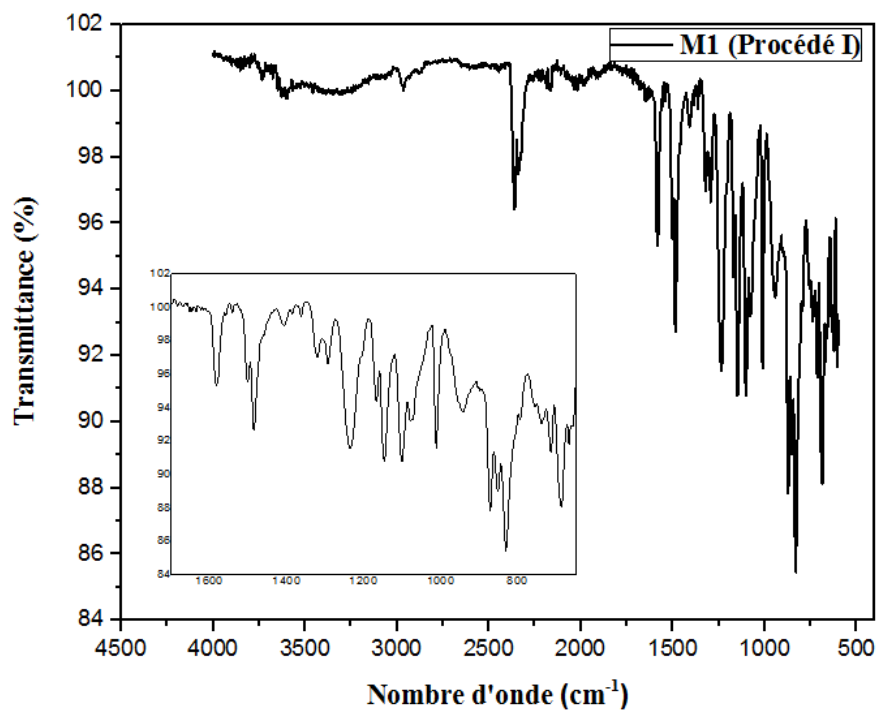


Figure III.2 : Spectre FTIR d'une membrane organique M1.

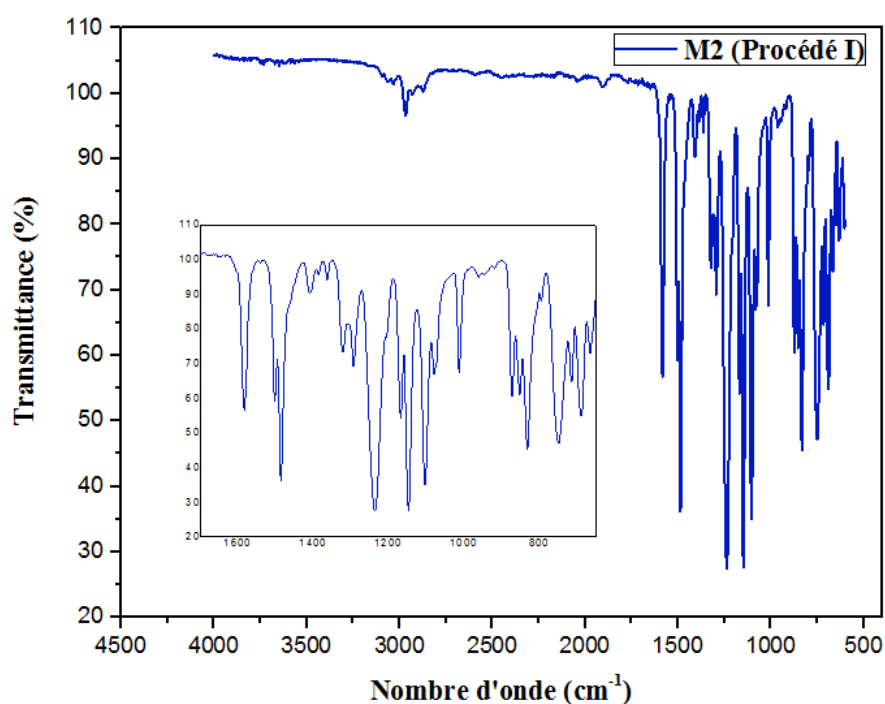
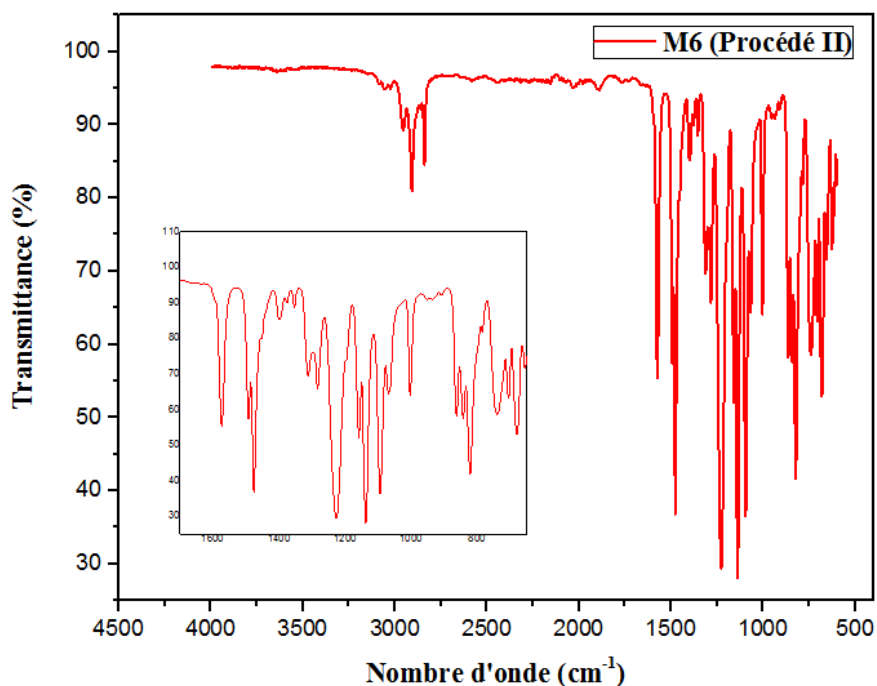


Figure III.3 : Spectre FTIR d'une membrane organique M2.

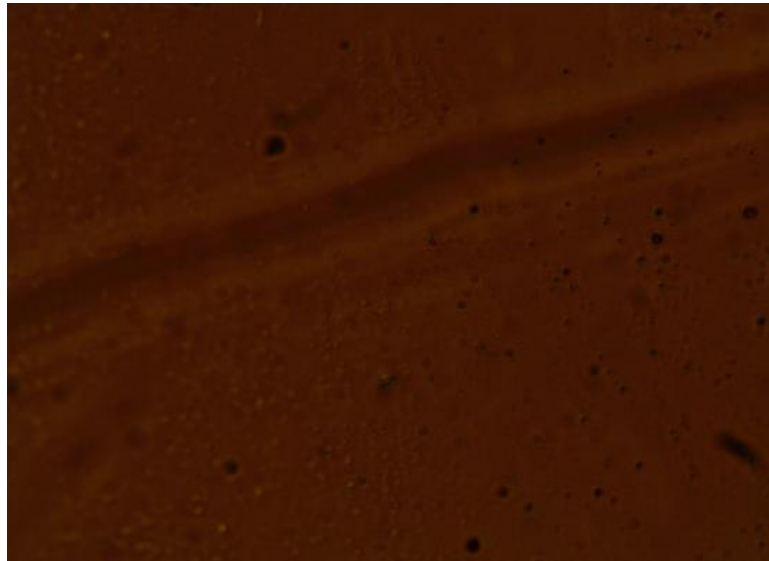


**Figure III.4 :** Spectre FTIR d'une membrane organique M6.

On peut dire que l'apparition de la bande à  $2850\text{ cm}^{-1}$  du groupement ( $\text{R}/\text{CH}_2$ ) (aliphatique) confirme la présence de PEG dans les membranes organiques élaborées par les deux procédés. De même, il apparait clairement sur l'agrandissement de la zone située entre  $1700$  et  $650\text{ cm}^{-1}$  appelée empreinte digitale, la présence des bandes d'élongation de la liaison C-O du PEG et celle du PSF à  $1234\text{ cm}^{-1}$ .

#### **I.4. Analyse par microscopie optique à lumière polarisé (MOP) :**

L'étude de la topographie de ces matériaux membranaires organiques effectuée par microscope optique montrent qu'on est en présence d'une seule phase plus au moins homogène et isotrope observée sur la figure III.5. On peut dire que ces membranes sont difficilement observables avec un grossissement de 60x, d'où la nécessité d'approfondir cette étude par une autre technique à haute résolution.



**Figure III.5 :** Photo MOP de membrane de PSF élaborée par le procédé d'évaporation.

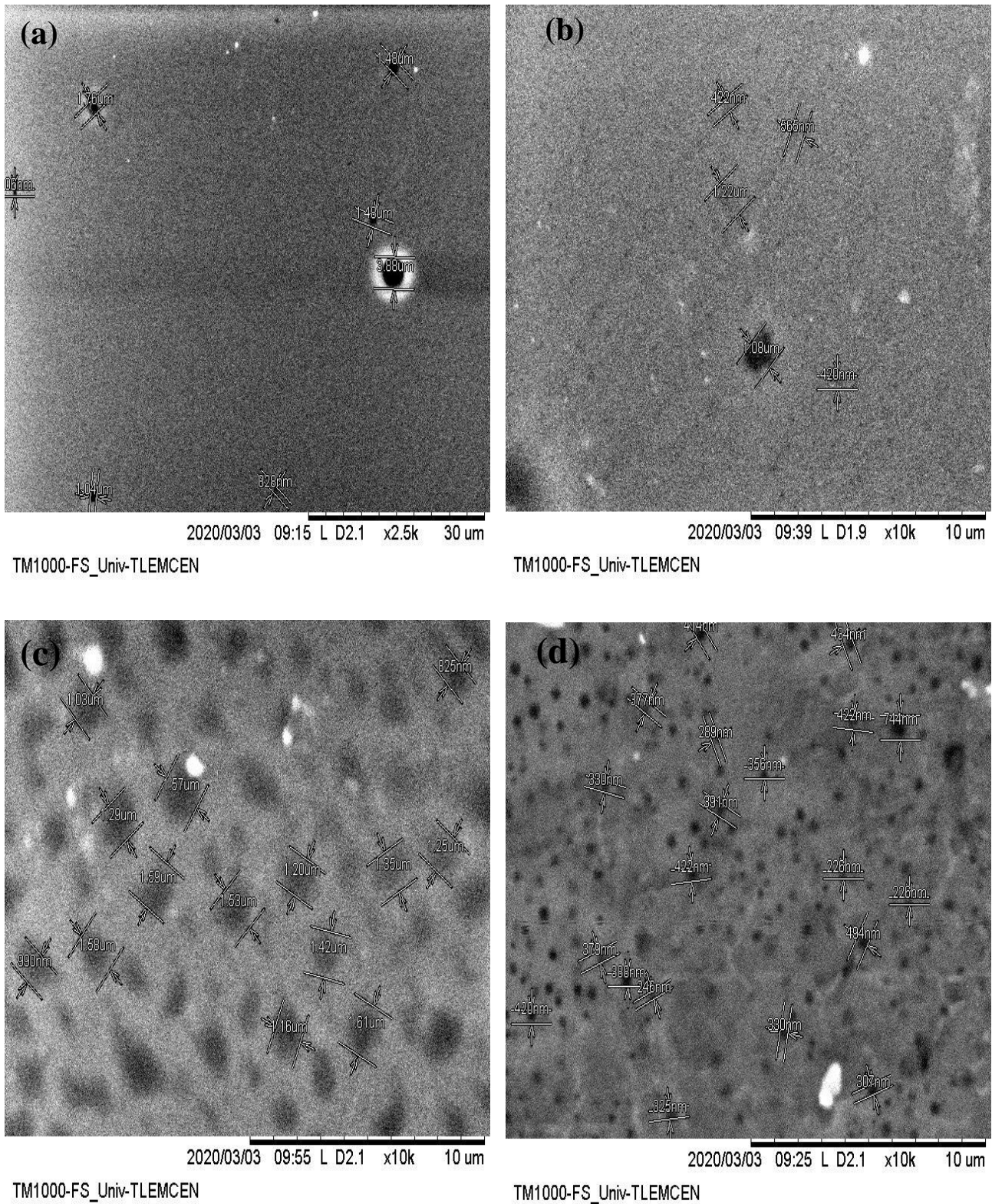
#### **I.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La morphologie des membranes préparées à différentes compositions est examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage à haute résolution. On a confirmé que les membranes ont une structure symétrique selon la figure III.6 représentées par les clichés MEB des membranes PSF/PEG. Ces photos nous ont aussi permis de constater la présence des pores dans les membranes. Cette constatation était très bénéfique puisqu'on a pu élargir cette étude par la détermination des tailles et les formes des pores se trouvant à la surface de chaque membrane.

La figure III.6 (a) montre la morphologie de la membrane appelée M1 à base de PSF qui est peu poreuse plus au moins dense. Ce résultat peut être expliqué, par le processus de démixtion qui s'est effectué à une vitesse assez lente, produisant ainsi la formation d'un nombre limité de pores.

Les figures III.6 (b), (c) et (d) présentent des photos MEB du système PSF/PEG où on voit clairement l'évolution de la morphologie en fonction de la concentration de l'additif PEG.

On peut remarquer que l'augmentation de la concentration du PEG favorise la formation d'une membrane plus au moins poreuse.



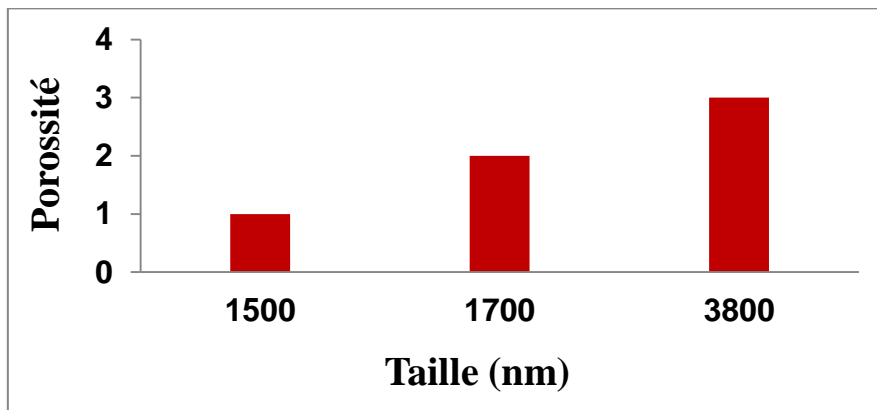
**Figure III.6 :** Images des membranes obtenues par analyse au microscope électronique à balayage :

(a) M1, (b) M4, (c) M5, (d) M6.

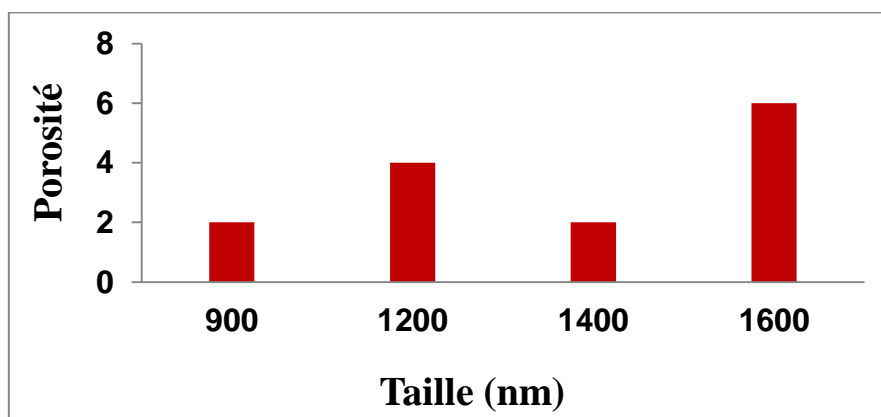
Le calcul des tailles des pores a été effectué à l'aide d'un logiciel de l'appareil, les résultats sont donnés sur le tableau 13. On voit clairement que la concentration du PEG influe directement sur la densité ainsi que la taille des pores. La taille la plus faible obtenue est autour de  $0.370 \mu\text{m}$ , ce qui nous montre qu'on est en présence de membrane microporeuse.

Membrane	Porosité	Taille moyenne (nm)
M1	Faible {0-5}	1650
M4	Faible {5-10}	1314
M5	Moyenne {10-15}	741.4
M6	Moyenne {15-20}	376

**Tableau 13 :** Tailles des pores en fonction de la concentration en PEG.



**Figure III. 7:** Distribution de porosité des membranes M1.



**Figure III.8 :** Distribution de porosité des membranes M4.

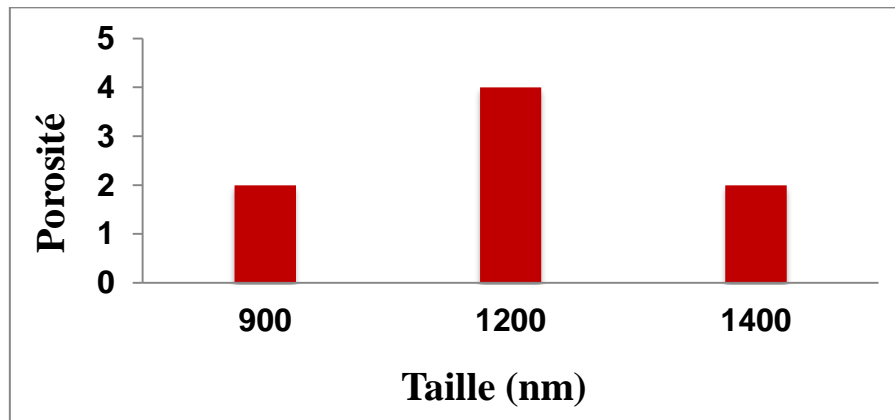


Figure III.9: Distribution de porosité des membranes M5.

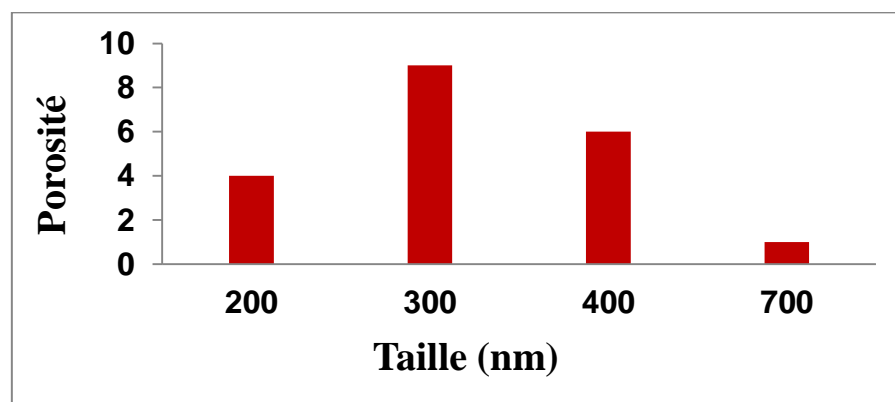


Figure III.10 : Distribution de porosité des membranes M6.

Suivant les figures III.7, III.8, III.9 et III.10, représentant les histogrammes de la distribution de la porosité en fonction de la taille des pores à différentes concentrations au PEG. Si on compare les courbes de distributions à partir de ces histogrammes, on peut observer une courbe assez large pour la membrane M6, déduisant ainsi une distribution importante des tailles, comparé aux autres membranes.

## II. Membrane hybride (polymère/nanoparticule inorganique) :

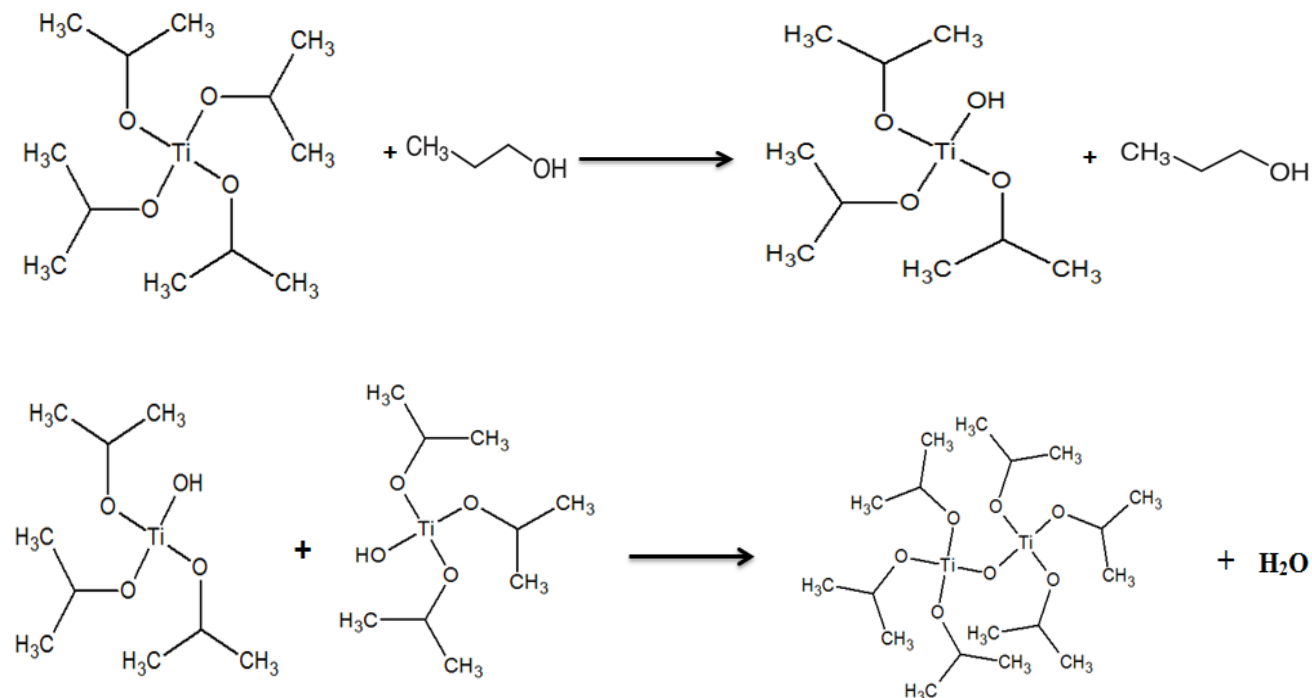
### II.1. Nanoparticules $\text{TiO}_2$ synthétisées par le procédé sol-gel :

Le terme « sol-gel » est une abréviation du terme «solution-gélification». Un « sol » est défini comme étant une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide.

Notre synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  s'est effectuée par ajout du propanol dans une solution organique contenant le précurseur moléculaire l'isopropanolate de titane sous température ambiante. Cette réaction se poursuit sous forme de polycondensation

donnant lieu à une polymérisation inorganique avec une perte progressive du solvant ( $H_2O$ ), transformant ainsi le « sol » en phase « gel » solide.

### II.1.a. Mécanisme réactionnel de la synthèse :



### II.1.b. Détermination des tailles des particules inorganiques :

La détermination de la taille de l'échantillon objet issu de cette synthèse s'est effectuée par un appareil « Malvern Instruments ZETASIZER Nano Series ». ZETASIZER Nano ZS (Figure III.11) qui est un analyseur de taille et de taille moléculaire à deux angles haute performance pour la détection améliorée des agrégats et la mesure d'échantillons fins ou dilués ainsi que des échantillons à très faible ou haute concentration en utilisant le principe de la diffusion dynamique de la lumière

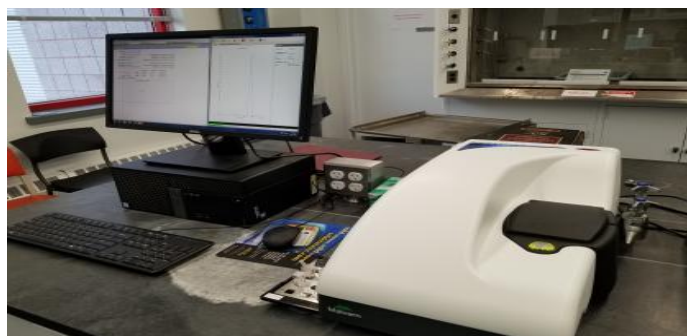
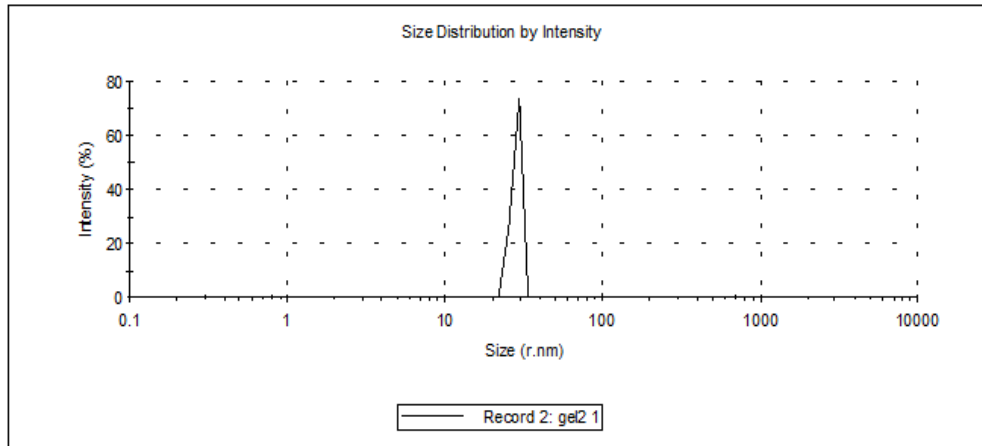


Figure III. 11 : Dispositif expérimental ZETASIZER.


Le résultat de cette analyse est représenté sur la figure III.12 montrant la taille de cet échantillon de  $\text{TiO}_2$  autour de 35-40 nm et une faible distribution des tailles prouvant ainsi que ces particules sont de l'ordre nanométrique.



**Figure III.12 :** Distribution de taille des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées par le procédé Sol-Gel.

## II.2. Elaboration des membranes hybrides :

Le protocole d'élaboration de ce type de membrane a été détaillé en chapitre II, On a obtenu une membrane lisse et très homogène, d'épaisseur 0.168 mm. Ce qu'on a remarqué c'est que ces membranes hybrides adoptent la forme du moule de préparation.

Membrane	Composition	Image
<b>Mh</b>	99.65 % PSF 0.25% PEG 0.1% $\text{TiO}_2$	

**Tableau 14 :** Membrane hybride élaborée par immersion- précipitation.

### III. Application des membranes :

Les membranes préparées ont une structure symétrique avec une couche superficielle dans certain cas poreuse. De ce fait, on a procédé à des tests de nano ou microfiltration afin de cibler le domaine d'application. Ces tests ont été effectués par un simple montage de filtration, montré sur la figure III.13. Ce montage est équipé d'un filtre dont la taille des pores est de  $0.45\ \mu\text{m}$ . Toutes les membranes ont été testées. Seules les membranes hybrides ont pu filtrer une solution saline. Les tests n'ont pas été très informatifs sur cette différence de filtration.



**Figure III.13** : Dispositif expérimental pour le test de microfiltration.

***CONCLUSION  
GENERALE ET  
PERSPECTIVES***

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail, est d'élaborer de nouveaux matériaux membranaires dotés de propriétés intéressantes pour la microfiltration et la nanofiltration. Comme c'est connu, pour tout nouveau matériau, la maîtrise de l'élaboration est un point clé pour la réussite des applications ciblées. De ce fait on a opté pour la technique d'inversion de phase réalisée par deux procédés : immersion-précipitation ou Evaporation du solvant afin de préparer des membranes à base de polysulfone. L'intérêt est d'améliorer les propriétés de ces membranes par modification de leurs structures. Afin de répondre à cette question, deux axes sont ciblés : le premier est l'addition d'un additif plastifiant « PEG » à caractère hydrophile, le deuxième axe est l'injection des nanoparticules inorganiques «  $\text{TiO}_2$  » synthétisés.

Les membranes obtenues ont été caractérisées par : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie optique à lumière polarisée (MOP) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Des tests de filtration ont été effectués.

- ✓ L'étude par FTIR nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels du polysulfone constituant la membrane. De même, la présence du poly éthylène glycol dans les membranes élaborées par les deux procédés a été montrée.
- ✓ L'analyse de la texture des membranes a révélé une différence, tel que les membranes synthétisées par le procédé immersion-précipitation sont meilleures sur le point d'homogénéité de dispersion du plastifiant PEG dans la membrane comparée à celles élaborée par le procédé Evaporation.
- ✓ L'effet de la concentration du PEG est remarquable. L'épaisseur de la membrane a tendance à augmenter par l'augmentation de la concentration du PEG.
- ✓ L'observation par la microscopie électronique à balayage MEB a confirmé que la structure est symétrique pour toutes les membranes élaborées. Par contre la concentration du PEG influe directement sur la morphologie de la membrane par une variation de la densité et la porosité de ces matériaux. On a déduit que plus la concentration augmente plus la porosité est importante avec une dispersion et une distribution homogène. Cependant cette augmentation de la porosité a fait diminuer la taille des pores selon les investigations faites sur la distribution des tailles, tel qu'on a remarqué que la courbe de distribution est plus large pour les membranes en présence de 5% en PEG.

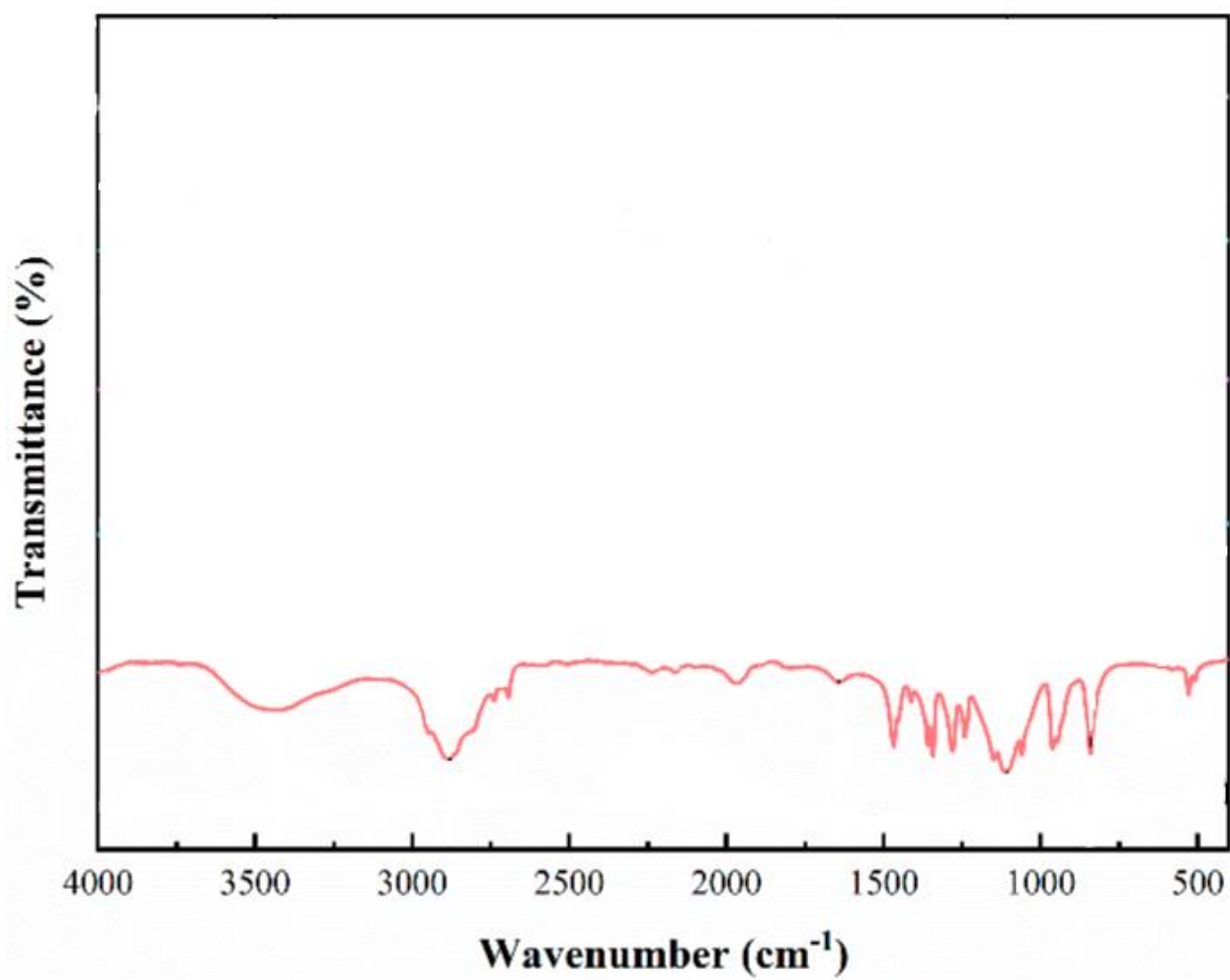
Concernant les membranes hybrides, on a constaté un changement dans la texture de la membrane, elle est plus mince, homogène et transparente. L'injection de ces nanoparticules qu'on a synthétisées par le procédé sol-gel donnant des tailles moyennes de l'ordre de 35 nm, déterminée par le Zéta Sizer a amélioré les propriétés de ces membranes. Comme on peut dire que la réaction de synthèse de ces nanoparticules a très bien fonctionné selon la courbe de distribution des tailles qui est assez fines.

En dernier lieu, on a procédé aux tests d'applications de ces membranes, pour cela on a réalisé des tests de filtration sur un montage équipé d'un filtre de taille des pores de 0.45  $\mu\text{m}$ . Ce qu'on a constaté : c'est que la filtration de l'eau déminéralisée par les membranes organiques pour différentes concentrations en PEG ne s'est pas produite, alors que ces membranes sont microporeuses. Pour les membranes hybrides, elles ont donné un résultat satisfaisant pour la microfiltration et promoteur pour la nanofiltration.

### ○ **Perspectives :**

- ✓ Caractérisation des membranes hybrides par MOP.
- ✓ Investigation sur la porosité des membranes hybrides par TEM.
- ✓ Réalisation des tests de nanofiltration sur membranes hybrides.

# ***ANNEXES***



***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

## Références bibliographiques.

---

- [1] Z. Sheng, J. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, X. Chen, Liquid-based Porous membranes. Royal Society of Chemistry, Tutorial Review, **2020**.
- [2] C. Monteux, J. D. Baubigny, M. Reyssat, P. Perrin, N. Pantustier, Polymer membrane and methods of manufacturing thereof. Centre National de la Recherche Scientifique CNRS, école Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Ville Paris, Sorbonne University, **2017**.
- [3] 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, **2019**. 213: P. 465- 499.
- [4] A. Asad, D. Sameoto, M. Sadrzadeh, Chapter 1-Overview of membrane technology. Nanocomposite Membranes for Water and Gas separation, **2020**. 10: P. 1-28.
- [5] M. Jurasek, K. Flärdh, R. Vacha, Effect of membrane composition on DivIVA-membrane interaction. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)- Biomembranes, **2020**. 1862: P. 144-183.
- [6] X. Zhao, L. Lv, B. Pan, W. Zhang, S. Zhang, Q. Zhang, Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. Chemical Engineering Journal, **2011**. 170: P. 381-394.
- [7] R. Molinari, T. Poerio, P. Argurio, Selective removal of  $\text{Cu}^{2+}$  versus  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  by using a new carrier in a supported liquid membrane. Journal of Membrane Science, **2006**. 280: P. 470-477.
- [8] R.N. Bharagava, G. Saxena, S.I. Mulla, Introduction to Industrial Wastes Containing Organic and Inorganic Pollutants and Bioremediation Approaches for Environmental Management. Earth and environmental Science, **2020**. 10: P. 1-18.
- [9] W. Raza, J. Lee, N. Raza, Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane- based technologies. Journal of industrial and Engineering Chemistry, **2019**. 71: P. 1-18.
- [10] M.J. Han, S.T. Nam, Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane. Journal of Membrane Science, **2002**. 202: P. 55-61.

- [11] R. Castro-Munoz, K. V. Agrawal, J. Coronas, Ultrathin permselective membranes: the latent way for efficient gas separation. Royal Society of chemistry, **2020**. 10: P. 12653-12670.
- [12] PY. Apel, OV, Bobreshova, AV. Volkov, Prospects of membrane Science development. Membranes and Membrane Technologies, **2019**. 1: P. 45-63.
- [13] R. Dehghan, J. Barzin, Development of a polysulfone membrane with explicit characteristics for separation of low density lipoprotein from blood plasma. Polymer testing, **2020**. 85: P. 106-118.
- [14] K. Buruga, H. Song, J. Song, A review of functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. Journal of hazardous Materials, **2019**. 379: P. 120-127.
- [15] OS. Serbanesar, S.I. Voicu, V.K. Thakur, Polysulfone functionalized membranes: properties and challenges. Materials today Chemistry, **2020**. 17: P. 100-109.
- [16] L. Jian, Improved water permeability and structural stability in a polysulfone- grafted graphene oxide composite membrane used for dye separation. Journal of Membrane Science, **2020**. 595 : P. 657-668.
- [17] M. Bressel. Modélisation Graphique pour le Pronostic Robuste de Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Proton. Automatique, Genie Informatique, Traitement du Signal et des Images. Ecole doctorale de Lille, **2016**.
- [18] S.Sara, Etude hydrodynamique et transfert de chaleur et de masse dans un module membranaire.Mémoire de magister, université Djelfa, **2009**.
- [19] 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, **2020**. 6: P. 100-116.
- [20] 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, **2014**. 49: 1135-1145.
- [21] A. Pulyalina, M. Tataurov, I. Faykov, V. Rostovtseva, G. Polotskaya, Polyimide Asymmetric Membrane vs. Dense Film for Purification of MTBE Oxygenate by Pervaporation. Symmetry, **2020**. 12: P. 436-447.

## Références bibliographiques.

---

- [22] S. Phuntsho, J. E. Kim, V. H. Tran, S. Tahara, N. Uehara, N. Maruko, H. Matsuno, S. Lim, H. K. Shon, Free-standing, thin-film, symmetric membranes: Next-generation membranes for engineered osmosis. *Journal of Membrane Science*, **2020**. 607: P. 188-145.
- [23] M. Hitrik, O. Lev, D. Mandler, Formation of asymmetric membrane by deposition of a hybrid sol-gel sublayer on top of a Langmuir film skin. *Journal of Membrane Science*, **2019**. 595: P. 117-134.
- [24] E.Yu.Safronova, AB. Yaroslavtsev, Perspects of practical application of hybrid membranes. *Petroleum Chemistry*, **2016**. 56: P. 281-293.
- [25] C. MADY, couplage de procédés membranaires pour la production d'extraits anthocyaniques. Thèse de doctorat, Montpellier, **2010**.
- [26] Q. Dai, Z. Liu, L. Huang, Thin-film composite membrane breaking the trade-off between conductivity and selectivity for a flow battery. *Nature Communication*, **2020**. 11 : P. 13-22.
- [27] N. GEISMAR, Réduction du colmatage membranaire par ozonation et filtration sur charbon actif. Thèse de magister, Montréal, **2011**.
- [28] A. NECHED, Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène base densité et de gypse de bouzggaira. Mémoire de Magister, université de Chlef, **2009**.
- [29] I. Masselin, Caractérisation de membranes d'ultrafiltration par diffusion, microscopie et potentiel d'écoulement : application à l'étude du vieillissement. Thèse de doctorat en Sciences et techniques, Université de tours, **2000**.
- [30] E. 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**.
- [31] Z. F. Cui, Y. Jiang, R. W. Field, Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes. *Membrane Technology*, **2010**. 20: P. 1-18.
- [32] A. G. Fane, C. Tang, R. Wang, Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. *Treatise on water science*, **2011**. 50: P. 301- 335.

- [33] A. Valencia, C. Lemen, C. Ellero, C. Lafforgue-Baldas, Ph. Schmitz, F. Morris Jefferey, Direct observation at the microscale of particle deposition during the first stage of the microfiltration process. *Journal of Membrane Science*, **2020**. 599: 117-128.
- [34] Yi. Jiang, D. Q. Zeng, P. Biswaw, J. Dfortner, Graphene oxides as nanofillers in polysulfone Ultrafiltration membranes: Shape matters. *Journal of Membrane Science*, **2019**. 581: P. 453-461.
- [35] Xi. Dong, J. Jeong Tae, E. kline, Li. Banks, E. Grulke, T. Harris, C. E. Isabel, Eco-friendly solvents and their mixture for fabrication of polysulfone Ultrafiltration membranes: An investigation of doctor blade and slot die casting methods. *Journal of membrane Science*, **2020**. 614: 118-143.
- [36] Xu. L. Cao, Y. N Yan, F. Yi, S. P Sun, Tailoring Nanofiltration Membranes for effective removing dye intermediates in complex dye-waste water. *Journal of Membrane Science*, **2020**. 595: 476-486.
- [37] A. Yaroshchuk, L. Br. Merlin, E. Zholkovskiy, Modelling nanofiltration of electrolyte solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2019**. 268: P. 39-63.
- [38] M. Qasima , M. Badrelzamana , N. Darwishb Noora, A. Darwisha Naif, N. Hilal, Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*, **2019**. 459: P. 59-104.
- [39] G. Gu Geneviève, Ma. V. Audenhaege, S. Omont, D. Frolich, Séparations à membrane et fonctionnalités ciblées de fractions protéiques : vers une approche d'éco-conception. *Innovations Agronomiques*, **2011**. 13: P. 101-115.
- [40] M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, H. Modarress, Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from waste water with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, **2007**. 217: P. 276-281.
- [41] P.S. Zhong, N. Widjojo, T.S. Chung, M. Weber, C. Maletzko, Positively charged nanofiltration (NF) membranes via UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) for effective removal of textile dyes from wastewater. *Journal of Membrane Science*, **2012**. 417: P. 52-60.

- [42] J. Kima, S. S. Kima, M. Park, M. Jang, Effects of precursor properties on the preparation of polyethylene hollow fiber membranes by stretching. *Journal of Membrane Science*, **2008**. 318: P. 201–209.
- [43] 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*, **2007**. 305: P. 196–202.
- [44] C. Ren, Y. Zhang, Q. Xu, T. Tian, F. Chen, Effect of non-solvent from the phase inversion method on the morphology and performance of the anode supported microtubular solid oxide fuel cells. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, **2020**. 45: P. 6926-6933.
- [45] O. M. Musthafa, A. Mc. Samantha, M. W. David, N. Dizge, W. H. Shadi, A. A. Hassan, Thin film deposition techniques for polymeric membranes– A review. *Journal of Membrane Science*, **2020**. 610: 118-253.
- [46] J. Zhou, Y. Lin, Q. Du, W. Zhong, H. Wang, Effect of MPEG on MPEG-grafted EAA membrane formation via thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, **2006**. 283: P. 310-319.
- [47] H. Sun, S. Liu, B. Ge, L. Xing, H. Chen, Cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from phase. *Journal of Membrane Science*, **2007**. 295: P. 2-10.
- [48] C. Stropnik, V. Kaiser, Polymeric membranes preparation by wet phase separation: Mechanisms and elementary processes. *Desalination*, **2002**. 145: 1- 10.
- [49] M. Karimi, W. Albrecht, M. Heuchel, M. H. Kish, J. Frahn, T. Weigel, D. Hofmann, H. Modarress, A. Lendlein, Determination of water/Polymer interaction parameter for membrane-forming systems by sorption measurement and a fitting technique. *Journal of Membrane Science*, **2005**. 265: 1-12.
- [50] D-J. Lin, C-L. Chang, C-K. Lee, L-P. Cheng, Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions. *European Polymer Journal*, **2006**. 42: P. 2407-2418.
- [51] L. Paugam, S. Taha, J. Cabon, N. Gondrexon, G. Dorange, Nanofiltration of ammonium nitrate solutions: Study of influent parameters. *Journal of water Science*, **2005**. 14: 511-523.

- [52] M. Ganj, M. Asadollahi, S. A. Mousavi, D. Bastani, F. Aghaeifard, Surface modification of polysulfone Ultrafiltration membranes by free radical graft polymerization of acrylic acid using response surface methodology. *Journal of Polymer Research*, **2019**. 26: 231-250.
- [53] N. Maity, A. Dawn, Conducting Polymer Grafting: Recent and Key Developments. *Polymers*, **2020**. 12: 709-732.
- [54] A. Ma'ruf, A. S. Al Fathoni, A. M. Purnawanto, R. A. Kusumajahi, Development of Hybrid Membrane from Clay/TiO<sub>2</sub>-PVA for Batik waste water treatment. *National Environnement Pollution Technology*, **2019**. 18: P. 1249-1255.
- [55] P. Daraei, S. S. Madaeni, N. Ghaemi, E. Salehi, M. A. khadivi, R. Moradian, B. Astinchap, Nouvel poly-ethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticules with enhanced performance for CU(II) removal from water. *Journal of Membrane Science*, **2012**. 415 P: 250-259.
- [56] K. Nikita, D. Ray, V. K. Aswal, C. N. Murthy, Surface modification of functionalized multiwalled carbon nanotubes containing mixed matrix membrane using click chemistry. *Journal of Membrane Science*, **2020**. 19: 596-625.
- [57] M. D. Guiver, P. Black, C. M. Tam, Y. Deslandes, Functionalized polysulfone membranes by heterogeneous lithiation. *Journal of Application Polymer Science*, **1993**. 48: P. 1597-606.
- [58] M. Homayoonfal, A. Akbari, M. R. Mehrnia, Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening. *Desalination*, **2010**. 263: P. 217-225.
- [59] A. Ma'ruf, S. A-M. Agus, Fathoni, A. M. Purnawanto, L. chulqui, The effect of Polyethylene Glycol (PEG) on the performance of natural Zeolite-PVA Hybrid Ceramic Membrane for Desalination. *American Journal of Chemical Engeneering*, **2020**. 8: P. 1-4.
- [60] Z. Zhai, N. Zhao, L. Jiahui, W. Dong, L. Peng, S. Haixiang, Q. J. Niu, Advanced nanofiltration membrane fabricated on the porous organic cage tailored support for water purification application. *Separation and purification Technology*, **2020**. 203: 845-854.

## Références bibliographiques.

---

- [61] A. R. Alwady, A. Alshahrani, T. A. Aouak, N. M. Alandis, Polysulfone membranes with CNTs/Chitosan biopolymer nanocomposite as selective layer for remarkable heavymetal ions rejection capacity. *Chemical Engineering Journal*, **2020**. 388 : 124-267.
- [62] A. Hicham, Caractérisation et dynamique des métaux lourds ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  et  $\text{Mn}^{+2}$ ) dans le sol de la région de Biskra sous l'effet de la matière organique. Thèse de doctorat à l'Université Mohamed Kheider, **2019**.
- [63] H. Otmani, Evaluation de la toxicité de quelques métaux lourds sur le comportement d'un modèle animal du groupe des Coelomates. Thèse de Doctorat en Toxicologie, Université Badji Mokhtar - ANNABA. **2018**, P.7.
- [64] Co. M. Sophie , P. Mosoni, P. Peyret, Effects of environmental and food pollutants on the gut microbiota. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, **2020**.
- [65] Z. V. P. Murthy, L. B. Chaudhari, Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters, *Journal of hazardous materials*, **2008**. 160: P. 70-77.
- [66] X. Z. Yuan, Y. T. Meng, G. M. Zeng, Y. Y. Fang, J. G. Shi, Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**. 317: P. 256-261.
- [67] M. Yuxin, S. Fengmei, M. Jun, W. Miaonan, J. Zhang , G. Congjie, Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes. *Desalination*, **2011**. 272: P.51-58.
- [68] B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, M. K. Purkait, Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Journal of Membrane Science*, **2008**. 309: P. 209–221.
- [69] E. Saljoughi, M. Amirilargani, T. Mohammadi, Effect of PEG additive and coagulation bath temperature on the morphology, permeability and thermal/ chemical stability of asymmetric CA membranes. *Desalination*, **2010**. 262: P. 72–78.
- [70] J. J. Shieh, T. S. Chung, R. Wang, M. P. Srinivasan, D. R. Paul, Gas separation performance of poly(4-vinylpyridine)/polyetherimide composite hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, **2001**. 182: P. 111–123.

## Références bibliographiques.

---

- [71] J. Teno, G. González-Gaitano, J. González-Benito, Nanofibrous polysulfone/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Surface properties and their relation with E. coli adhesion. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2017**. 55: P. 1575-1584.
- [72] H. Chen, G. Belfort, Surface modification of poly (ether sulfone) ultrafiltration membranes by low-temperature plasma-induced graft polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**. 72: P. 1699-1711.
- [73] Y. Yang, P. Wang, Qi. Zheng, Preparation and properties of polysulfone/TiO<sub>2</sub> composite ultrafiltration membranes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2006**. 44: P. 879-887.
- [74] T. Phonkhokkong, T. Thongtem, S. Thongtem, A. Phuruangrat, W. Promnopas, Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanopowders for fabrication of dye sensitized solar. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **2016**. 11: P. 81-90.
- [75] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, **2008**. 19: 605-615.
- [76] A. P. Periyasamy, M. Venkataraman , D. Kremenakova , Ji. Militky , Y. Zhou, Progress in Sol-Gel Technology for the Coatings of Fabrics. *Materials*, **2020**. 13: 1-38.
- [77] T. Ghaitaoui, M. Lounis, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques. *Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar*, **2011**. P. 87 – 92.
- [78] F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, EDP sciences, **2012**.

## Résumé

Dans notre travail, nous avons élaboré des membranes hybrides à base de polysulfone par la technique d'inversion de phase. La première étape consistée à établir une étude comparative des propriétés des membranes organiques en fonction de la concentration de l'additif « PEG » ajouté au polysulfone. En deuxième étape, on a injecté des nanoparticules de dioxyde de titane « TiO<sub>2</sub> » qu'on a synthétisé par le procédé Sol-Gel (chimie douce), dans la membrane organique afin d'améliorer le procédé de séparation membranaire. Les membranes obtenues : organiques et hybrides ont été caractérisées par La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la microscopie optique à lumière polarisée(MOP). Quelques tests de Nanofiltration ou microfiltration sont effectués.

**Mots clés :** Membrane, polysulfone/PEG, inversion de phase, nanoparticules TiO<sub>2</sub>, Nanofiltration.

## Abstract

In this work, we have developed hybrid membranes based on polysulfone using the phase inversion technique. The first step was to establish a comparative study of the properties of organic membranes as a function of the concentration of the additive "PEG" added to the polysulfone. In the second step, nanoparticles of titanium dioxide "TiO<sub>2</sub>" which were synthesized by the Sol-Gel process (soft chemistry) were injected into the organic membrane to improve the membrane separation process. The resulting organic and hybrid membranes were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Polarized Light Optical Microscopy (MOP). Some nanofiltration or microfiltration tests are performed.

**Key words:** Membrane, polysulfone/PEG, phase inversion, TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Nanofiltration.

## ملخص

في عملنا، قمنا بتطوير أغشية هجينة تعتمد على "Polysulfone" بواسطة تقنية انعكاس المراحل. تمثلت الخطوة الأولى في إجراء مقارنة لخصائص الأغشية العضوية كدالة لتركيز المادة المضافة "PEG" المضافة الى "Polysulfone". في الخطوة الثانية، تم حقن الجسيمات النانوية لثاني اكسيد التيتان "TiO<sub>2</sub>" و التي تم تصنيعها بواسطة تقنية (Sol-Gel)(الكيمياء البسيطة) في الغشاء العضوي من أجل تحسين عملية فصل الغشاء .

تم تحديد خصائص الأغشية العضوية و الهجينة التي تم الحصول عليها بتقنية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و المسح المجهر الإلكتروني (SEM) و الفحص المجهر الضوئي المستقطب (MOP). بالإضافة الى بعض اختبارات الترشيح النانوي و الترشيح الدقيق.

**الكلمات المفتاحية :** أغشية، Polysulfone/PEG، انعكاس المراحل، الجسيمات النانوية TiO<sub>2</sub>، الترشيح النانوي.