

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement

Thèse de doctorat en Sciences

Elaboration de membranes organiques photocatalytiques. Application pour la dépollution des eaux usées

Ouassila BENHABLES

Sous la direction de M. Hakim LOUNICI Professeur
Co-direction de M. Hacene MAHMOUDI Professeur

Présenté(e) et soutenue publiquement le (07/05/2018)

Composition du jury

Président	M. Abdelmalek	CHERGUI	Professeur	E.N.P
Promoteur	M. Hakim	LOUNICI	Professeur	Univ Bouira
Co-Promoteur	M. Hacene	MAHMOUDI	Professeur	Univ Chlef
Examineur	M. Toudert	AHMED ZAID	Professeur	E.N.P
Examinatrice	Mme. Jazia	ARRAR	M.C.A	E.N.P
Examinatrice	Mme. Djamila	HALLICHE	Professeur	U.S.T.H.B
Examineur	M. Alberto	FIGOLI	Professeur	Univ. Calabria
Invitée	Mme. Nawel	SPAHIS	Professeur	Univ. Chlef

ENP 2018



Département : Génie de l'Environnement

Thèse de doctorat en Sciences

Elaboration de membranes organiques photocatalytiques. Application pour la dépollution des eaux usées

Ouassila BENHABLES

Sous la direction de M. Hakim LOUNICI Professeur
Co-direction de M. Hacene MAHMOUDI Professeur

Présenté(e) et soutenue publiquement le 07/05/2018

Composition du jury

Président	M. Abdelmalek	CHERGUI	Professeur	E.N.P
Promoteur	M. Hakim	LOUNICI	Professeur	Univ Bouira
Co-Promoteur	M. Hacene	MAHMOUDI	Professeur	Univ Chlef
Examinateur	M. Toudert	AHMED ZAID	Professeur	E.N.P
Examinatrice	Mme. Jazia	ARRAR	M.C.A	E.N.P
Examinatrice	Mme. Djamila	HALLICHE	Professeur	U.S.T.H.B
Examinateur	M. Alberto	FIGOLI	Professeur	Univ. Calabria
Invitée	Mme. Nawel	SPAHIS	Professeur	Univ. Chlef

ENP 2018

Dédicaces

A ma chère MAMA

*Qui m'a toujours été d'un amour et d'une générosité inouïe,
Je lui exprime mon éternelle gratitude*

A tous mes proches en particulier ma tante KAMLA

A tous ceux qui attendaient ce jour mais ils m'ont quitté au parcours....

A la mémoire de

Mon cher PAPA

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le
respect que j'ai toujours eu pour toi...*

Mon regretté frère Mohamed

Tu nous a quitté si tôt...

Ma chère cousine Lamia

Tu as laissé un vide énorme

A Monsieur Abbad qui était plus un père qu'un collègue

A tous ceux qui sont dans mon cœur

Sila

Remerciements

La louange entière est à *Allah* de m'avoir donné santé, courage, patience et volonté pour conduire ce travail jusqu'à son terme.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, Monsieur **Hakim LOUNICI** Professeur à l'Université de Bouira et Monsieur **Hacene MAHMOUDI** Professeur à l'Université de Chlef. Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir suivi ce travail avec un grand intérêt, pour la confiance que vous m'avez témoignée en me laissant une autonomie totale dans la conduite des travaux. Je voudrais leur témoigner mon profond respect de m'avoir fait partager leur compétence, leur grande expérience et les conseils qu'ils m'ont prodigués.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **Abdelmalek CHERGUI** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie infiniment Monsieur **Toudert AHMED ZAID** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir accepté de prendre part de ce jury en qualité d'examinateur.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame **Jazia ARRAR** Maitre de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique qui s'est acquittée de la délicate tâche d'examinatrice de cette thèse.

Madame **Djamila HALLICHE** Professeur à la faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B, je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail et d'avoir accepté d'être examinatrice.

Monsieur **Alberto FIGOLI** Docteur Chercheur sénior à l'ITM-CNR, je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail, vos précieux conseils, votre aide inestimable, votre extrême gentillesse et de m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury et d'examiner cette thèse.

Je tiens à remercier également Madame **Naouel SPAHIS** professeur à l'Université de Chlef pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour sa participation à ce jury.

Je remercie les initiateurs qui ont été à l'origine de la collaboration entre le Département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (E.N.P) et l'Institut de Technologie des Membranes du Centre National de Recherche (ITM-CNR) situé à l'université de Calabre (Italie), qui m'a permis de finaliser ce travail de thèse dans le cadre du Programme National Exceptionnel PNE.

J'ai également une pensée particulière à **Sarah MAHIDDINE** pour son aide inestimable, l'intérêt et la patience dont elle a fait preuve durant mes travaux de thèse conduits au niveau du laboratoire de l'équipe de recherche « Epuraton et Valorisation des Eaux de rejet » à l'Unité de Développement des Equipements Solaires (U.D.E.S / Epst C.D.E.R). J'associe à mes remerciements tous mes collègues, en particulier **Sadek IGOUD** Chef de l'équipe EVER dont je fais partie,

Mohamed ABBAS Chef de Division FTEER, **Zahia, Djilali, Mohand, Farhat** et toute l'équipe **EVER** pour leurs sympathie et encouragements.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Madame **Lidietta GIORNO** Directrice de l'ITM de m'avoir donné la possibilité de réaliser une bonne partie de mon travail et d'avoir mis à ma disposition les outils, produits et appareils nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Je saisis cette occasion pour remercier vivement **Dr. Francesco GALIANO** et **Dr. Tiziana MARINO** au laboratoire de l'ITM pour leur aimable collaboration, leur aide scientifique, leurs encouragements et les conseils précieux qu'ils n'ont pas cessé de me prodiguer au cours de mon séjour. Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel de l'équipe de l'ITM, particulièrement **Francesca, Claudia, Fitim, Enrico, ...** pour leur accueil et leur soutien dans les moments difficiles. Sans oublier de remercier vivement **Jules GUERIN** stagiaire de l'Université de Renne qui m'a été d'une énorme aide.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide précieuse du Professeur **Anastasios J. KARABELAS** directeur du laboratoire des Energies Renouvelables et Ressources Naturelles (NRRE) de l'Institut des Ressources en Energie et Procédés Chimiques (CPERI) au Centre de la Recherche et de la technologie (CERTH) en Grèce. Merci de m'avoir éclairé les idées et orienté durant une étape décisive au début de mes travaux de recherche. Sans oublier de remercier toute l'équipe de recherche du laboratoire en particulier **Dr. Tania MITROLI** et **Dr. Kostas PLAKAS**.

Ces remerciements ne peuvent s'achever sans exprimer mes sincères remerciements à **Nadia CHEKIR** et **Leila MERABTI** pour leur amitié et les bons moments passés ensemble, leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragement. Mes remerciements vont aussi à tous mes amis en particulier **Hana Ikene, Samah AMROUCHE, Naima SAHRAOUI, Louiza BOUNEMIA, Mounir MELLAL, Malek BAIT...** qui, avec cette question récurrente, « *quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ?* », bien qu'angoissante, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma chère **Maman**, mes frères (**Ali, Samir et Adel**), mes sœurs (**Nora, Mounira et Neila**), mes beaux-frères et mes belles-sœurs et bien évidemment mes **neveux** et **nièces**, en particulier **Anfal & Mohamed** dont l'amour et l'appui m'ont permis d'accomplir ce travail avec succès. Vous avez toujours été une source constante d'encouragement, de soutien et de joie.

Bien que la thèse soit un travail individuel elle n'aurait pas pu être menée à bien sans la présence de toutes les personnes formidables que j'ai croisé tout au long de ce parcours; que je n'ai pas cité ; qui ont chacune à leur façon contribué d'une manière ou d'une autre, de près ou de loin, à sa réalisation, je leur exprime ma profonde reconnaissance.

ملخص: تصنيع أغشية تحفيز ضوئي. تطبيق لتنظيف المياه الملوثة

أضحت تلوث المياه من المشاكل الحادة التي تواجه العالم بأكمله. سببها زيادة التلوث التي يؤثر سلباً على حياتنا اليومية في تزايد مستمر. لذا فلهذا نقص إمدادات المياه العذبة في مناطق كثيرة من العالم بسبب الزيادة السكانية مع استغلال موارد المياه للأغراض المنزلية، والصناعية، والزراعية. حاولنا في هذه الدراسة التطرق إلى تقنية جديدة لتطهير المياه الملوثة في إطار التنمية المستدامة هذه التقنية تعتمد على غشائية والتحفيز الضوئي، كلاهما ذات فعالية عالية وبدمجهما نتحصل على تقنية صديقة للبيئة ذات نتائج محفزة. ن كل تقنية تكمل وتتغلب على تحديات أخرى. تم استخدام العديد من البوليمرات والمذيبات لتصنيع أغشية التحفيزية حيث تم تدوير كل من ثاني أكسيد التيتان و البوليميرات بوليستيرين، ثنائي فلوريد الفوسفات كمذيب بديل متعدد الفينيليدين و بولي ميثيل ميثاكريلات بكميات كافية في المذيبات المناسبة. تم استعمالنا ثلاثي إيثيل للمذيبات السامة المستعملة عادة. وقد تم تشخيص شكل القدر الوظيفي وسطح الغشائية بالمجهز الإلكتروني الماسح. قمنا بدراسة تأثير محتويات المحلول البوليميري، من بينها وقت التبخير، كمية البوليمار وكمية المحفز على التشكل الغشائي، والمقاومة الميكانيكية. كما تم دراسة تأثير وجود مواد مضافة على بنية الغشاء. أظهرت النتائج أن كمية ثاني أكسيد التيتان تلعب دوراً هاماً في فعالية إزالة الملون أزرق الميثيلين. وأظهر الغشاء الذي أعد بنسبة 0.25% من ثاني أكسيد التيتان أداء ممتازاً مع متوسط نفاذية المياه النقية بـ 289 لتر / متر مربع. ساعة و معدل استبقاء الترتازين 95% لمتوسط قطر 4.0 ميكرون كما تم دراسة فعالية التحفيز في إزالة الأزرق الميثيلين بـ 95% من أزرق الميثيلين يمكن أن يتحقق عن طريق التحفيز الضوئي باستخدام حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم المندمجة داخل الغشاء.

الكلمات الدالة: تطهير، المياه ملوثة، محفز ضوئي، أغشية ترشيح، ثاني أكسيد التيتان، الملونات

Abstract: Elaboration of photocatalytic membranes. Application to the depollution of wastewater

Water pollution is the main problem facing the whole world, especially as this pollution, which negatively affects our daily lives, is increasing. The increase in population combined with the exploitation of water resources for domestic, industrial and agricultural purposes has led to a shortage of freshwater supplies in many parts of the world. In this study we tried to investigate a new technique for wastewater treatment in the framework of sustainable development. Hybrid processes combining membrane separation and heterogeneous photocatalysis represent an exciting technology friendly to environment because each technique complements the benefits and overcomes the challenges of the other. In this study, several polymers and solvents were used to fabricate photocatalytic membranes. TiO₂, PS, PVDF and PMMA were dissolved in appropriate solvents and TEP was used as alternative solvent. Membrane morphology and surface composition were examined with scanning electron microscopy (SEM). The effects of polymer contents, evaporation time, and catalyst amount on the membrane morphology, mechanical proof were investigated. The influence of the presence of the additives on the structure of the membrane was also studied. It was observed that the quantity of TiO₂ plays a significant role in MB removal. The membrane prepared with 0,25% TiO₂ showed promising performance with a mean pure water permeability of 289 L / m².h.bar and a 95% TRZ retention rate for an average diameter of pores of 0,14µm. Effectiveness of photocatalytic degradation of methylene blue was also investigated using the membranes entrapped with TiO₂. The results of this study showed that nearly 95 % methylene blue removal can be achieved easily by photocatalysis using TiO₂ immobilized on the membrane matrix.

Key words: Wastewater treatment; photocatalytic membranes; titanium dioxide; dyes removal.

Résumé: Elaboration des membranes photocatalytiques. Application à la dépollution des eaux usées

La pollution de l'eau est l'un des principaux problèmes auxquels est confronté le monde entier, d'autant plus que cette pollution, qui affecte négativement notre vie quotidienne, augmente. Dans cette étude, nous avons expérimenté une nouvelle technique de dépollution des eaux contaminées dans le cadre du développement durable couplant la filtration membranaire et la photocatalyse solaire. Cette combinaison permet de résoudre le problème de l'encrassement des membranes par l'activité photocatalytique. A cet effet, plusieurs polymères et solvants ont été utilisés pour fabriquer des membranes photocatalytiques en utilisant la technique de l'inversion de phase. Ces dernières sont composées de solvants dans les quels sont dissouts le dioxyde de titane, le polystyrène, le dichlorure de poly fluoridène et le poly méthacrylate de méthyle dans les solvants appropriés. Dans le souci de la préservation de l'environnement induit par les solvants toxiques couramment utilisés, le phosphate de triéthyle a été utilisé comme solvant alternatif. Au cours des expérimentations, les formes morphologiques et la surface des membranes ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. L'effet des teneurs en polymère, les additifs, le temps d'évaporation, et la quantité de catalyseur sur la morphologie de la membrane et la résistance mécanique ont été étudiés.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la membrane synthétisées avec 0,25% de TiO₂ incorporé, ayant une perméabilité moyenne d'eau pure de 289 L/m².h.bar et un taux de rejet de la tartrazine de 95% pour un diamètre moyen des pores de 0,14µm. L'activité photocatalytique de ces membranes a enregistré un taux de dégradation du Bleu de Méthylène élevé : 95% pour les membranes M-0,25Ti et 99% pour les membranes M-0,5Ti.

Mots Clés : Epuration, eaux usées, membrane photocatalytique, dioxyde de titane, élimination des colorants.

TABLE DES MATIERES

<i>Dédicaces</i>	
<i>Remerciements</i>	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	15
Chapitre I. Revue Bibliographique	20
I.1. Photocatalyse Hétérogène.....	20
I.1.1. Historique.....	21
I.1.2. Principe et définition.....	21
I.1.3. Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse.....	22
I.1.4. Applications et avantages de la photocatalyse.....	24
I.2. Technologie membranaire.....	25
I.2.1. Historique.....	25
I.2.2. Définition et Principe.....	28
I.2.3. Classification des membranes.....	29
I.2.4. Applications et avantages des techniques membranaires.....	34
I.2.5. Techniques de Préparation des membranes.....	35
I.3. Progrès dans la synthèse des membranes polymères.....	39
I.3.1. Membranes composites (Matrice mixte).....	40
I.3.2. Membranes nano-composites.....	42
I.3.3. Utilisation des solvants verts (Green solvent).....	42
I.4. Membranes photocatalytiques.....	45
I.4.1. Elaboration et caractérisation des membranes photocatalytiques.....	46
I.4.2. Configurations de réacteurs membranaires photocatalytique.....	48
I.4.3. Applications des membranes photocatalytiques.....	49
I.4.4. Avantages et limites.....	53
Chapitre II. Matériel et méthodes	56
II.1. Réactifs utilisés.....	56
II.2. Préparation des membranes par inversion de phase.....	61
II.3. Caractérisation des membranes.....	64
II.3.1. Epaisseur et viscosité.....	64
II.3.2. Pression transmembranaire.....	65
II.3.3. Flux et Perméabilité.....	65
II.3.4. Sélectivité.....	67
II.3.5. Porosité.....	67
II.3.6. Angle de contact.....	68

II.3.7. Résistance mécanique.....	68
II.3.8. Point de bulle et diamètre moyen des pores.....	69
II.3.9. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
II.3.10. Température de transition sol-gel.....	70
II.4. Montage Expérimental.....	71
II.4.1. Réacteur membranaire photocatalytique.....	71
II.4.2. Dispositifs expérimentaux.....	72
II.5. Evaluation des performances des membranes synthétisées.....	73
II.5.1. Procédure de la filtration membranaire.....	73
II.5.2. Sources d'irradiation.....	75
II.5.3. Procédure de la photocatalyse.....	76
Chapitre III. Résultats et Discussion	81
III.1. Membranes en Polystyrène (PS).....	81
III.1.1. Caractérisation de la membrane.....	81
III.1.2. Performances photocatalytiques.....	82
III.2. Membranes en polyméthacrylate de méthyle PMMA.....	91
III.2.1. Caractérisation des membranes.....	91
III.2.2. Performances photocatalytiques.....	93
III.3. Membranes en PVDF- PMMA/TEP.....	99
III.3.1. Caractérisation des membranes synthétisées.....	99
III.3.1.1. Mesure du point trouble (Cloud point).....	100
III.3.1.2. Influence des paramètres opératoires sur la morphologie des membranes.....	101
III.3.1.3. Caractère hydrophile - hydrophobe/Angle.....	118
III.3.1.4. Résistance mécanique.....	120
III.3.1.5. Perméabilité à l'eau pure.....	123
III.3.2. Evaluation des performances des membranes synthétisées.....	125
III.3.2.1. Filtration membranaire.....	125
III.3.2.2. Performances photocatalytiques.....	127
III.4. Application pour l'épuration des effluents textiles.....	130
Conclusion Générale	135
Références bibliographiques	139

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I.1. Applications de la photocatalyse dans les différents domaines.....	24
Tableau I.2. Propriétés des différentes techniques membranaires.....	29
Tableau I.3. Différents modules membranaires utilisés à l'échelle industrielle.....	32
Tableau I.4. Principaux matériaux de membranes, Techniques de préparation et applications.....	36
Tableau I.5. Quelques études sur les membranes polymères composites.....	41

Chapitre II. Matériel & Méthodes

Tableau II.1. Composition des collodions utilisés pour la synthèse des différentes membranes	64
---	----

Chapitre III : Résultats & Discussion

Tableau III.1. Tableau récapitulatif des différentes membranes élaborées et leur caractérisation.....	80
Tableau III.2. Valeurs des constantes cinétiques (k_{app}), vitesses initiales (r_0) taux de dégradation ($X\%$) et le temps de demi réaction ($t_{1/2}$) pour différents pH de solution sous irradiation solaire ($Vt=1L$, $C_0=10$ mg/L, PS-4Ti)	89
Tableau III.3. Analyse EDS de l'élément Ti à différents points de la membrane PMMA-4Ti correspondant à la figure III.10.....	93
Tableau III.4. Valeurs des constantes apparentes (k_{app}), temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) et les vitesses initiales (r_0) pour différentes charges en BM.....	97
Tableau III.5. Composition des collodions des membranes synthétisées avec et sans additifs.....	102
Tableau III.6. Caractérisation des membranes préparées avec et sans additifs.....	102
Tableau III.7. Composition et des membranes synthétisées pour différents temps d'évaporation.....	105
Tableau III.8. Caractérisation des membranes préparées pour différents temps d'évaporation.....	109
Tableau III.9. Caractérisation des membranes préparées pour différentes concentrations en polymère..	112
Tableau III.10. Composition des membranes synthétisées avec différentes quantités en TiO_2	114
Tableau III.11. Caractérisation des membranes pour différentes quantités en TiO_2	118
Tableau III.12. Résultats du test de la résistance mécanique pour les différentes membranes.....	121
Tableau III.13. Perméabilités des membranes synthétisées.....	125
Tableau III.14. Taux de rejet de la TRZ à travers les membranes avec différentes teneur en TiO_2	126
Tableau III.15. Valeurs des constantes apparentes (k_{app}), temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) et les vitesses initiales (r_0) pour différentes quantités en TiO_2	129
Tableau III.16. Caractérisation des eaux usées avant et après épuration par filtration en utilisant la membrane M-0,5Ti.....	132
Tableau III.17. Perméabilité de la membrane avant et après filtration des eaux de rejet.....	133

LISTE DES FIGURES

Chapitre I: Revue bibliographique

Figure I.1. Evolution du nombre de publications contenant le mot * <i>Photocatalysis</i> * sur la base de donnée Science Direct (1999 – 2017)	20
Figure I.2. Principe de la photocatalyse, excitation du TiO ₂	22
Figure I.3. Evolution du nombre de publications contenant le mot * <i>Membrane</i> * sur la base de donnée Science Direct (1999 – 2017)	27
Figure I.4. Représentation d'un procédé membranaire.....	30
Figure I.5. Schéma de classification des membranes.....	30
Figure I.6. Exemple de structures membranaires : (a) verre obtenu par frittage, (b) polypropylène obtenu par étirage et (c) polycarbonate obtenu par une attaque de trace.....	37
Figure I.7. Schéma de la précipitation par immersion ou Méthode NIPS.....	38
Figure I.8. Schéma de la précipitation par variation de température ou Méthode TIPS.....	38
Figure I.9. Schéma de la précipitation induite par vapeur ou Méthode VIPS.....	39
Figure I.10. Les publications concernant les solvants inoffensifs (lactate de méthyle, lactate d'éthyle, TEP, DMSO, γ -BL, Ils, ATBC, TBC, TEC, triacétine, PC, DOS, TEG, PEG, 2-méthyl-2,4 –pentanediol, le 2-éthyl-1,3-hexanediol, le ScCO ₂ jusqu'au 20 mai 2014)	43
Figure I.11. Schéma représentatif des différentes membranes nano-composites.....	46
Figure I.12. Méthodes de préparation des membranes photocatalytiques.....	46
Figure I.13. Elaboration de membranes nano-composites conventionnelles par le procédé IP et les principaux effets des nano-fillers sur les produits finis.....	48
Figure I.14. Configurations des réacteurs membranaires photocatalytiques. (a) Réacteur à boue suivi d'une unité de filtration sur membrane ; (b) Membrane immergée dans un réacteur en suspension ; (c) Membrane immergée dans un réacteur revêtu de TiO ₂ ; (d) Membrane photocatalytique.....	49

Chapitre II. Matériel & Méthodes

Figure II.1. Structure du chloroforme.....	56
Figure II.2. Structure de l'Acétone.....	57
Figure II.3. Structure du TEP.....	57
Figure II.4. Structure du PS.....	57
Figure II.5. Structure du PMMA.....	58
Figure II.6. Structure du PVDF.....	58
Figure II.7. Structure du PEG.....	59
Figure II.8. Structure de la PVP.....	60
Figure II.9. Spectre de diffraction des rayons X et Image SEM 5k du catalyseur TiO ₂ commercial.	60
Figure II.10. Structure du Bleu de Méthylène (BM)	61
Figure II.11. Structure de la Tartrazine.....	61
Figure II.12. Schéma de préparation des membranes planes via la méthode d'inversion de phase	62
Figure II.13. Chambre climatique fabriquée par DeltaE srl, Rende (CS), Italie.....	63

Figure II.14. Tensiomètre optique pour la mesure de l'angle de contact.....	68
Figure II.15. Images de gouttes posées sur des substrats différents. Pour des angles $\theta < 90^\circ$ la surface est dite hydrophile sinon la surface est dite hydrophobe.....	68
Figure II.16. Le photoréacteur à membrane photocatalytique conçu par DeltaE srl, Rende (CS), Italie.....	71
Figure II.17. Schéma du dispositif expérimental d'un système à écoulement croisé utilisé pour une membrane plane.....	72
Figure II.18. Photoréacteur solaire développé à l'UDES.....	73
Figure II.19. Evolution temporelle du flux lumineux durant une journée ensoleillée typique à l'UDES.....	75
.	
Figure II.20. Distribution spectrale de la lampe Philips PL-L 24W/10/4P.....	75

Chapitre III : Résultats & Discussion

Figure III.1. Images MEB (a) surface et (b et c) section transversale de la membrane composite PS 4Ti.....	81
Figure III.2. Taux d'élimination du BM par différents procédés sous irradiation solaire ($V_t=1L$, $C_{BM}=10$ mg/L, pH 6-7)	82
Figure III.3. Effet de la charge initiale du BM sur la dégradation photocatalytique sous irradiation solaire ($V_t=1L$, pH 6-7, PS-4Ti)	83
Figure III.4. Dégradation photocatalytique solaire de différentes charges initiales en BM par rapport à la quantité d'énergie accumulée ($V_t=1L$, pH 6-7, PS-4Ti)	85
Figure III.5. Changements dans les spectres UV-vis du BM pour différentes charges initiales sous irradiation solaire ($V_t=1L$, pH 6-7, PS-4Ti, $t=300$ min)	86
Figure III.6. Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du BM sous irradiation solaire ($V_t=1L$, $C_0=10$ mg/L, PS-4Ti)	87
Figure III.7. Cinétiques de dégradation du BM pour différentes valeurs de pH sous irradiation solaire ($V_t=1L$, $C_0=10$ mg/L, PS-4Ti)	88
Figure III.8. Dégradation photocatalytique du BM sous irradiation solaire et lampe UV ($V_t=1L$, $C_0=10$ mg/L, pH libre, PS-4Ti)	90
Figure III.9. Images MEB des membranes en PMMA avec et sans TiO_2 , (a) et (b) Surface supérieure [Mag : 500x], coupe transversale (c) [Mag 1500] et (d) [Mag : 3x]	92
Figure III.10. Image MEB-EDS de la membrane PMMA-4Ti à un agrandissement de 6x.....	93
Figure III.11. Evolution du taux d'élimination du BM en fonction du temps par différents procédés ($V_t=1L$, $C_0=10$ mg/L, pH 6-7)	93
Figure III.12. Evolution du taux d'élimination du BM pour différentes charges initiales après 60 min d'irradiation solaire ($V_t=1L$, pH 6-7)	95
Figure III.13. Evolution de la concentration réduite du BM pour différentes charges initiales en fonction du temps d'irradiation ($V_t=1L$, pH libre, PMMA-Ti)	96
Figure III.14. Cinétiques d'élimination du BM sous irradiation solaire pour différentes charges initiales ($V_t=1L$, pH libre, PMMA-4Ti)	97
Figure III.15. Taux d'élimination du BM en fonction du temps pour différentes valeurs de pH sous irradiation solaire ($V_t=1L$, $C_0=10$ mg/L, PMMA-4Ti)	98

Figure III.16. Température de transition sol-gel pour différentes concentrations massiques du mélange polymère PVDF/PMMA.....	100
Figure III.17. Changement de phase de la solution de collodion en fonction de la température.....	101
Figure III.18. Images MEB des membranes M-SA et M-AA représentant les surfaces supérieures (a) et (b) [Mag:10x], surfaces inférieures (c) et (d) [Mag:5x] et les coupes transversales (e) et (f) [Mag:2x]	103
Figure III.19. Images MEB représentant les membranes M-0min, M-2,5min, M-5min ; (a), (c) et (e) les surfaces supérieures ; (b), (d) et (f) surfaces inférieures, respectivement.....	106
Figure III.20. Images MEB (a) (b) et (c) représentant les sections transversales des membranes M-0 min, M-2,5 min, M-5min respectivement.....	108
Figure III.21. Perméabilité à l'eau pure (PWP) des membranes ayant différents temps d'évaporation.....	110
Figure III.22. Images MEB représentant les surfaces supérieures (a), (c) et (e) et les surfaces inférieures (b), (d) et (f) des membranes M-10%, M-12% et M-14%	111
Figure III.23. Images MEB représentant les sections transversales (a), (b) et (c) des membranes M-10%, M-12% et M-14% respectivement.....	113
Figure III.24. Images MEB des surfaces supérieures (a _i), surfaces inférieures (b _i) et les coupes transversales (c _i) des membranes M-0, M-0,12, M-0,25 et M-0,5Ti respectivement.....	115
Figure III.25. Distribution des particules de TiO ₂ par MEB-EDS sur les surfaces supérieures (a _i), surfaces inférieures (b _i) et les coupes transversales (c _i) des membranes M-0, M-0,12, M-0,25 et M-0,5Ti.....	117
Figure III.26. L'angle de contact des membranes en fonction de différents paramètres d'élaboration des membranes.....	119
Figure III.27. Evolution du module de Young et l'allongement à la rupture des membranes en fonction du temps d'évaporation.....	122
Figure III.28. Evolution du module de Young et l'allongement à la rupture des membranes en fonction de la concentration en polymère.....	122
Figure III.29. Evolution du module de Young et l'allongement à la rupture des membranes en fonction de la quantité en TiO ₂	123
Figure III.30. Flux de l'eau pure à travers les différentes membranes en fonction de la pression de travail.....	124
Figure III.31. Changement de la concentration en TRZ dans le perméat en fonction du temps pour les différentes membranes.....	126
Figure III.32. Représentation du taux de rejet et le flux de permeation pour plusieurs cycles de filtration.....	127
Figure III.33. Evolution de la concentration réduite du BM en présence des membranes avec différentes quantités de catalyseur (V=500ml, pH libre, lampe UV Zp type 500W)	129
Figure III.34. Evolution de t _{1/2} en fonction de la teneur en TiO ₂ incorporé dans la matrice de la membrane.....	130
Figure III.35. Images représentant les effluents textiles avant et après filtration sur une membrane synthétisée.....	131
Figure III.36. Etat des membranes avant et après filtration des rejets réels.....	133

LISTE DES ABREVIATIONS

A	Surface de la membrane	m ²
Ar	surface illuminée	m ²
BC	Bande de conduction	
BV	Bande de valence	
C	Concentration en réactif à l'équilibre d'adsorption au temps t	mg/L
C ₀	Concentration initiale en réactif	mg/L
DBO ₅	Demande biologique en oxygène	mg/L
DCO	Demande chimique en oxygène	mg/L
DIPS	Diffusion-induced Phase Separation	
<i>d_p</i>	Diamètre des pores	m
E Mod	Module de Young	N/mm ²
E _{gap}	Energie du gap	
EIPS	Evaporation-induced Phase Separation	
J	Flux de perméation	L/ h.m ²
K	Constante d'équilibre d'adsorption du réactif	L/mg
k _{app}	Constante apparente de vitesse de dégradation	min ⁻¹
K _S C _S	Contribution du solvant	-
l	Epaisseur de la membrane	m
L	perméabilité de la membrane	L/ h. m ² . bar
MF	Microfiltration	
m _h	Masse de la membrane humide	g
m _s	Masse de la membrane sèche	g
NF	Nanofiltration	
NIPS	Non solvent-induced Phase Separation	
n _p	Nombre de pores par unité de surface	-
OH [·]	Radical hydroxyle	-
OI	Osmose inverse	
P1	Pression liquide en entrée de module	bar
P2	Pression rétentat en sortie de module	bar
P3	Pression perméat en bar	bar
PEG	poly (éthylène glycol)	
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle	
POAs	Procédés d'Oxydation Avancée	
PS	Polystyrène	

PTM	Pression transmembranaire	bar
PVDF	Polyfluorure de vinylidène	
PVP	Polyvinyl pyrrolidone	
Q	Débit	L/h
$Q_{UV, n}$	Énergie UV accumulée	kJ L^{-1}
r	vitesse de réaction	mg/min
r	Rayon des pores	m
r_0	Vitesse initiale de réaction	mg/min
R^2	Coefficient de régression linéaire	-
t	Temps	h
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction	min
TEP	Phosphate de triéthyle	
TiO_2	Dioxyde de titane	
TIPS	Temperature-induced Phase Separation	
E	Taux d'Élimination	%
TRZ	Tartrazine	
Turbidité		NTU
UF	Ultrafiltration	
UV	Ultraviolet	
	Rayonnement ultraviolet solaire moyen	W/m^2
V	Volume	L
VIPS	Vapor-induced Phase Separation	
V_P	Volume du perméat	L
X	Taux de dégradation	%
θ	Angle de contact	°
ρ_p	Densité du polymère	g/cm^3
ρ_s	Densité du solvant	g/cm^3
σ	Tension superficielle du liquide	/m
ε	Allongement à la rupture	%
μ	Viscosité dynamique du solvant	Pa.s

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau source de la vie : c'est une vérité absolue dont on n'a pas encore puisé entièrement le sens et considéré la responsabilité face à laquelle elle nous met. Chaque année la demande en eau augmente à cause des divers besoins en agriculture, la production d'énergie, les usages industriels et surtout la consommation humaine. Cette situation rend indispensable et urgent de diversifier les méthodes de production et de purification de l'eau. Ces méthodes doivent être à la fois fiables et respectueuses de l'environnement. C'est dans cet esprit, entre autre, que le concept de *développement durable* a été introduit en 1987 par la Commission Mondiale de l'Environnement et du Développement.

En 1991, le terme *chimie verte* « *Green Chemistry* » a été utilisé pour la première fois par Anastas [1] dans le cadre d'un programme spécial lancé par l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis et depuis, de nombreuses recherches sont portées sur ce que l'on connaît actuellement sous le vocable Anglais « *Green Chemistry, Green Energy & Green Environment* ». La chimie verte offre un ensemble de solutions scientifiquement fondées pour la protection de la qualité de l'eau, de la santé humaine et de l'environnement.

Certains des polluants nuisibles à la santé humaine et à l'environnement tels que les colorants, présentent le caractère chimique d'être stable, ils sont par conséquent difficilement dégradables par les méthodes conventionnelles. Leur élimination est une problématique écologique importante qui attire l'attention de nombreux chercheurs, car ces effluents sont non seulement très colorés, mais aussi très toxiques pour la vie aquatique.

L'utilisation des procédés chimiques [2,3,4] tels que l'oxydation, la chloration, l'ozonation et les techniques électrochimiques se sont avérées peu efficaces et insuffisantes car la plupart des colorants ont des structures moléculaires aromatiques complexes qui résistent à la dégradation. Aussi, des procédés biologiques ont été proposés, mais en raison de la faible biodégradabilité des colorants, ce type de traitement s'est avéré, également, d'une efficacité limitée. Pour répondre à cette problématique, des méthodes physiques ont été proposées. Les plus fréquemment utilisées [5] sont la coagulation [6,7] et l'adsorption sur différents supports.

Le principal inconvénient des procédés ci-dessus cités est que généralement, ils génèrent une pollution secondaire due à l'introduction de produits chimiques et/ou à l'accumulation éventuelle d'autres espèces bio-résistantes dans l'environnement. De plus ces méthodes n'entraînent pas une destruction complète des colorants puisque la plupart des méthodes employées ne font que transférer les contaminants d'une phase à une autre.

En guise de solution alternative, des procédés d'oxydation avancée (POAs) ont été intégrés dans les méthodes de traitement des eaux conventionnelles. Nous citerons à titre d'exemple l'élimination des colorants en utilisant des réactions de type ozone [8], ou des réactions de photo-Fenton [9] ou encore une réduction suivie d'un processus de photo-oxydation [10].

Récemment, de nombreuses applications de la photocatalyse hétérogène ont, aussi été étudiées. Rappelons que la photocatalyse hétérogène est une technique basée sur la génération d'espèces oxydantes très réactives telles que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Cette génération se fait sous l'action d'un rayonnement ultraviolet ou visible et en présence d'une substance qui absorbe la lumière « le photocatalyseur ». Cette technique est en pleine expansion pour le traitement de l'eau et des études récentes concernant l'oxydation photocatalytique des colorants azoïques dans les effluents aqueux ont montré des résultats encourageants [11,12].

Toutefois le besoin de traitements plus efficaces a attiré l'attention des scientifiques vers les techniques membranaires. En fait, les procédés membranaires peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées notamment les effluents textiles [13]. Il y a eu de nombreuses recherches sur le traitement des effluents colorés en utilisant la microfiltration (MF) [14,15], l'ultrafiltration (UF) [16,17], la nanofiltration (NF) [18,19] et les membranes à osmose inverse (OI) [20,21]. Il est à noter que l'osmose inverse et la nanofiltration ne sont pas adaptées à ce genre d'effluent, de plus les problèmes liés à l'encrassement des membranes. Pour surmonter ces inconvénients, l'UF semble plus attrayante pour le traitement des eaux usées car elle donne des flux élevés à des pressions relativement plus faibles.

L'application de systèmes à membrane offre non seulement une efficacité d'élimination élevée, mais elle permet également de réutiliser l'eau spécialement pour l'irrigation. En raison de leurs multiples avantages, notamment une qualité supérieure de l'eau produite, un contrôle simple de l'exploitation, un faible coût d'exploitation et un entretien facile, les procédés membranaires offrent des opportunités intéressantes, tant pour la préservation de l'environnement que d'un point de vue industriel.

Cependant, le problème majeur du procédé membranaire est la baisse du flux de perméat dû à l'accumulation de molécules sur la surface de la membrane entraînant ainsi une réduction de sa performance. Plusieurs approches ont été proposées pour limiter l'encrassement des membranes pour le traitement des effluents textiles. Parmi ces solutions, une méthode prometteuse consiste à coupler les techniques membranaires aux techniques photocatalytiques. Une combinaison synergique de la photocatalyse et de la filtration par membrane peut fournir une

solution pour améliorer la dégradation des polluants organiques augmentant ainsi la perméabilité de la membrane. Les processus hybrides combinant la séparation membranaire et la photocatalyse hétérogène (PMR) représentent une technologie intéressante car chaque technique complète les avantages et surmonte les défis de l'autre.

Dans cette optique, l'objectif de notre travail est la synthèse de nouvelles membranes organiques permettant l'action simultanée de la séparation et de la réaction photocatalytique, ainsi que l'utilisation du rayonnement solaire comme une énergie propre dans une perspective du développement durable. A cet effet, plusieurs polymères et solvants ont été utilisés pour élaborer des membranes photocatalytiques en utilisant la technique de l'inversion de phase. Une méthode permettant de préparer des membranes de filtration à partir des solutions de collodion. Ces dernières sont composées de solvants ; dans notre cas le Chloroforme et l'Acétone ; dans les quelles sont dissouts le catalyseur dioxyde de titane (TiO_2) et les polymères le polystyrène (PS), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF).

Dans le souci de la préservation de l'environnement du danger induit par les solvants conventionnels toxiques, le phosphate de triéthyle (TEP) est utilisé comme solvant alternatif beaucoup moins nocif [22]. Jusqu'à présent, il n'y a que quatre articles concernant l'utilisation du TEP pour l'élaboration de membranes en PVDF pour la distillation membranaire, nullement destinés pour une application de l'épuration des eaux.

Dans le Chapitre I, nous présentons l'état de l'art sur les deux techniques considérées comme technologie de choix dans le domaine du traitement des eaux. Un bref aperçu sur le développement historique de la technologie membranaire et de la photocatalyse est donné. La définition de quelques termes, les principales applications, les avantages, ainsi que les limites de ces deux procédés sont exposés. Les différentes techniques d'élaboration des membranes polymères ainsi qu'un aperçu sur le développement des membranes photocatalytiques sont aussi présentées.

Le Chapitre II regroupe le matériel et les différentes méthodes auxquelles se réfère ce manuscrit. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse utilisés y seront présentés. Nous décrivons aussi la technique suivie pour la synthèse de nos membranes ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des échantillons élaborés. Le réacteur à membrane photocatalytique conçu y est également décrit.

Enfin, le Chapitre III détaillera les résultats de la caractérisation des membranes photocatalytiques synthétisées en termes de morphologie, de structure et de performance membranaire. Cette partie sera aussi consacrée pour la présentation des résultats de l'étude de la

dégradation photocatalytique des colorants en présence de nos membranes photocatalytiques. Une application à l'épuration des eaux usées d'une industrie Algérienne de textile sera aussi réalisée par filtration membranaire en utilisant le pilote conçu. L'efficacité du traitement des effluents réels par les membranes synthétisées sera évaluée en mesurant les différents paramètres de pollution.

Nous concluons en reprenant les points majeurs de ce travail. Un certain nombre de perspectives qu'ouvre ce travail seront également présentées.

Chapitre I

Revue bibliographique

CHAPITRE I : Revue bibliographique

I.1. Photocatalyse hétérogène

I.1.1. Historique

La photocatalyse dont les premiers travaux remontent au début du XX^{ème} siècle, a été proposée comme une alternative aux méthodes conventionnelles utilisées appartenant à la grande famille des Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) largement étudiés. Le premier travail comportant le terme de photocatalyse dans son titre remonte à 1911 dans un journal allemand [23]. En 1913, Marc Landau publiera en France à l'académie des sciences un rapport évoquant le pouvoir photocatalytique des sels d'uranium sur la dégradation de l'acide oxalique [24]

La photoactivité du dioxyde de titane a été décrite pour la première fois en 1921 par Carl Renz [25] où il a évoqué le changement de couleur du TiO₂ irradié par de la lumière naturelle en présence de composés organiques. Quelques années plus tard, en 1929, Keidel [26] a observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence de TiO₂ illuminé. La photocatalyse se serait ainsi développée en Europe avec le travail de Hauffe et Doerffler sur l'oxydation du CO en présence d'oxyde de zinc ZnO où les auteurs parlent de « photocatalyse hétérogène » pour la première fois dans une revue internationale [27, 28].

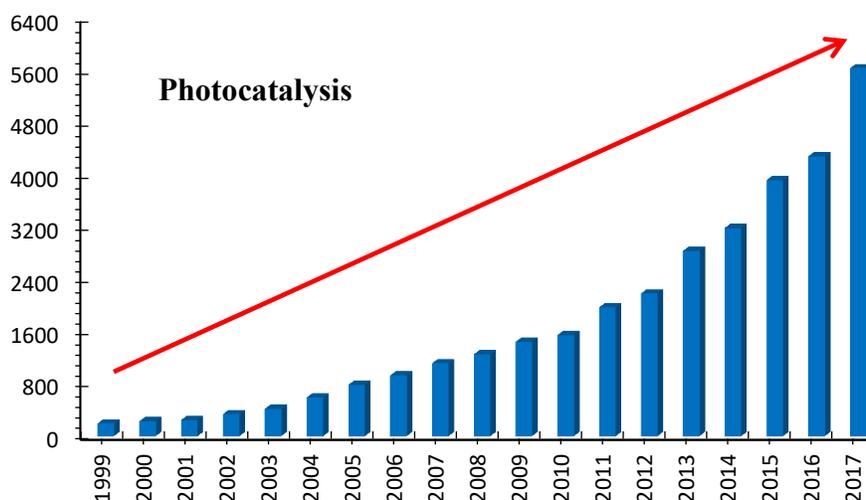


Figure I.1. Evolution du nombre de publications contenant le mot * *Photocatalysis* * sur la base de donnée Science Direct (1999 – 2017)

Cette notion de « photocatalyse hétérogène » a été par la suite développée à partir des années 1970 à Lyon par l'équipe de Teichner dans leurs travaux sur l'oxydation partielle des paraffines [29] et à travers plusieurs publications dans les Bulletins de la Société Chimique de France. En 1972, une publication dans la revue *Nature* d'un travail sur la photolyse de l'eau sur une électrode semi-conductrice [30], publiée initialement au Japon en 1969, créera selon certains un véritable « séisme » marquant alors le début de l'essor de la discipline au niveau international.

Et depuis, les publications sur le sujet se multiplient et augmentent chaque année. Se référant à la base de données Science Direct, nous avons effectué une extraction du nombre de publications dont le titre contient le mot « *photocatalysis* » ce qui nous a permis d'estimer cette multiplication des travaux dans ce domaine durant les vingt dernières années (Fig.I.1).

Pour l'année 2017, on dénombre environ 6 000 publications répondant à ce critère de recherche bibliographique. A noter que près du double de références est obtenu chaque année si cette même troncature apparaît dans le sujet de la publication et non seulement dans son titre.

I.1.2. Principe et Définition

La photocatalyse peut être définie comme un cas particulier des Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) utilisés pour la dégradation totale ou partielle des polluants organiques présents dans des effluents gazeux ou liquides et même dans les sols [31,32]. Les POAs sont basés sur la production d'intermédiaires radicalaires (notamment le radical hydroxyle ou OH[•]) hautement réactifs en milieu généralement acide.

La photocatalyse consiste donc à irradier un semi-conducteur par un rayonnement ultraviolet (UV), naturel via la lumière solaire ou artificielle via une lampe UV, conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du photocatalyseur.

Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane (TiO₂) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, stable et peu coûteux. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO₂ [33-35].

De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteurs possédant un gap d'énergie pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ($E_{\text{gap}} \text{TiO}_2 = 3,2 - 3,0 \text{ V}$), bien que la

fraction d'énergie solaire absorbée soit de l'ordre de 6 % (UV < 380 nm). En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence BV et la bande de conduction BC, des paires d'électron e^- /trou h^+ se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la figure I.2.

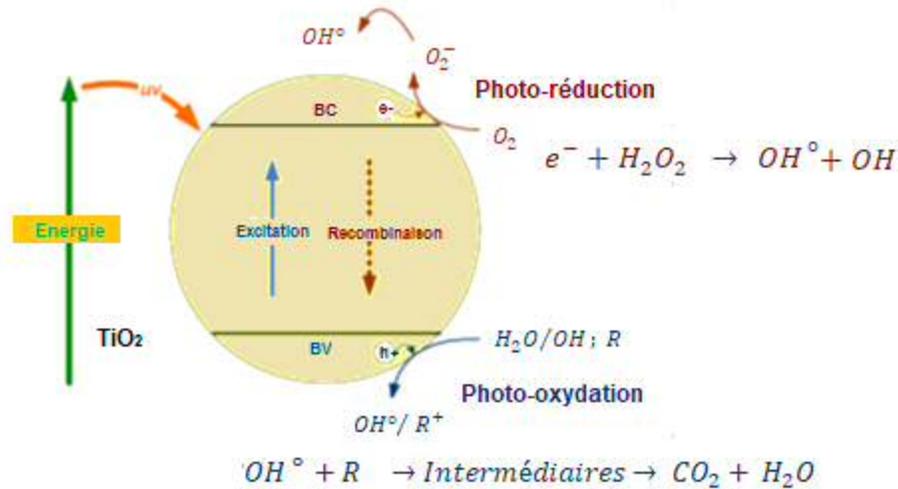


Figure I.2. Principe de la photocatalyse, excitation du TiO_2 [36].

Les phénomènes de la réaction photocatalytique peuvent se résumer en cinq étapes (Fig.I.2) [37]

- 1- Transfert des molécules de la phase fluide (l'eau, l'oxygène, les polluants et les radicaux hydroxyles) vers la surface du photocatalyseur ;
- 2- Adsorption des molécules sur la surface du photocatalyseur ;
- 3- Réactions de la molécule adsorbée ;
- 4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux ;
- 5- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Dans le mécanisme global, les étapes les plus lentes déterminent la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique.

I.1.3. Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse

La relation entre les vitesses de dégradation et les concentrations initiales des composés organiques est souvent modélisée par le modèle Langmuir- Hinshelwood (L-H) [38]. Parmi les modèles utilisés pour décrire le procédé de la photocatalyse, le modèle de Langmuir- Hinshelwood (L-H) est le plus classique et celui le plus souvent rencontré dans les travaux publiés. Ce modèle considère que la réaction a lieu sur un nombre limité de sites à la surface du

catalyseur et que seules les molécules adsorbées réagissent (cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes à la surface). La vitesse de réaction (r) varie donc proportionnellement au taux d'occupation des sites d'adsorption à la surface de TiO_2 selon l'équation I.1 [39] :

$$\text{---} \text{---} \text{---} \tag{I.1}$$

Avec

r est la vitesse de réaction exprimée en (mg/min) ;

K est la constante d'équilibre d'adsorption du réactif exprimé en (L/mg) ;

C est la concentration en réactif à l'équilibre d'adsorption au temps t (mg/L) ;

k_{app} est la constante apparente de vitesse de dégradation (min^{-1});

$K_S C_S$ est la contribution du solvant.

Deux cas sont possibles : Aux faibles concentrations en réactif ($C_0 < 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$) et/ou pour des constantes d'adsorption faibles $KC \ll 1$, l'expression au-dessus est simplifiée en une équation de cinétique de premier ordre apparent :

$$\text{---} \tag{I.2}$$

Où k_{app} est la constante de vitesse apparente d'une réaction de pseudo-premier ordre. L'équation (2) peut être intégrée selon l'équation I.3:

$$\tag{I.3}$$

La constante de vitesse apparente k_{app} est déterminée à partir de la pente de la courbe obtenue en représentant $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps t .

À fortes concentrations, l'équation (1) peut être simplifiée et réduite à une cinétique d'ordre zéro. Sa forme intégrale est donnée par l'équation (I.4):

$$\tag{I.4}$$

Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour atteindre la moitié de la concentration finale, il est défini à partir de l'équation I.3 pour $C=C_0/2$

$$\text{---} \tag{I.5}$$

Ce modèle prend donc en compte les phénomènes d'adsorption, même faibles, et considère qu'ils jouent un rôle dans la réaction photocatalytique. Toutefois, différents travaux

ont montré que l'efficacité de photodégradation n'était pas uniquement liée aux phénomènes d'adsorption [40,41,42]. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood ne s'applique pas toujours [43,44,45,46]. Il a cependant l'avantage d'être relativement simple à exploiter. Des tentatives de construction de modèles plus élaborés ont été rapportées dans la littérature mais elles butent sur la difficulté d'accès à la caractérisation détaillée des phénomènes (adsorption, désorption, réactions de surface) et sur la complexité des réactions hétérogènes (existence de plusieurs sites d'adsorption, photoadsorption, hétérogénéité des pores...) [47,48].

I.1.4. Applications et avantages de la photocatalyse

La photocatalyse est utilisée dans différents domaines, elle s'insère au cœur de multiples applications industrielles, quelques applications sont résumées ci-dessous dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Applications de la photocatalyse dans les différents domaines.

Domaine	Application
Surfaces Autonettoyante	Matériaux pour les bâtiments résidentiels et de bureaux (vitrage, sol, mur, toiture, peintures et revêtements à usage général) Lampes intérieures et extérieures et les systèmes connexes (papier translucide pour les couvertures de lampes d'intérieur, des revêtements sur des lampes fluorescentes) Protection de l'environnement urbain (matériau pour les routes, paroi du tunnel, mur antibruit, des signes et du réflecteur trafic) matériel de tente, revêtements pour les voitures) Agriculture, plastique et verre des serres
Purification de l'air	Purificateur d'air intérieur et extérieur Élimination des odeurs
Activité anti-tumorale	Cancérothérapie, instruments endoscopiques
Auto-stérilisation des Hôpitaux	Tuiles pour couvrir le sol et les murs de salles d'opération, le caoutchouc de silicone à usage médical, vêtements hospitaliers et les uniformes.
Biocompatibilité	Instruments médicaux et Provisions Les lentilles de contact et des cathéters
Désinfection	Espèces microbiennes d'origine hydrique connues pour être inactivées par la désinfection solaire. Prolifération d'algues dans l'approvisionnement en eau douce
Purification de l'eau	L'eau potable (l'eau de rivière, les eaux souterraines, les lacs et les réservoirs de stockage d'eau) Les réservoirs d'alimentation de poissons, l'eau de drainage La détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel La décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles

La photocatalyse présente plusieurs avantages, elle utilise la lumière du soleil ou le rayonnement UV, ce qui fait d'elle une technologie peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et peut être appliquée dans le monde entier. Elle nécessite un minimum d'équipement approprié pour les pays en développement et sites distants sans accès à l'électricité. C'est une technologie destructive, non sélective et elle permet la minéralisation totale ou presque du polluant. Elle fonctionne à température et pression ambiante, elle nécessite donc une faible consommation d'énergie.

I.2. Technologie membranaire

Au cours des dernières décennies, les technologies à base de membranes ont gagné une grande popularité à l'échelle mondiale, en grande partie grâce aux efficacités de séparation élevées, aux coûts relativement bas, à l'encombrement réduit et à la facilité d'utilisation.

I.2.1. Historique

L'histoire de la technologie membranaire est passée par deux évolutions ; le développement scientifique et le développement commercial. Des études systématiques des phénomènes de la membrane peuvent être attribuées au dix-huitième (XVIII^{ième}) siècle. Abbé Nolet a inventé le mot «*osmose*» pour décrire la pénétration de l'eau à travers un diaphragme en 1748. Par la suite des phénomènes membranaires ont été observés et étudiés principalement pour élucider les propriétés de barrière et les phénomènes connexes plutôt que de développer des membranes pour applications techniques et industrielles [49].

Jusqu'au dix-neuvième (XIX^{ième}) et au début du vingtième (XX^{ième}) siècle, les membranes n'avaient aucun usage industriel ou commercial connu, mais elles ont été utilisées comme outils de laboratoire pour développer des théories physiques/chimiques. Par exemple, les mesures de la pression osmotique de solutions faites avec des membranes effectuées par Traube et Pfeffer, qui ont, par la suite, été utilisées par Van't Hoff en 1887 dans le but de développer sa loi limite, qui explique le comportement des solutions diluées idéales ; ce travail a mené directement à l'équation de Van't Hoff [50]. A peu près au même moment, le concept d'une membrane sélective semi-perméable a été utilisé par Maxwell et d'autres dans le développement de la théorie cinétique des gaz [51].

En 1907, le terme ultrafiltration crédité à Bechhold [52] qui fut l'un des premiers à développer des méthodes pour contrôler la taille des pores des membranes de nitrocellulose. Bechhold [53] et al ont également pu mesurer les diamètres de pores par un déplacement commandé d'un liquide dans les pores. Les autres travaux, en particulier les premiers Elford [54],

Zsigmondy et Bachmann [55] et Ferry [56] ont amélioré la technique de Bechhold, et vers le début des années 1930 les membranes microporeuses de collodion étaient commercialement disponibles. Au cours des 20 ans qui suivent, cette technologie de membrane a été étendue à d'autres polymères, notamment l'acétate de cellulose.

Les membranes ont trouvé leur première application significative dans le test de l'eau potable à la fin de la Seconde Guerre mondiale. Les approvisionnements en eau potable desservant de grandes collectivités en Allemagne et ailleurs en Europe avaient été détruits, donc des filtres pour tester la qualité de l'eau étaient nécessaires. L'effort de recherche pour développer ces filtres, parrainé par l'armée américaine, a été exploité plus tard par Millipore Corporation, le premier et toujours le plus grand producteur américain de membrane de microfiltration.

La découverte de Loeb et Sourirajan en 1960 a changé véritablement l'essor de la séparation par membrane d'un procédé de laboratoire à des applications industrielles en développant des membranes asymétriques [57]. Parallèlement au développement de ces applications industrielles, des membranes ont été développées indépendamment comme procédés de séparation médicale, en particulier, le rein artificiel. W.J. Kolf et al [58] ont démontré le premier rein artificiel réussi en 1945 au Pays-Bas.

La pervaporation est un autre procédé à membrane qui a été développé, Henis and Tripodi [59] ont trouvé que la séparation des gaz industriels est faisable du point de vue économique. Benning et al [60] ont essayé de commercialiser ce procédé pour utilisation industrielle dans les années cinquante, mais en dépit de recherches intensives ils n'ont pas réussi. Ce procédé devient compétitif avec d'autres méthodes de séparation [61] en raison du développement de membranes composites spécifiques au processus pour la déshydratation de solvants organiques.

La période de 1960 à 1980 a connu un changement significatif de l'évolution de la technologie des membranes. En se basant sur la technique de Loeb-Sourirajan originale, d'autres processus de formation de la membrane, dont la polymérisation interfaciale, coulée de composite multicouches et le revêtement, ont été développées pour la fabrication de membranes de haute performance. Des membranes d'emballage en grande zone, enroulé-spirale, fines -fibre creuse, capillaire, et des modules de plaque et cadre ont également été développées, et des progrès ont été faits dans l'amélioration de la stabilité de la membrane. En 1980, la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse et l'électrodialyse étaient tous des procédés établis avec de grandes usines installées dans le monde.

Le principal développement dans les années quatre-vingt a été l'émergence de la membrane industrielle des procédés de séparation de gaz. La membrane Monsanto Prism® pour la séparation de l'hydrogène et a été introduite en 1980. Au bout de quelques années, Dow produisait des systèmes pour séparer l'azote de l'air, et Cynara Separex produisait des systèmes pour séparer le dioxyde de carbone à partir du gaz naturel [62].

Les éléments de la science moderne de la membrane ont été établis, mais les membranes n'ont été utilisées que dans quelques laboratoires et petites applications industrielles spécialisées. Aucune industrie de membrane significative n'existait, et le total des ventes annuelles des membranes pour toutes les applications industrielles ne dépassait pas 20 millions de dollars en 2003 [49].

La faible commercialisation des membranes est due principalement à leur faible fiabilité, à leur lenteur, à leur sélectivité et leur coût élevé. Les solutions à chacun de ces aléas ont été développées au cours des 30 dernières années. Depuis, les recherches dans le domaine de la technologie membranaire n'ont pas cessé d'augmenter, beaucoup plus dans le traitement des eaux que ce soit pour l'eau potable, les eaux usées urbaines ou les eaux industrielles. Se référant à la base de données Science Direct, nous avons effectué une extraction similaire à celle de la photocatalyse, le nombre de publications dont le titre contient le mot « *Membrane* » au cours des vingt dernières années est représenté sur la figure I.3.

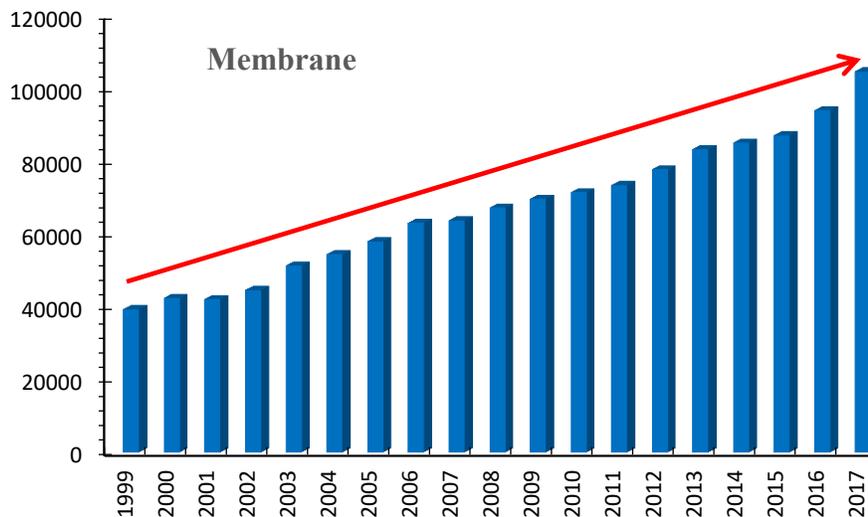


Figure I.3. Evolution du nombre de publications contenant le mot * *Membrane* * sur la base de donnée Science Direct (1999 –2017)

L'amélioration de la qualité des eaux traitées, l'évolution de la réglementation ainsi que la prise en compte de nouvelles substances dans l'eau contribuent en partie au développement et à l'utilisation des membranes. Ce développement a permis de diversifier les différentes filières membranaires proposées par les constructeurs, et en parallèle d'améliorer les conditions d'utilisation et d'exploitation des installations.

I.2.2. Définition et principe

La filtration sur membrane est un procédé de séparation physique. Cette opération, qui se déroule en phase liquide, a pour objet de purifier, concentrer ou fractionner des espèces dissoutes ou en suspension dans un solvant par passage à travers d'une membrane. À l'issue de cette opération, nous obtenons d'une part *le rétentat*, également appelé *concentrat*, qui est composé des molécules et/ou des particules retenues par la membrane, et d'une autre part *le perméat*.

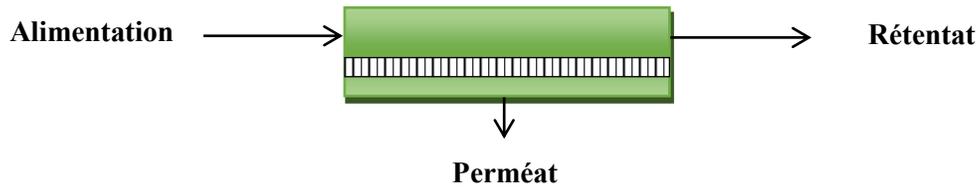


Figure I.4. Représentation d'un procédé membranaire

Il est bien difficile de donner une définition précise et complète d'une membrane qui couvre tous ses aspects. Diverses définitions ont été rapportées dans la littérature, la plupart se concentrent sur les propriétés sélectives de la membrane. Lonsdale a défini une membrane synthétique comme une interphase qui sépare les deux phases et limite le transport des différents composants d'une manière spécifique [63]. Une autre définition a été donnée par Lakshminarayanaiah, la membrane est une phase qui agit comme barrière pour empêcher le mouvement de masse, mais permet le passage restreint et/ou réglementé d'une ou plusieurs espèces à travers elle [64].

La technologie des membranes s'est développée à un point où il existe une variété de membranes adaptées à des contaminants spécifiques et même différentes configurations et technologies de membranes sont conçues pour des industries spécifiques. Selon leur taille de pores, qui déterminent leur sélectivité, les membranes peuvent être classées en MF, UF, NF et OI comme l'indique le tableau I.2.

Tableau I.2. Propriétés des différentes techniques membranaires

Mode de filtration	Taille des pores (nm)	Perméabilité à l'eau (L/m².h.bar)	Matière de la membrane	Les contaminants éliminés	Pression de travail (bar)
Microfiltration (MF)	50-10000	> 500	Polymérique Inorganique	Matières solides en suspensions Bactéries, protozoaires	0.1-2
Ultrafiltration (UF)	1-100	20-500	Polymérique Peu inorganique	Colloïdes, protéines, Polysaccharides, La plupart des bactéries, Virus (partiellement)	1-5
Nanofiltration (NF)	~ 2	5-50	Composite à couches mince en polyamide, acétate de cellulose, et autres matériaux	Virus naturels Matière organique, Ions multivalents	2-10
Osiose Inverse (OI)	< 2	0.5-10	Composite à couches mince en polyamide et acétate de cellulose,	Presque toutes Impuretés (y compris les Ions monovalents)	10 – 100

I.2.3. Classification des membranes

Une membrane peut être épaisse ou mince, sa structure peut être homogène ou hétérogène, le transport peut être actif ou passif, le transport passif peut être entraîné par une pression, concentration ou une différence de température. De plus, les membranes peuvent être naturelles ou synthétiques, neutres ou chargées. Pour obtenir une compréhension plus informative, les membranes peuvent être classées selon différents points de vue. Une classification générale des membranes basée sur leur nature, régime de séparation et leur géométrie est représentée sur la figure I.5.

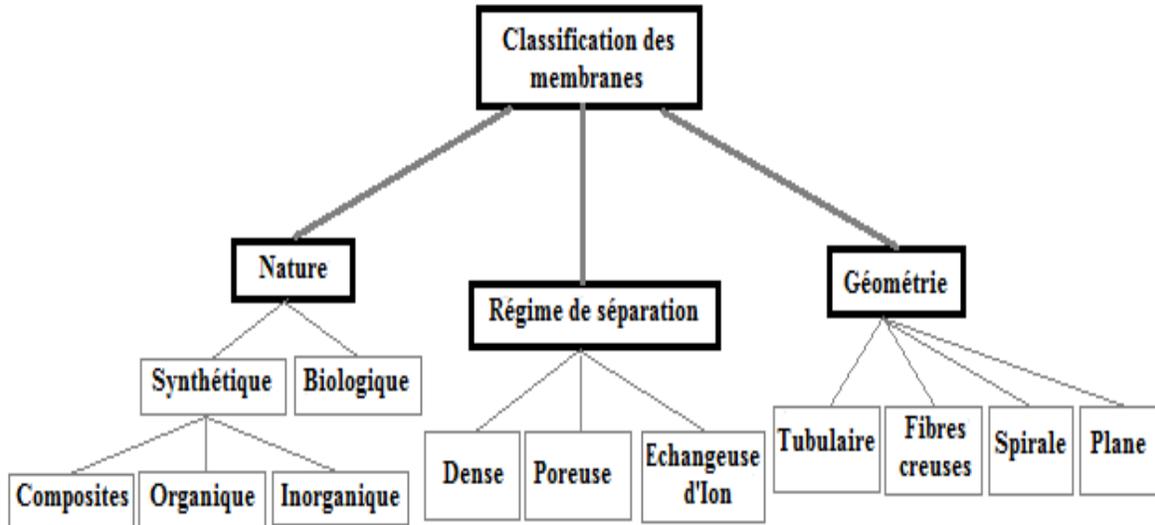


Figure I.5. Schéma de classification des membranes [65]

I.2.3.1. Selon la nature

Les membranes peuvent être biologiques ou synthétiques. Ceci est la distinction la plus claire possible. C'est une différence essentielle étant donné que les deux types de membranes sont complètement différents dans la structure et la fonctionnalité.

a) Membranes biologiques

La structure et la fonctionnalité des membranes biologiques sont fondamentalement différentes de celles des membranes synthétiques. Les membranes biologiques ou cellulaires ont des structures très complexes parce qu'elles doivent être en mesure d'accomplir des fonctions spécifiques. Cependant, une caractéristique des différentes membranes cellulaires est qu'elles contiennent une structure de base de bicouches lipidiques. Chaque molécule de lipide possède une partie hydrophobe et une hydrophile [66]. Cette structure existe dans différents types de membranes cellulaires, la partie polaire étant située à l'interface eau/membrane avec une partie hydrophobe étant localisé entre les deux.

b) Membranes Synthétiques

Les membranes synthétiques peuvent être subdivisées en membranes inorganiques (céramique, métal) ou membranes organiques (polymères ou liquides) [67].

- *Membranes Organiques*

Les premières à avoir fait leur apparition sur le marché, sont les membranes de 1^{ère} génération à base d'acétate de cellulose, ce sont des matériaux possédant de bonnes propriétés de

perméabilité mais qui souffrent de limites d'utilisation contraignante en raison de leur sensibilité à l'hydrolyse chimique et aux températures élevées.

Les membranes dites de 2^{ème} génération qui sont constituées de polymères de synthèse (polysulfones, polyamides aromatiques, polycarbonates, polymères fluorés) ces membranes possèdent des résistances thermiques et chimiques supérieures aux membranes cellulosiques et ont permis d'augmenter significativement le nombre d'application des procédés membranaires.

Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques.

- ***Membranes Inorganiques***

Les matériaux inorganiques ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux matériaux polymères, ce qui permet de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique, en revanche, ils sont friables et beaucoup plus coûteux que les polymères [68]. Néanmoins, leur utilisation en tant que matériau pour les membranes a été limitée et un intérêt croissant est observé ces dernières années. Aujourd'hui, toutes sortes d'applications se trouvent dans le domaine de la microfiltration et ultrafiltration. Quatre types différents de matériaux inorganiques fréquemment utilisés peuvent être distingués ; les membranes céramiques, les membranes en verre, les membranes métalliques (y compris le carbone) et les membranes zéolithiques [66].

- ***Membranes Composites***

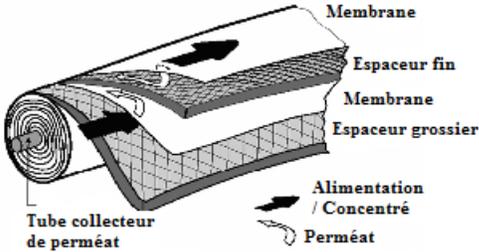
Elles sont apparues au début des années 1990, une membrane composite est en général constituée de deux couches au moins : une couche épaisse, non sélective, assurant la tenue mécanique de l'ensemble, recouverte d'une couche fine qui assure les propriétés séparatrices. Elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organo-minérales ou minérales (association de carbone ou d'alumine comme support) ou organiques (mélange de polymères organiques différents) objet de ce travail de thèse.

I.2.3.2. Selon la géométrie

Il existe deux types principaux de géométries de membranes de filtration selon la nature du matériau et les applications visées. Les membranes planes se présentent sous forme de feuilles (membranes organiques), de plaques (membranes céramiques) ; et les membranes cylindriques se

présentent sous forme de tubes (membranes organiques et céramiques ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm) et de fibres creuses (membranes organiques et céramiques ayant le diamètre plus petit que 3 mm). Le tableau I.3 regroupe les différentes géométries des membranes.

Tableau I.3. Différents modules membranaires utilisés à l'échelle industrielle [69].

Géométrie	Description	Caractéristiques et utilisation
Plane		<ul style="list-style-type: none"> - Organique - Inorganique (rare) - Peu compact - Difficulté de nettoyage
Spirale		<ul style="list-style-type: none"> - Organique - Filtration et traitement des eaux - Faible coût et faible volume mort - Sensibilité au colmatage - Difficulté de nettoyage - Compact
Tubulaire		<ul style="list-style-type: none"> - Inorganique - Organique (rare) - Peu compact - Volume mort élevé - Facilité de nettoyage - Support de fortes pressions (80bar) - Coût élevé
Fibres creuses		<ul style="list-style-type: none"> - Organique - Compacité élevée - Sensibilité au colmatage - Faible volume mort - Tubes de faibles diamètres

I.2.3.3. Selon le régime de séparation

Le classement des membranes selon leur structure ou morphologie est également une voie très illustrative, car la structure de la membrane détermine le mécanisme de séparation et donc l'application. Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau

membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

a) Membranes poreuses

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires.

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2nm
- Méso-pores, pour des diamètres compris entre 2 et 50nm
- Macro –pores, pour des diamètres supérieurs à 50nm

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane.

La séparation des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores. En général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des membranes poreuses, le solvant n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis).

L'élaboration des membranes poreuses, objectif de ce travail, est un vaste domaine d'étude car de nombreux matériaux peuvent être utilisés. Elles sont néanmoins couramment classées selon la taille des pores qui les constituent. Les méthodes de mises en œuvre sont nombreuses et seront détaillées ci-après. Parmi ces techniques nous verrons que la technique d'inversion de phase présente de nombreux avantages.

b) Membranes denses

Une membrane dense est une membrane exempte de porosité. Elle peut être constituée d'un polymère de haute densité se présentant sous forme de feuilles souples, d'un matériau céramique ou métallique. La séparation des composés d'un mélange à travers une membrane dense est régie par un mécanisme de solubilité des solutés dans la membrane et leur diffusion

sous l'effet d'une force de pression de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La qualité de la séparation dépend essentiellement de l'absence de défauts dans la membrane.

Le transfert peut se faire en 3 étapes :

- ✓ Absorption et dissociation de la molécule à la surface du matériau
- ✓ Diffusion à travers la matrice membranaire par solubilisation ou insertion
- ✓ Recombinaison et désorption à la surface

c) Membranes d'échange d'ions

Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Certaines sont neutres, d'autres sont constituées de matériaux possédant des groupements fonctionnels en surface qui, lorsqu'ils sont mis au contact d'une solution aqueuse, vont acquérir une charge surfacique [70]. Les membranes chargées positivement favorisent le passage des cations et celles chargées négativement favorisent le passage d'anions. Donc la séparation des membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge mais aussi par la taille des pores. La séparation est contrôlée par la charge et la concentration des ions.

I.2.4. Applications et avantages des techniques membranaires

Les procédés membranaires se sont imposés peu à peu dans l'industrie en tant que technique de séparation très performante en substitution des procédés conventionnels, dans une optique de développement de procédés propres. Ces procédés sont utilisés comme techniques de séparation dans de nombreux domaines notamment celui de l'eau, ces techniques constituent une petite révolution (potabilisation de l'eau, adoucissement, dessalement traitement des effluents, réutilisation de l'eau, ...) [71].

Les applications industrielles sont divisées en six sous-groupes principaux : l'osmose inverse ; l'ultrafiltration ; la microfiltration ; la séparation de gaz ; la pervaporation et l'électrodialyse. Les applications médicales sont divisées en trois autres : les reins artificiels ; oxygénateurs de sang ; et les produits pharmaceutiques à libération contrôlée.

Et dans plusieurs autres domaines tels que l'industrie automobile (système fermé pour la récupération de la peinture d'électrodéposition), l'industrie de l'électronique (production d'eau ultra-pure pour la production de semi-conducteur), et l'industrie pharmaceutique (concentration dans la purification des enzymes et des antibiotiques, la production d'eau exempte de pyrogène, etc.).

Les techniques membranaires présentent en effet plusieurs avantages [72]:

- Le très gros avantage de n'utiliser aucun réactif chimique, sauf dans certains cas, et ce pour leur entretien.
- Très fiables, elles permettent de traiter des eaux très polluées et de produire une eau très pure, sans goût désagréable ni mauvaise odeur, et de qualité constante, quelles que soient les variations de qualité de l'eau à traiter.
- Elles utilisent généralement une différence de pression comme force motrice pour la séparation donc elle ne sont pas accompagnées par un changement de phase, Les espèces séparées par une membrane ne subissent aucune altération due à une réaction chimique.
- Les membranes opèrent souvent à température ambiante, ce qui permet d'éviter la dénaturation des molécules fragiles.
- Ces techniques nécessitent une faible consommation d'énergie, il n'y a pas d'énergie thermique à fournir comme lors d'une distillation.
- Elles ne produisent pas de boues ou de déchets secondaires come dans le cas du traitement biologique.
- Les procédés membranaires peuvent être facilement exploités en ligne.

Cependant, les procédés membranaires présentent quelques inconvénients, par exemple, leur fiabilité à long terme n'a pas encore été prouvée dans de nombreuses applications, notamment dans l'industrie chimique et pétrochimique. En outre, les procédés membranaires exigent souvent un prétraitement excessif en raison de leur sensibilité à l'encrassement et le colmatage dû à l'interaction chimique avec les constituants de l'eau. Aussi, les membranes ne sont pas mécaniquement très robustes et peuvent être détruite par un défaut de fonctionnement dans le mode opératoire.

Comme pour tous les processus membranaire, le problème majeur est le déclin du flux de perméat dû à l'accumulation de molécules sur la surface de la membrane. Cette accumulation, due aux processus d'encrassement et de polarisation de concentration, conduit à une réduction de la performance de la membrane. Plusieurs approches ont été proposées pour limiter l'encrassement pour le traitement des eaux usées textiles [73]. Parmi ces solutions, une méthode prometteuse pour résoudre les problèmes susmentionnés consiste à coupler la photocatalyse et les techniques membranaires [74].

I.2.5. Techniques de préparation des membranes

La technique employée pour préparer une membrane polymère dépend principalement du matériau utilisé, la structure et l'application finale de la membrane souhaitée. Les propriétés de la membrane peuvent être modulées, dans une certaine mesure, en choisissant correctement la

technique de préparation et en agissant sur les conditions clés du procédé. Dans le tableau I.4, les principaux matériaux membranaires, techniques de préparation et applications sont résumés. Les techniques les plus couramment utilisées pour la préparation de membranes polymères comprennent l'étirage, frittage, traces attaquées et l'inversion de phase.

I.2.5.1. Stretching, Track-Etching & Sintering

La technique d'étirage (**Stretching**) est utilisée pour produire des membranes polymères MF. Un polymère homogène de cristallinité partielle, sous la forme d'un film ou d'une fibre creuse, est étiré perpendiculairement aux axes d'orientation de la cristallinité. Des pores relativement uniformes, de diamètres de 0,2 à 20 μm , sont formés à la suite d'une fracture partielle du film [75,76]. Le Polytétrafluoroéthylène (PTFE), le Polypropylène (PP) et les membranes de polyéthylène peuvent être préparés par cette technique. Les membranes produites présentent généralement une perméabilité élevée qui peut atteindre 90% [72].

La technique de détecteur de traces (**Track-Etching**) permet la préparation de membranes ayant des pores cylindriques uniformes. Un film de polymère mince (par ex. Polycarbonate), est soumis à un rayonnement de particules à haute énergie (ions métalliques) perpendiculaire. Ce traitement crée des pistes dans la « matrice polymère ». Le matériau polymère ainsi traité est ensuite gravé dans un bain acide (ou alcalin) [77, 72]. La taille des pores de ces membranes est déterminée par le temps de gravure tandis que la porosité dépend du temps de rayonnement. La porosité membranaire est généralement autour de 10%, et est affectée par le temps de séjour dans l'irradiateur [72]. Les dimensions des pores sont habituellement comprises entre 0,2 et 10 μm .

Tableau I.4. Principaux matériaux de membranes, Techniques de préparation et applications [75]

Matériaux	Techniques	Applications	
Polymères organiques	Etirage	MF	
	Frittage	MF	
	Traces attaquées	MF	
	Inversion de phase	MF/UF/NF/OI	
Matériaux inorganiques	Frittage	MF/UF	
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	NF
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	UF
		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$	MF
		Acier inoxydable	GS
		Palladium	
Verre (Polycarbonate)	Traces attaquées	MF	

La technique de **Frittage (Sintering)** permet la préparation de membranes symétriques et est généralement utilisée pour préparer des membranes céramiques ou métalliques pour

l'application en UF et MF (tableau I.4). Une poudre constituée de particules (du matériau) d'une certaine taille est pressée et chauffée, à la température de fusion ou juste en dessous de celle-ci [77]. La taille des pores et la porosité des membranes obtenues sont généralement affectées par deux facteurs principaux, à savoir la taille des particules et les taux de préchauffage / refroidissement du frittage et le temps de séjour [71]. Les membranes de polytétra fluoréthylène sont préparées de cette façon. Les membranes d'ultrafiltration ne peuvent pas être obtenues avec cette technique, car généralement la taille des pores obtenus de cette manière sont plus grandes que 0,1. Les membranes préparées par frittage peuvent être produites sous forme de disques, de cartouches ou de tubes à alésage fin.

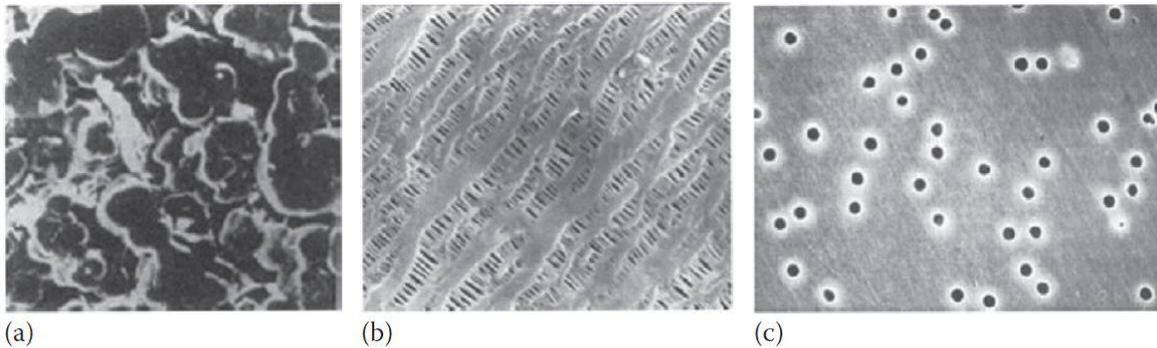


Figure I.6. Exemple de structures membranaires : (a) verre obtenu par frittage, (b) polypropylène obtenu par étirage et (c) polycarbonate obtenu par une attaque de traces [75,78].

I.2.5.2. Inversion de phase ou Séparation de phase

Le concept d'inversion de phase pour la préparation des membranes a été présenté par Kesting en 1971 [79]. La fabrication d'une membrane par inversion de phases nécessite la dissolution du polymère constitutif de la future membrane et des additifs dans un (mélange de) solvant(s): on obtient le collodion. Cette technique est en effet la technique la plus utilisée pour préparer des membranes polymères, elle est basée sur la séparation d'un système initialement homogène en deux phases distinctes, le mécanisme exploité pour induire une telle séparation est appelé démixtion ou précipitation. Après démixtion liquide-liquide, la phase riche en polymère se solidifie et constitue alors la matrice membranaire. La phase pauvre est éliminée par des lavages successifs et laisse place aux pores de la membrane.

Les propriétés et les performances d'une membrane dépendent étroitement de sa morphologie. De nombreux facteurs influencent la structure des membranes telles que la catégorie des solvants et des non solvants, composition du collodion mélange polymère/solvant/additifs, conditions de coagulation, les caractéristiques de gélification et de cristallisation des polymères, le temps d'évaporation, etc. Ces facteurs ne sont pas sans

importance, et différentes structures de membranes peuvent être préparées en modifiant un ou plusieurs de ces paramètres. On distingue quatre techniques dans l'inversion de phase [71] :

a) Précipitation par immersion ou séparation de phases induite par un solvant
Nonsolvent-induced (or Diffusion-induced) Phase Separation (NIPS ou DIPS)

La précipitation du collodion est obtenue par immersion dans un bain de non solvant comme indiqué sur la figure I.7.

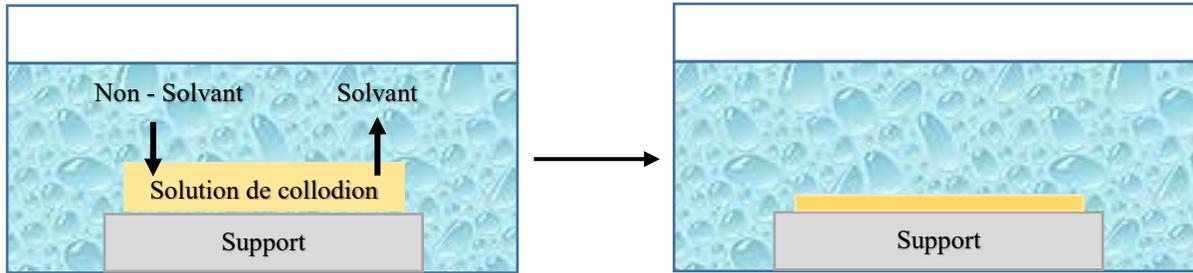


Figure I.7. Schéma de la précipitation par immersion ou Méthode NIPS

La solution de polymère est immergée dans un bain de coagulation non solvant (typiquement de l'eau). Le procédé de démixtion et de précipitation se produit par l'échange de solvant (à partir d'une solution de polymère) et d'un non solvant (du bain de coagulation), c'est-à-dire que le non solvant et le solvant doivent être miscible.

b) La séparation de phase induite par une variation de température (*Temperature-induced Phase Separation TIPS*),

La précipitation est induite par la baisse de la température. Cette méthode est basée sur le phénomène que la qualité du solvant est réduite habituellement lorsque la température est diminuée. Après la démixtion, on peut éliminer le solvant par des procédés d'extraction, d'évaporation ou de lyophilisation.

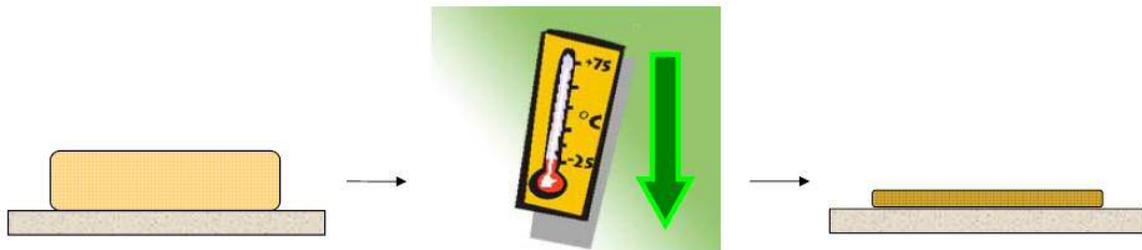


Figure I.8. Schéma de la précipitation par variation de température ou Méthode TIPS

c) Séparation de phase induite par vapeur (*Vapor-induced Phase Separation VIPS*),

Dans ce procédé, la solution de polymère est exposée à une atmosphère contenant un non solvant qui est absorbé et provoque la précipitation du polymère. Le non-solvant peut également contenir d'autres gaz comme l'air ou l'azote.

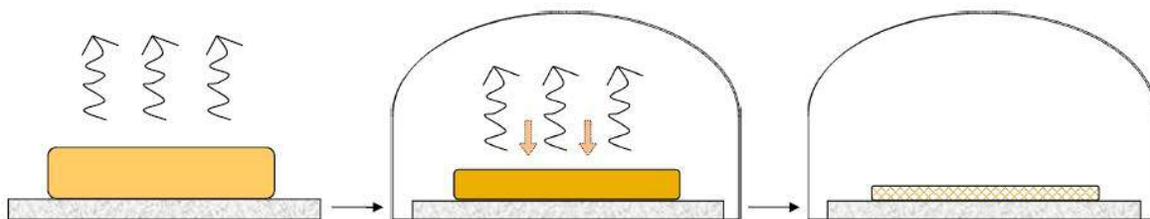


Figure I.9. Schéma de la précipitation induite par vapeur ou Méthode VIPS

d) Séparation de phase induite par évaporation (*Evaporation-induced Phase Separation EIPS*)

Dans EIPS, la précipitation est induite par l'évaporation d'un solvant volatil à partir de la solution de collodion. L'EIPS est une méthode facile utilisée pour préparer des membranes polymères pour diverses applications. On prépare tout d'abord une solution de polymère suffisamment visqueuse dans un solvant et un non-solvant. Puis la solution de polymère préparée est coulée sur un substrat poreux en utilisant une technique de racle. Lorsque le solvant volatil s'évapore de la solution de collodion, un mince film polymère est formé sur le support poreux. Il convient de noter que la morphologie des films coulés en solution peut être contrôlée en utilisant des solvants avec des points d'ébullition différents.

Selon certains auteurs, il n'existe que deux types d'inversion de phase, à savoir la température induite et la diffusion induite, tandis que la précipitation par immersion, l'adsorption de vapeur et l'évaporation du solvant sont considérés comme trois types de DIPS [80].

L'inversion de phase est extrêmement polyvalente et permet la préparation de membranes à partir de plusieurs polymères différents, tant que le polymère est soluble dans un solvant, et le système présente un intervalle de miscibilité sur une concentration et une plage de températures définies. On peut obtenir des membranes présentant une morphologie et des propriétés adaptées à une variété impressionnante de procédés.

I.3. Progrès dans la synthèse des membranes polymères

De nombreuses recherches sur la technologie des membranes ont porté sur le développement de nouvelles techniques et de nouveaux matériaux pour la préparation des membranes afin d'améliorer leur performance globale. Une modification de structure assurant

une meilleure perméabilité et sélectivité ainsi que de bonnes propriétés de résistance mécanique, chimique et thermique sont nécessaires. Pour surmonter ces défis, des méthodes ont été bien établies pour les membranes polymères consistent à introduire d'autres phases dans la matrice de la membrane [81].

1.3.1. Membranes composites (Matrice mixte)

Le mélange d'additifs dans la solution de collodion est l'une des méthodes les plus utilisées pour préparer des membranes composites, les matériaux polymères sont considérablement introduits comme additifs [82,83] et par conséquent, changer les caractéristiques de la membrane.

Bien que certains polymères tels que le polyéther sulfone (PES) et le fluorure de poly(vinylidène) (PVDF) possèdent une excellente stabilité thermique et mécanique ainsi que des propriétés filmogènes acceptables qui en font des matériaux idéaux pour la préparation de la membrane, leur application est souvent limitée en raison de leur nature hydrophobe, ce qui provoque une faible perméabilité à l'eau et un encrassement élevé. D'autre part, les membranes constituées de polymères hydrophiles tels que le poly(alcool vinylique) (PVA), acétate de cellulose (CAs) et le poly(acrylonitrile) (PAN) sont également appliquées pour la fabrication de membranes de séparation liquide. Cependant, la résistance thermique et mécanique et la stabilité chimique de ces membranes sont faibles. Le mélange de polymères dans la fabrication des membranes a été largement étudié en raison de la simplicité de la procédure et du rendement élevé dans le développement de nouvelles membranes performantes avec des propriétés élevées.

Récemment, deux types d'additifs ont été largement utilisés pour améliorer la propriété hydrophile et ajuster la structure poreuse des membranes d'ultrafiltration en PVDF. L'un est des polymères solubles dans l'eau, tels que la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le poly(éthylène glycol) (PEG) [84,85]. Particulièrement, le rôle des polymères hydrosolubles dans la solution de collodion a été signalé comme un agent porogène en raison de leur solubilité dans l'eau [86]. L'autre est hydrophile, des nanomatériaux, tels que les nanoparticules qui seront détaillées ci-après.

Nous avons résumé quelques études sur les membranes composites et les principales propriétés de mélange de polymères dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Quelques études sur les membranes polymères composites

Matériaux	Solution d'alimentation	Propriétés de la membrane composite	Références
CA/SPSE	-----	Taille de pores plus grande	Malaisamy, Mahendran et Mohan (2002)
PVDF/PMMA	Effluent de l'usine de moteurs	Macrovides plus larges Hydrophilicité plus élevée Encrassement inférieur	Ochou, Masuelli et Marchese (2003)
PS/PA	Solution of $\text{CN}^- \text{Zn}^{3+}$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	Bonne stabilité chimique Moins de résistance mécanique Bonne sélectivité	Amado, Gondram, Ferreira, Rodrigues, and Farrreira (2004)
PES/CAP/PVP	Milk	Hydrophilicité plus élevée Meilleur flux d'eau pure, perméabilité à l'eau de lait et rejet des protéines	Rahimpour and Madaeni (2007)
PES/PI/PVP	Solution de sel	Hydrophilicité plus élevée Meilleur flux d'eau pure, meilleur rejet de sel	Mansourpanah, Madaeni, Adeli et Rahimpour (2009)
SPC/PVDF	Émulsion huile-eau	Baisse de l'encrassement	Masueli et al. (2009)
PSf/PAN	Solution aqueuse de métaux lourds	Diminution de la taille moyenne des pores de surface, la porosité globale et la perméabilité Rejet élevé de plomb, de cadmium et de chrome	Mbareck, Nguyen, Alaoui, et Barillier (2009)
CA/PU	Solution aqueuse contenant un colorant textile	Baisse de la stabilité thermique	Zavastin et al. (2010)
HPAA/PSf	Solution de BSA Solution aqueuse de métaux lourds	Flux d'eau plus élevé Un rejet plus élevé de BSA et de Cd (II)	Han, Yu et al. (2012)
CNC / PSf	Effluent de fabrication de papier	Diminution de la résistance mécanique en augmentant la teneur en CNC, une plus grande perméabilité, une bonne capacité dans la filtration des effluents de fabrication de papier	Zhou, Zhao, Bai, Zhang, et Tang (2012)
PVDF/SPPO	Solution ionique	Une teneur en eau et une capacité d'échange d'ions supérieurs, une performance supérieure à 60% de SPPO et 40% de PVDF	Khodabakhshi et al. (2012)
PVDF/PMMA-g-PEO	Filtration de boues activées	Le mélange de polymères de PVDF / PMMA-g-PEO hydrophiles présentaient une hydrophilie élevée et résistance à l'encrassement à la fois de BSA et de dextran. La résistance à l'encrassement a été améliorée au fur et à mesure que l'unité de PEO est passée de 9 à 90	Minehara, Dan, Ito, Katabatake et Henmi (2014)

1.3.2. Membranes nano-composites

Dans une autre approche du processus de développement des membranes, les chercheurs se sont intéressés sur l'incorporation de nanoparticules inorganiques dans les matériaux polymères, ce qui a entraîné la formation des membranes nano-composites (nano-améliorées) avec de meilleures propriétés mécaniques, physico-chimiques et paramètres de performance pratique [87,88]. Le but de la fabrication des membranes nano-composites est de créer des synergies entre les différents constituants de phase pour aboutir à des matériaux intelligents capables de répondre ou même de dépasser les attentes de conception prévues [89]. Ces membranes ont été largement utilisés pour diverses applications médicales [90], l'ingénierie tissulaire [91] et principalement la préparation des membranes [92]. Plusieurs nanoparticules inorganiques ont été utilisés, tels que les nanotubes de carbone (CNTs), particules d'Argile, d'Argent (Ag), ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 et TiO_2 [67]. Ces membranes ont été fonctionnalisées par l'incorporation de nanoparticules plus souvent le TiO_2 déposées sur leurs surfaces ou incorporées dans leurs matrices pour donner des propriétés adaptées telles que la capacité à lier des contaminants spécifiques ou catalyser des réactions de dégradation. Les membranes nano-composites jouent un rôle multifonctionnel dans le traitement de l'eau [93]. Notamment, les membranes en PVDF possèdent une bonne stabilité thermique et propriété mécanique, mais leur utilisation a toujours été limitée par leur caractère hydrophobe qui souvent provoque un encrassement de la membrane et une diminution de la perméabilité [94,95]. Afin d'améliorer le caractère hydrophile du PVDF, plusieurs études d'incorporation de nanoparticules tels que TiO_2 [96,97,98] et ZnO [99], SiO_2 [100] et ZrO_2 [101], Al_2O_3 [102] et $Mg(OH)_2$ [103] ont été effectuées.

Les effets des additifs polymères et nanomatériaux sur la formation, la structure et la performance de la membrane ont tous les deux des similitudes et différences. Les similitudes peuvent être dues à leur caractère non soluble alors que les différences peuvent être dues à leur caractère soluble. Les deux types d'additifs pourraient changer les propriétés thermodynamiques et cinétiques de la solution de collodion et améliorer la perméabilité de la membrane et la propriété anti-encrassement.

1.3.3. Utilisation des solvants verts (Green solvent)

La chimie verte a pour but de concevoir des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. C'est une nouvelle approche qui fournit également de nouveaux outils permettant aux scientifiques d'effectuer des recherches d'une manière plus respectueuse de l'environnement et d'utiliser des produits chimiques bénins [104].

La technologie des membranes pourrait jouer un rôle crucial, conduisant à de nouvelles opportunités, c'est une technologie respectueuse de l'environnement qui offre la possibilité de repenser les technologies classiques en raison de la faible consommation d'énergie, d'une excellente sélectivité de composés spécifiques et d'une grande flexibilité.

Cependant, pour être vraiment "durable et propre", un procédé à membrane ne doit pas impliquer l'utilisation de produits chimiques dangereux dans le processus de production de la membrane elle-même. Il serait contradictoire d'optimiser un processus de membrane et de le définir comme «vert», si le processus de production de membrane lui-même n'est pas vert. Il y a deux aspects liés au concept de membrane «verte». D'une part, il est souhaitable d'utiliser de nouveaux matériaux renouvelables pour remplacer les plastiques dérivés du pétrole. D'autre part, les autres produits chimiques tels que les solvants, les additifs et les modificateurs impliqués dans le processus de préparation de la membrane devraient présenter le moins de risques possible et être issus de sources renouvelables non toxiques à l'environnement. En particulier, les solvants verts ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années comme le montre la Figure I.10, ce qui reflète l'intérêt croissant de la recherche sur l'utilisation des solvants verts [105-107].

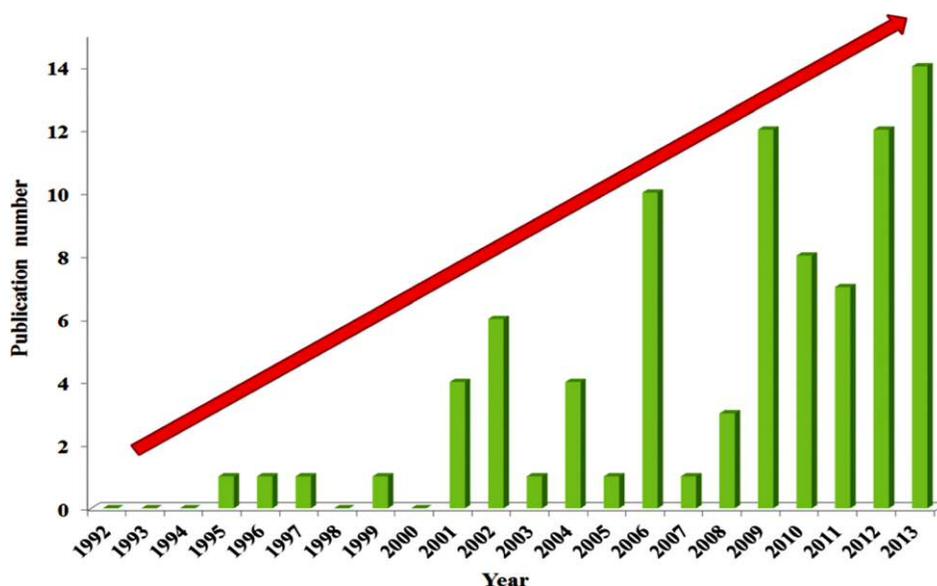


Figure I.10. Les publications concernant les solvants inoffensifs (lactate de méthyle, lactate d'éthyle, TEP, DMSO, γ -BL, ILs, ATBC, TBC, TEC, triacétine, PC, DOS, TEG, PEG, 2-méthyl-2,4-pentanediol, le 2-éthyl-1,3-hexanediol, le ScCO_2 jusqu'au 20 mai 2014) [108].

En fait, les techniques les plus importantes de préparation des membranes sont souvent basées sur l'utilisation de solvants toxiques, ce qui réduit les avantages pour l'environnement. Les défis les plus intéressants pour les chercheurs dans ce domaine sont le remplacement de ces solvants tels que le N, N-diméthylformamide (DMF), le N, N-diméthylacétamide (DMA), la N-

méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et le tétrahydrofurane (THF) par des alternatives moins toxiques. Le remplacement des solvants toxiques par des alternatifs plus écologiques reste toujours au stade initial. Le choix du solvant pour la préparation de la membrane dépend de différents facteurs. La condition préalable essentielle à l'utilisation d'un diluant en inversion de phase est sa capacité à dissoudre le polymère sélectionné à la température ambiante, ou du moins à haute température (NIPS ou TIPS, respectivement). De plus, le type de solvant est l'un des paramètres les plus importants qui affecte la morphologie et les propriétés finales de la membrane. En effet, les caractéristiques des solvants physicochimiques influencent les interactions avec les chaînes polymères, conduisant à différents processus d'inversion de phase pendant la fabrication de la membrane. Par conséquent, des membranes préparées avec différents solvants peuvent présenter des structures et des performances différentes.

Figoli et al. [108] ont rapporté qu'il est déjà possible de produire des membranes en feuille plate et en fibres creuses en utilisant des solvants moins dangereux et à la fois une morphologie et une performance comparables à celles des membranes préparées à l'aide de solvants hautement toxiques. En particulier, compte tenu de leur faible toxicité pour la santé humaine et la sécurité des travailleurs (mutagénicité, cancérogénicité et reproduction), plusieurs diluants (lactate d'éthyle, ATBC, ILs et ScCO₂) ont été proposés comme alternatives pour remplacer les solvants toxiques couramment utilisés (DMF, DMA, NMP, THF).

Des membranes de structure asymétrique poreuses en PVDF ont été élaborées par le procédé de précipitation par immersion isotherme en utilisant un système ternaire Eau-TEP-PVDF [109,110]. Contrairement aux systèmes Solvant-Polymère-Non solvants ordinaires où la démixtion liquide-liquide tend à dominer le processus de précipitation pour donner une structure cellulaire, la cristallisation semble être relativement importante pour ce système. Une technique d'inversion de phase simple pour fabriquer des films microporeux hydrophobes pour la distillation membranaire (MD) a été présentée par Nejati et al. [111], ils ont utilisé du fluorure de polyvinylidène (PVDF) dissous dans du triéthyle phosphate (TEP) en tant que solution de collodion avec un bain de coagulation comprenant du 2-propanol et de l'eau. Les paramètres de traitement (concentration en PVDF, poids moléculaire et composition du bain de coagulation) sur la performance membranaire ont été systématiquement étudiés. Les membranes fabriquées présentent une structure asymétrique avec une couche supérieure dense et un substrat de fond très poreux, et présentent des performances nettement différentes (c'est-à-dire un flux de vapeur d'eau) en fonction de l'orientation de la membrane.

Une étude similaire par Marino et al. [84] a permis de préparer avec succès des membranes de PVDF poreuses et hydrophobes pour des applications dans la distillation

membranaire en utilisant le TEP comme un solvant alternatif et moins toxique. Les membranes préparées en combinant les techniques NIPS et VIPS présentent des propriétés prometteuses pour l'application désigné avec des tailles de pores allant de $\sim 0,05$ à $0,30 \mu\text{m}$.

Bien qu'il ne soit pas encore possible de définir « chimie verte », certains des solvants sélectionnés présentent certains inconvénients en toxicologie. Par exemple, le TEP est impliquée dans le problème actuel de l'appauvrissement du phosphore et le DMSO peut être un solvant hautement toxique pour les humains sous certaines conditions.

I.4. Membranes photocatalytiques

Une membrane photocatalytique est une membrane dans laquelle un photocatalyseur inorganique à l'échelle nanométrique est incorporé dans la matrice de cette membrane pour améliorer les propriétés du polymère résultant. Les premières tentatives de combinaison de la photocatalyse avec la technologie membranaire visaient à obtenir la séparation et la réutilisation des nanoparticules photocatalytiques du réacteur en suspension. Cependant, l'approche a fait face aux problèmes habituels d'encrassement de la membrane, désactivation du photocatalyseur et agglomération des nanoparticules. Ceci a suscité un intérêt pour le développement de procédés hybrides de photocatalyse/filtration autonomes présentant à la fois un rendement photocatalytique et une efficacité de séparation. L'avantage de ces innovations est l'absence de toute exigence de post-traitement ou de prétraitement, une caractéristique intéressante pour l'amplification de la technologie des membranes dans les applications de traitement des eaux usées [112].

Les membranes photocatalytiques peuvent être classées en quatre catégories, en fonction de l'emplacement des nanoparticules sur la membrane [113] :

1. Les nano-composites conventionnels
2. Les nano-composites à couches minces (TFC)
3. Nano-composite à couche mince avec substrat nano-composite
4. Nano-composites en surface

La figure I.11 schématise les différentes catégories des membranes photocatalytiques ou les sphères rouges représentent des nanoparticules du photocatalyseur. Les nanoparticules de photocatalyseur peuvent soit être déposées sur la surface de la membrane, soit dispersées dans la solution de collodion avant l'étalement de la membrane.

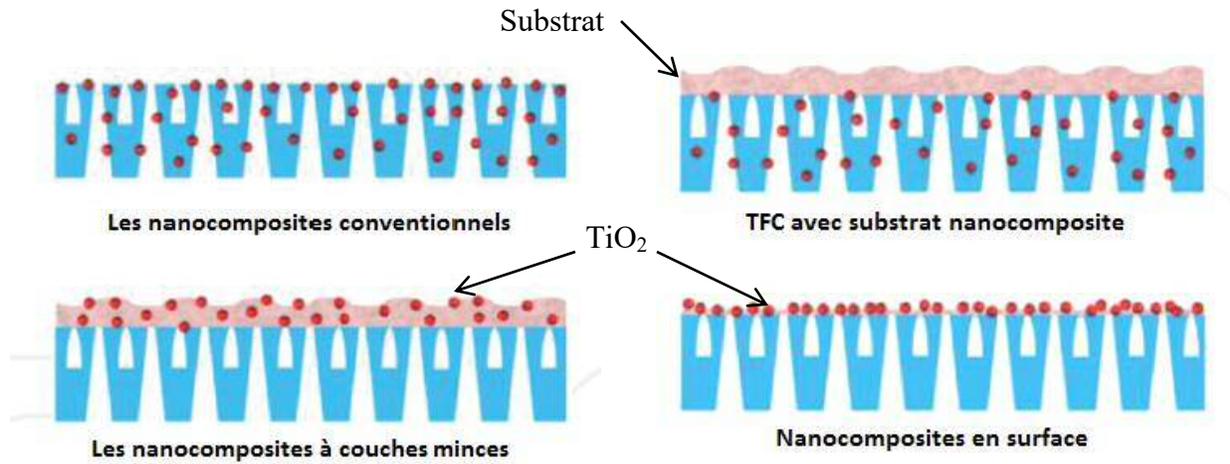


Figure I.11. Schéma représentatif des différentes membranes nano-composites [113]

I.4.1. Elaboration et caractérisation des membranes photocatalytiques

Les membranes photocatalytiques polymères sont très utilisées dans le traitement des eaux usées et la purification de l'eau. Un certain nombre de polymères ont été utilisés avec succès comme supports pour des photocatalyseurs, et ils comprennent des polymères tels que le polyamide [114], le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) [115,116,117], le polysulfone (PSf) [118], le polyéthersulfone (PES) [119], le polyéthylsulfone sulfoné (SPES) [120], le polyuréthane (PU) [121], le polyéthylène téréphtalate (PET) [122], polyester [123,124], polyacrylonitrile (PAN) [125] et polytétrafluoroéthylène (PTFE) [126].

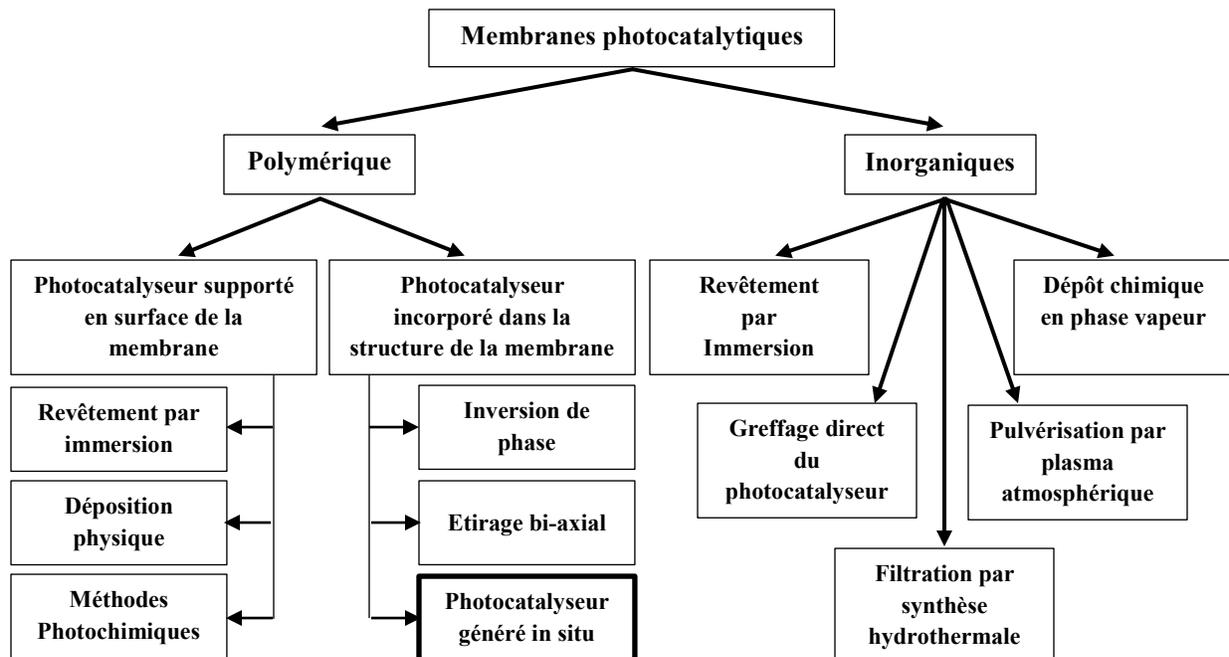


Figure I.12. Méthodes de préparation des membranes photocatalytiques [90]

Parmi les divers photocatalyseurs incorporés, le TiO_2 est un semi-conducteur spécial qui a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de ses excellentes propriétés photocatalytiques, l'absorption des rayons UV et sa stabilité, de ses faibles coûts et sa disponibilité commerciale de sa non-toxicité, de son efficacité photocatalytique unique et de ses promesses d'applications dans le traitement des eaux usées [127].

Sur la figure I.12 plusieurs méthodes ont été proposées et essayées pour la synthèse de membranes photocatalytiques polymères et céramiques. L'objectif global est d'incorporer le photocatalyseur sur la membrane pour conférer une certaine activité photocatalytique à la membrane.

Plusieurs techniques ont récemment été développées et optimisées pour l'élaboration de membranes photocatalytiques à base de TiO_2 [113]. On peut citer le revêtement par immersion ou le revêtement par centrifugation de supports poreux à l'aide de sols précurseurs de TiO_2 , la filtration de nano fibres de TiO_2 à travers des filtres en verre suivie d'un pressage à chaud ou de la mise en pression en phase liquide, À des substrats en acier inoxydable, à incorporer des nanoparticules de TiO_2 dans la matrice de membranes polymères, à électrospinner des fibres de TiO_2 ou des membranes plates par refonte, le développement de couches de TiO_2 avec un jet de plasma atmosphérique rapide le revêtement et l'élaboration de membranes de nanotubes de TiO_2 libres et stables entre autres.

Cependant, l'inversion de phase est la méthode la plus simple et couramment utilisée pour synthétiser des membranes avec des nanoparticules incorporées. Dans ce procédé, le photocatalyseur préformé est ajouté à la solution de collodion pour former une solution homogène. La solution est ensuite étalée sur une plaque de verre et immergée dans un bain de coagulation pour effectuer la gélification. Dans le procédé sec, on laisse le solvant s'évaporer jusqu'à ce que la gélification/précipitation soit terminée après l'étalement [113].

Les membranes d'inversion de phase peuvent être fabriquées sous différentes formes, des fibres creuses ou des feuilles plates (Fig.I.13). Les membranes avec particules de TiO_2 incorporés présentent des propriétés améliorées telles que la porosité, la mouillabilité, la perméabilité et à l'encrassement.

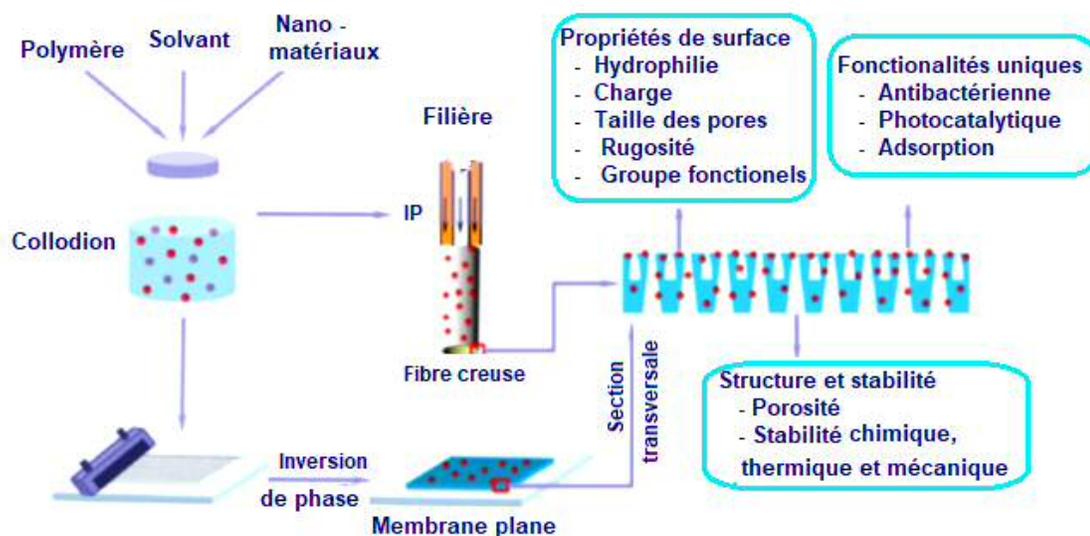


Figure I.13. Elaboration de membranes nano-composites conventionnelles par le procédé IP et les principaux effets des nano-fillers sur les produits finis [111]

Bien que l'incorporation de nanoparticules sur des membranes élimine la nécessité d'un post-traitement des nanoparticules, une limitation majeure de l'immobilisation de nanoparticules sur des supports de membrane est la réduction de la surface disponible des nanoparticules due à la couverture par le matériau en phase polymère.

I.4.2. Configurations de réacteurs membranaires photocatalytiques

Un certain nombre de conceptions et de configurations techniques ont été proposées pour une éventuelle extension de la technologie des membranes photocatalytiques. Les réacteurs membranaires photocatalytiques peuvent être classés en quatre configurations différentes en fonction de l'étape à laquelle la membrane sera utilisée dans la chaîne de traitement de l'eau (Fig I.14) :

- Réacteur photocatalytique en suspension suivi d'une unité de filtration à membrane,
- Membrane en polymère ou céramique immergée dans un réacteur photocatalytique en suspension,
- Membrane revêtu de photocatalyseur (TiO_2), placée à l'intérieur d'un photoréacteur
- Membranes photocatalytiques (TiO_2 - membranes de matrice mixtes ou TiO_2 pur)

Bien que plusieurs de ces configurations ont été mises à l'épreuve, la membrane photocatalytique reçoit actuellement un immense intérêt de recherche en raison de ses avantages potentiels par rapport aux autres configurations. Certains de ses avantages comprennent la

dualité de la séparation physique pendant la filtration membranaire, et la dégradation des substances organiques et des bactéries, tous réalisés dans une seule unité. En général, les membranes photocatalytiques ont tendance à surpasser les membranes conventionnelles en termes de réduction de l'encrassement de la membrane et d'amélioration de la qualité du perméat [11,112].

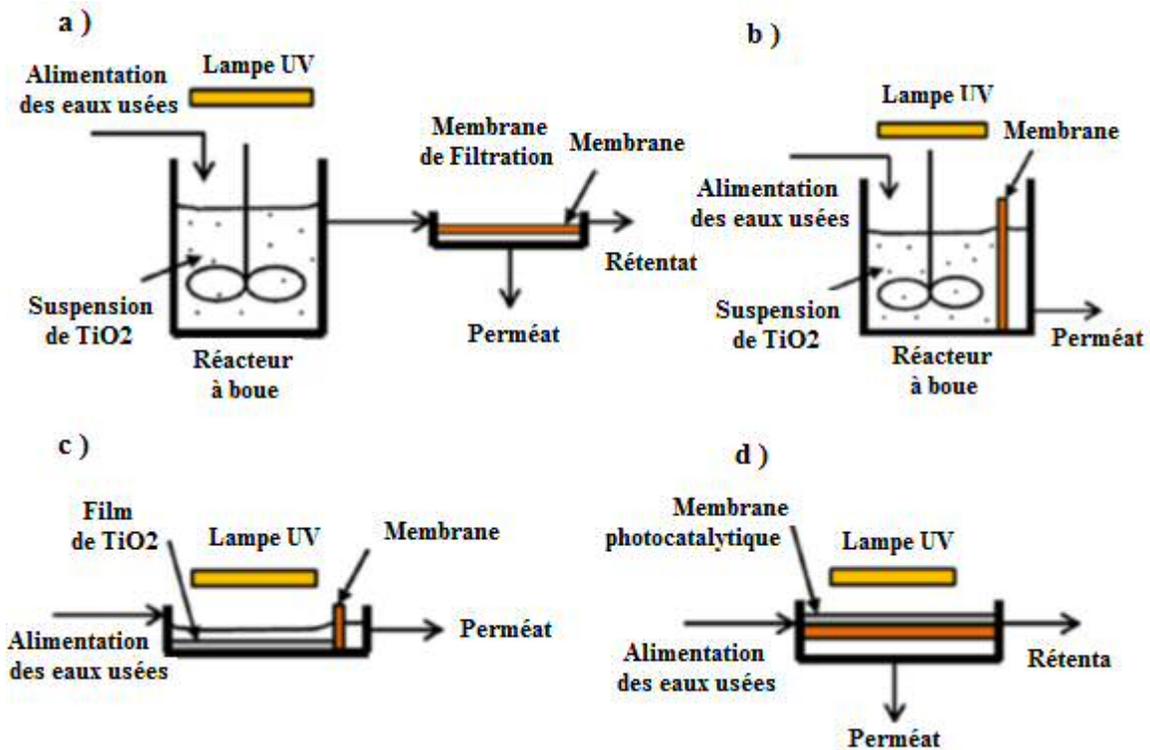


Figure I.14. Configurations des réacteurs membranaires photocatalytiques. (a) Réacteur à boue suivi d'une unité de filtration sur membrane ; (b) Membrane immergée dans un réacteur en suspension ; (c) Membrane immergée dans un réacteur revêtu de TiO₂ ; (d) Membrane photocatalytique [128].

I.4.3. Applications des membranes polymères photocatalytiques (TiO₂)

Les membranes photocatalytiques ont évolué comme des innovations prometteuses pour fournir une eau de qualité aux utilisateurs. Les membranes photocatalytiques à base de TiO₂ ont trouvé des applications dans une large gamme de domaines. Une quantité importante de recherches a été consacrée à l'application du réacteur à membrane photocatalytique pour le traitement des eaux usées et la purification de l'eau [128]. La dégradation du polluant est une mesure de l'efficacité photocatalytique du réacteur à membrane. De plus, le flux membranaire est

également un paramètre important pour le système de membrane photocatalytique. Dans certains cas, le dépôt multicouche de nanoparticules de TiO_2 sur la surface de la membrane pourrait augmenter l'activité photocatalytique mais compromettre le flux d'eau en raison du blocage des pores. Un équilibre optimal entre l'activité photocatalytique et le flux membranaire doit être considéré afin d'obtenir la meilleure performance de la membrane.

I.4.3.1. Désinfection

Les membranes photocatalytiques ont été largement étudiées pour l'effet anti-bactéricide, où *E. coli* a été généralement utilisé comme un indicateur [117]. Le bio-encrassement membranaire est le dépôt de microorganismes et de produits microbiens sur la surface d'une membrane. L'incorporation de TiO_2 dans des membranes polymères ou céramiques a été rapportée pour atténuer l'encrassement biologique des membranes.

Damodar et al. [117] ont incorporé le TiO_2 sur des membranes PVDF à travers l'inversion de phase et ont testé la membrane pour sa propriété antibactérienne en utilisant *E. coli*, l'activité photocatalytique utilisant le colorant Reactive Black 5 (RB5) et les propriétés anti-encrassement en utilisant une solution de BSA à 1%. La membrane a présenté des propriétés améliorées de flux et de perméabilité. Près de 100% d'*E. coli* ont été dégradés par une membrane à 4% de TiO_2 / PVDF après 1 min d'irradiation UV. Un taux d'élimination plus rapide de la couleur RB5 a été également signalé, tandis que l'étude autonettoyante a montré une faible résistance à l'encrassement pour la membrane à 2% de TiO_2 / PVDF.

Rahimpour et al. [120] ont également observé que la membrane PVDF/SPES avec 4% de TiO_2 synthétisée par Inversion de phase présentait un effet antibactérien important après 1h d'irradiation UV, que l'inhibition sonne sur la membrane composite comme preuve de l'effet antibactérien contre *E. coli*. L'effet antibactérien était dû à la présence d'espèces réactives d'oxygène telles que : O_2 , H_2O_2 et HO, générés par la réaction photo-catalytique de TiO_2 sous irradiation UV [115, 117].

La capacité d'auto-nettoyage de la membrane hybride de TiO_2 a été étudiée par Song et al. [116]. Ils ont irradié la membrane hybride PVDF-PEG encrassée et la membrane hybride PVDF-PEG- TiO_2 sous une lampe UV pendant 8 h. La membrane hybride a changé de couleur de jaunâtre à presque blanche, indiquant que les taches jaunâtres sur la membrane encrassée avaient été lavées. Le TiO_2 dans la membrane hybride était clairement responsable du comportement d'auto-nettoyage.

I.4.3.2. Elimination des polluants

Dans l'ensemble, les membranes photocatalytiques sont devenues parmi les applications largement utilisées pour l'élimination des polluants dans l'eau. Un certain nombre d'études ont récemment émergé sur l'application de ces membranes dans différentes configurations de réacteurs pour l'atténuation de l'encrassement par photodégradation.

Une membrane de matrice mixte de PVDF / TiO₂ a été rapportée par Ngang et al. montrant des performances améliorées pour l'élimination du Bleu de Méthylène (BM) en raison des sites d'adsorption supplémentaires fournis par les nanoparticules de TiO₂ incorporées [129]. Dans une étude similaire, Hua et al. ont fabriqué une membrane PVDF avec des nanoparticules de TiO₂ auto-assemblées, la perméabilité et la capacité anti-encrassement des membranes ont été significativement améliorées [130]. Une membrane composite multifonctionnelle en polyuréthane (PU)/TiO₂/cendres volantes fabriquée par électrospinning présentait une adsorption accrue des métaux lourds (Pb, Hg), une élimination accrue des colorants MB, un flux d'eau supérieur et des propriétés antibactériennes attribuées aux propriétés photocatalytiques du TiO₂ ainsi qu'à la Propriété adsorbante des cendres volantes [131]. Bae et Tak ont observé un effet positif de la présence de TiO₂ revêtu et piégé dans la membrane sur l'anti-encrassement membranaire dans un bioréacteur à membrane (MBR) [132]. Cao et al. ont observé une amélioration remarquable de la propriété antisalissure d'une membrane en PVDF avec différentes tailles de particules nanométriques de TiO₂, les particules plus petites ont un effet plus grand que les grandes particules [133]. Kim et al. ont synthétisé des nanoparticules de TiO₂ auto-assemblées sur des groupes d'acides carboxyliques à la surface d'une membrane polymère composite à couche mince. La membrane a été observée pour atténuer le bio-encrassement par effet de photodégradation sous rayonnement UV [117].

L'effet de l'irradiation UV sur la performance membranaire a été évalué sur des membranes PES avec TiO₂ auto-assemblées et piégé. Les membranes revêtues de TiO₂ présentaient une distribution uniforme des nanoparticules de TiO₂ sur la surface de la membrane. Les membranes non irradiées ont montré un déclin du flux tandis que les membranes irradiées ont présenté des flux plus élevés et une propriété antisalissure supérieure. Il a ensuite été conclu que le revêtement par immersion du TiO₂ sur la surface de la membrane PES est une technique plus efficace pour minimiser l'encrassement de la membrane que ou le TiO₂ est piégé [119]. Des observations similaires ont été rapportées par d'autres chercheurs sur TiO₂/PES, TiO₂/poly(styrène-alt-anhydride maléique)/poly (fluorure de vinylidène) (TiO₂/SMA/PVDF) et des membranes composites TiO₂ /PES/polyimide (PI), en utilisant du polyéthylène glycol-5000 (PEG) [134] et du sérum albumine bovine (BSA) [135,136].

La matière organique naturelle est l'un des polluants concernés dans le système de purification de l'eau car elle forme des sous-produits de désinfection en contact avec la chlorure dans le processus de désinfection. La matière organique naturelle est également connue pour être le principal contributeur à l'encrassement de la membrane. Song et al. [116] ont trouvé que le rejet de la matière organique naturelle pourrait être augmenté d'environ 5% si les nanoparticules de TiO₂ étaient mélangées dans la membrane PVDF. Ils ont découvert que l'irradiation par la lumière UV n'améliorait pas l'élimination des acides humiques dans un système à écoulement transversal et qu'elle ne détruisait pas la structure de la membrane. Les nanofils TiO₂ fabriqués par la méthode hydrothermale et filtration pourraient éliminer près de 100% d'acide humique et 93,6% de carbone organique total (TOC) en mode de fonctionnement continu [137].

L'élimination de la matière organique récalcitrante par les membranes photocatalytiques s'est avérée plus efficace que le traitement conventionnel des eaux usées comme la coagulation et la filtration. Les polluants modèles étudiés à ce jour comprennent le bleu de méthylène [138, 139, 140, 141, 142, 143] Direct Black168 [144], Orange de méthyle [145, 146, 147, 148, 149, 148], noir réactif 5 [150, 151, 117], Rodamine B [152, 153], acide humique [160, 154, 137], vert brillant [115], Indigo Carmin [111], créatinine [147, 149], 2,4-dichlorophénol [122], triméthoprim [155], phénol [123, 124], 4-chlorophénol [125], AcidRed4 [156, 11], le carbone organique total [126], les s-triazines [157], le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) [158], etc. Selon You et al. [150], la membrane préparée avec PVDF-g-PAA et 3% en masse de TiO₂ ne présente pas de résultats intéressants par rapport aux autres résultats obtenus par Damodar et al. [117] où plus de 99% de Réactif Noir 5 pourrait se dégrader en 60 min par une membrane de TiO₂-PVDF préparée par le procédé de mélange. Effectivement, la membrane fabriquée par You et al. [150] n'a dégradé que 42% de 50 mg/L du Reactive Black5 pendant 120 min. Ils ont ajouté que cela peut être dû à la teneur réduite en TiO₂ à la surface de la membrane produite par la méthode de greffage induite par plasma. Une étude plus approfondie est nécessaire pour étudier en détail le nombre de sites de liaison fournis par PAA à travers la méthode de greffage induite par plasma. You et al. [150] ont conclu qu'une charge de TiO₂ plus élevée pouvait améliorer la dégradation des produits chimiques récalcitrants. D'autre part, Damodar et al. [117] ont indiqué que la vitesse de dégradation ne dépendait pas de manière significative de la concentration de TiO₂ sur la membrane ; en faisant varier la concentration de TiO₂ de 1% à 4%, ils ont obtenu l'élimination complète du colorant étudié dans la même période de temps.

Alaoui et al. [115] ont constaté que la dégradation maximale de 20 mg / L du Carmin Indigo et du Brillant vert se produisait à un rapport TiO₂/PVDF de 0,5. A ce rapport, la membrane avait une porosité et une taille de pores maximales. Liu et al. [94] ont indiqué que la dégradation du 2,4-dichlorophénol était diminuée lorsque la concentration initiale du polluant

était augmentée ; ceci est dû au fait que des molécules polluantes suffisantes se sont diffusées et ont été absorbées, limitant les sites actifs laissés sur la surface de la membrane pour que la réaction ait lieu. La membrane composite FeO-TiO₂-ACF-PET produite par Liu et al. [94] pourrait effectuer de multiples utilisations sous irradiation UV, y compris adsorption, déchloration, hydroxylation et clivage du cycle aromatique, et la principale produits obtenus en fin du procédé étaient Cl⁻, CO₂ et H₂O.

Malgré les progrès réalisés dans l'application des membranes photocatalytiques pour l'élimination des polluants dans l'eau, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour étudier les effets combinés de la chimie de l'eau, la nature des nanoparticules, la capacité de charge et les conditions d'incorporation du photocatalyseur sur la performance des membranes.

I.4.4. Avantages et limites

L'utilisation des membranes photocatalytiques peut être proposée comme un processus de chimie verte car il permet d'éliminer efficacement des substances récalcitrantes présentes dans les effluents aqueux tout en respectant l'environnement, les principaux avantages de cette technique sont :

- 1- Possibilité d'application à une variété de composés en phase aqueuse, gazeuse ou solide.
- 2- Des temps de réaction courts et des conditions expérimentales de température et de pression modérées.
- 3- Possibilité de détruire une variété de molécules dangereuses sans ajout de produits chimiques, faible rejet de polluant et demande énergétique moindre.
- 4- Efficacité avec de faibles concentrations en polluants et une grande sélectivité.
- 5- Effets synergiques en couplant les potentialités des réacteurs photocatalytiques classiques et celles des procédés membranaires ; (récupération et réutilisation du catalyseur (immobilisé ou en suspension), rejet du substrat et /ou séparation des produits de dégradation, permettant ainsi d'effectuer la réaction et la séparation des produits souhaités simultanément en mode continu.
- 6- Possibilité de contrôler le temps de séjour des substrats dans le système photocatalytique, en vérifiant ainsi le temps de contact entre les molécules à dégrader et le catalyseur puis la dégradation photocatalytique - cette caractéristique est très importante lorsque le procédé est utilisé à des fins synthétiques.
- 7- Possibilité d'utiliser le rayonnement solaire pour minimiser encore le cout énergétique.

Bien que les membranes photocatalytiques aient de nombreux avantages, l'application du procédé photocatalytique membranaire au niveau industriel est limitée par différents

inconvénients, principalement liés à la diminution du flux de perméat causée par la polarisation de la concentration et l'encrassement de la membrane.

Chapitre II

Matériel & Méthodes

CHAPITRE II :

Matériel et Méthodes

Ce chapitre concerne en premier lieu la présentation des produits et techniques utilisés pour la fabrication des membranes organiques planes par inversion de phase (IP). L'analyse de la bibliographie nous a amené à sélectionner quelques polymères parmi ceux disponibles à savoir le polystyrène PS, Poly (méthacrylate de méthyle) PMMA et le poly (fluorure de vinyldène) PVDF. Plusieurs solvants ont été utilisés afin de sélectionner le meilleur, considéré comme un solvant alternatif rarement utilisé dans la fabrication des membranes.

La deuxième partie comporte la description des différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des membranes synthétisées, à savoir la perméabilité à l'eau, l'angle de contact, porosité, diamètre des pores, microscopie électronique à Balayage (MEB) et Microscopie Electronique à Balayage couplée aux Rayons X à Dispersion Energétique (MEB-EDX) afin de les qualifier pour une utilisation dans le traitement des eaux.

La dernière partie du chapitre est consacré à la présentation du réacteur photocatalytique élaboré ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour évaluer la performance de quelques membranes sélectionnées. La filtration a été évaluée par le calcul du taux de rétention et l'activité photocatalytique par la dégradation de polluants organiques de référence. Des schémas illustratifs et des photos des bancs de test seront joints.

II.1. Réactifs utilisés

II.1.1. Solvants

a) Chloroforme

Le chloroforme ou trichlorométhane est un composé chimique organochloré aromatique, incolore, de formule brute CHCl_3 . Fréquemment utilisé comme solvant, fut autrefois utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires et comme conservateur pour la viande. Le chloroforme a été fourni par Biochem (Chemo Pharma) (Quebec, Canada).

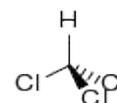


Figure II.1. Structure du chloroforme

b) Acétone

L'acétone de formule chimique C_3H_6O , est un liquide transparent, inflammable, d'odeur caractéristique plutôt fruitée. C'est un composé très soluble dans l'eau, dans l'éthanol et dans l'éther. L'acétone est le dérivé le plus simple de la série des cétones aliphatiques et la présence de la double liaison carbone-oxygène lui confère l'essentiel de sa réactivité. Est l'un des solvants organiques les plus utilisés puisqu'il dissout les gommages, les résines, les dérivés de cellulose, les graisses, les huiles et le caoutchouc et plusieurs polymères.

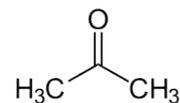


Figure II.2. Structure de l'Acétone

c) Phosphate de Triéthyle TEP

Le solvant sélectionné dans ce travail de recherche est le phosphate de triéthyle (TEP) fourni par Sigma Aldrich, de formule chimique $(C_2H_5)_3PO_4$. Il a été choisi comme solvant alternatif aux solvants conventionnels plus toxiques. Le TEP ne présente pas de toxicité élevée, comme le confirme sa fiche de données de sécurité [159]. Il n'est pas mutagène, tératogène ou bioaccumulable, donc il ne pose pas de graves risques pour la santé des utilisateurs que les solvants fréquemment utilisés.

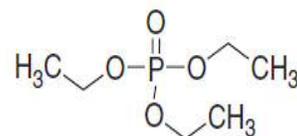


Figure II.3. Structure du TEP

II.1.2. Polymères

a) Polystyrène PS

Le polystyrène de base, appelé PS « cristal » pour son aspect transparent, est une matière dure et cassante, pouvant être colorée. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiants ou de butadiène (monomère du polybutadiène) pour en faire un polystyrène dit « choc ». Le PS utilisé dans les essais préliminaires de la thèse est un don d'une usine de fabrication du plastique.

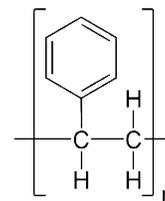


Figure II.4. Structure du PS

b) Poly (méthacrylate de méthyle) PMMA

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) [Sigma Aldrich, M.W. $\sim 350\,000$ g/mol] fait partie de la famille des polymères d'esters d'acides méthacryliques, de formule chimique $(C_5O_2H_8)_n$. Le PMMA a une bonne résistance mécanique, une résistance chimique acceptable et il présente des effets minimes sur la santé humaine [160,161].

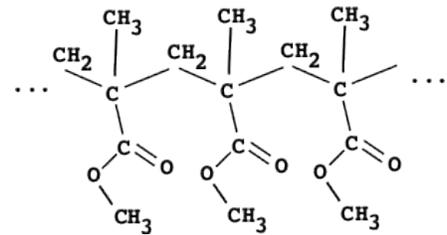


Figure II.5. Structure du PMMA

c) Poly (fluorure de vinylidène) PVDF

Le poly (fluorure de vinylidène) [(Solef® 6010, $\sim 322\,000$ g/mol) fourni par Solvay Specialty Polymers (Bollate, Italy)] de formule chimique $(C_2H_2F_2)_n$, est un polymère semi-cristallin possédant une résistance mécanique importante. Sa structure chimique le rend très résistant aux attaques chimiques ainsi qu'aux contraintes thermiques, largement utilisé pour produire des membranes poreuses pour des procédés de séparation fine tels que la microfiltration et l'ultrafiltration [162, 163].

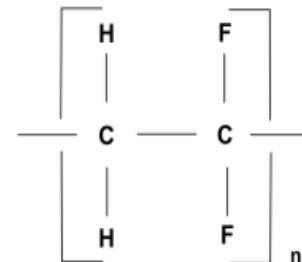


Figure II.6. Structure du PVDF

Cependant, le PVDF est un polymère relativement hydrophobe et donc sensible a priori au colmatage par adsorption. Les membranes en PVDF pur sont souvent très peu perméables. Il est nécessaire donc de choisir des solvants et des additifs adaptés à la création d'une membrane en PVDF hydrophile et perméable, mais aussi durable, sélective et résistante mécaniquement. Les mélanges (PVDF) avec des copolymères sont à peine signalés dans la littérature, tous liés à des copolymères amorphes contenant le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA). En effet, le mélange PVDF/PMMA a été un système populaire pour l'étude du mélange de polymères pendant des décennies [164,165].

d) Résistance des polymères utilisés à l'UV

L'effet de l'irradiation UV sur la structure et la stabilité à long terme des membranes organiques est un critère important spécialement pour les membranes photocatalytiques où les membranes seront constamment exposées à l'irradiation UV. Donc, Le choix de polymère résistants au rayonnements UV était nécessaire. Gu et al. [166] ont étudié les propriétés morphologiques et chimiques de la surface et de l'interface des échantillons de membrane en poly (fluorure de vinylidène) / poly (méthyl Méthacrylate)-co-poly (acrylate d'éthyle) (PVDF/PMMA-co-PEA) avant et après exposition à l'irradiation ultraviolette (UV). Les

résultats ont indiqué que les mélanges ayant une fraction massique supérieure à 50% en PVDF montrent peu de changement dans la morphologie de surface après une exposition de 7 mois aux UV. Cependant, pour une teneur plus faible en PVDF, les mélanges présentent une dégradation significative.

II.1.3. Additifs

Dans le processus d'immersion, outre la sélection des polymères constitutif de la membrane (le PVDF et PMMA dans notre cas), la réalisation d'un collodion pour la fabrication d'une membrane par procédé NIPS nécessite d'autres composants : un ou plusieurs solvants (et non solvants) ainsi que des additifs. Les additifs sont des composés ajoutés dans le collodion lors de sa préparation, ils confèrent des propriétés particulières aux membranes et en particulier des propriétés structurales et de surface. Le choix du système additif/ solvant ou non-solvant a une forte influence sur la structure de la membrane, ses propriétés et ses performances.

En particulier, la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le Polyéthylène glycol (PEG) ont souvent été utilisés en tant qu'agent pyrogène dans la préparation des membranes poreuses hydrophobes. En plus de leur efficacité en tant que promoteur de porosité, il a été montré qu'une partie de ces additifs reste au sein de la membrane ce qui confère une diminution de la tension interfaciale [167].

a) Polyéthylène glycol PEG 200

Le Polyéthylèneglycol ou PEG est un des polyéther linéaire de masse molaire inférieure à $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ fabriqué à partir de monomères d'éthylène glycol. À température ambiante, le PEG est un liquide visqueux incolore lorsqu'il a une masse moléculaire inférieure à $600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un solide cireux lorsque sa masse moléculaire est supérieur à $800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le PEG liquide est miscible en toute proportion avec l'eau tandis que le PEG solide est hautement soluble dans l'eau. Le PEG de faible masse moléculaire peut donc être utilisé comme solvant polymère, c'est-à-dire un polymère qui agit comme solvant pour des composés de faible masse molaire. Le PEG est utilisé dans beaucoup de domaines comme un polymère hydrophile et c'est pourquoi il a été largement utilisé pour la fabrication de membranes.

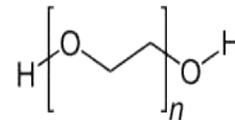


Figure II.7. Structure du PEG avec $n \geq 4$

Le PEG-200, Sigma Aldrich, M.W. $\sim 200\text{ g/mol}$ été utilisé dans la préparation des membranes comme formateur de pores avec une valeur estimée à 25% de la masse total.

b) Polyvinylpyrrolidone PVP K17

La polyvinylpyrrolidone (PVP), appelée aussi polyvidone ou povidone, est un polymère organique synthétisé par polymérisation de la N-vinylpyrrolidone. La PVP est soluble dans l'eau et dans une variété de solvants organiques. La PVP est l'additif polymère le plus utilisé pour la réalisation de membranes PVDF (environ 30-40% des publications). L'utilisation de la PVP permet généralement d'obtenir des membranes perméables mais peu hydrophiles et aux structures macroporeuses. A partir des résultats répertoriés, nous avons déterminé une concentration optimale en PVP (PVP -K17, BASF, M.W. ~10000 g/mol) de 5wt% pour avoir les perméabilités les plus importantes.

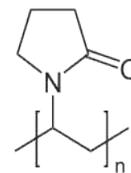


Figure II.8. Structure de la PVP

II.1.4. Photocatalyseur

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane, car il est chimiquement et biologiquement inerte. De plus, il est non toxique, bon marché et il peut être utilisé, soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, céramiques) ou encore incorporé ou supporté sur des polymères organiques.

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile. L'anatase a une largeur de bande interdite de 3,23 eV (388 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm). L'anatase apparaît comme la forme la plus active du semi-conducteur TiO_2 , Il existe plusieurs types de TiO_2 selon la composition.

a) TiO_2 Commercial

Le premier catalyseur utilisé lors de cette étude est le dioxyde de titane TiO_2 fourni par *BIOCHEM ChemoPharma (Quebec, Canada)*. La surface, la taille des particules, la morphologie et d'autres caractéristiques du catalyseur au TiO_2 ont été déterminées. La surface spécifique (BET) mesurée par la méthode Brunauer–Emmett–Teller a été évaluée à $4,3743 \pm 0.0066 \text{ m}^2/\text{g}$ et le diamètre moyen des particules à 48 nm. Des mesures de la diffraction des rayons X ont été

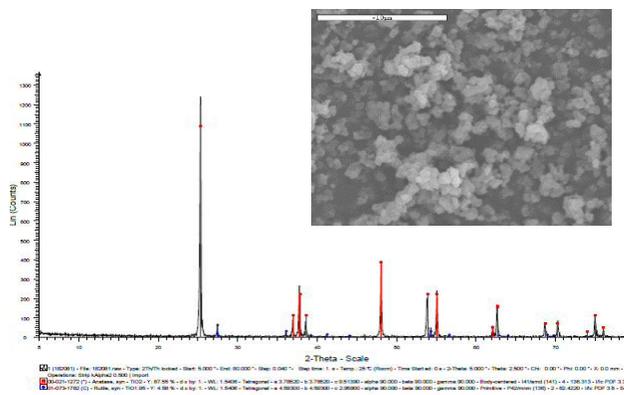


Figure II.9. Spectre de diffraction des rayons X et Image SEM 5k du catalyseur TiO_2 commercial

effectuées sur un dispositif PHILIPS de marque PW 1729X-RAY GENERATOR, TiO₂ commercial a une structure de 90% d'anatase et 10% de Rutile.

b) TiO₂ P25

Le deuxième type de catalyseur que nous avons utilisé est le AEROXIDE TiO₂ P25, commercialisé avant par la société EVONIK, il contient 80 % d'anatase et 20% rutile, avec une surface spécifique (BET) de 50 m²/g et une taille des particules de 20 nm.

II.1.5. Polluants

a) Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène (BM) colorant azoïque, a été choisi comme polluant modèle compte tenu de la popularité continue du test du bleu de méthylène en photocatalyse et en se référant à la norme ISO publiée : 10678: 2010, à savoir la « Détermination de l'activité photocatalytique des surfaces en milieu aqueux par dégradation du bleu de méthylène» [168]. L'utilisation populaire du BM comme polluant d'essai dans la photocatalyse provient probablement de son application très précoce dans ce domaine, dans laquelle il s'est avéré excellent pour mettre en évidence l'efficacité du processus photocatalytique pour éliminer les polluants de l'eau [169]. Le spectre d'absorption du BM est de 664nm.

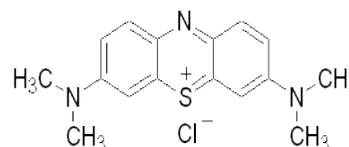


Figure II.10. Structure du Bleu de Méthylène (BM)

b) Tartrazine

La Tartrazine (TRZ) est un colorant alimentaire synthétique de nature azoïque, très largement utilisée dans le secteur agroalimentaire et dans la fabrication de bon nombre de produits cosmétiques et pharmaceutiques en Algérie. Sa formule brute est : C₁₆H₉N₄Na₃O₉S₂ et sa masse molaire est de 534,36 g/mol, son spectre d'adsorption dans l'eau est de 427nm.

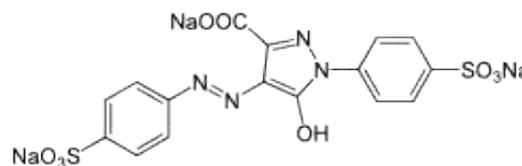


Figure II.11. Structure de la Tartrazine

II.2. Préparation des membranes par inversion de phase

Toutes les membranes en utilisant les différents solvants et polymères ont été préparées par un couplage des procédés VIPS et NIPS. La première partie de la coagulation se fait au

contact de la vapeur du non solvant (eau) présente dans la chambre climatique (VIPS) et la seconde se fait dans un bain de coagulation contenant de l'eau distillée (NIPS).

Le PS et le PMMA ont été dissous dans les solvants appropriés pour former 16% en masse de solution de collodion à température ambiante. Une quantité de TiO_2 commercial de 4% en masse a été introduite dans la solution de collodion.

Un mélange de quantités adéquates en polymères PVDF et PMMA, et additifs PEG, PVP pour améliorer la formation des pores, ont été dissous dans le solvant TEP à 100 °C. L'influence des additifs hydrophiles sur la structure membranaire en PVDF a été rapportée dans diverses publications [94,170]. De même pour les membranes TiO_2 -PVDF/PMMA, différentes quantités de particules de TiO_2 (Degussa P25) séchées préalablement, ont été ajoutées lors de la préparation de la solution du collodion au fur et à mesure en maintenant l'agitation du mélange. L'eau distillée a été utilisé comme bain de coagulation pour toutes les membranes préparées.

Les solutions de collodion des mélanges PVDF/PMMA ont été agitées constamment dans un bain d'huile de paraffine jusqu'à obtention d'une solution homogène. Avant de fabriquer les membranes, on arrête l'agitation de la solution pendant au moins deux heures de temps afin de libérer les bulles d'aire contenue dans le flacon.

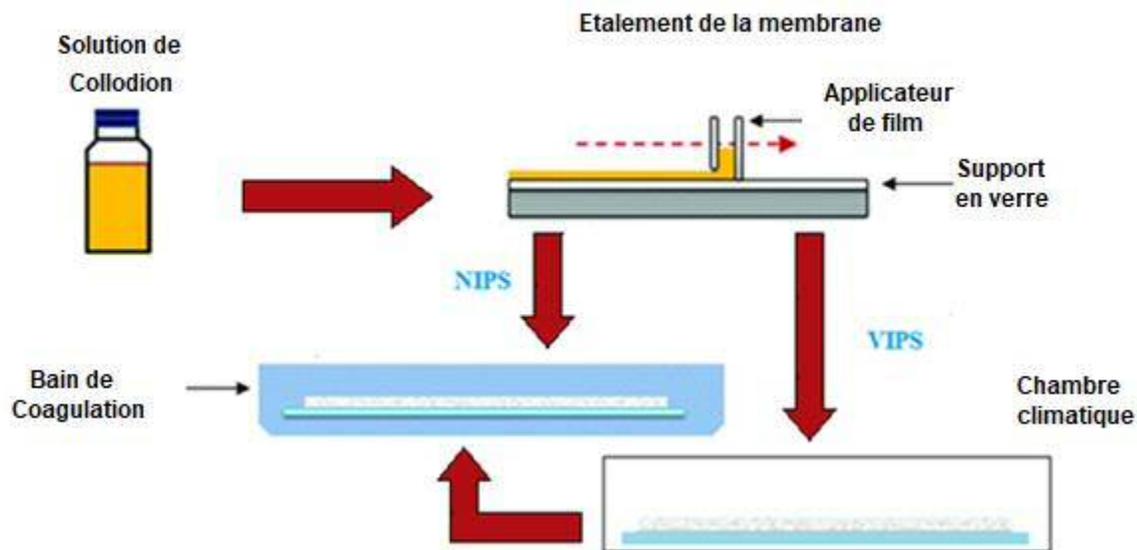


Figure II.12. Schéma de préparation des membranes planes via la méthode d'inversion de phase

La préparation des membranes comme schématisée sur la figure II.12, une quantité appropriée de la solution de collodion a été étalée manuellement de manière homogène sur un support en verre, en utilisant un applicateur de film manuel (Elcometer 3700 Applicateur de film Docteur Blade avec réservoir, Elcometer Instrument GmbH, Aalen, Allemagne) avec un écart de 350 μm .

Les membranes synthétisées ont été soit immergées immédiatement dans le bain de coagulation (NIPS) soit exposées pendant 2min 30 et 5 minutes à une humidité relative contrôlée (HR, 65%) et à une température (25°C) dans une chambre climatique (Figure II.13) par DeltaE srl, Rende (CS), Italie, avant de les passer dans le bain de coagulation (NIPS couplé avec VIPS).

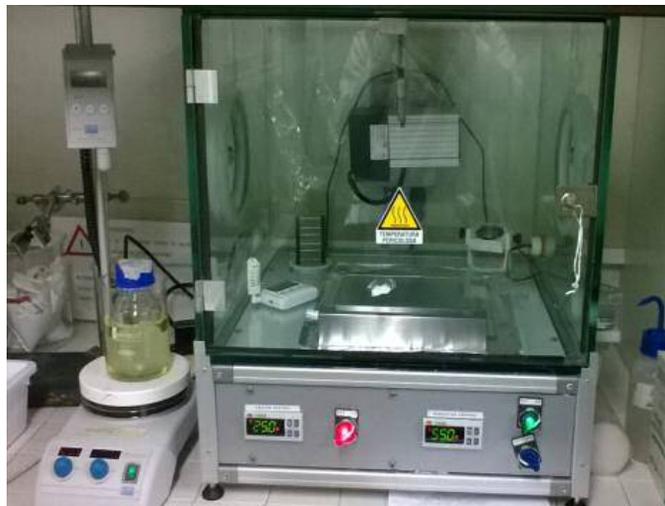


Figure II.13. Chambre climatique fabriquée par DeltaE srl, Rende (CS), Italie

Les membranes formées ont ensuite été lavées à l'eau chaude (60°C) trois fois consécutives pour bien éliminer le solvant et les résidus d'additifs. Ensuite, les membranes ont été stockées dans un bain d'eau distillée jusqu'à être utilisées. La composition de la solution de collodion (voir tableau II.1) a été fixée à partir d'études antérieures effectuées au laboratoire ITM. Comme on peut le voir dans le chapitre III, les membranes ont été caractérisées en termes de morphologie (par SEM), taille des pores, perméabilité à l'eau pure (PWP), épaisseur, résistance mécanique, porosité et angle de contact.

Tableau II.1. Composition des collodions utilisés pour la synthèse des différentes membranes

Code de la membrane	Composition totale en (%)							
	Polymères		Additifs			Solvants		
	<i>PVDF</i>	<i>PMMA</i>	<i>PEG-200</i>	<i>PVP- K17</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Chloroforme</i>	<i>Acétone</i>	<i>TEP</i>
PS	-	16	0	0	0	84	-	-
PS-4Ti	-	16	0	0	4	80	-	-
PMMA	-	16	0	0	0	-	84	-
PMMA-4Ti	-	16	0	0	4	-	80	-
M-SA	6	6	0	0	0	-	-	88
M-AA	6	6	25	5	0	-	-	58
M-10%	5	5	25	5	0	-	-	60
M-14%	7	7	25	5	0	-	-	56
M-xTi	6	6	25	5	0,12	-	-	57,88
	6	6	25	5	0,25	-	-	57,75
	6	6	25	5	0,50	-	-	57,50

II.3. Caractérisation des membranes

La caractérisation des membranes est primordiale afin de comprendre les mécanismes de transfert mis en jeu et d'améliorer leurs performances. C'est pourquoi il est nécessaire d'ajuster les paramètres opératoires et les conditions optimales de fonctionnement afin de maîtriser le procédé membranaire. Deux catégories de paramètres sont souvent considérées [171] :

- Les paramètres concernant la morphologie : tailles des pores, distribution des tailles des pores, épaisseur membranaire, hydrophobicité, résistance mécanique....
- Les paramètres concernant les performances: perméabilité, rétention et activité photocatalytique

II.3.1. Epaisseur et viscosité

L'épaisseur de la membrane a été mesurée en utilisant un micromètre numérique (Carl Mahr, Göttingen, Allemagne) avec une précision de $\pm 0,001$ mm. Six mesures ont été effectuées pour chaque membrane et une valeur moyenne est tabulée.

Les mesures de viscosité des solutions de collodion ont été effectuées en utilisant un viscosimètre DVI-Brookfield à 90°C.

II.3.2. Pression transmembranaire

La pression transmembranaire PTM est la force agissante de l'opération définie par la moyenne des pressions alimentation, et rétentat, à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat, (soit la perte de charge dans les pores de la membrane) en filtration tangentielle est mesurée comme suit :

$$\text{PTM} = \frac{P_1 + P_2}{2} - P_3 \quad (\text{II.1})$$

Avec

P1 : pression liquide en entrée de module en bar,

P2 : pression rétentat en sortie de module en bar,

P3 : pression perméat en bar,

II.3.3. Flux et Perméabilité

C'est le débit à travers la membrane par unité de surface géométrique. Dans le cas d'une membrane poreuse, il peut être défini par la relation de Poiseuille (Eq II.2) en considérant que la membrane est un réseau de capillaires cylindriques de rayon constant et que l'écoulement y est laminaire.

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{n_p}{A} \frac{r^4}{8\mu l} \Delta P \quad (\text{II.2})$$

Avec :

J: flux (m/s unité usuelle : L/ h.m²)

Q : débit (m³/s unité usuelle : L/h)

A : surface de la membrane (m²)

n_p : nombre de pores par unité de surface

r : rayon des pores (cylindrique) (m)

l : épaisseur de la membrane (m)

μ : viscosité dynamique du solvant (Pa.s)

PTM : pression transmembranaire (Pa, unité usuelle : bar)

La perméabilité est une caractéristique physique qui caractérise le transport du solvant à travers la membrane. Elle dépend principalement de la taille des pores, de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses ainsi que des propriétés chimiques des membranes.

C'est une propriété de transport macroscopique exprimant le rapport entre un gradient de pression imposé à un fluide pour traverser le milieu et le flux résultant. Afin de ne pas rentrer dans les détails de la structure de la membrane et sous l'action de la PTM, le solvant entraîne sélectivement les solutés à travers la membrane. Le flux de solvant J , qui traverse la membrane est proportionnel à la pression transmembranaire selon la loi de Darcy : On définit la perméabilité L (Eq II.3) qui est valable pour toutes les membranes

(II.3)

Avec

L : perméabilité de la membrane ($m / s \cdot Pa$ ou $L / h \cdot m^2 \cdot bar$)

PTM : pression transmembranaire (Pa ou bar)

La perméabilité à l'eau pure PWP (Pure Water Permeability) a été mesurée à 25°C en utilisant une cellule de laboratoire à flux croisé. De l'eau pure a été pompée à travers la membrane au moyen d'une pompe péristaltique. Nous avons découpé des échantillons circulaires de membranes planes de 47 mm de diamètre, soit une surface de filtration de 17 cm². On découpe 3 échantillons en différents endroits de chaque membrane plane. La moyenne des perméabilités mesurées sur les trois échantillons qui sera considérée comme étant la perméabilité de la membrane. On pèse le perméat récolté pendant 1 min à chaque pression transmembranaire en augmentant la pression (de 0,5 à 1,5 bars) puis en diminuant la pression (ordre inverse avec les mêmes paliers de mesure). La perméabilité à l'eau PWP ($L/h \cdot m^2 \cdot bar$) a été calculée en fonction du temps unitaire par l'équation II.4 :

— (II.4)

Où

V_P est le volume du perméat exprimé en (L),

A est la surface de la membrane en (m²),

t est le temps en (h)

P la pression de travail en (bar).

Trois échantillons d'une même membrane ont été testés pour confirmer la reproductibilité et les résultats tabulés représentent les valeurs moyennes.

II.3.4. Sélectivité

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rétention (appelé aussi taux de rejet), caractérise le passage d'un soluté (sel, macromolécule ou particule) à travers la membrane. Le taux de rétention TR est donné par l'expression suivante [81] :

$$\text{TR} = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

C_0 : la concentration du soluté dans la solution initiale en mg/L

C_p : la concentration du soluté dans le perméat en mg/L.

Un taux de rejet de 1 signifie que le soluté est complètement retenu par la membrane (la concentration dans le perméat $C_p=0$) alors qu'un taux de rejet de 0 correspond à un soluté non retenu, concentration identique dans le perméat C_p et la solution initiale C_0 ($C_p=C_0$).

II.3.5. Porosité

La porosité des membranes a été déterminée par la méthode gravimétrique [172], mesurant la masse du liquide contenu dans les pores de la membrane (le Kérosène dans notre cas comme le suggère la littérature [173-175]).

La porosité est définie comme le volume des pores divisé par le volume total des membranes en feuille plate, a été calculé en utilisant la corrélation suivante [107,176] :

$$P = \frac{m_h - m_s}{\rho_p - \rho_s} \quad (\text{II.6})$$

Où :

m_h est la masse de la membrane humide,

m_s est la masse de la membrane sèche,

ρ_s est la densité du kérosène (0,82 g/cm³)

ρ_p est la densité du polymère (PVDF (1,78 g/cm³) et PMMA (1,17 g/cm³))

Les tests ont été effectués trois fois pour chaque membrane et une valeur moyenne de la porosité est donnée.

II.3.6. Angle de contact

Nous avons analysé l'hydrophilie de surface de nos membranes par la mesure d'angles de contact à 20°C. Les mesures de l'angle de contact ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre optique CAM100 Instrument, Nordtest srl, GI, Serravalle Scrivia (AL) Italie via la méthode de la goutte.



Figure II.14. Tensiomètre optique pour la mesure de l'angle de contact

Cette méthode consiste à déposer une goutte d'eau bi-distillée sur la surface de la membrane en utilisant une micropipette, la lecture se fait instantanément en se référant la géométrie de la goutte comme le montre la figure II.15. Plusieurs mesures sont effectuées, en moyenne six gouttes différentes sont déposées sur la même membrane.

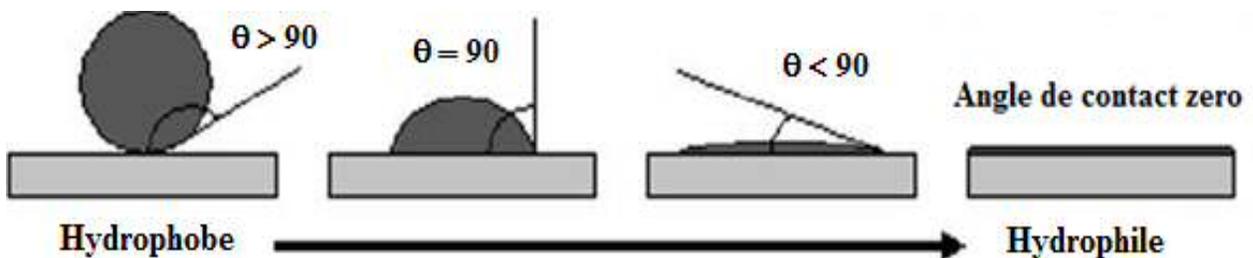


Figure II.15. Images de gouttes posées sur des substrats différents. Pour des angles $\theta < 90^\circ$ la surface est dite hydrophile sinon la surface est dite hydrophobe

II.3.7. Résistance mécanique

Nous avons déterminé la résistance mécanique des membranes planes vis-à-vis d'une contrainte de traction longitudinale (uni-axiale) en utilisant l'unité de test Zwick/Roell (Z2.5, Zwick / Roell, Ulm, Allemagne), machine de traction INSTRON 3342 Series.

Pour ce test, nous avons découpé des échantillons rectangulaires de 5cm de longueur et 1cm de largeur, soit une surface de 5cm². L'unité est liée à un logiciel permettant de déterminer les différents paramètres tels que l'allongement à la rupture et le module de Young. Chaque échantillon a été étiré uni directionnellement à une vitesse constante de 5 mm/min; la distance initiale entre les pinces était de 50mm. Cinq spécimens ont été testés pour chaque échantillon de membrane.

II.3.8. Point de bulle et diamètre moyen des pores

Le point de bulle et la taille des pores ont été évaluées par le procédé de déplacement de liquide-gaz en utilisant un poromètre à écoulement capillaire PMI (CFP-1500 AEXL, Porous Materials Inc., Ithaca, NY, USA) comme indiqué ultérieurement [177,178]. Les membranes ont été maintenues dans un solvant (Porewick® Sigma-Aldrich, Milan, Italie, de tension superficielle 16 dyne/cm) pendant 24 h de sorte qu'elles soient complètement mouillées, et elles ont été placées dans la cellule scellée. L'azote s'écoule graduellement à travers la surface supérieure de la membrane en augmentant sa pression au fil du temps, pendant ce temps l'enregistrement de la pression et le débit du gaz à travers la membrane se fait automatiquement. Le « point de bulle », correspond à la pression à laquelle le premier écoulement de gaz est détecté, la pression du gaz augmente jusqu'à ce que tous les pores soient vides et l'échantillon soit considéré comme sec. Les débits de pression de gaz et de perméation à travers la membrane sèche ont été enregistrés, permettant le calcul de la distribution de taille de pore finale. La pression et le débit de gaz pour les échantillons secs ont également été enregistrés. Ce mode " humidification / séchage " a été sélectionné à l'aide du logiciel Cap-WIN. L'information relative à la taille des pores et à la distribution de la taille des pores a été déterminée en fonction de l'équation de Laplace :

(II.7)

Où d_p est le diamètre des pores, σ est la tension superficielle du liquide, θ est l'angle de contact du liquide (Supposé être 0 dans le cas du mouillage total), et P est la pression extérieure.

II.3.9. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie utilisant les diverses interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser. Un détecteur capte les interactions faisceau-matériau et fait correspondre à chaque pixel d'un écran le signal qu'il obtient pour un point donné de l'échantillon. Sur l'écran apparaît donc une « carte

» d'informations pour un paramètre de l'échantillon. L'observation par MEB permet de visualiser la morphologie microscopique des membranes et leur structure interne. On peut aussi vérifier la non-miscibilité (hétérogénéité du mélange) en observant la présence de nodules. Les observations des surfaces et des coupes transversales des membranes ont été réalisées, après revêtement à l'or fin sous pression réduite, à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Zeiss-EVO Ma10 (Oberkochen, Allemagne) disponible au laboratoire de l'ITM-CNR.

La préparation des échantillons pour imager les coupes transversales a été faite par immersion de l'échantillon de membrane dans le diazote liquide à -190 °C afin de permettre une fracture propre des membranes, et obtenir des sections nettes.

Le microscope électronique à balayage combiné avec l'énergie de rayons X dispersive de spectroscopie (JEOL EDS System Instrument 8230) a été utilisé pour enregistrer les micrographies MEB et spectres EDS. Ce qui nous a permis de visualiser l'inter dispersion des particules de TiO₂ dans la matrice de la membrane et sur la surface. Les échantillons ont été revêtus d'un dépôt Au-Pd avant l'acquisition des images MEB et avant de mesurer les spectres EDS. L'analyse élémentaire a été obtenue par EDS exprimés en pourcentage atomique.

Les agrandissements utilisés pour tous les échantillons des membranes préparées sont (5.00, 10.00 et 25.00) KX pour les surfaces supérieures et inférieurs et (2.00, 5.00 et 10.00) KX pour les coupes transversales.

II.3.10. Température de transition sol-gel

La solubilité du mélange PVDF/PMMA dans le TEP a été évaluée par le suivie de la transition sol-gel de solutions de collodion avec différentes concentrations massiques en polymère PVDF/PMMA (8 à 16%). Un récipient contenant la solution du mélange PVDF/PMMA/solvant a été chauffé dans un bain d'huile à 100 °C pendant quelques heures jusqu'à avoir une solution homogène. Ensuite, la température du bain d'huile a été maintenue à la valeur prévue à 100°C, avant d'arrêter le chauffage de la plaque chauffante ce qui a provoqué le refroidissement progressif de la solution dans le récipient. Les températures ont été prélevées chaque 5 min et le récipient a été incliné pour l'observation de l'état du mélange PVDF/PMMA/solvant à chaque température. Si le mélange était homogène et pouvait couler en douceur (à température élevée), il a été enregistré comme une "solution". Si le mélange était visqueux et partiellement solidifié (à basse température), il a été enregistré comme un "gel".

La température de transition sol-gel a été définie comme la température la plus basse à laquelle la solution du collodion PVDF/PMMA/solvant commence à changer de phase (du liquide vers le gel) et devient trouble.

II.4. Montage Expérimental

II.4.1. Réacteur membranaire photocatalytique

Dans notre étude, nous avons utilisé un réacteur membranaire photocatalytique différent de celui utilisé dans le processus de membrane simple. La différence est dans la conception de la cellule de filtration, elle assure le passage du rayonnement UV pour atteindre la surface de la membrane afin que la réaction photocatalytique puisse avoir lieu. La cellule photocatalytique a été conçue par DeltaE SRL (Rende (CS), Italie) spécialement dans le cadre de ce travail de thèse (Fig.II.16) pour le traitement simultané filtration membranaire et photocatalyse.

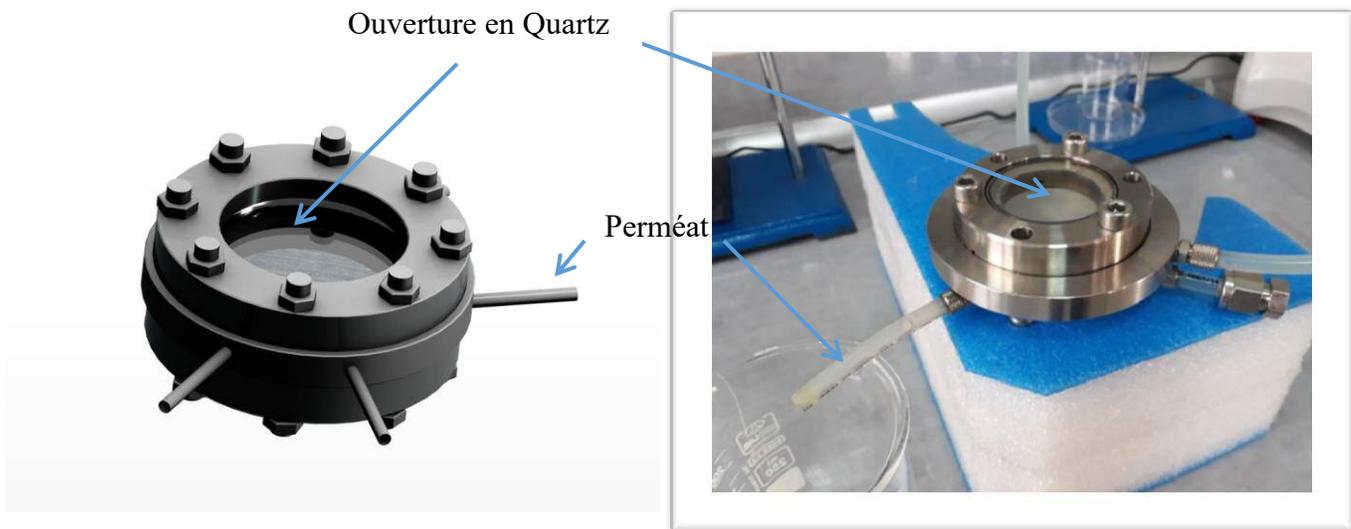


Figure II.16. Le photoréacteur à membrane photocatalytique conçu par DeltaE srl, Rende (CS), Italie

La Cellule AISI-304 en acier inoxydable à écoulement croisé (cross-flow) contient :

- Une base AISI-304 en acier inoxydable avec support à membrane de diamètre 47mm.
- Un couvercle en acier inoxydable AISI-304 avec fenêtre en verre "silice fondue - qualité UV" de diamètre effective 35mm, gamme de transmission de 0.20 μ m à 2.00 μ m
- Un O-Ring, 3mm
- Deux supports à membrane poreuse en acier inoxydable

- La plage de travail de la cellule :
- Pression maximale de service 2 bar
- Température de travail maximale 100 °C

II.4.2. Dispositifs expérimentaux

a) Perméabilité et filtration membranaire

Les tests de perméabilité à l'eau ainsi que les tests de filtration ont été assurés par le même dispositif expérimental présenté sur la figure III.17. Nous avons utilisé un banc d'essai à l'échelle laboratoire muni du réacteur membranaire photocatalytique présenté précédemment (Fig.II.16), relié à un réservoir d'alimentation en verre de capacité 5L, et d'une pompe péristaltique ISMATEC-IDEX Corporation assurant la circulation de la solution d'alimentation. Deux manomètres sont placés à l'entrée (P_1) et à la sortie (P_2) de la cellule de filtration. Deux manomètres sont placés à l'entrée (P_1) et à la sortie (P_2) de la cellule de filtration.

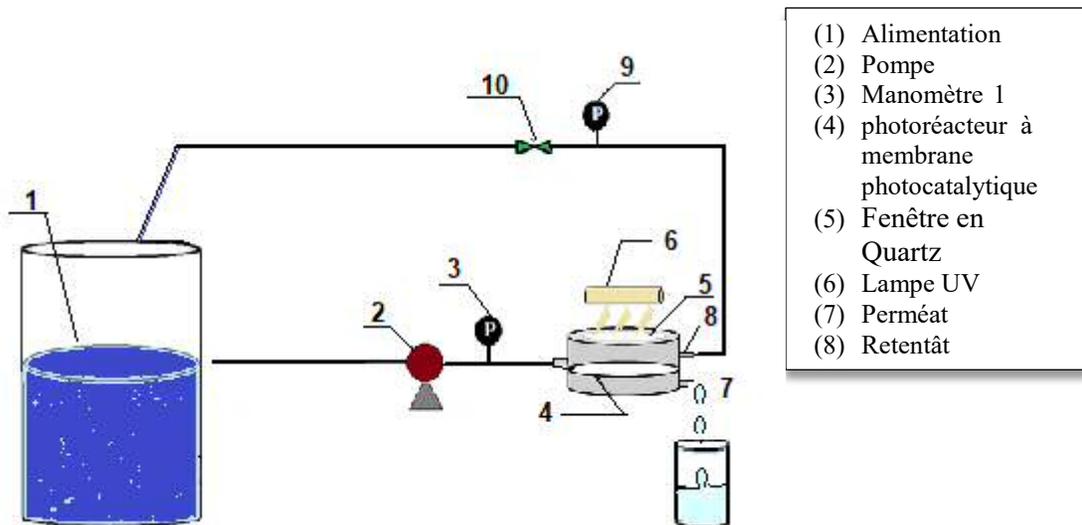


Figure II.17. Schéma du dispositif expérimental d'un système à écoulement croisé utilisé pour une membrane plane pour les tests de perméabilité et de filtration.

Au cours des différents essais, le protocole de fonctionnement suivi est de type « batch » en boucle ouverte, à concentration constante en recyclant le perméat dans le bac d'alimentation.

b) Photocatalyse solaire

La décoloration photocatalytique du polluant modèle BM a été effectuée dans un photoréacteur solaire situé à l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) à Bou-Ismaïl, plus précisément sur la façade du Nord de l'Algérie à 36°39' de latitude, 2°42' de longitude et à environ 5m d'altitude.

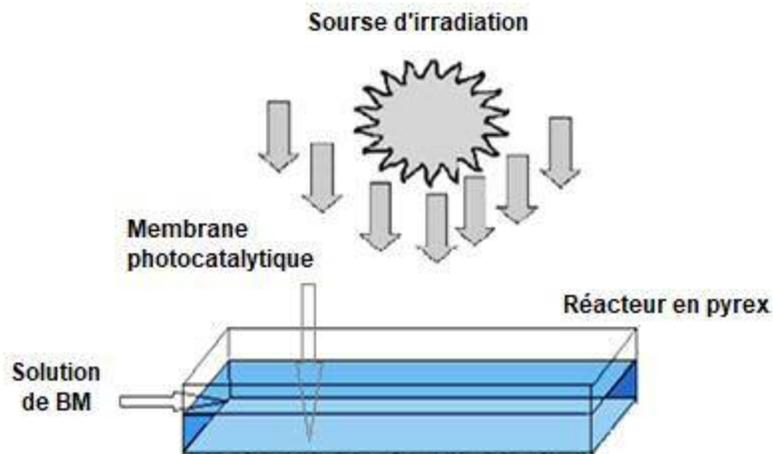


Figure II.18. Photoréacteur solaire développé à l'UDES

Le photoréacteur fabriqué en verre Pyrex est dimensionné pour un volume effectif d'environ 5 litres (32 cm de longueur 24 cm de largeur et 6,5 cm de hauteur), il contient un couvercle en verre aussi pour éviter l'effet de l'évaporation de la solution lors du traitement. Pendant les expériences une membrane contenant 4% en masse de TiO_2 est déposée au fond du réacteur comme le montre la figure II.18.

II.5. Evaluation des performances des membranes synthétisées

II.5.1. Procédure de la filtration membranaire

Les expériences de filtration ont été réalisées en utilisant le pilote présenté sur la figure II.17 au niveau du laboratoire de l'équipe EVER de l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES). Avant chaque teste du flux et des propriétés de rejet, la membrane est lavé par filtration de l'eau purifiée pendant 15min pour éliminer toute trace d'impuretés. Le rejet a été caractérisé par une eau synthétique de tartrazine après que de l'eau pure a été préalablement filtrée à travers la membrane jusqu'à ce que le flux soit stable.

Les tests de filtration ont été menés à température ambiante de manière continue sous une pression transmembranaire (ΔP) de 0,2 bar, avec la recirculation du retentât vers le bac d'alimentation tant dis que le perméat était collecté.

Pour chaque expérience, le volume d'alimentation initial était toujours le même et égal à 1L mais le temps nécessaires pour filtrer un volume de 500 ml changeait d'une membrane à une autre.

Une membrane plane de 47 mm de diamètre et 0,0013m² de surface effective (A) était supportée par une grille en acier inoxydable. Toutes les membranes ont été conditionnées par filtration d'eau pure jusqu'à stabilisation du débit avant les tests de filtration du polluant.

En tenant compte du diamètre moyen des membranes préparées qui varie entre 0,14 et 0,42 μm le colorant alimentaire Tartrazine de poids moléculaire de 534,36 g/mol a été désigné comme polluant modèle. La Tartrazine a été dissoute dans de l'eau purifié pour produire une solution colorée de concentration de 5mg/L.

Le flux de la membrane est déterminé à une pression moyenne de 0,5 bar en notant le temps nécessaire pour collecter un volume connu du perméat, le temps varie dans un intervalle de temps de 30mn. Afin d'économiser l'énergie nous avons utilisé une faible pression lors du processus de filtration.

La concentration initiale du polluant TRZ et les volumes du perméat collectés pour chaque membrane ont été déterminé quantitativement en utilisant le spectrophotomètre Shimadzu UV-VIS 18000, à une longueur d'onde de 427 nm pour la Tartrazine et de 664 nm pour le Bleu de Méthylène afin de mesurer l'absorbance de chaque colorant. L'absorbance est reliée à la concentration du polluant, les concentrations déterminées ont été utilisées pour le calcul du taux de rétention (R) pour chaque membrane.

II.5.2. Sources d'irradiation

Lors de cette étude deux sources d'irradiation différentes ont été utilisé pour la dégradation photocatalytique des colorants à savoir le rayonnement naturel solaire et le rayonnement artificiel à travers deux lampes UV.

II.5.2.1. Rayonnement solaire :

Le flux solaire est mesuré à des intervalles de temps de 5 minutes pendant la durée de l'expérience, en utilisant un pyranomètre (KIPP & ZONEN, CMP11). Un exemple d'un spectre solaire d'une journée typique bien ensoleillée est représenté sur la figure II.19.

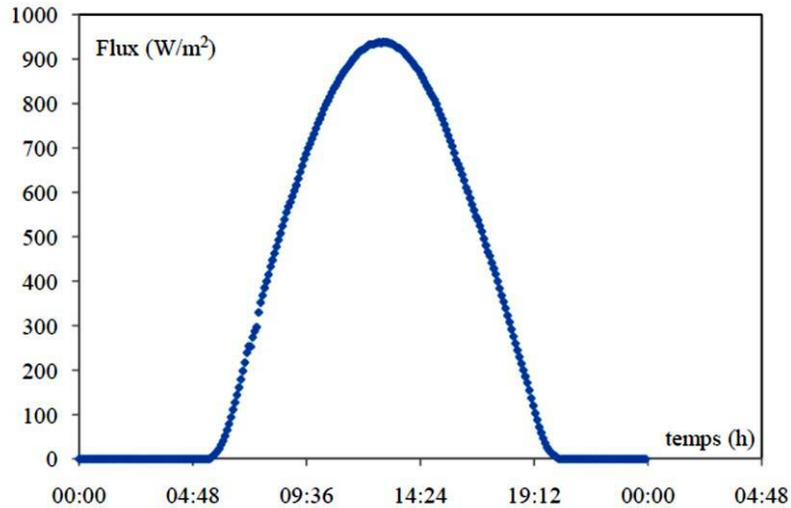


Figure II.19. Evolution temporelle du flux lumineux durant une journée ensoleillée typique (20 Juin) à l'UDES.

II.5.2.2. Rayonnement artificiel

Deux types de lampe UV ont été utilisés pour la dégradation du polluant modèle choisi par photocatalyse. Selon la disponibilité des lampes au niveau de chaque laboratoire ou les expériences ont été effectuées.

Lampe UV ZP type 500W (Helios Italquartz), émettrice de 254 nm à la lumière visible au niveau du laboratoire de l'ITM-CNR Italie.

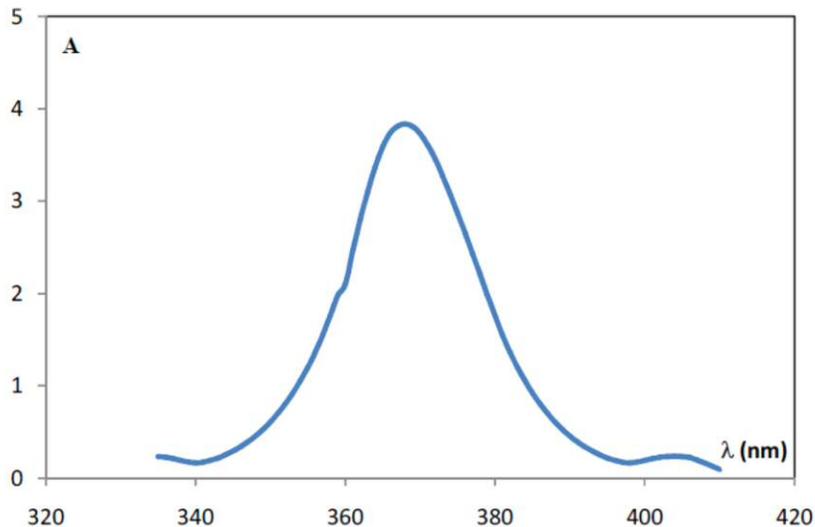


Figure II.20. Distribution spectrale de la lampe Philips PL-L 24W/10/4P.

Lampe U.V. Philips PL-L 24W/10/4P de 24W de puissance émissive à 365 nm. Le flux lumineux émis par deux lampes placées en parallèle a été mesuré par un luxmètre CI-500

illuminance spectrophotomètre de marque Konica Minolta. La distribution spectrale de la lampe est donnée dans la Figure II.20.

II.5.3. Procédure de la photocatalyse

L'activité photocatalytique des différentes membranes synthétisées lors de cette étude a été évaluée en suivant la dégradation du Bleu de Méthylène de concentration initiale connue. Chacune des membranes photocatalytiques contenant des particules en TiO_2 incorporées dans la matrice a été placée au fond du photoréacteur et exposé à la lumière UV artificiel ou solaire.

a) Membranes en PS et PMMA

Les tests photocatalytiques de ces deux membranes ont été effectués sous irradiation UV solaire et artificielle au niveau du laboratoire de traitement des eaux à l'UDES. Une pièce de même surface de chacune des membranes PS et PMMA a été immergée dans un litre de solution synthétique du BM, irradiée par rayonnement solaire ou artificiel pendant une période de 300min. Le pH de la solution n'a pas été ajusté (**pH libre**) et la température n'a pas été contrôlée variant de 22 à 30°C. La concentration du colorant a été enregistrée par un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu-1800). Les changements dans la concentration de MB ont été surveillés à leurs longueurs d'onde caractéristiques d'absorption de 609 et 664 nm à l'aide du spectrophotomètre UV-visible. L'absorbance à 664 nm a été utilisée pour le calcul du taux de décoloration du BM.

Différentes séries d'expériences ont été réalisées afin d'étudier l'effet de quelques paramètres opératoires affectant la dégradation du BM à savoir la concentration initiale du polluant, le pH de la solution et la nature de la source d'irradiation. Pour cette étude deux séries de solutions de BM ont été préparées, différentes concentrations initiales (10, 20 et 30 mg/L) et différentes valeur de pH (3 à 10).

Dans toutes les expériences, un échantillon de 2 ml est pipeté à des intervalles de temps de 10 min et une variation de la transparence de la solution de colorant a été observée. L'influence de la source d'irradiation sur l'efficacité de la dégradation a été examinée pour la membrane PS/Acétone à une concentration constante du BM de 10 mg /L.

b) Membranes nano-composites TiO_2 -PMMA-PVDF/TEP

Les expériences de l'activité photocatalytique des membranes TiO_2 -PMMA-PVDF ont été réalisées au laboratoire de l'Institut de Technologie des Membranes ITM-CNR, Italie dans le cadre du Programme National Exceptionnel (PNE).

Des membranes photocatalytiques de même dimension (4cm x 4 cm) avec différentes teneur en TiO₂ (0,12, 0,25 et 0,5 %) ont été immergées dans un réacteur en pyrex transparent d'une capacité de 500 ml. Une solution synthétique aqueuse du Bleu de Méthylène (BM) de concentration initiale de 5 mg/L a été préparée. L'absorbance maximale du BM à une longueur d'onde $\lambda = 664\text{nm}$ a été enregistrée par spectrophotomètre UV visible Shimadzu. Une courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration du BM a été élaborée afin de suivre l'évolution de la concentration du BM au cours du temps. L'efficacité photocatalytique pour toutes les expériences a été exprimée en pourcentage d'élimination en utilisant la formule :

$$\text{---} \quad \text{(II.11)}$$

Où C_0 est la concentration initiale du polluant après l'équilibre et C_t est la concentration après t minutes d'irradiation exprimé en mg/L.

Chapitre III

Résultats & Discussion

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus dans ce travail de thèse concernant la synthèse, la caractérisation et l'étude de performances de différentes membranes organiques préparées par la technique de l'Inversion de Phase. Une méthode où le choix du polymère et du solvant ainsi que les différentes conditions de préparation représentent des étapes très importantes vu leur importants effets sur la nature et la structure des membranes désirées. Afin de préparer des membranes poreuses ayant une activité photocatalytique, nous avons utilisé plusieurs systèmes « Polymère/Solvant ». Nous avons dans un premier temps élaboré des membranes organiques, en utilisant les deux systèmes PS/chloroforme et PMMA/Acétone.

Par la suite et dans le souci d'améliorer les performances des membranes telles que la perméabilité et la résistance mécanique, nous avons préparé des solutions de collodion à partir de mélange de polymères. En raison de la bonne compatibilité du PVDF avec le PMMA, nous l'avons choisi comme deuxième polymère du mélange. Les additifs comme la PVP et le PEG ont été également rajouté à la solution pour leur effet sur la formation des pores. Le mélange (Polymère, additifs, catalyseur) a été dissous dans le solvant alternatif TEP pour former la solution de collodion, à partir de laquelle les membranes photocatalytiques PMMA-PVDF-Ti ont été préparées. La caractérisation des membranes élaborées nous a permis d'étudier l'effet de quelques paramètres de préparation sur la morphologie et le comportement des membranes. L'étude des performances de filtration et de l'activité photocatalytique des différentes membranes préparées a été réalisée aussi.

Afin de faciliter la lecture de cette thèse, le détail des différentes étapes suivies et les conditions de travail sont regroupées dans le tableau III.1:

Tableau III.1. Tableau récapitulatif des différentes membranes élaborées ainsi que leur caractérisation

Code de la Membrane	Technique de préparation	Composition de la solution				Caractérisation	Performances des membranes		
		Solvant	Polymère	Additifs	Catalyseur		Photo-catalyse UV	Photo-catalyse Solaire	Tests de Filtration
PS PS-4Ti	VIPS-NIPS	Chloroforme	PS	----	TiO ₂ Commercial	MEB	BM	BM	Membranes denses
PMMA PMMA-4Ti	VIPS-NIPS	Acétone	PMMA	----	TiO ₂ Commercial	MEB	BM	BM	Membranes fragiles
M-SA M-AA M-xTi	VIPS-NIPS	TEP	PMMA + PVDF	PVP + PEG	TiO ₂ P25	- MEB - MEB+EDS - PWP - Diamètre moyen des pores - Porosité - Résistance mécanique - Angle de contact - Viscosité - Point trouble	BM	-----	TRZ

III.1. Membranes en Polystyrène (PS)

Les membranes en polystyrène ont été préparées par la technique de l’Inversion de Phase au niveau du laboratoire de traitement des eaux de l’Unité de Développement des Equipements solaires (UDES). Avant de choisir la composition finale du collodion, plusieurs essais préliminaires ont été effectués et ce en se basant sur des travaux de recherches antérieurs [85,179,180].

III.1.1. Caractérisation de la membrane

La morphologie des membranes composites PS-4Ti est observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB de type JEOL (JSM-6300 SEM, JEOL Ltd., Japon) sis au niveau du laboratoire des Energies Renouvelables et Ressources Naturelles NRRE du Centre de Recherche et de la Technologie, CERTH en Grèce.

Les images de la surface et de la coupe transversale de la membrane sont représentées sur la figure III.1. L’épaisseur de la membrane est estimée à environ 30 μm comme c’est indiqué sur la figure III.1(b).

Sur la figure III.1(a), on observe la surface lisse de la membrane à un grossissement de 1000 X, des points clairs sont formellement visibles à la surface et qui représenteraient les particules de TiO_2 . La distribution des particules de TiO_2 est relativement uniforme dans la matrice suggérant que les membranes synthétisées sont de nature homogène et formant une membrane dense.

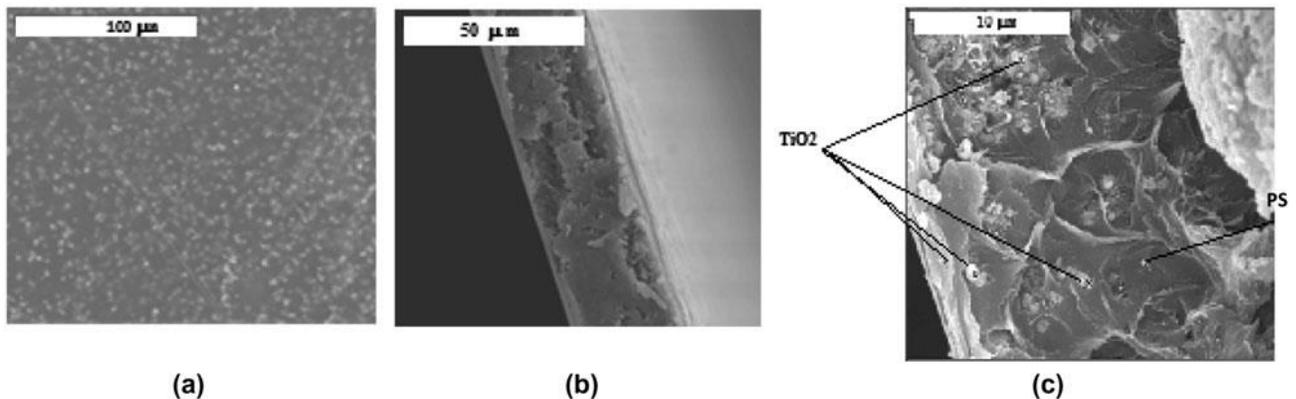


Figure III.1. Images MEB (a) surface et (b et c) section transversale de la membrane composite PS-4Ti.

Lors du test de perméabilité à l’eau pure de la membrane, nous n’avons enregistré aucun flux. Et ce même en augmentant la pression jusqu’à une valeur de 10 bars suggérant que la membrane testée serait dense.

III.1.2. Performances photocatalytiques

Avant d'entamer les expériences de la photocatalyse, des tests de la photolyse et de l'adsorption ont été réalisées afin de comparer les différents procédés. Les expériences des différents procédés ont été menées avec les mêmes conditions opératoires. Une solution synthétique de 1 litre de Bleu de Méthylène (BM) de 10 mg/L a été préparée et mise en contact avec les membranes composites dans le réacteur déjà présenté dans le chapitre 2 (Figure II.18) pendant 300 min.

Il est à noter que pour les expériences de la photolyse et de l'adsorption une membrane en PS sans catalyseur est immergée dans la solution de BM, alors que pour la photocatalyse la membrane PS-4Ti est utilisée. La membrane est conservée dans l'obscurité pour le test de l'adsorption et elle exposée au rayonnement solaire pour le test de photolyse ainsi que la photocatalyse.

Les résultats ont révélé une élimination de 70% en colorant par le procédé de photocatalyse après une durée de 300min d'irradiation solaire en utilisant la membrane PS-4Ti. Les courbes présentées sur la figure III.2 indiquent une différenciation en taux de rendements obtenus dans les trois procédés ; le taux d'élimination du BM par le procédé de photolyse est de 35%, cette valeur est à comparer avec celle obtenue lors de l'adsorption seule qui est de 3%.

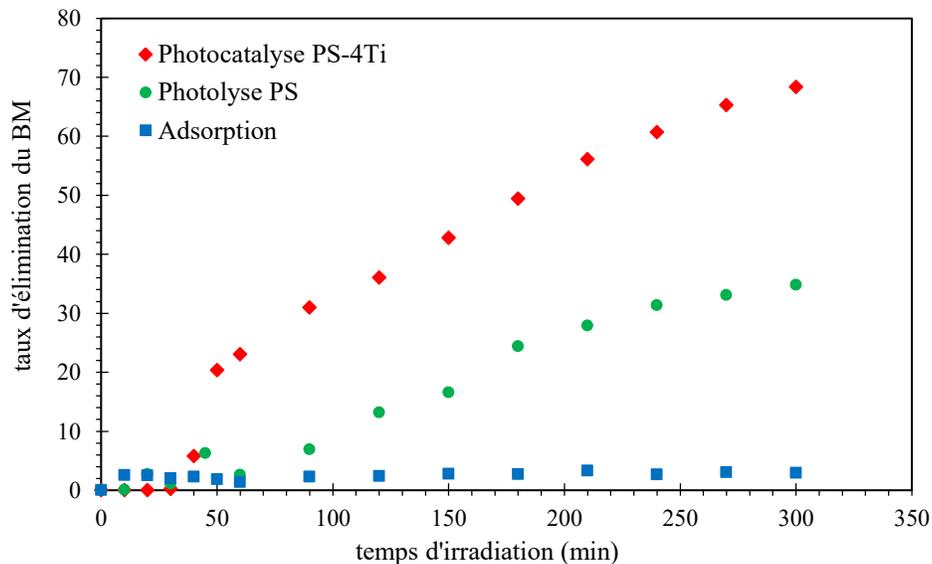


Figure III.2. Taux d'élimination du BM par différents procédés sous irradiation solaire ($V_t=1L$, $C_{BM}=10$ mg/L, pH 6-7)

III.1.2.1. Effet de la concentration initiale du polluant

Il est connu qu'en photocatalyse, le taux de dégradation d'un composé organique présente un palier correspondant au phénomène de saturation du catalyseur [181,182], lorsqu'une certaine concentration y est atteinte, le taux de dégradation n'augmente plus, et peut même dans certains cas présenter une décroissance.

Il est important donc d'étudier le comportement de la membrane vis-à-vis de la charge en polluant. Ce qui mène à étudier l'influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation photocatalytique, qui est un aspect important dans la détermination de l'efficacité du procédé.

Les résultats ont révélé que le taux de photodégradation a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant qui variait entre 10 et 30 mg/L. Après 5 h d'exposition au soleil, le taux d'élimination le plus élevé a été observé pour une concentration initiale en BM de 10mg/L, voire 70% de dégradation. Des taux de décomposition proches ont été obtenus pour 20 mg/L et 30 mg/L de concentration initiale respectivement 46 % et 30%.

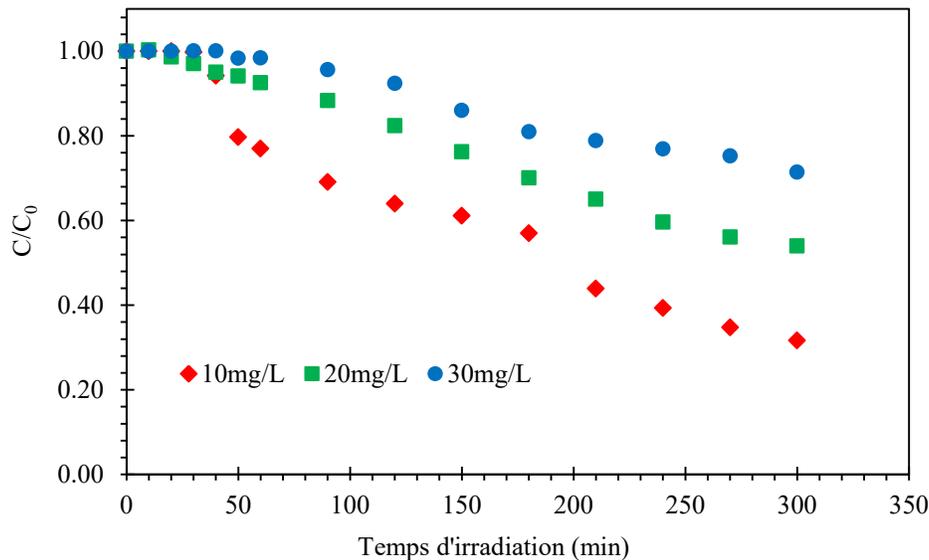


Figure III.3. Effet de la charge initiale du BM sur la dégradation photocatalytique sous irradiation solaire ($V_t=1L$, pH 6-7, PS-4Ti)

Sur la figure III.3 les courbes de l'évolution de la concentration réduite du BM en fonction du temps présentent une même allure décroissante et ce pour les différentes charges. Ceci est dû au fait que lorsque la concentration initiale augmente, de plus en plus de substances organiques sont adsorbées à la surface du TiO_2 par conséquent, la génération de radicaux

hydroxyle serait réduite car il y a moins de sites actifs pour l'adsorption d'ions hydroxyle et la génération de radicaux hydroxyle. En outre, lorsque la concentration de la solution de colorant augmente, les photons sont interceptés avant d'atteindre la surface du catalyseur. Par conséquent, l'absorption des photons par le catalyseur diminue et le niveau de dégradation est réduit [183-185].

Cependant même si les profils de dégradation étaient similaires pour les différentes concentrations, d'autres paramètres en photocatalyse solaire doivent être pris en compte pour une meilleure comparaison.

En utilisant le rayonnement solaire comme source d'irradiation Ultraviolette il est pratiquement impossible de travailler dans des conditions constantes d'illumination sous irradiation solaire. Il était alors convenable d'utiliser une approche mathématique pour traiter les données obtenues. Nous avons utilisé une relation entre le temps de l'expérience (t_n), le volume total utilisé dans l'expérience (V_t), la surface du réacteur irradiée (A_r) et la densité de la puissance de l'irradiation ($U.V.G = W.U.V. m^{-2}$) mesurée par le pyranomètre CMP 11 (285–2,800 nm).

Un grand nombre de chercheurs ont utilisé l'équation III.1 permettant la comparaison de la cinétique de dégradation en prenant en compte les différentes conditions de fonctionnement (surface et volume d'irradiation du réacteur) quelles que soient les conditions météorologiques et l'irradiation solaire. Ainsi, les résultats pourraient être référencés comme énergie UV accumulée $Q_{UV, n} (kJ L^{-1})$ [186-189].

$$— \quad (III.1)$$

Où t_n (s) est le temps correspondant à l'échantillon n, V_t le volume total du réacteur (1L), A_r la surface illuminée ($0,0768 m^2$) et le rayonnement ultraviolet solaire moyen (Wm^{-2}) mesuré pendant la période .

L'évolution de la concentration réduite en BM en fonction de l'énergie accumulée est représentée sur la figure III.4 pendant 300 min d'irradiation solaire entre 9h et 15h, la période où l'intensité du flux solaire est maximale.

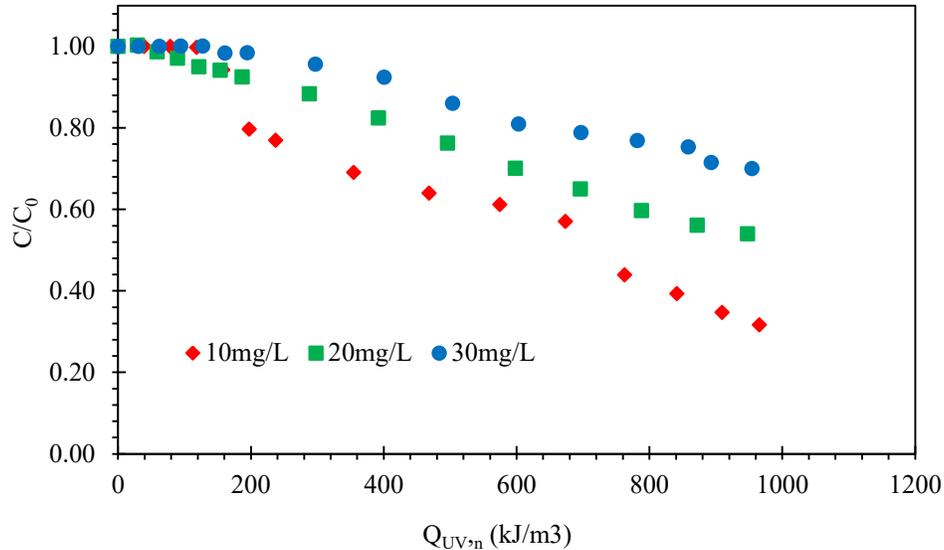


Figure III.4. Dégradation photocatalytique solaire de différentes charges initiales en BM par rapport à la quantité d'énergie accumulée ($V_t = 1L$, pH 6-7, PS-4Ti)

Les courbes de la concentration réduite en BM en fonction de l'énergie accumulée ont la même allure que celles en fonction du temps. La concentration réduite du BM diminue en fonction de l'augmentation de l'énergie accumulée. Cela peut signifier que l'élimination du BM dans ce cas, ne dépend que de la concentration initiale et l'intensité du soleil.

Nous constatons aussi d'après la figure III.4 que la dégradation du BM est lente pour une énergie $Q_{UV} \leq 200 \text{ kJ/m}^3$. La dégradation devient plus rapide lorsque l'intensité du soleil devient plus élevée entre 670 kJ/m^3 et 1000 kJ/m^3 .

L'évolution des spectres de l'absorbance dans le domaine (UV-VIS) de la solution du BM pour différentes charges en polluant (10, 20 et 30 mg/L) est représentée sur la Figure III.5. Nous pouvons constater qu'il n'y a pas eu de changement significatif dans les spectres pendant toute la durée d'irradiation solaire. L'intensité à 609 et 664 nm a diminuée progressivement durant la dégradation du BM pour toute la gamme de concentration étudiée. Cela peut révéler que les intermédiaires n'absorbent pas aux longueurs d'onde analytiques de 609 et 664 nm, ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Behnajady et al [184].

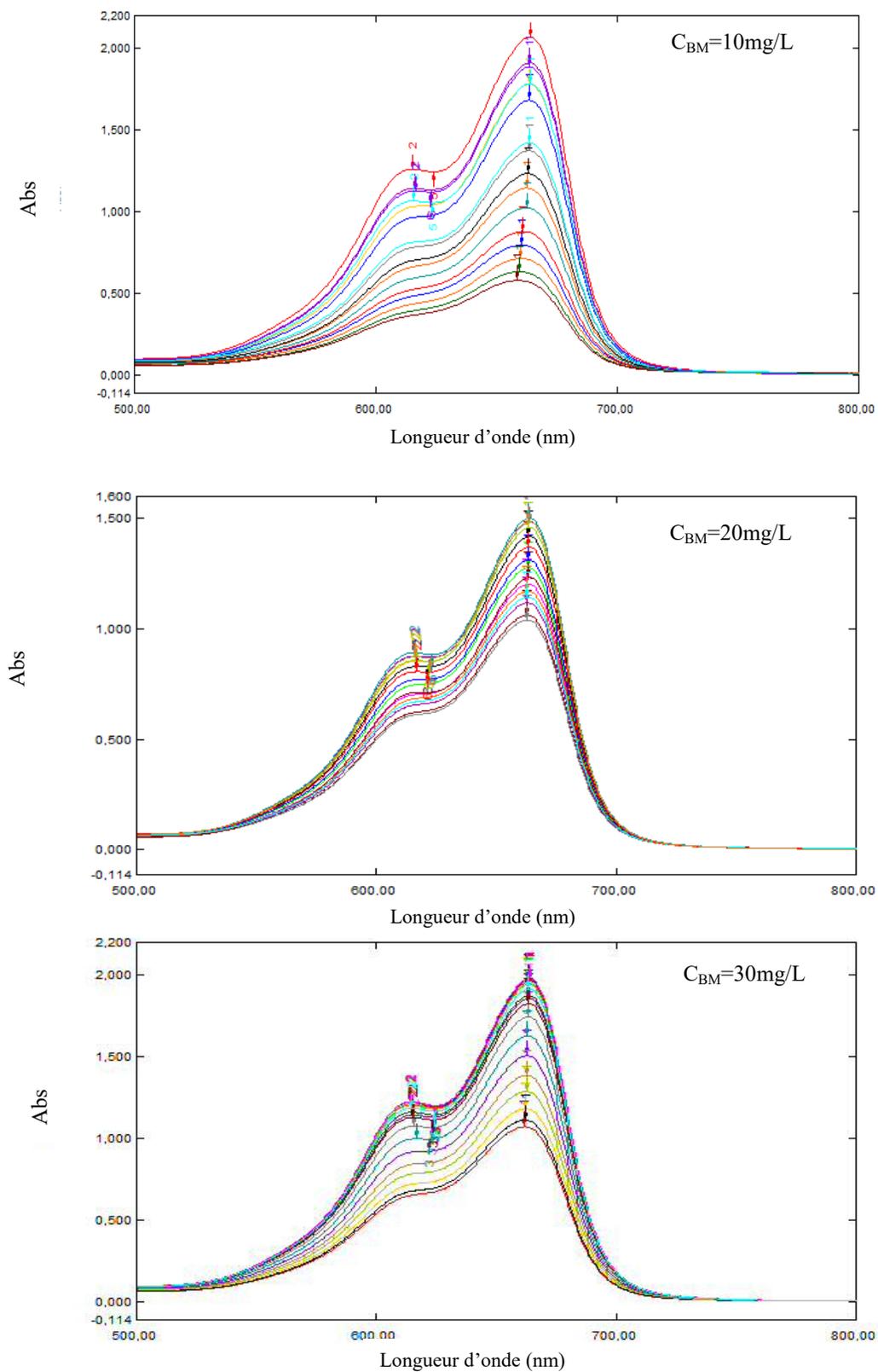


Figure III.5. Les changements dans les spectres UV-vis du BM pour différentes charges initiales sous irradiation solaire ($V_t = 1\text{L}$, pH 6-7, PS-4Ti, $t = 300 \text{ min}$)

a) Effet du pH de la solution sur l'élimination du BM

Le pH de la solution à traiter est un paramètre complexe puisqu'il est lié à l'état d'ionisation de la surface et au pH Zéro Charge (pH_{PZC}). Pour le photocatalyseur TiO_2 , le pH_{PZC} est compris entre 6 et 6,5 [190].

(III.2)

(III.3)

Cinq valeurs de pH ont été sélectionnées : deux pH acides (3 et 5), deux basiques (9 et 11) et pH neutre (7). Les valeurs de pH ont été ajustées en ajoutant une solution basique (NaOH: 1M.) ou acide (HCl: 1M.) à la solution du BM. La dégradation solaire du BM pour les différentes valeurs de pH est représentée sur la figure III.5.

D'après les résultats on constate que la dégradation du BM est bien influencée par le pH de la solution et c'est le pH basique qui favorise le plus la dégradation du BM sous irradiation solaire. Au pH le plus élevé (pH 11), il y a probablement un excès d'anions d'hydroxyle, ce qui peut faciliter la photogénération des radicaux hydroxyles [191-193].

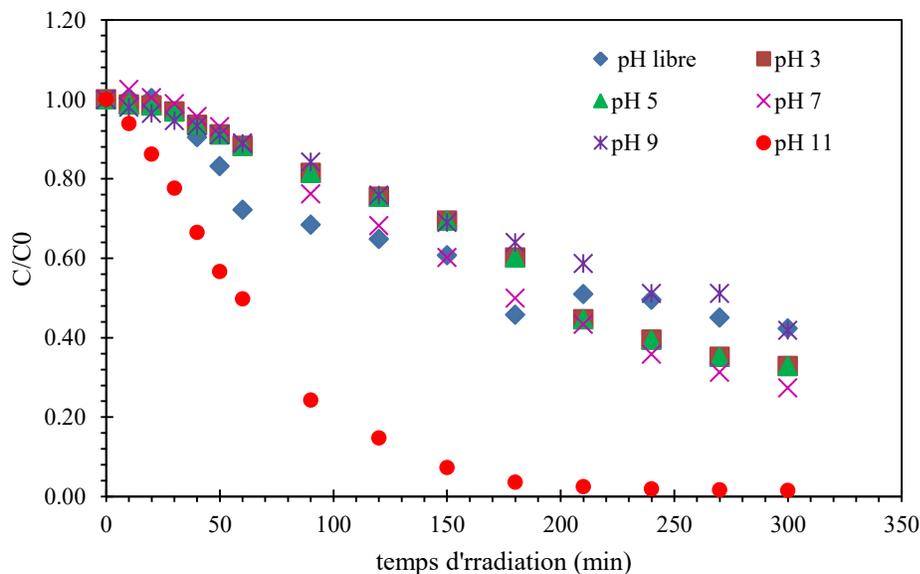


Figure III.6. Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du BM sous irradiation solaire ($V_t=1\text{L}$, $C_0=10\text{ mg/L}$, PS-4Ti)

C'est peut être due à une plus grande disponibilité des ions OH^- en se combinant avec des trous, qui sont générés par l'excitation électronique du catalyseur dans la plage de pH 11.

La dégradation photocatalytique est imputée plus à la formation de radicaux hydroxyyles que l'oxyde supra () [194].

La forme des courbes de la figure III.6 est exponentielle, ce qui nous laisse prédire que la cinétique de dégradation du BM serait de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse pour les différentes valeurs de pH des solutions ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $[-\ln(C/C_0)]$ en fonction du temps représenté sur la figure III.6.

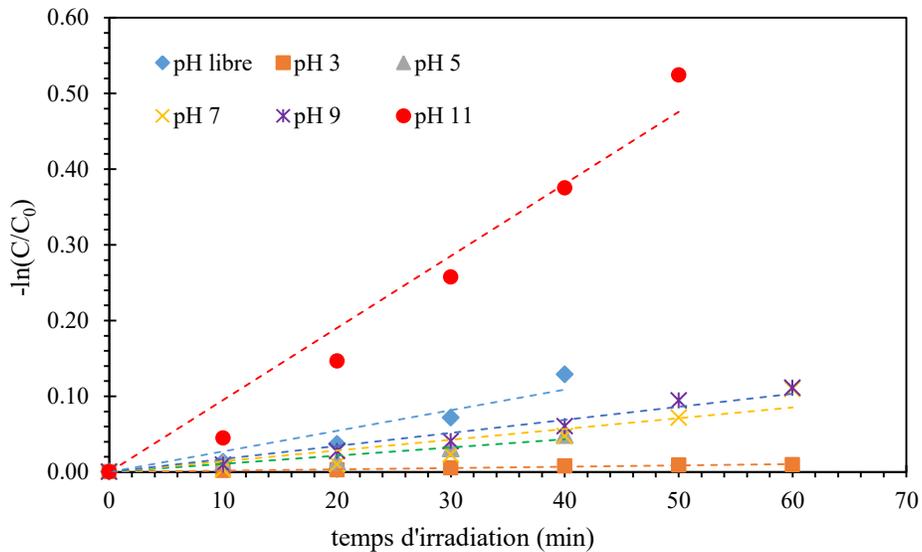


Figure III.7. Cinétiques de dégradation du BM pour différentes valeurs de pH sous irradiation solaire ($V_t=1L$, $C_0=10$ mg/L, PS-4Ti)

La vitesse initiale de photodégradation du BM a été évaluée en utilisant la forme linéarisée de l'équation de Langmuir-Hinshelwood, qui est bien ajustée sur toute la gamme de concentration et à partir de laquelle les constantes de vitesse apparentes k_{app} , la vitesse initiale de dégradation (r_0) et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ ont été déterminés et regroupés dans le tableau III.2.

Les résultats du tableau III.2 indiquent que la valeur de la constante de vitesse pour le pH3 ($0,0002$ min^{-1}) est largement inférieure à celle obtenue pour pH 11 qui est estimée à $0,0099$ min^{-1} . Ce qui explique que le taux de photodégradation du BM est important pour les valeurs de pH basiques, où le pourcentage de dégradation atteint 98% dans le cas du pH 11 alors qu'il ne dépasse pas 20% pour un pH=3 acide. Cependant pour les pH 5, pH 7 et pH 9 les valeurs des constantes de vitesses, les vitesses initiales ainsi que le taux de dégradation sont dans la même gamme.

Le temps de demi-réaction le plus bas obtenu de 58 min, correspondant au temps nécessaire pour que la concentration initiale chute de moitié est noté pour le même pH 11.

Table III.2. Valeurs des constantes cinétiques (k_{app}), vitesses initiales (r_0) taux de dégradation (X%) et le temps de demi réaction ($t_{1/2}$) pour différents pH de solution sous irradiation solaire ($V_t=1L$, $C_0=10$ mg/L, PS-4Ti)

	k_{app} (min^{-1})	r_0 (mg/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	X (%)	R^2
pH libre (non ajusté)	0,0027	0,026	257	70,49	0,91
pH3	0,0002	0,002	3466	15,96	0,97
pH5	0,0011	0,011	630	60,70	0,93
pH7	0,0014	0,013	495	68,78	0,85
pH9	0,0017	0,017	408	64,63	0,96
pH11	0,0099	0,086	70	98,05	0,97

L'étude de l'effet du pH sur l'efficacité du procédé de photodégradation des colorants est une tâche très ardue. En raison du comportement amphotère de la plupart des semi-conducteurs oxydes, le pH régirait le taux de réaction sur la surface des particules semi-conductrices, puisqu'il influence les propriétés de charge de surface des photocatalyseurs.

En outre, les effluents industriels peuvent ne pas être neutres. Par conséquent, l'effet du pH sur le taux de dégradation doit être pris en considération.

b) Effet de la source d'irradiation

L'influence de la source lumineuse et son intensité sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique a été étudiée pour une solution de concentration initiale en BM de 10mg/L. La membrane PS-4Ti immergée dans la solution du BM a été irradiée par deux sources lumineuses différentes, un rayonnement naturel « *solaire* » et un rayonnement artificiel par « *lampe UV* ».

La figure III.8 représente l'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps et en fonction de l'énergie accumulée durant le procédé photocatalytique en utilisant les deux sources d'irradiation solaire et lampe UV. Les résultats ont relevé une grande différence du taux de dégradation du BM en changeant la source d'irradiation.

L'utilisation de systèmes solaires pour le traitement de l'eau repose sur deux facteurs: le pourcentage élevé de photons UV dans la composante diffuse du rayonnement solaire et la dépendance des taux de dégradation à l'intensité lumineuse.

Pour une irradiation solaire qui correspond à une énergie UV accumulée moyenne de $Q_{UV} = 965 \text{ kJ/m}^3$ nous avons obtenu un taux de 68% de dégradation du BM après 300min d'irradiation sans ajustement du pH de la solution. En comparaison avec les résultats obtenus lors de l'utilisation de la lampe UV PL24W/104P ($\lambda \text{ max}=365\text{nm}$), 20% du BM a été éliminé pour les mêmes conditions opératoires. Il devient évident que la dégradation du BM augmente avec l'augmentation de l'intensité lumineuse comme c'est indiqué sur la figure III.8.

Le tracé de l'évolution temporelle de la concentration réduite du BM est identique à celui en fonction de l'énergie accumulée, les courbes ont la même allure décroissante. Cependant, l'intensité de la lampe est limitée ce qui explique la différenciation du taux d'élimination du BM qui ne dépasse pas 20%.

L'irradiation UV génère les photons requis pour le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction d'un photocatalyseur semi-conducteur, et l'énergie d'un photon est liée à sa longueur d'onde et l'énergie globale entrée à un processus photocatalytique dépend de l'intensité lumineuse. Le taux de dégradation augmente lorsque plus de rayonnement tombe sur la surface du catalyseur et, par conséquent, plus de radicaux hydroxyles sont produits [184,195,196]

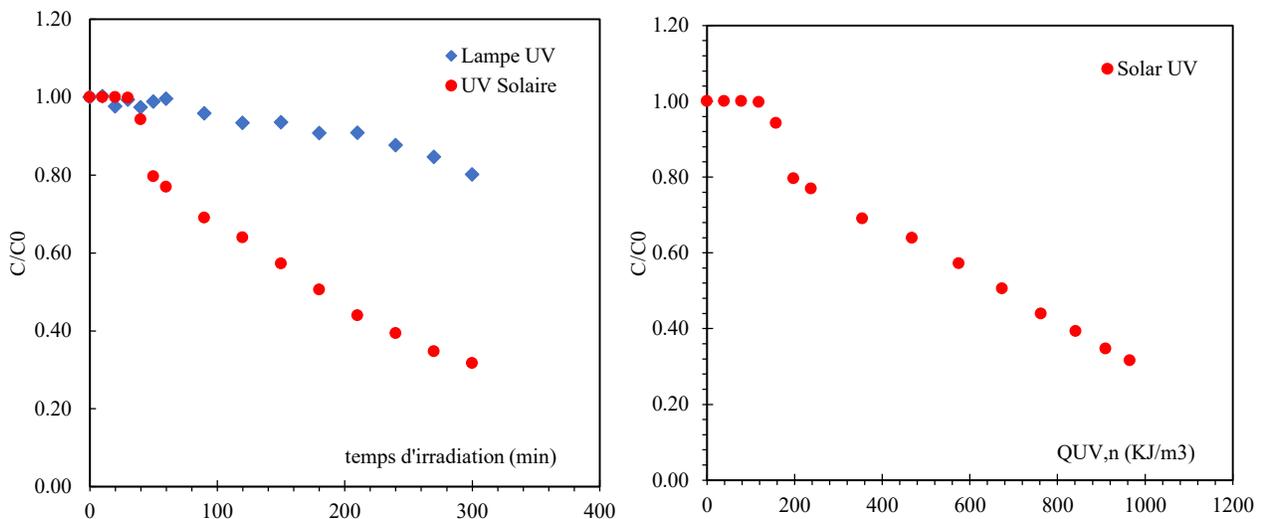


Figure III.8. Dégradation photocatalytique du BM sous irradiation solaire et lampe UV ($V_t=1\text{L}$, $C_0=10 \text{ mg/L}$, pH libre, PS-4Ti, $t=300 \text{ min}$)

Le même phénomène a été observé pour la représentation de la dégradation du BM en fonction de l'énergie accumulée, la dégradation est lente pour une énergie $Q_{UV} \leq 200 \text{ kJ/m}^3$ et elle est rapide lorsque l'intensité du soleil devient plus élevée entre 670 kJ/m^3 et 1000 kJ/m^3 .

Bien que les résultats de l'étude de performance photocatalytique de la membrane en PS-4Ti synthétisées aient révélés une bonne activité photocatalytique à un pH basique, cependant les images MEB ainsi que les tests de perméabilité à l'eau ont confirmé que les membranes sont denses et donc elles ne répondent point à l'objectif principal de ce travail qui est le traitement des eaux usées par les techniques UF/MF. Il devient alors nécessaire de procéder à un changement de polymère, et dans ce qui suit, nous allons opter pour le PMMA comme polymère.

III.2. Membranes en polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Les membranes en PMMA et PMMA-Ti ont été également préparées par la technique de l'inversion de phase dans les mêmes conditions opératoires précédentes. Une quantité de catalyseur de 4% en masse a été ajoutée à la solution de collodion lors de la dissolution de 16% du PMMA dans le solvant approprié.

III.2.1. Caractérisation des membranes

Les observations par microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées au niveau du centre de recherche CERTH (Grèce) en utilisant un système JEOL (JSM-6300 SEM, JEOL Ltd., Japon) et des images représentatives ont été retenues. La figure III.9 représente les images MEB des surfaces supérieures et des coupes transversales des deux membranes, PMMA sans catalyseur et avec catalyseur PMMA-4Ti.

Sur la figure III.9 (a) et (b), on constate que l'aspect général des deux surfaces est une structure homogène uniforme, cependant la structure de la membrane a été visiblement modifiée après l'addition de 4% du catalyseur TiO_2 dans la solution de collodion.

La surface de la membrane en PMMA seul est une surface uniforme d'allure dense alors que la surface de la membrane PMMA-4Ti à une structure substantiellement différente.

Comme le montre la coupe transversale de la membrane PMMA-4Ti sur la figure III.9 (d), la membrane à une structure type éponge uniforme. Alors que la structure de la membrane en PMMA représentée sur la Fig. III.9(c) présente une distribution des trous bien organisés ayant l'aspect d'un nid d'abeille.

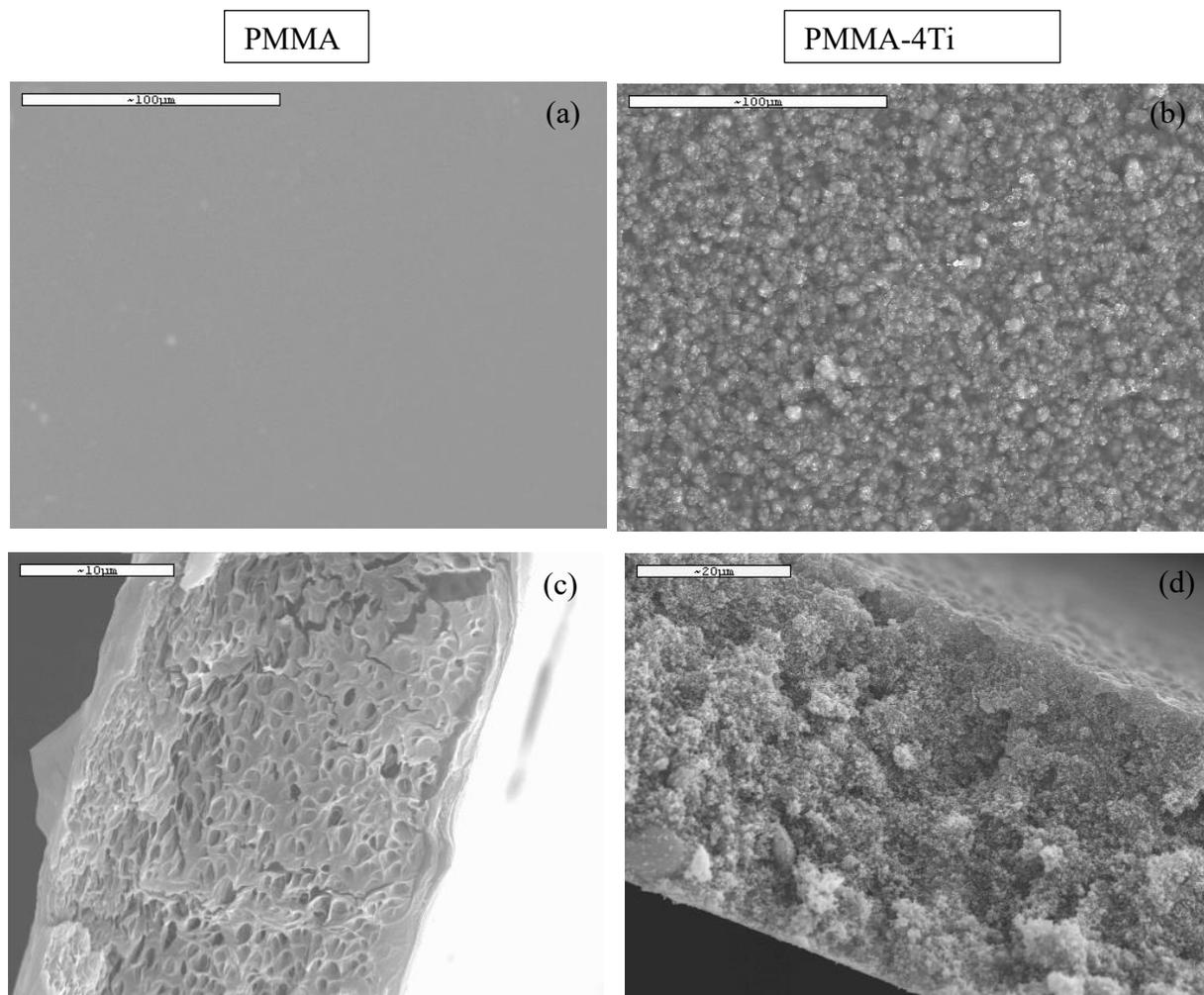


Figure III.9. Images MEB des membranes en PMMA avec et sans TiO_2 , (a) et (b) Surface supérieure [Mag : 500 kx] coupe transversale (c) [Mag : 1500 kx] et (d) [Mag : 3 kx]

Des informations chimiques quantitatives sur la structure de la surface de la membrane et de la section transversale ont été obtenues en utilisant une unité de spectrométrie à rayons X à dispersion énergétique-EDS (LINK ISIS, Oxford Instruments, Royaume-Uni) connectée au système MEB.

La figure III.10 représente l'image MEB-EDS de la surface de la membrane PMMA-4Ti avec un agrandissement de 6x ainsi que la distribution des particules de TiO_2 présentes sur la surface. On observe que les particules de TiO_2 sont bien réparties sur toute la surface avec des pourcentages proches comme l'indique le tableau III.3.

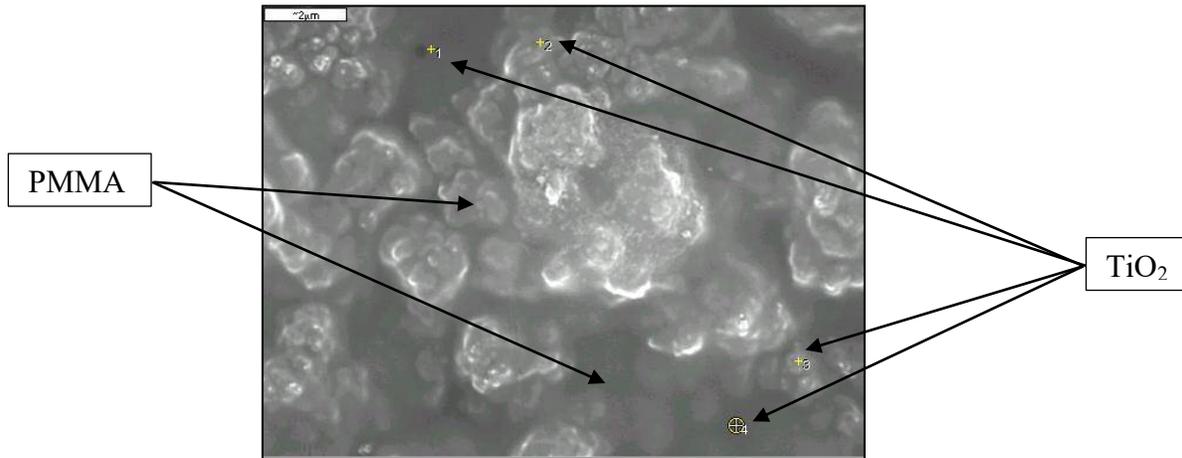


Figure III.10. Image MEB-EDS de la surface de la membrane PMMA-4Ti avec un agrandissement de 6 kx

Tableau III.3. Analyse EDS de l'élément Ti pour différents points de la membrane PMMA-4Ti correspondant à la figure III.10

		EDS Point 1		EDS Point 2		EDS Point 3		EDS Point 4	
Elmt	Type Spectre	% Elément	% Atomic						
C K	ED	29,85	52,77	30,15	47,33	33,19	49,26	57,71	57,31
O K	ED	18,26	24,23	32,06	37,79	34,88	38,86	20,96	25,25
Ti K	ED	51,89	23,00	37,79	14,88	31,93	11,88	43,33	17,44
Total		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

III.2.2. Performances photocatalytiques

Les expériences de la photocatalyse ont été menées dans le photoréacteur présenté dans le chapitre II (Figure II.18). Un litre de solution aqueuse du BM de concentration initiale de 10 mg/L en contact avec une pièce de la membrane PMMA-4Ti a été irradiée pendant 300 min par rayonnement solaire.

Afin de vérifier l'effet du TiO₂ un photoréacteur similaire à celui de la photocatalyse a été utilisé en utilisant la membrane PMMA sans catalyseur dans les mêmes conditions opératoires. Tandis que les tests de l'adsorption ont été réalisés dans l'obscurité jusqu'à l'établissement de l'équilibre. L'évolution de l'élimination du BM par ces trois différents procédés est représentée sur la figure III.11.

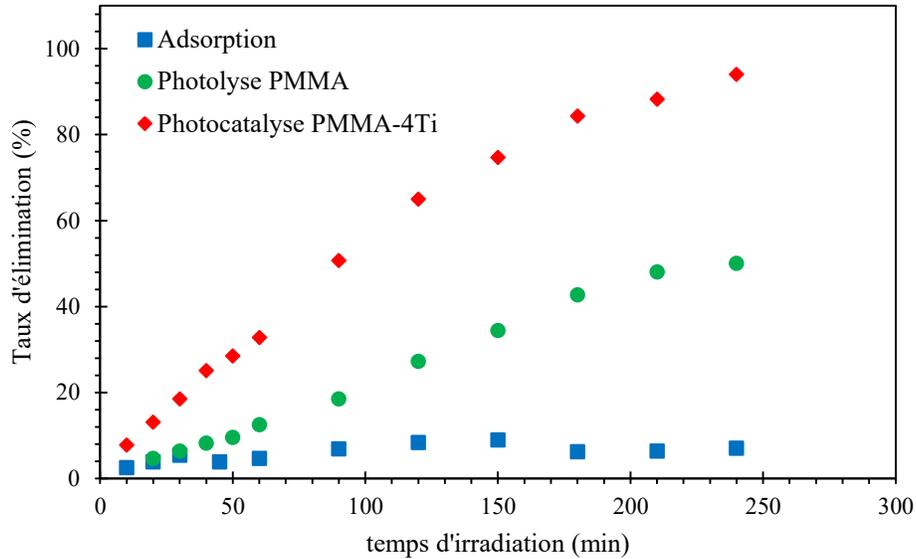


Figure III.11. Evolution du taux d'élimination du BM en fonction du temps par différents procédés ($V_t = 1L$, $BM = 10 \text{ mg/L}$, $pH \text{ 6-7}$)

Sur la figure III.11 est représentée l'évolution de l'élimination du BM par adsorption de la substance active. Nous constatons que l'équilibre n'est atteint qu'après plusieurs heures dans l'obscurité mais avec seulement une quantité estimée à 7% du colorant BM qui est adsorbée sur la surface de la membrane PMMA.

En l'absence de TiO_2 , une diminution significative de la concentration de colorant a été observée pendant les 240 mn d'irradiation, la quantité de BM éliminée par le procédé de photolyse est d'environ 50%. Toutefois, la présence de dioxyde de titane TiO_2 sous irradiation solaire a accéléré le procédé d'élimination et doublé l'efficacité de dégradation jusqu'à un taux de 97% et ce pour la même durée d'irradiation.

Ainsi, par rapport au mécanisme de dégradation photocatalytique, la cinétique d'adsorption est négligeable, et le taux d'élimination par photolyse ne représente que la moitié du taux d'élimination par photocatalyse, ces résultats corroborent ceux obtenus par Plantard et al [197].

III.2.2.1. Effet de la concentration initiale du polluant

La cinétique de décoloration du BM sous irradiation solaire a été réalisée dans le même photoréacteur pour différentes concentrations initiales du colorant, dans la plage de 5 à 30 mg/L et représentée sur la Figure III.12. On peut observer que les courbes sont de formes exponentielles décroissantes. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les essais précédents, le taux d'élimination du BM diminue en augmentant sa concentration initiale.

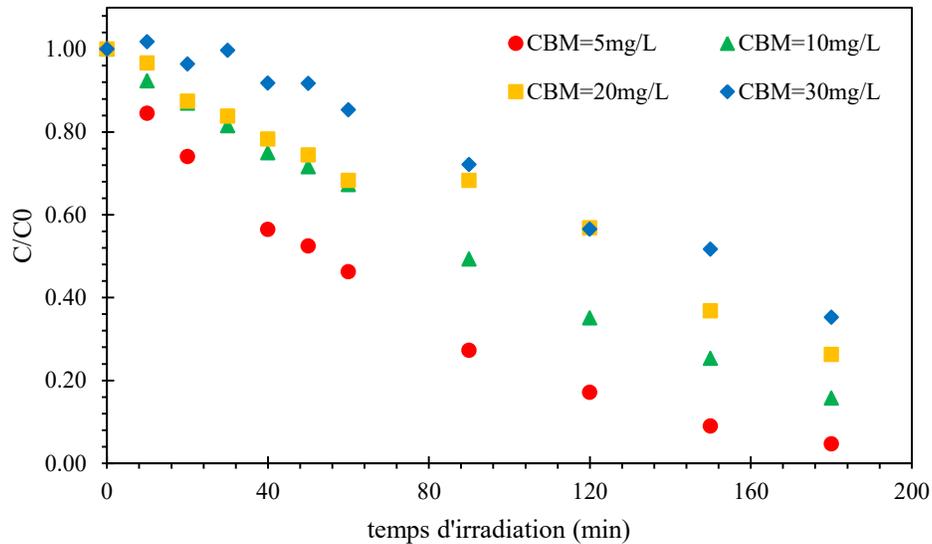


Figure III.12. Evolution de la concentration réduite du BM pour différentes charges initiales en fonction du temps d'irradiation ($V_t = 1L$, pH libre, PMMA-4Ti)

Le taux a atteint 95% d'élimination du BM pour une concentration initiale de 5mg/L, il est de 84% et 74% pour 10 et 20 mg/L de concentration initiale respectivement, alors que pour 30mg/L le taux est estimé à 65% après 180 min d'irradiation solaire.

Afin d'examiner de près ces résultats, une série d'expériences de photolyse et photocatalyse en parallèles et dans les mêmes conditions opératoires a été réalisée pour différentes concentrations initiales en BM.

La figure III.13 illustre la variation du taux de dégradation du BM pour différentes concentrations initiales après 60 min d'irradiation solaire.

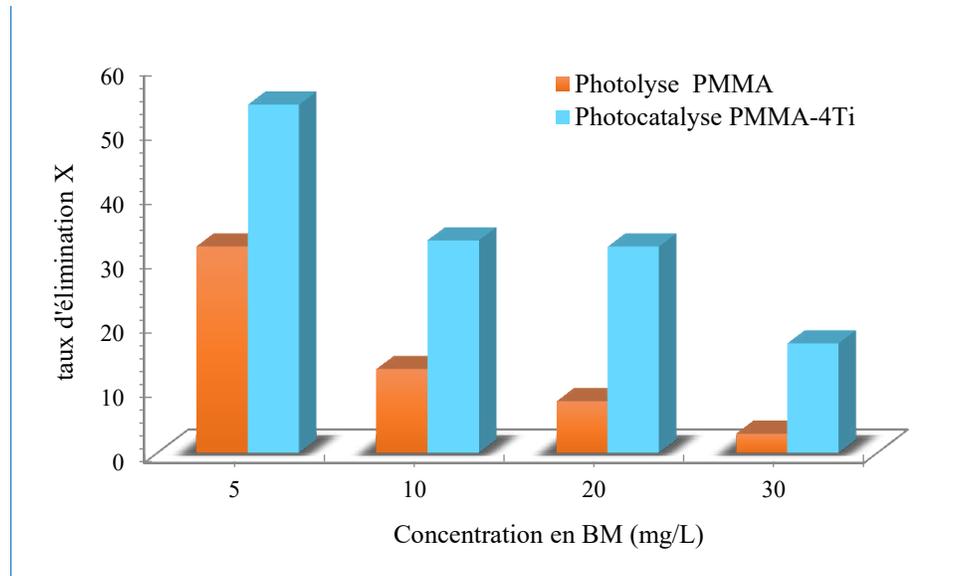


Figure III.13. Evolution du taux d'élimination du BM pour différentes charges initiales après 60 min d'irradiation solaire ($V_t=1L$, pH 6-7)

Selon la figure III.12, l'efficacité d'élimination du BM par les deux procédés photolyse et photocatalyse dépend essentiellement de la charge initiale de ce dernier. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination du BM par photolyse et photocatalyse diminue avec des charges initiales croissantes. Cette diminution est plus significative pendant le traitement par photolyse, elle passe de 32% à 3% pour des concentrations initiales de 5 et 30 mg/L respectivement. Tandis que pour le traitement par la photocatalyse la valeur du taux d'élimination du BM demeure satisfaisante même à forte concentration.

La dégradation photocatalytique du BM en utilisant la membrane composite PMMA-4Ti obéit à une cinétique de pseudo-premier ordre.

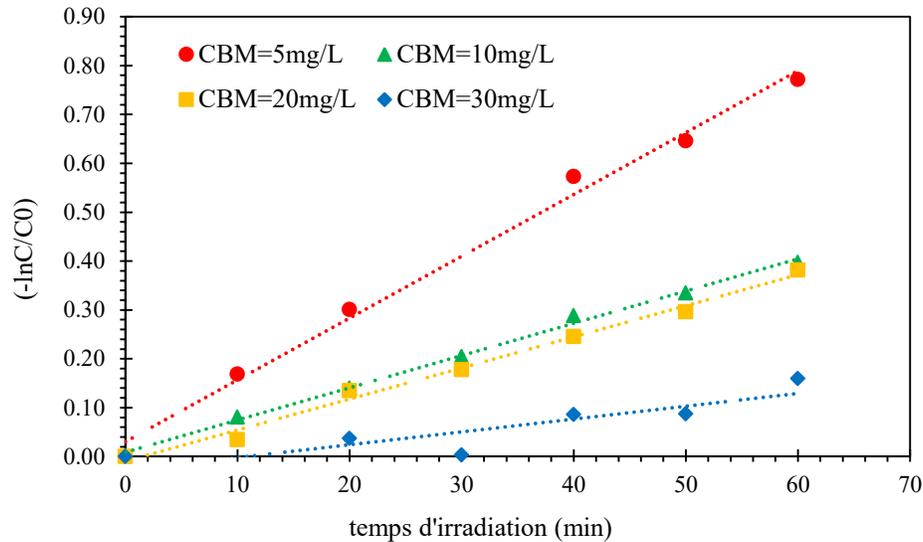


Figure III.14. Cinétiques d'élimination du BM sous irradiation solaire pour différentes charges ($V_t = 1L$, pH libre, PMMA-4Ti)

Les constantes cinétiques pour chaque concentration ont été déterminées par régression linéaire à partir des courbes de la concentration réduite C/C_0 en fonction du temps. Les valeurs des constantes apparentes de vitesse k_{app} , la vitesse initiale de dégradation (r_0) et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ ont été déterminées et regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Valeurs des constantes apparentes (k_{app}), temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) et les vitesses initiales (r_0) pour différentes charges en BM

C_{MB} (mg/L)	k_{app} (min^{-1})	r_0 (mg/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	X (%)	R^2
5	0,017	0,088	42	95	0,988
10	0,010	0,104	69	84	0,988
20	0,008	0,160	83	74	0,959
30	0,006	0,172	112	65	0,924

Une relation linéaire entre la concentration de colorant et le temps d'irradiation a été observée. De nombreux auteurs [198, 199] ont utilisé l'expression cinétique de Langmuir-Hinshelwood pour analyser la réaction photocatalytique hétérogène avec succès. Les données expérimentales ont été rationalisées en termes du modèle cinétique de Langmuir pour décrire la réaction [200, 201].

Les valeurs des vitesses initiales nous permettent d'évaluer la rapidité d'élimination du BM pour différentes concentrations. L'augmentation de la concentration du colorant de 5 à 30 mg/L diminue la constante de vitesse apparente de 0,017 à 0,006 min⁻¹.

La diminution des valeurs des constantes de vitesse apparente de la réaction signifie la diminution de la dégradation du colorant. Lorsque la concentration de colorant augmente, la quantité de colorant adsorbé sur la surface catalytique augmente, ce qui affecte l'activité catalytique du TiO₂.

L'augmentation de la concentration du colorant diminue également la longueur du trajet du photon entrant dans la solution de colorant. A forte concentration de colorant, une quantité significative de lumière UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par le catalyseur, ce qui peut également réduire l'efficacité catalytique [39, 202,203].

III.2.2.2. Effet du pH de la solution

L'étude de l'effet du pH est une étape très importante pour bien définir les meilleures conditions opératoires du procédé. Différentes valeurs de pH ont été sélectionnées pour cette étude à partir d'un pH3 acide à un pH11 basique. La dégradation solaire du BM en présence de la membrane PMMA-4Ti a été évalué dans les mêmes conditions opératoires précédentes. La concentration initiale du BM était fixée à 10 mg/L et une pièce de la membrane immergée dans un litre de solution de BM illuminée dans le même photoréacteur pendant 300 min.

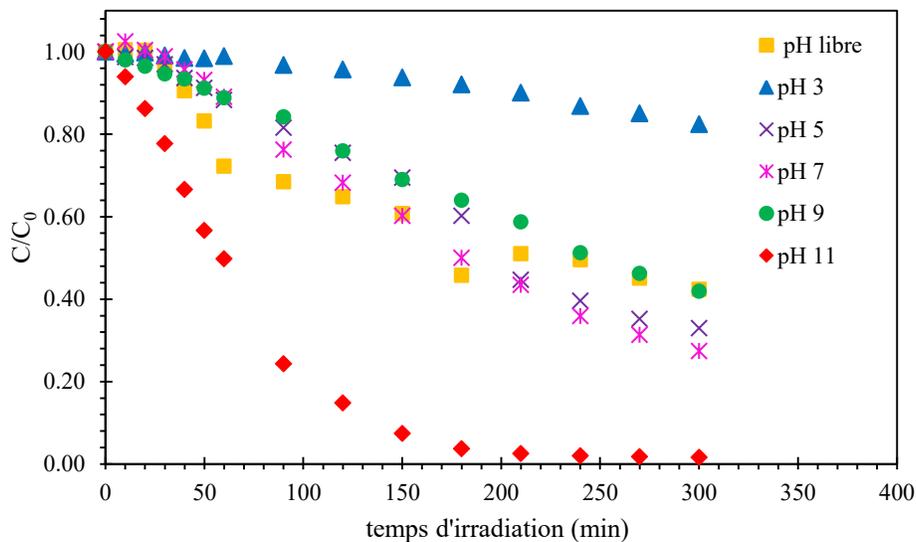


Figure III.15. Evolution de la concentration réduite du BM en fonction du temps pour différentes valeurs de pH sous irradiation solaire (Vt= 1L, C₀=10mg/L, PMMA-4Ti)

La figure III.15 représente l'évolution du taux d'élimination du BM en fonction du temps pour différentes valeurs de pH. L'élimination du colorant s'est avérée inférieure à de basses valeurs de pH. L'efficacité la plus élevée a été observée à pH 11 en présence de la membrane PMMA-4Ti. Cet effet peut être attribué à une génération plus efficace de radicaux hydroxyles par le photocatalyseur avec une concentration croissante d' OH^- . Des résultats similaires ont été rapportés précédemment pour l'ion acétate, le bleu acide 40 et la chrysoïdine Y (1) [204, 205].

Nous avons essayé de mesurer la perméabilité des membranes en PMMA et PMMA-4Ti, seulement le test n'a pu être réalisé à cause de la fragilité des membranes préparées.

Bien que, les membranes aient une bonne activité photocatalytique, la membrane en PS est une membrane dense, ne convient pas à notre application pour le traitement d'effluents, et la membrane en PMMA est fragile; elle se brise facilement contre une légère flexion ou un étirement. De ce fait, et afin d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la membrane, dans l'étape suivante une nouvelle combinaison de la solution de collodion sera utilisée.

III.3. Membranes en PMMA-PVDF/TEP

L'une des techniques les plus utilisées pour améliorer les performances d'une membrane organique est l'ajout d'un second polymère et d'autres additifs dans la solution de collodion vu leur effet sur la structure finale de la membrane et par conséquent, ses performances et ses propriétés mécaniques. Après plusieurs recherches et essais préliminaires, nous nous sommes intéressés à la combinaison du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), car les deux polymères présentent une très bonne compatibilité ce qui a permis d'améliorer les performances des membranes. Il était nécessaire aussi, de changer l'acétone par un solvant approprié au mélange PMMA-PVDF.

Nous avons utilisé le Triéthylphosphate (TEP) solvant alternatif, non toxique et adéquat au mélange des deux polymères. L'ajout des additifs comme la PVP et le PEG considérés comme agents porogènes a facilité la formation des pores et amélioré d'autres performances de la membrane.

III.3.1. Caractérisation des membranes

L'ensemble des membranes PMMA-PVDF et PMMA-PVDF-TiO₂ ont été préparées et caractérisées au niveau du laboratoire de L'Institut de Technologie des Membranes sis au Centre National de Recherche en Italie (ITM-CNR).

III.3.1.1. Mesure du point de trouble (Cloud point)

Un grand nombre d'études ont porté sur les diagrammes de phase des solutions polymères en relation avec la température du point trouble, à laquelle une solution de polymère transparente devient plus visqueuse et trouble [206-208].

L'opacité peut se produire dans une solution de polymère due à la séparation entre les phases pauvre et riche en polymère, et ce procédé est connu sous le nom de séparation de phase liquide-liquide (L-L). Dans nos systèmes PMMA-PVDF/TEP, les solutions deviennent troubles puis elles commencent à former des gels à la température de transition sol-gel. Cette température dépend de la quantité du polymère dans la solution de collodion.

Les températures de transition sol-gel mesurées pour le même solvant en fonction de la concentration massique en PMMA/PVDF sont représentées sur la figure III.16

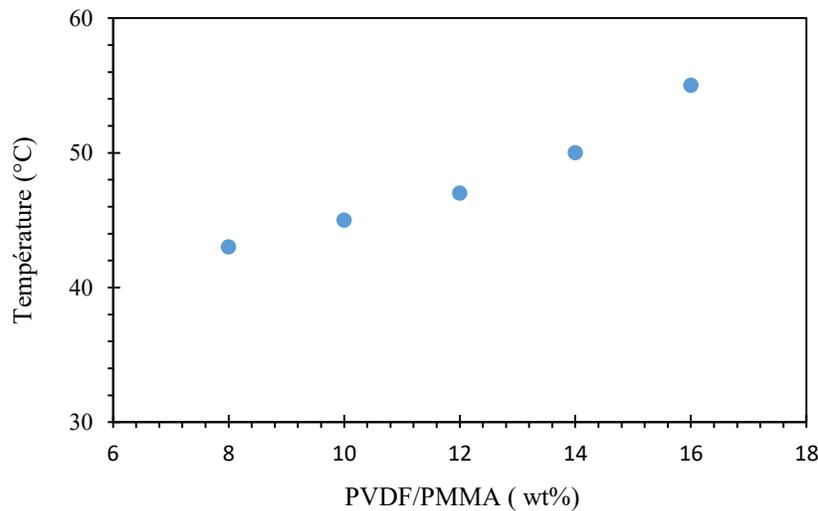


Figure III.16. Température de transition sol-gel pour différentes concentrations massiques du mélange polymère PVDF/PMMA.

Les résultats obtenus montrent que la température de transition sol-gel a augmenté avec la concentration du mélange PMMA/PVDF. Cela peut être expliqué par le fait qu'une température plus élevée est nécessaire pour maintenir le système polymère/solvant homogène avec une concentration croissante en polymère.

Des résultats similaires ont été rapportés par Sawada et al. [209] lors de la préparation de membranes PVDF via TIPS en utilisant trois solvants Citroflex non toxiques, à savoir ATBC,

ATEC et TEC. Pour tous les solvants utilisés dans leurs études, la température de transition sol-gel a augmenté avec des concentrations croissantes en PVDF.

Le changement de phase dans la solution du collodion est généralement visible à l'œil, nous avons pris comme exemple une solution de concentration massique en polymère de 12%, la figure III.17 représente les changements de phase en fonction de la température de la solution du collodion.

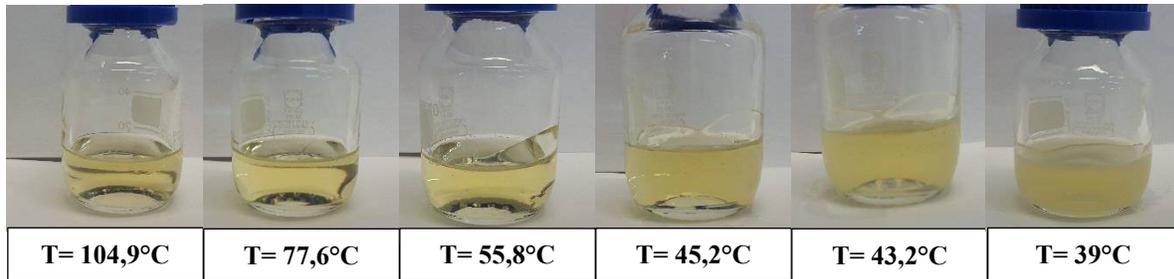


Figure III.17. Changement de phase de la solution de collodion en fonction de la température

III.3.1.2. Influence des paramètres opératoires sur la morphologie des membranes

La morphologie d'une membrane a un rôle fondamental dans la filtration et les performances d'élimination des différents polluants. Dans la technique de l'inversion de phase, la morphologie des membranes peut être influencée par plusieurs paramètres d'élaboration des membranes, tels que le solvant utilisé, la concentration en polymère, la température de la solution de polymère, les additifs, le temps d'évaporation, le bain de coagulation ...etc. Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à quelques paramètres importants à savoir : le temps d'évaporation, la quantité de polymère et la présence des additifs ainsi que la quantité du catalyseur TiO₂.

a) Effet des additifs

La structure d'une membrane peut être contrôlée par la composition de la solution de collodion, et d'autres conditions d'élaboration des membranes par la technique de l'Inversion de phase. Afin d'améliorer la performance d'une membrane, il est nécessaire d'améliorer sa structure en utilisant de nouveaux systèmes Polymère/Solvant/Additifs. L'exemple le plus connu de ces systèmes est l'utilisation de la PVP (poly (N-vinyl pyrrolidone) et le PEG (polyéthylène glycol), qui sont des polymères hydrosoluble dans les solutions de collodion. Plusieurs études ont été effectuées présentant l'effet des additifs sur la structure et la performance des membranes de filtration spécialement en PVDF [210-213].

Afin d'étudier l'effet de la présence du PVP et le PEG comme additifs, les membranes ont été préparé en suivant la procédure présentée dans le chapitre Matériel et Méthodes en utilisant une composition basée sur des travaux de recherches antérieurs effectués dans le laboratoire de l'ITM-CNR.

Tableau III.5. Composition des collodions des membranes synthétisées avec et sans additifs

Code de la membrane	Composition totale en (% en masse)					Temps d'évaporation (min)
	Additifs		Additifs		Solvant	
	PVDF	PMMA	PEG-200	PVP -K17		
M- SA	6	6	0	0	88	2,5
M- AA	6	6	25	5	58	2,5

Les deux membranes synthétisées ont été caractérisées et les résultats sont regroupés dans le tableau III.6.

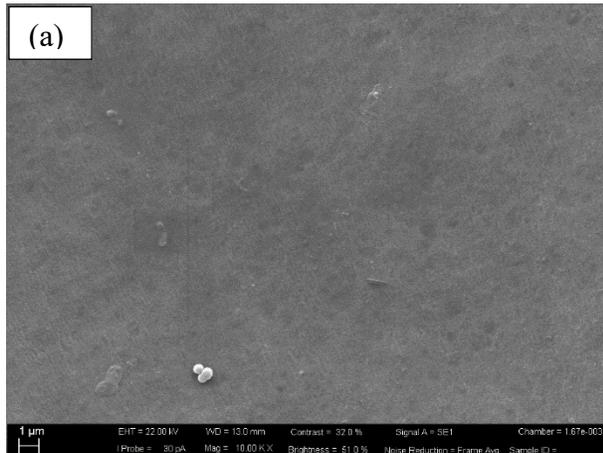
L'addition d'un composé de haut poids moléculaire comme la PVP à la solution polymère change de façon considérable la structure des membranes ; la porosité devient plus élevée, les pores sont bien interconnectés et la formation des macrovides est supprimée [167], ces mêmes résultats ont été observés dans notre étude.

Tableau III.6. Caractérisation des membranes préparées avec et sans additifs

Code de la membrane	Viscosité (cP)	Epaisseur (mm)	Porosité (%)	Diamètre moyen des pores (μm)	Module de Young (N/mm^2)	ϵ (%) Allongement à la rupture	Angle de contact ($^\circ$)
M-SA	228	0,061 $\pm 0,004$	77,81 $\pm 0,49$	0,07	89,33 $\pm 0,23$	0,81 \pm 0,27	133,97 $\pm 0,83$
M-AA	645	0,072 $\pm 0,008$	81,51 $\pm 0,76$	0,14	80,58 $\pm 0,27$	15,32 \pm 1,93	72,00 $\pm 1,41$

Les valeurs de la porosité et le diamètre moyen des pores ont augmenté de 78 % et $0,07\mu\text{m}$ pour la membrane sans additifs (M-SA) et à 81% et $0,14 \mu\text{m}$ pour la membrane avec additifs M-AA. Ces résultats corroborent les résultats de Wongchitphimon et al. [214], indiquant que la macroporosité des membranes augmente avec l'ajout de PEG ; le nombre et la taille de macropores augmentent avec la taille et la concentration en PEG dans le collodion dès une valeur de 3wt%.

Membrane sans additifs (M-SA)



Membrane avec additifs (M-AA)

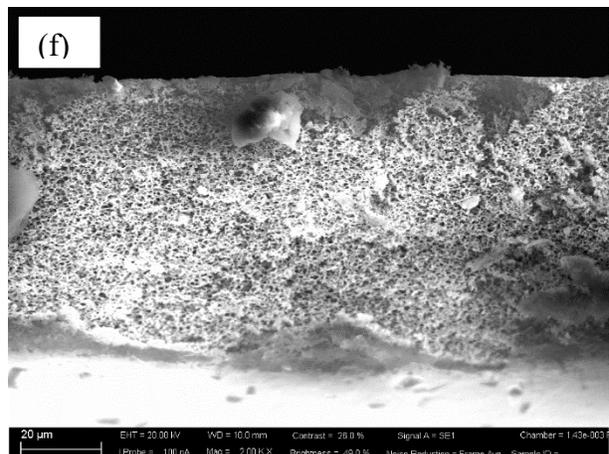
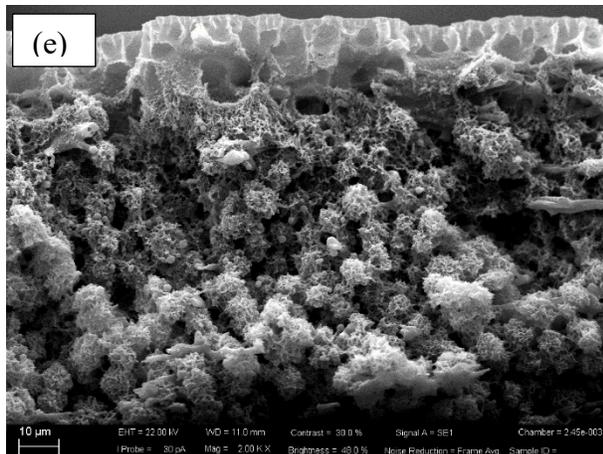
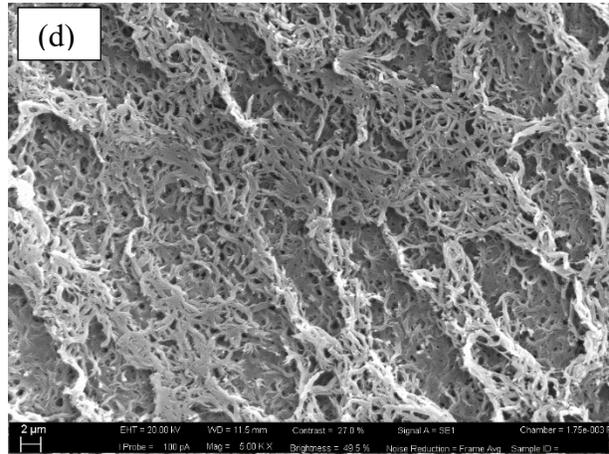
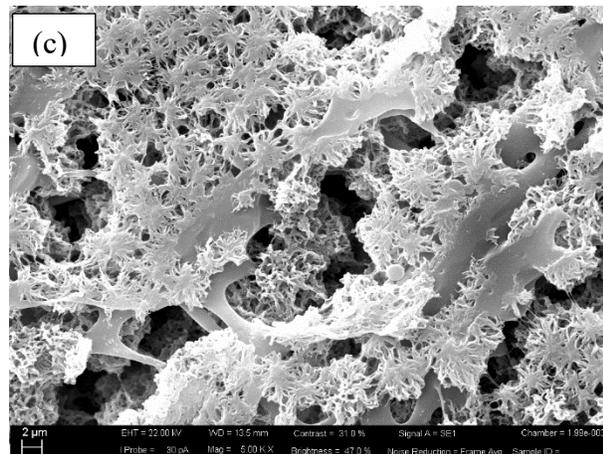
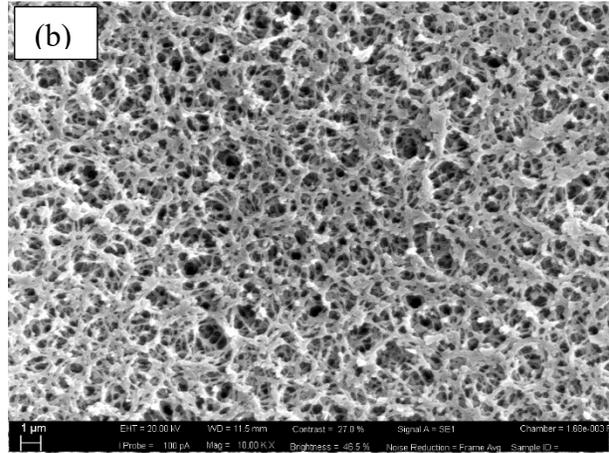


Figure III.18. Images MEB des membranes M-SA et M-AA représentant les surfaces supérieures (a) et (b) [Mag:10x], surfaces inférieures (c) et (d) [Mag:5x] et les coupes transversales (e) et (f) [Mag:2x]

Les additifs de type PVP ou PEG sont des polymères qui sont ensuite éliminés en grande partie pendant le lavage des membranes et la fraction restante peut néanmoins contribuer à accroître le caractère hydrophile de la membrane [49].

D'après les résultats des travaux de Mansourizadeh et Ismail [215], aucun changement n'a été observé pour les valeurs de d'angle de contact lors de l'addition de PEG, même à une concentration de 6wt%. L'amélioration du caractère hydrophile de la membrane M-AA peut être imputé à la présence de la PVP.

Comme indiqué sur le tableau III.6, la valeur de l'angle de contact a chuté de $\sim 134^\circ$ pour la membrane sans additifs (M-SA) et à $\sim 72^\circ$ pour la membrane contenant 5wt% de PVP. Nous remarquons néanmoins une modification des propriétés de transfert de matière quand le PEG est présent.

Des résultats antérieurs ont rapporté aussi que la présence éventuelle d'additifs avec une teneur de 5 à 20 % en masse permet de produire des membranes plus épaisses [216] du fait de l'accroissement de la viscosité des collodions et présentant moins de macrovides [217,218]. En effet, selon les résultats obtenus l'addition des additifs a induit une augmentation de la viscosité de la solution du collodion de 228 à 645 cP (presque 3 fois plus). Ainsi, la membrane sans additifs est moins épaisse que celle élaborée avec des additifs pour la même épaisseur de l'applicateur de film utilisée (300 μm).

Il a été observé d'après les résultats des essais de traction présentés dans le tableau III.6, que la présence d'additifs PVP et PEG a amélioré les propriétés mécaniques de la membrane. L'allongement à la rupture a augmenté de 0,81 à 15 % en présence des additifs. Une diminution de la flexibilité entraîne une diminution de l'allongement à la rupture, les membranes sans additifs sont très fragiles et cassables. Cependant, les valeurs du module de Young montrent une légère différence de variation après addition du PEG et la PVP dans la solution de collodion. Les valeurs moyennes du module de Young sont de ~ 80 pour la membrane M-AA et $\sim 89 \text{ N/mm}^2$ pour la membrane M-SA, cela signifie que les membranes sont souples.

En outre, les images MEB de la section transversale de la membrane sans additifs (M-SA) montre une morphologie asymétrique spécifique avec des vides en forme de fleurs, alors que la morphologie de la membrane avec additifs (M-AA) présente une structure cellulaire uniforme et homogène (Fig. III.18). Sur la figure III.18 (e) la membrane M-SA est constituée d'une fine couche dense en surface, comportant des macrovides sous forme de doigts de gant eux même supporté par une structure d'apparence poreuse complètement différente.

Les images MEB des surfaces supérieures présentent une évolution morphologique évidente d'une structure très dense à une structure en forme bicontinue. Cabasso et al. [219] ont suggéré qu'une séparation de phase entre les polymères et les additifs se produit et empêche la formation d'une peau dense en surface.

Dans l'ensemble, l'addition des additifs hydrophile non seulement améliore les régions amorphes dans la matrice du PMMA, mais aussi améliore la porosité de la membrane et la structure ainsi que la taille des pores.

b) Effet du temps d'évaporation

Le temps nécessaire pour évaporer le solvant de la solution polymère pendant le processus de synthèse de la membrane par la technique de l'inversion de phase est connu sous le nom de temps d'évaporation [220]. C'est l'un des principaux paramètres d'élaboration des membranes qui peut être régulé afin de produire la morphologie désirée d'une membrane (MF ou UF). La morphologie a un effet significatif sur les propriétés structurelles et la performance de la membrane.

Dans cette partie, des membranes planes ont été préparées selon la procédure décrite dans le chapitre II, en utilisant la même solution de collodion et à des temps d'évaporation différents dans la plage de 0 à 5min pour étudier son effet sur les structures morphologiques de la membrane.

La première membrane a été immergée immédiatement dans le bain de coagulation ce qui correspond à un temps d'évaporation de 0min (membrane M-0min, via NIPS). Les autres membranes ont été exposés pendant 2min30sec et 5 min à une humidité de 65% et une température de 25°C, avant de les soumettre à une précipitation de polymère dans l'eau distillée (membrane M-2,5min et M-5min, via NIPS-VIPS). Le tableau III.7 énumère la composition des différentes membranes synthétisées et l'abréviation correspondante.

Tableau III.7. Composition des membranes synthétisées pour différents temps d'évaporation

Code de la membrane	Composition totale en (% en masse)						Temps d'évaporation (min)
	Additifs			Solvant			
	PVDF	PMMA	PEG-200	PVP-K17	TiO ₂ P25	TEP	
M-0min	6	6	25	5	0	58	0
M-2,5min	6	6	25	5	0	58	2,5
M-5min	6	6	25	5	0	58	5

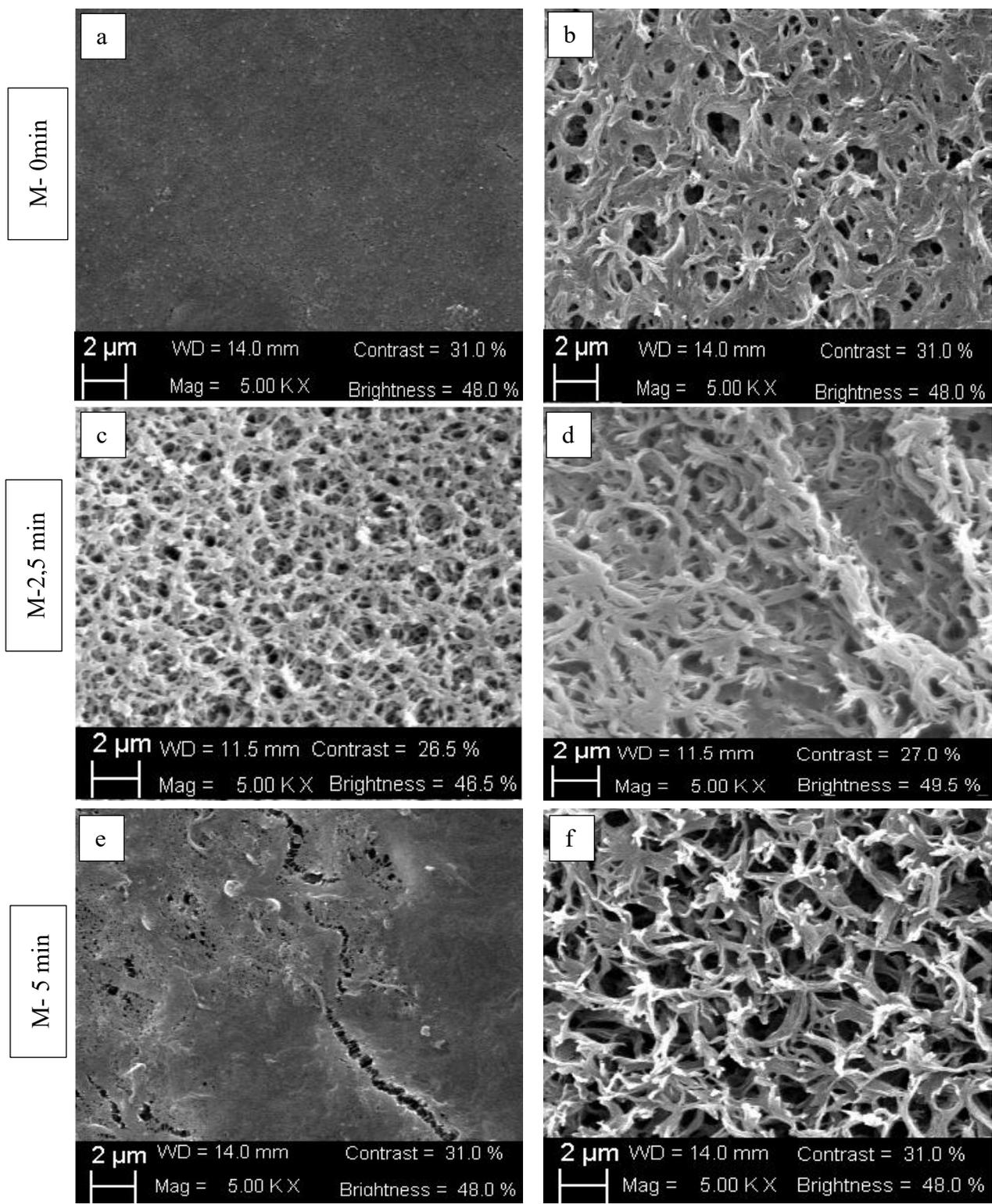


Figure III.19. Images MEB représentant les membranes M-0min, M-2,5 min, M-5min ; (a), (c) et (e) les surfaces supérieures ; (b), (d) et (f) surfaces inférieures, respectivement

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'observer la morphologie des membranes préparées. Les images MEB des surfaces supérieures et inférieures ainsi que les sections transversales des différentes membranes sont représentées sur les Figures III.19 et III.20 respectivement.

Les figures III.19 (a) et (b) présentent les images MEB de la surface supérieure et inférieure de la membrane M-0min. La morphologie de la surface supérieure présente une couche homogène uniforme et dense, alors que celles de la surface inférieure et de la section transversale sont différentes.

Cependant, nous pouvons observer sur les images III.19 (c) et (d) que pour la membrane M-2,5 correspondant à un temps d'évaporation de 2min30sec, nous obtenons une structure symétrique homogène, uniforme et une meilleure distribution des pores. La figure III.19 (e) présente la surface supérieure de la membrane ayant un temps d'évaporation de 5min. Sa structure est différente et non homogène et il existe même des zones où la surface est dense et fissurée.

Les trois membranes M-0, M-2.5 et M-5min présentent une matrice symétrique, poreuse et éponge selon la coupe transversale présentée sur la Figure.III.20. Sauf que la membrane M-5min (Fig.III.20(c)) possède une structure irrégulière, une couche fine au niveau de la surface supérieure sous forme de macrovides et une structure éponge dans le reste de la membrane.

D'après les images MEB, nous avons constaté qu'il y a une différence évidente au niveau des surfaces supérieures et inférieures, alors que les sections transversales présentent une même structure semblable à une éponge pour toutes les membranes.

Cependant, les membranes obtenues via la procédure NIPS-VIPS (M-2,5min et M-5min sur la figure III.20) ont présenté une structure plus ouverte et les pores sont plus grands ce qui correspond au résultat de l'analyse de la taille des pores. Le tableau III.8 regroupe les résultats de la caractérisation des membranes synthétisées pour différents temps d'évaporation.

Le temps d'évaporation (différent de 0) a changé significativement la morphologie de la surface de la membrane et aussi la nature de la structure éponge. Des résultats similaires ont rapportés par Asmadi et al. [221] que l'effet du temps d'évaporation a considérablement modifié la morphologie et la structure de membranes fabriquées à partir d'un mélange de Polysulfone/Cellulose Acetate Phthalate/Polyvinylpyrrolidone (PSf/CAP/PVP).

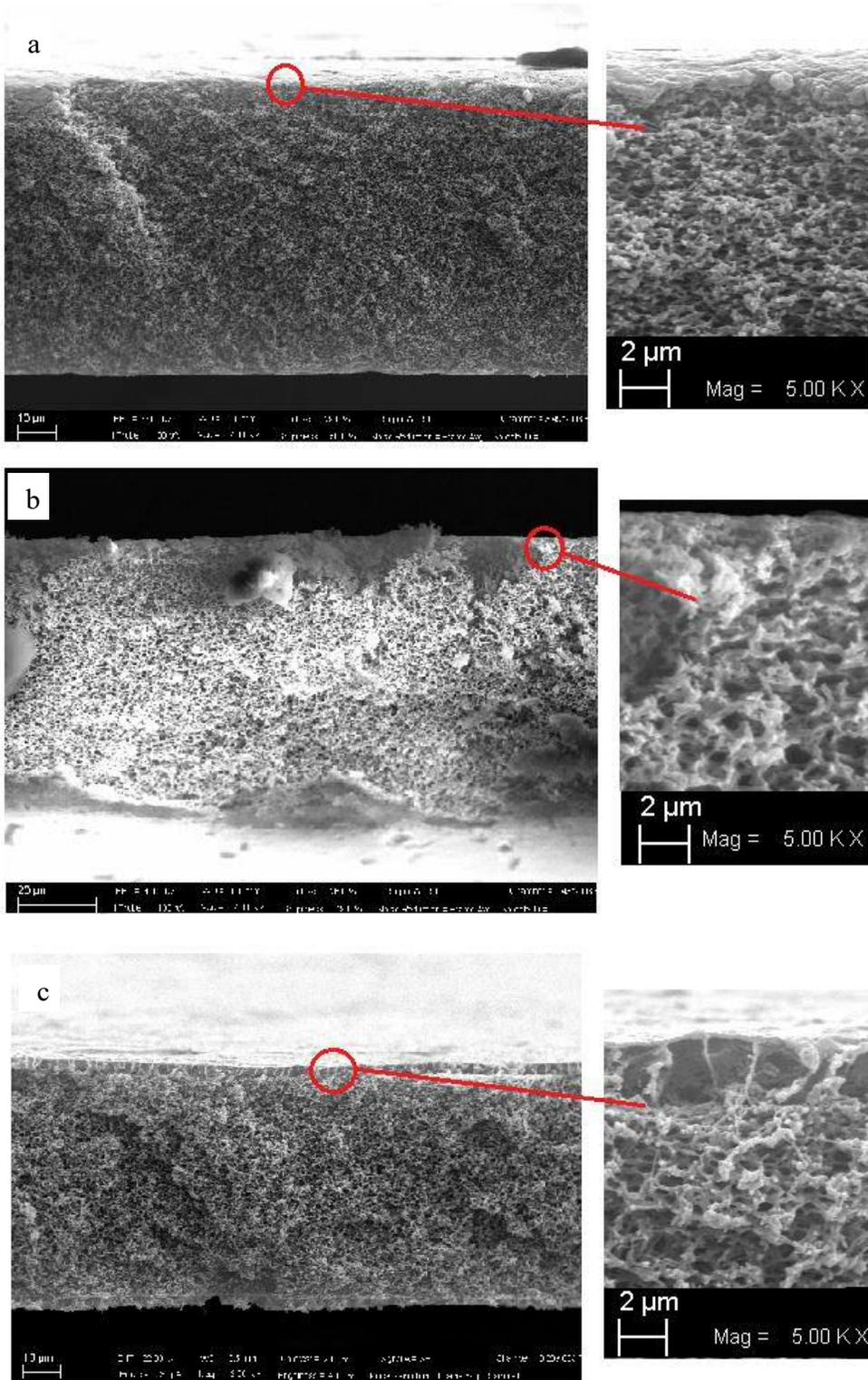


Figure III.20. Images MEB (a) (b) et (c) représentant les sections transversales des membranes M-0min, M-2,5min, M-5min respectivement

Tableau III.8. Caractérisation des membranes préparées pour différents temps d'évaporation

Code de la membrane	Porosité (%)	Diamètre moyen des pores (μm)	E Mod N/mm^2	ϵ (%) Allongement à la rupture	Angle de contact ($^\circ$)
M- 0min	79,58 \pm 1,02	0,16	86,78 \pm 0,81	9,19 \pm 0,39	80,000 \pm 0,000
M- 2,5min	81,51 \pm 0,76	0,14	80,58 \pm 0,27	15,32 \pm 1,93	72,000 \pm 1,414
M- 5min	87,33 \pm 0,71	0,33	54,73 \pm 2,30	2,64 \pm 1,32	80,600 \pm 2,800

Selon Sharpe et al. [222] le changement de la structure morphologique de la membrane avec un temps d'évaporation croissant est dû au mouvement du solvant volatil à la surface du film étalé. L'augmentation du temps d'évaporation a éliminé plus de solvant volatil de la surface de la membrane. Dans ce phénomène, une couche de peau naissante homogène et plus concentrée a été formée en raison de la coalescence et de la fusion de la structure séparée en phase sèche. Ce type de couche de peau a une forte résistance au transfert de masse solvant et non solvants, entre le bain de coagulation et la région intérieure de la membrane lors du processus d'inversion de phase humide.

Il est à noter que les images MEB n'offrent que des informations limitées, mais néanmoins leur combinaison avec la perméabilité à partir des flux de l'eau pure projetterait plus d'éclairages sur les changements des propriétés de la membrane. (Fig.III.21).

Le flux d'eau pure des membranes est passé de 29 $\text{L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{bar})$ à 226 $\text{L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{bar})$ en augmentant de temps d'évaporation. Ceci peut être expliqué par les changements de propriétés des membranes telles que la taille des pores et la porosité. Le diamètre moyen des pores ainsi que la porosité des membranes augmentent avec l'augmentation du temps d'évaporation.

Notant que pour 0min et 5min d'exposition à l'humidité le diamètre moyen a augmenté de 0,16 à 0,33 μm et la porosité de 79 à 87% successivement. Bien que le diamètre moyen des pores et la perméabilité de l'eau pure des membranes augmentent en fonction du temps d'évaporation, la résistance mécanique diminue. Il est bien claire que plus la membrane est exposé à l'humidité, plus elle est poreuse et par conséquent fragile.

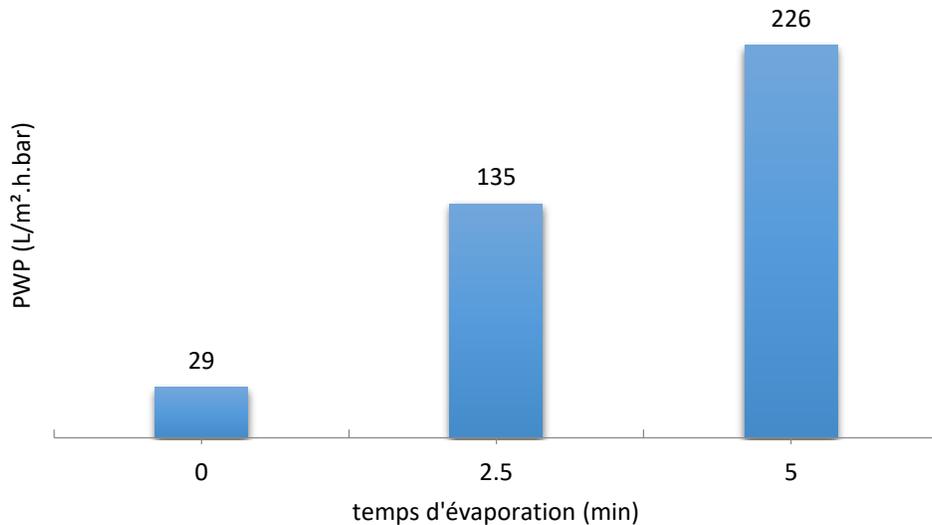


Figure III.21. Perméabilité de l'eau pure (PWP) des membranes ayant différents temps d'évaporation

A la lumière des résultats obtenus dans cette partie, nous avons optimisé pour le reste du travail un temps d'évaporation de 2min30 pour toutes les membranes synthétisées dans les parties qui suivent.

c) Effet de la concentration en polymère

La concentration en polymère est l'un des paramètres importants dans l'élaboration des membranes. La géométrie désirée conditionne la viscosité du système polymère/solvant, la mise en forme des membranes planes nécessite une viscosité de 800 cP alors que pour des fibres creuses par extrusion nécessite des collodions de viscosité plus élevée de 20 000 cP [223]. Une viscosité importante due à une concentration élevée en polymère peut ralentir la croissance des structures poreuses générant des membranes de taille de pores plus faible [224].

Pour étudier l'influence de la concentration en polymère sur la morphologie des membranes, des solutions de collodion ont été préparées contenant (10, 12 et 14% en masse) de polymère, 5% de PVP et 25% de PEG selon la procédure décrite dans le chapitre II. Matériel et Méthodes.

La figure III.22 présente les surfaces supérieures et inférieures des membranes synthétisées pour différentes concentrations en polymère. La structure bicontinue apparaît clairement sur les surfaces supérieures des membranes M-10% et 12%, alors que la surface de la membrane M-14% est entièrement différente. La membrane préparée à partir d'une solution de

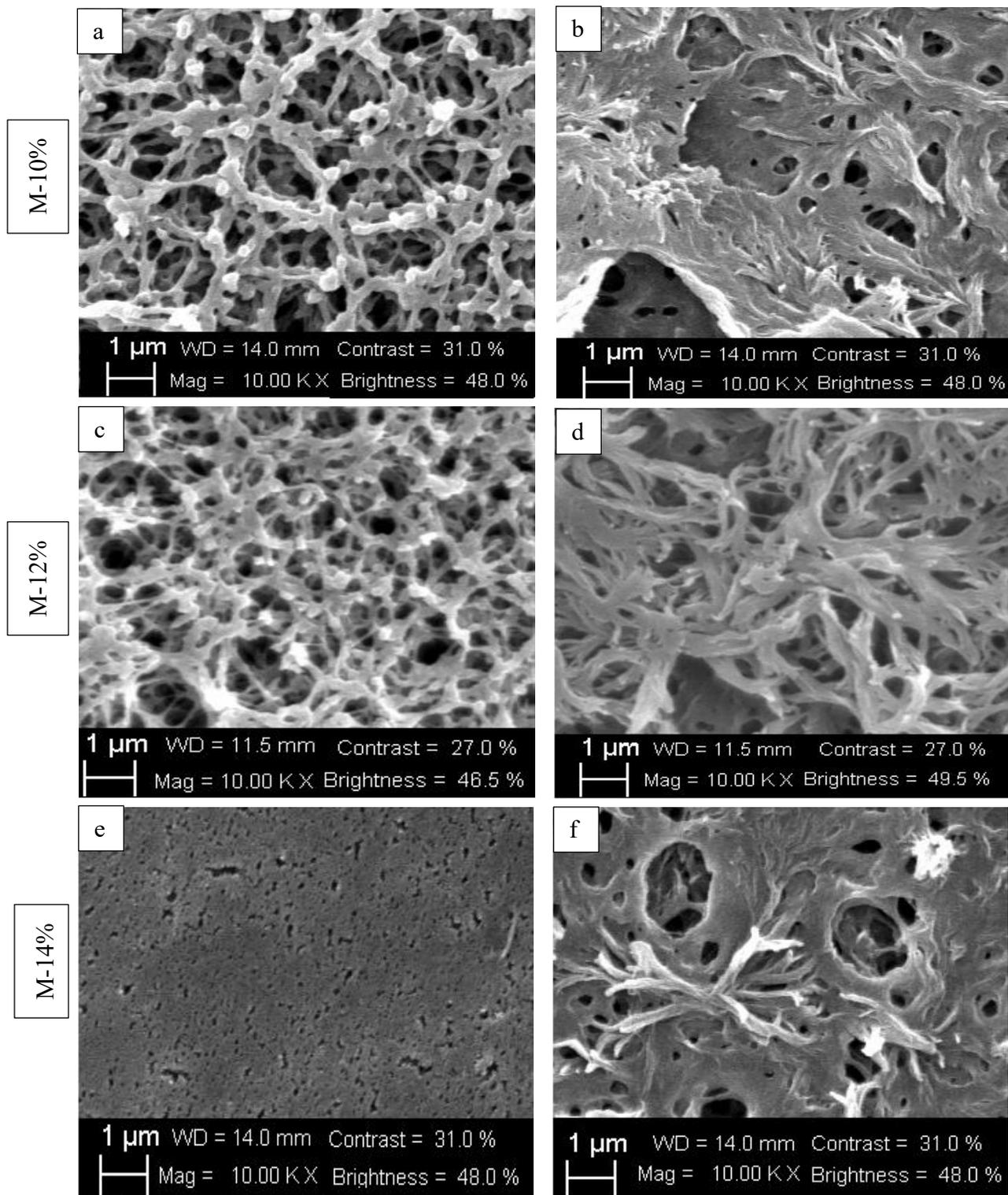


Figure III.22. Images MEB représentant les surfaces supérieures (a), (c) et (e) et les surfaces inférieures (b), (d) et (f) des membranes M-10%, M-12% et M-14%

collodion avec une concentration de polymère plus élevée présente une fine couche dense. Ces résultats sont semblables à ceux observés par Mustaffar et al. [225], la couche extérieure de la membrane devient plus épaisse et plus dense avec une augmentation de la concentration en polymère. Cependant, les surfaces inférieures de toutes les membranes synthétisées sont presque identiques, bicontinue uniforme et homogène.

Comme c'est indiqué sur le tableau III.9, une concentration élevée en polymère (14% en masse) provoque un accroissement de la viscosité du collodion. Pour une concentration en polymère de 10% la viscosité de la solution été de 388cP, alors que pour une concentration de 14% en masse la valeur de la viscosité atteint 2133cP. Dans les deux cas ; il nous a été laborieux d'étaler la solution de polymère uniformément sur la plaque en verre.

Tableau III.9. Caractérisation des membranes préparées pour différentes concentrations en polymère

Code de la membrane	Viscosité (cP)	Epaisseur (mm)	Porosité (%)	Diamètre moyen des pores (µm)	E Mod (N/mm ²)	ε (%) Allongement à la rupture	Angle de contact (°)
M-10%	388	0,056 ± 0,012	85,43 ± 1,05	0,40 ± 0,16	84,14 ± 2,14	15,32 ± 1,93	92,400 ± 2,245
M-12%	645	0,072 ± 0,008	81,51 ± 0,76	0,14 ± 0,04	80,58 ± 0,27	15,32 ± 1,93	72,000 ± 1,414
M-14%	2133	0,077 ± 0,006	82,02 ± 0,16	0,19 ± 0,06	142,35 ± 11,57	2,17 ± 1,26	87,000 ± 2,449

De plus, l'augmentation de la viscosité a freiné la croissance des structures poreuses, générant la diminution de la taille des pores et par conséquent la diminution de la porosité. Le diamètre moyen des pores a diminué de 0,4 µm à 0,19 µm et la porosité des membranes de 85% à 82% pour M-10% et M-14% respectivement.

Kusworo et al. [226] ont rapporté que la porosité et l'épaisseur de la membrane ont toutes deux diminué avec une augmentation de la concentration du polymère. Ainsi l'augmentation de la viscosité de la solution due à l'augmentation de la concentration entraînera une diminution de la diffusivité entre le non-solvant et le solvant du système pendant le processus de solidification de

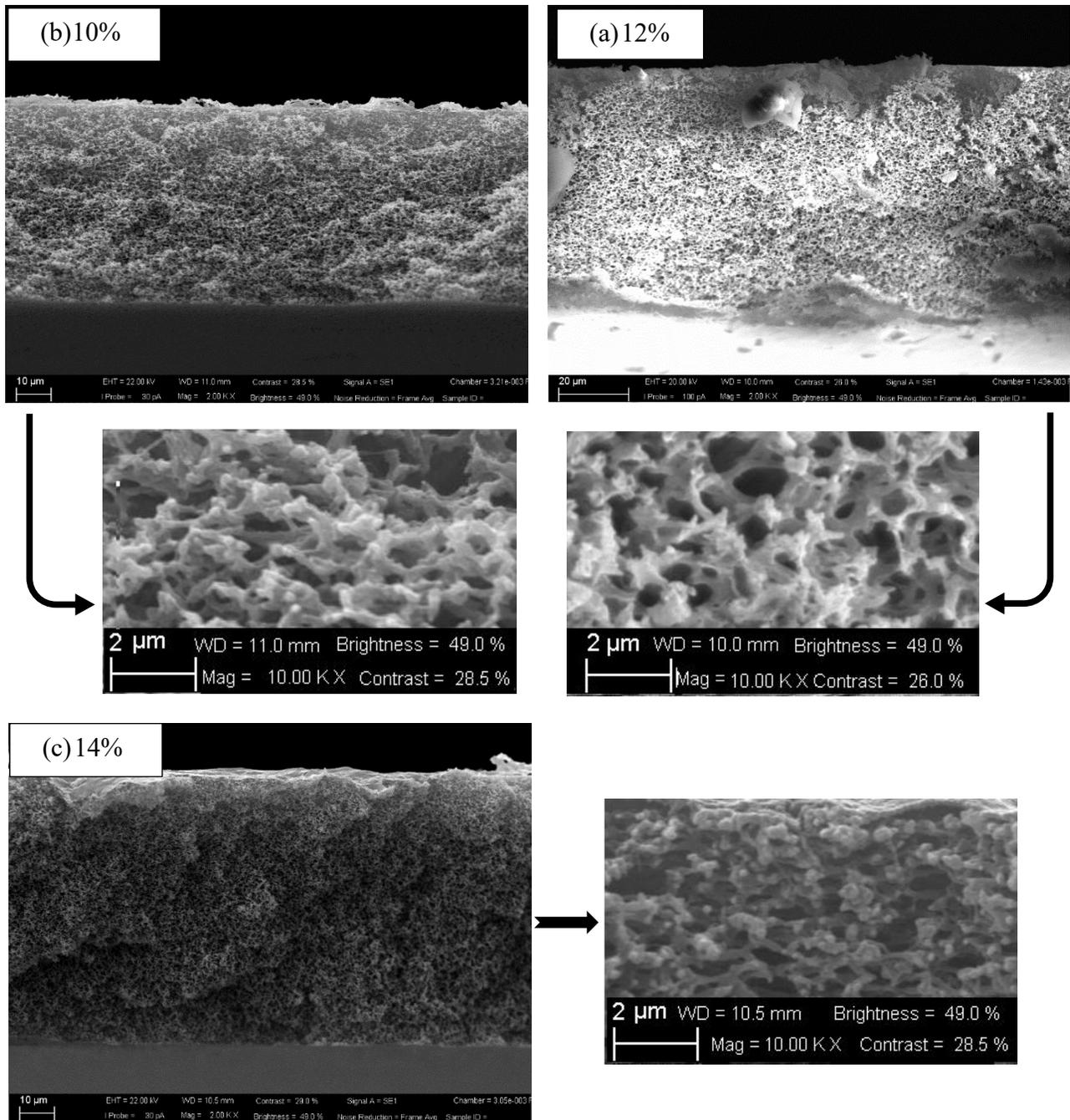


Figure III.23. Images MEB représentant les sections transversales (a), (b) et (c) des membranes M-10%, M-12% et M-14% respectivement

la solution de collodion. Une quantité plus élevée du polymère fait que le processus de précipitation s'arrête après une longue période et forme une membrane plus dense et mince

d) Effet de la teneur en TiO₂

La concentration en nanoparticules de TiO₂ a également un effet indiscutable sur la structure des membranes, la teneur en TiO₂ étant en générale comprise entre 0 et 5% en masse selon les travaux effectués antérieurement par plusieurs auteurs [227-234].

Dans notre étude, des membranes contenant différentes quantités en TiO₂ (0,12, 0,25 et 0,5 % en masse) ont été élaborées par la technique d'inversion de phase. Le tableau III.10 résume les différentes formulations des solutions de collodion.

Tableau III.10. Composition des membranes synthétisées avec différentes quantités en TiO₂

Code de la membrane	Composition totale en (% en masse)						Temps d'évaporation (min)
	Polymères			Additifs		Solvant	
	PVDF	PMMA	PEG-200	PVP –K17	TiO ₂ P25	TEP	
M- 0,12 Ti	6	6	25	5	0,12	57,88	2,5
M- 0,25 Ti	6	6	25	5	0,25	57,75	2,5
M- 0,5 Ti	6	6	25	5	0,5	57,50	2,5

La figure III.24 présente les images MEB des surfaces supérieures et inférieures ainsi que les sections transversales des membranes pour différentes quantités en TiO₂. D'après les images MEB, il est évident qu'il n'y a pas de changement important dans la morphologie de la membrane après l'addition de 0,5% en masse de TiO₂ comme charge maximale.

Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Oh et al. [227] après addition de 2% en masse de particules de TiO₂ dispersées dans une solution de PVDF pour élaborer des membranes d'UF planes par la technique de l'inversion de phase.

Comme le PMMA et le PVDF ont une excellente compatibilité dans leurs phases amorphes, les chaînes de PMMA enchevêtrées avec les chaînes de PVDF et l'interaction répulsive entre le TiO₂ hydrophile et le PVDF hydrophobe ont été affaiblies [235,236]. Ainsi, les particules de TiO₂ se sont bien dispersées et ce de manière stable dans la solution de collodion, ce qui a influencé la vitesse de diffusion du solvant et du non-solvant (eau) pendant la séparation des phases et a affecté la morphologie des structures membranaires.

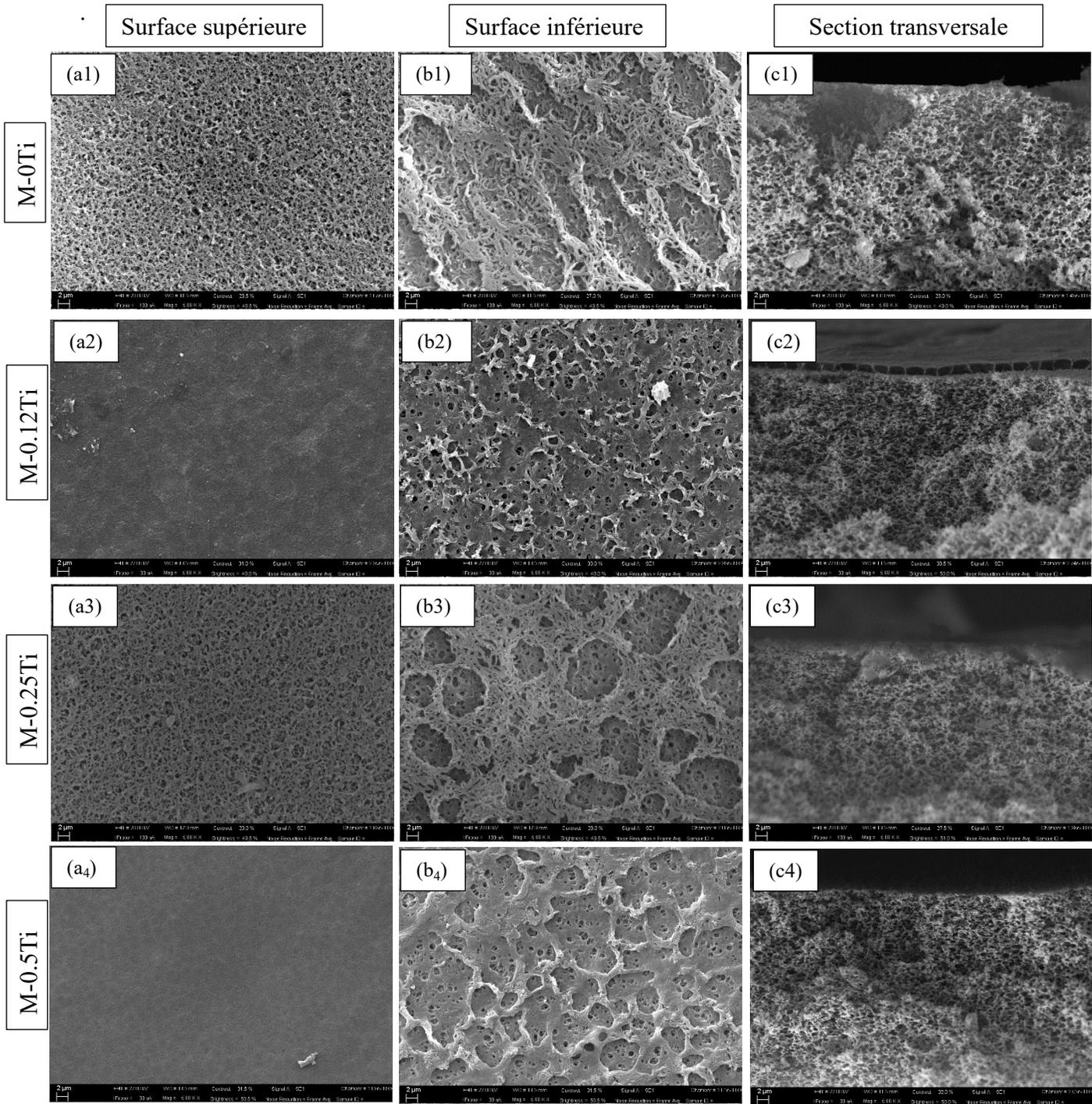


Figure III.24. Images MEB des surfaces supérieures (a_i), surfaces inférieures (b_i) et les coupes transversales (c_i) des membranes M-0, M-0,12, M-0,25 et M-0,5Ti respectivement

Cette approche a été confirmée par l'analyse MEB-EDS utilisée pour visualiser l'inter dispersion des particules de TiO_2 dans la matrice de la membrane et sur la surface. La figure III.25 montre les images MEB-EDS des surfaces et des sections transversales des membranes nano-composites TiO_2 - PMMA/PVDF préparés par la technique de l'inversion de phase.

La bonne dispersion des nanoparticules inorganiques dans la matrice polymère est une caractéristique importante des composites organiques / inorganiques. En raison de la bonne miscibilité du PVDF et du PMMA, l'échantillon de contrôle et les membranes composites ne montrent aucune séparation de phase dans leurs sections transversales. En outre, aucune agrégation de particules n'est observée dans les coupes transversales des composites, indiquant que les nanoparticules TiO_2 sont bien dispersées dans la matrice polymère. Ces résultats sont similaires aux résultats des travaux de Zhao et al. [237] pour des membranes composites PVDF/PMMA/ $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ préparées par la technique de polymérisation in situ.

Bien que certaines parties de la membrane contiennent de petites agrégations des particules de TiO_2 comme indiqué sur la figure III.25- C_4 pour une quantité de TiO_2 de 0,5%, le TiO_2 a été bien dispersé non seulement sur les surfaces mais aussi dans toute la matrice de la membrane (Figure III.25- C_2 , C_3 et C_4) pour les différentes quantités en TiO_2 .

Les membranes nano-composites TiO_2 -PMMA/PVDF ont été caractérisées par le calcul du diamètre moyen des pores, l'angle de contact, la porosité et la résistance mécanique. Les résultats regroupés dans le tableau III.11 montrent une tendance à une taille de pores moyenne plus grande et à une distribution plus large de la taille des pores par l'augmentation de la quantité de nanoparticules de TiO_2 , cela peut être attribué au caractère hydrophile des nanoparticules de TiO_2 .

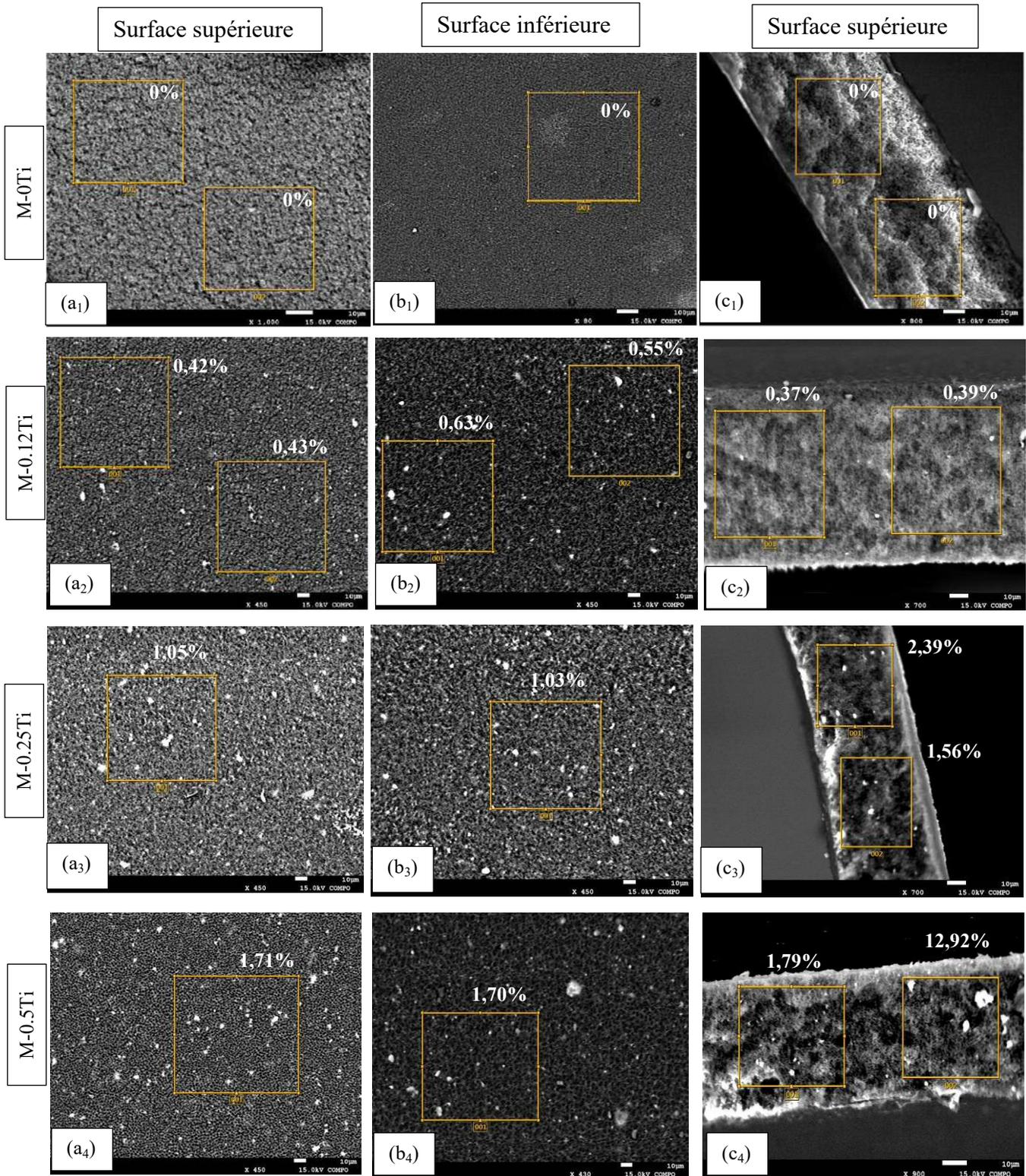


Figure III.25. Distribution des particules de TiO₂ par MEB-EDS sur les surfaces supérieures (a_i), surfaces inférieures (b_i) et les coupes transversales (c_i) des membranes M-0, M-0,12, M-0,25 et M-0,5Ti

Tableau III.11. Caractérisation des membranes pour différentes quantités en TiO₂

Code de la membrane	Epaisseur (mm)	Porosité (%)	Diamètre moyen des pores (µm)	Module de Young (N/mm ²)	ε (%) Allongement à la rupture	Angle de contact (°)
M-0Ti	0,072 ± 0,008	79,68 ± 0,56	0,14	80,58 ± 0,27	15,32 ± 1,93	72,000 ± 1,414
M-0,12Ti	0,063 ± 0,003	80,07 ± 0,75	0,35	114,33 ± 4,88	28,16 ± 1,40	104,333 ± 0,943
M-0,25Ti	0,068 ± 0,011	81,16 ± 0,26	0,41	99,03 ± 6,94	5,53 ± 0,98	86,000 ± 2,000
M-0,50Ti	0,055 ± 0,008	83,34 ± 0,75	0,42	104,45 ± 2,70	34,51 ± 9,76	79,000 ± 2,000
M-1Ti	-	81,97 ± 1,49	0,16	103,91 ± 1,68	4,63 ± 0,95	74,600 ± 0,800

La porosité des membranes dépend du diamètre moyen des pores, une augmentation du diamètre des pores a été observée en fonction de la teneur en TiO₂. Par conséquent une augmentation de la porosité est indiquée dans les résultats du tableau III.11.

La porosité de la membrane est un facteur clé pour augmenter la quantité d'absorption d'eau ; cependant, il est important de souligner qu'une augmentation de la porosité de la membrane pourrait entraîner de mauvaises propriétés mécaniques.

L'angle de contact de la membrane est un indicateur important du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface de la membrane. Pour une quantité de TiO₂ de 0,12% en masse, la valeur de l'angle de contact a augmenté et la surface de la membrane est devenue hydrophobe. Pour les autres valeurs 0,25 et 0,5 le TiO₂ n'a pas amélioré le caractère hydrophile de la membrane et légèrement son angle de contact contrairement aux résultats de l'étude de X. Zhao et al [229].

III.3.1.3. Caractère hydrophile - hydrophobe

Le caractère hydrophile d'un matériau est un paramètre très important puisqu'il conditionne les interactions soluté-membrane et solvant-membrane. Dans de nombreuses applications, l'efficacité des membranes hydrophiles est supérieure à celle des membranes hydrophobes, ces dernières étant confrontées à un colmatage plus important dès lors que des molécules ou particules hydrophobes (protéines, colloïdes...) sont présentes dans le fluide filtré.

La mesure de l'angle de contact avec l'eau est la méthode qui nous permet d'évaluer directement le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface d'une membrane. Habituellement, plus est petit l'angle de contact avec l'eau, plus est hydrophile la membrane. Les valeurs de l'angle de contact des différentes membranes synthétisées dans cette étude sont présentées sur la Figure III.26.

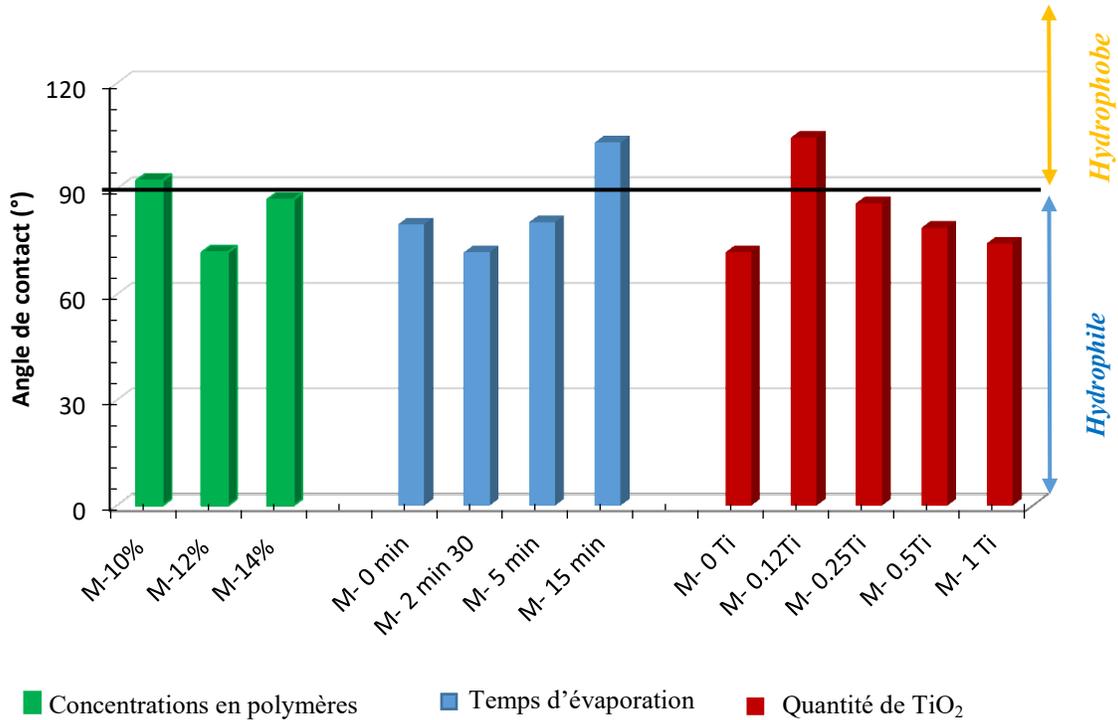


Figure III.26. L'angle de contact des membranes en fonction de différents paramètres d'élaboration des membranes

Les résultats ont révélé que l'hydrophilie de la membrane n'est pas indépendante de la concentration en polymère, une légère modification dans les valeurs de l'angle de contact a été observée pour les différentes concentrations mais la membrane a conservé son caractère hydrophile. Une diminution progressive de l'angle de contact pour les membranes M-10, M-11 et M-12 à savoir de 92° à 72° a été noté. Suivie par une augmentation des valeurs de l'angle de contact pour les membranes M-13, M-14 et M-15.

L'angle de contact de la membrane était de 72°, pour un temps d'évaporation de 2min 30sec, alors que pour un temps d'évaporation de 5min, il a atteint 80° et en augmentant plus le temps d'évaporation, la valeur de l'angle de contact a atteint 103°. Ainsi en augmentant le temps d'exposition à l'humidité relative de la chambre climatique, l'angle de contact augmente à cause de l'augmentation du caractère hydrophobe de la membrane.

L'angle de contact n'a pas diminué avec la présence du TiO₂ dans la membrane sauf pour une quantité de 0,5% en masse de TiO₂. La valeur de l'angle de contact a augmenté pour les membranes M-0,12Ti et M-0,25Ti, avec un angle de contact supérieur à 90° l'hydrophilie de la membrane n'a pas été amélioré.

La membrane composite TiO₂-PMMA/PVDF a un angle de contact supérieur à celui de la membrane PMMA-PVDF, cela indique que la présence de TiO₂ n'a pas un effet positif sur le caractère hydrophile de la membrane et pourrait fournir plus de groupes hydrophobes sur la surface de la membrane contrairement à ce qui est déjà observé par d'autres auteurs [238, 239]. D'autre part, la limitation de la méthode de l'angle de contact doit être prise en compte. Effectivement, l'angle de contact dépend non seulement de l'hydrophilie de la surface, mais aussi de la rugosité, de la porosité, de la taille des pores et de la distribution des tailles des pores. Le caractère hydrophile dépend de la teneur en TiO₂ elle a progressivement diminué avec une teneur croissante en TiO₂ lorsque la teneur en TiO₂ est inférieure à 0,5%.

Cette étude nous a permis d'optimiser les conditions de préparation pour obtenir une membrane ayant un caractère hydrophile optimale.

III.3.1.4. Résistance mécanique

Aujourd'hui les membranes polymères sont fréquemment utilisées dans le but de remplacer d'autres matériaux plus coûteux dans la fabrication des membranes. Toutefois, ces structures en polymères doivent répondre aux mêmes contraintes que les structures déjà utilisés, une analyse approfondie de leur comportement s'avère nécessaire, notamment pour s'assurer de leur résistance selon leurs configurations dans leur domaine approprié.

L'objectif étant toujours d'avoir des membranes possédant de meilleures propriétés mécaniques, cette partie s'articule autour de la mesure de la résistance mécanique des membranes en modifiant quelques conditions de fabrications telles que le temps d'évaporation, la concentration en polymère et la quantité de catalyseur introduite.

Selon nos travaux préliminaires, les membranes en PMMA demeurent fragiles ; elles se brisent facilement contre une légère flexion ou un étirement, donc les résultats du test mécanique ne peuvent être disponibles. Par conséquent nous n'avons pas pu caractériser les membranes par MEB à cause de leur déformation au cours de l'analyse. C'est pourquoi, dans ce travail de thèse nous avons directement présenté les membranes élaborées à partir du mélange de polymères PMMA/ PVDF.

Toutes les membranes nano-composites préparées ont été analysées à l'aide de la mesure de traction. Les propriétés mécaniques des membranes sont résumées dans le tableau III.12 et représentées sur les figures III.27, III.28 et III.29.

L'analyse des propriétés mécaniques a conduit à des résultats intéressants, en particulier, les valeurs du module de Young ont atteint des pics de 100-110 N/mm². Les propriétés mécaniques d'une membrane sont fortement liées à sa structure. Les membranes ayant une bonne structure éponge devraient être plus solides ; tandis que la présence de macrovides réduit la résistance mécanique des membranes [240]. Il a déjà été rapporté dans la littérature que l'ajout de PVP pourrait améliorer la résistance mécanique des membranes [241].

Les propriétés mécaniques des membranes ont diminué graduellement en augmentant le temps d'évaporation, ce qui a entraîné une diminution des valeurs du module de Young ainsi que les valeurs de l'allongement à la rupture.

Tableau III.12. Résultats du test de la résistance mécanique pour les différentes membranes

	Temps d'évaporation (min)				Concentration en polymère (%)			Quantité en TiO ₂ (%)			
	0	2,5	5	15	10	12	14	0,12	0,25	0,5	1
E Module de Young (N/mm ²)	85,63 ± 1,76	75,42 ± 0,95	54,73 ± 2,30	Fragile	84,14 ± 2,14	75,42 ± 0,95	142,35 ± 11,57	114,33 ± 4,88	99,03 ± 6,94	104,45 ± 2,70	103,91 ± 1,68
(ε) Allongement à la rupture (%)	10,38 ± 1,72	11,67 ± 5,40	2,64 ± 1,32		10,01 ± 1,71	11,67 ± 5,40	3,77 ± 1,26	28,16 ± 1,40	5,53 ± 0,98	34,51 ± 9,76	4,63 ± 0,95

Les résultats ont montré que les membranes plus elles sont exposées à l'humidité relative de la chambre climatique, plus les pores sont larges et la membrane a une faible résistance mécanique.

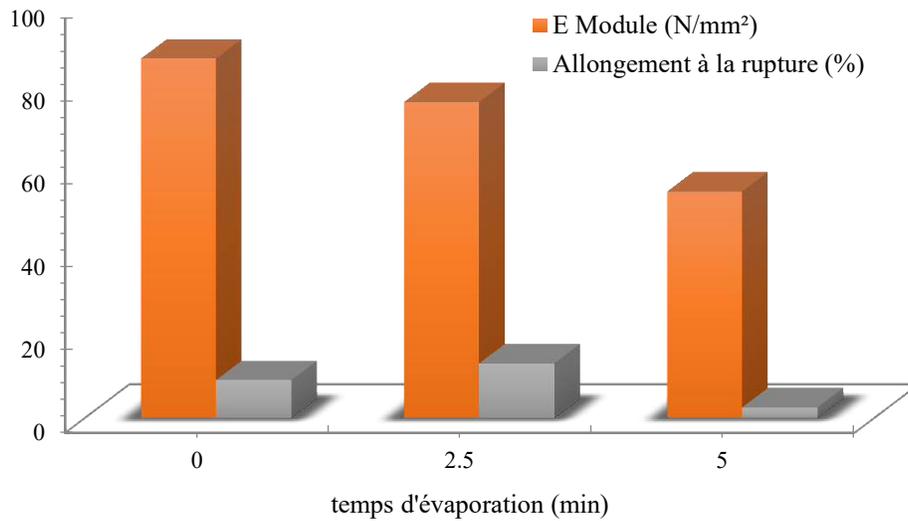


Figure III.27. Evolution du module de Young et l'allongement à la rupture des membranes en fonction du temps d'évaporation

Les résultats indiquent aussi que les membranes préparées à partir d'une faible concentration en polymère présentent une faible résistance mécanique et de gros pores. Les membranes préparées à partir d'une concentration élevée en polymère présentaient une bonne résistance mécanique mais une faible porosité. Lorsqu'ils sont séchés dans l'air, les membranes conservent de bonnes structures et diamètres de pores. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Wang et al. 1999.

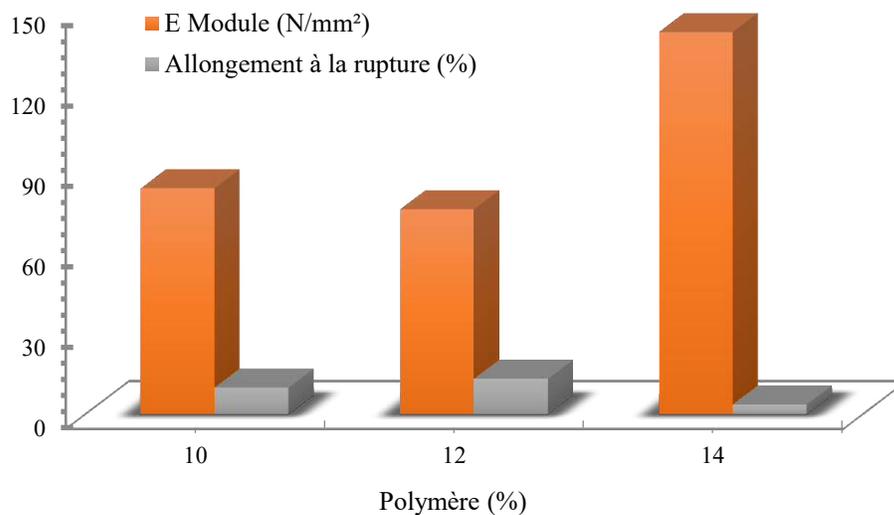


Figure III.28. Evolution du module de Young et l'allongement à la rupture des membranes en fonction de la quantité en polymère

Les résultats démontrent que l'addition de particules de TiO_2 entraîne une augmentation de l'allongement à la rupture par rapport à la membrane de référence sans catalyseur. Cependant, le module de Young a diminué en augmentant la quantité du TiO_2 dans la matrice de la membrane.

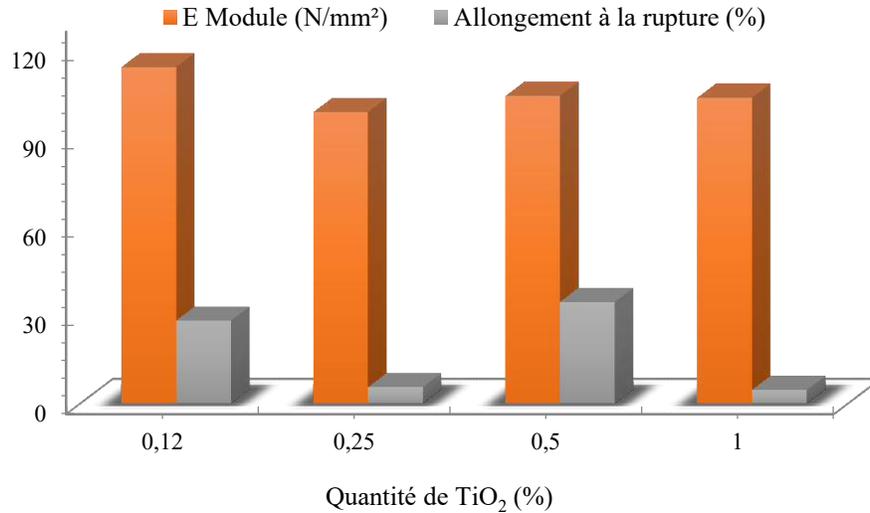


Figure III.29. Evolution du module de Young et l'allongement à la rupture des membranes en fonction de la quantité en TiO_2

L'incorporation des particules de TiO_2 dans la membrane polymère a entraîné une légère diminution de la flexibilité de la membrane et entraîne donc une diminution de l'allongement à la rupture pour les quantités de 0,12 et 0,25% en masse. Cependant, la membrane contenant 0,5% en masse de TiO_2 montre un allongement à la rupture plus élevé.

L'effet de renforcement n'a été observé qu'avec une bonne dispersion des nanoparticules de TiO_2 dans la matrice. Par conséquent, la valeur de résistance à la traction plus élevée de cette membrane nano-composite par rapport aux autres membranes nano-composites peut être attribuée à une bonne dispersion des nanoparticules de TiO_2 et au rôle efficace de réticulation des nanoparticules du dioxyde de titane entre les chaînes polymères qui fournit des régions localisées de résistance améliorée [242,243]. En plus de l'effet issu des propriétés mécaniques inhérentes du PMMA et du PVDF, la structure poreuse des membranes a également joué un rôle important sur la résistance à la traction des membranes.

III.3.1.5. Perméabilité à l'eau pure

Les expériences de perméabilité de l'eau pure sont l'une des méthodes les plus importantes pour apercevoir la structure et la morphologie des membranes préparées. Le flux d'eau pure est évidemment affecté par la structure de la membrane (porosité) et par la suite par les conditions de

préparation. La pression peut aussi influencer la perméabilité dans le cas où la compressibilité de la structure ne peut pas être ignorée.

Nous n'avons pas analysé la totalité des membranes synthétisées, certaines présentant de faibles propriétés mécaniques rendant la mesure du flux traversant la membrane impossible. La perméabilité de l'eau pure (PWP) a été mesurée dans une cellule de filtration tangentielle (cross-flow). Elle s'effectue en mesurant le flux du perméat à différentes pressions de travail dans la plage 0,5-1,5 bars.

Les flux d'eau pure en fonction de la pression de travail à travers les différentes membranes sont représentés sur la Figure III.30. Les courbes sont des droites qui passent par l'origine, elles montrent que le flux de perméation de toutes les membranes augmente de façon linéaire avec la pression de travail, ce comportement vérifie bien la loi de Darcy (Henry Darcy, 1856).

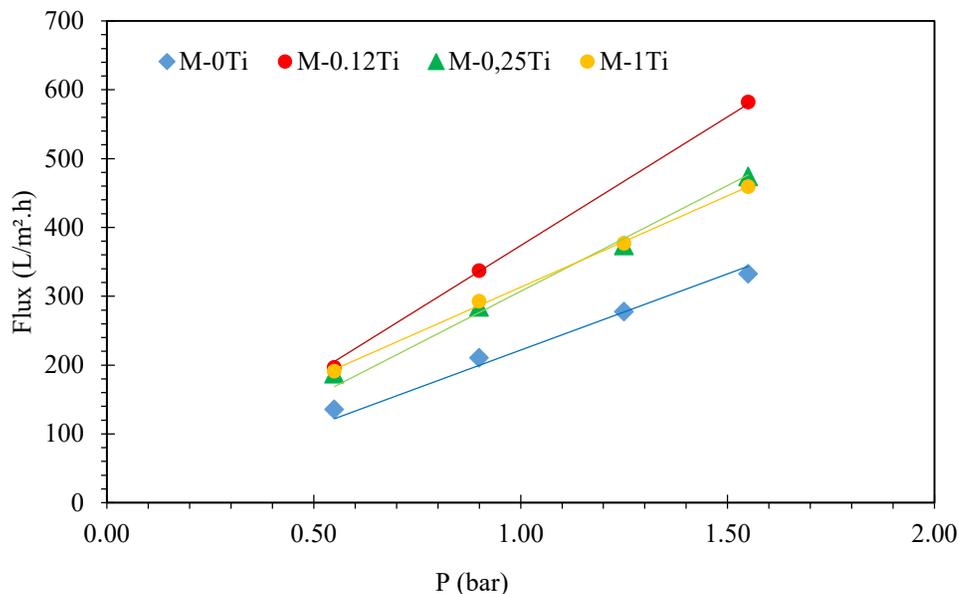


Figure III.30 : Flux de l'eau pure à travers les différentes membranes en fonction de la pression de travail ($V=3L$; $A= 0,0013m^2$)

Une augmentation significative du flux a été observée avec l'addition du catalyseur TiO_2 dans la matrice de la membrane. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la taille des pores de 0,14 pour la membrane sans catalyseur à 0,35; 0,41 et 0,42 μm observé après addition de 0,12, 0,25 et 0,5% de TiO_2 respectivement.

La grande taille des pores a peut-être permis à l'eau de circuler facilement à travers la membrane.

Tableau III.13. Perméabilités des membranes synthétisées

Code de la membrane	Porosité (%)	Diamètre moyen des pores (μm)	PWP ($\text{L}/\text{m}^2.\text{h}.\text{bar}$)
M-0Ti	$79,68 \pm 0,56$	$0,14 \pm 0,00$	$223,41 \pm 4,29$
M-0,12Ti	$80,07 \pm 0,75$	$0,35 \pm 0,04$	$370,91 \pm 2,79$
M-0,25Ti	$81,16 \pm 0,26$	$0,41 \pm 0,02$	$291,07 \pm 23,38$
M-0,5Ti	$83,34 \pm 0,75$	$0,23 \pm 0,03$	$137,90 \pm 37,10$
M-1Ti	$81,97 \pm 1,49$	$0,16 \pm 0,02$	$328,15 \pm 32,70$

L'augmentation du flux peut être due aussi à l'amélioration de la porosité et du caractère hydrophile de la membrane selon Gohari et al [244]. La tendance du flux membranaire était cohérente avec la viscosité de la solution de collodion, puisque la formation de la membrane est liée à la viscosité de la solution de polymère d'origine [245]. Les résultats du flux d'eau pure suggèrent que les membranes avec catalyseur n'ont pas eu de difficulté à obtenir un flux optimal stable, ce qui rend ces membranes utilisables à des pressions très faibles.

III.3.2. Evaluation des performances des membranes synthétisées

III.3.2.1. Filtration membranaire

L'efficacité de séparation des membranes avec différentes teneurs en catalyseur TiO_2 (M-0Ti; M-0,12Ti; M-0,25Ti; M-0,5Ti et M-1Ti) a été évaluée par la filtration d'un colorant alimentaire : la Tartrazine (TRZ).

Les résultats ont montrés que la concentration du colorant est constante pendant le temps de filtration pour les différentes membranes utilisées. La figure III.31 représente les changements de la concentration en TRZ dans le perméat en fonction du temps pour une concentration initiale en colorant égale à 5mg/L. Le même phénomène a été observé en utilisant la membrane de référence M-0Ti (sans catalyseur), la concentration moyenne du perméat était voisine à 2,5 mg/L lors de la filtration de la solution de TRZ de concentration initiale égale à 5 mg/L.

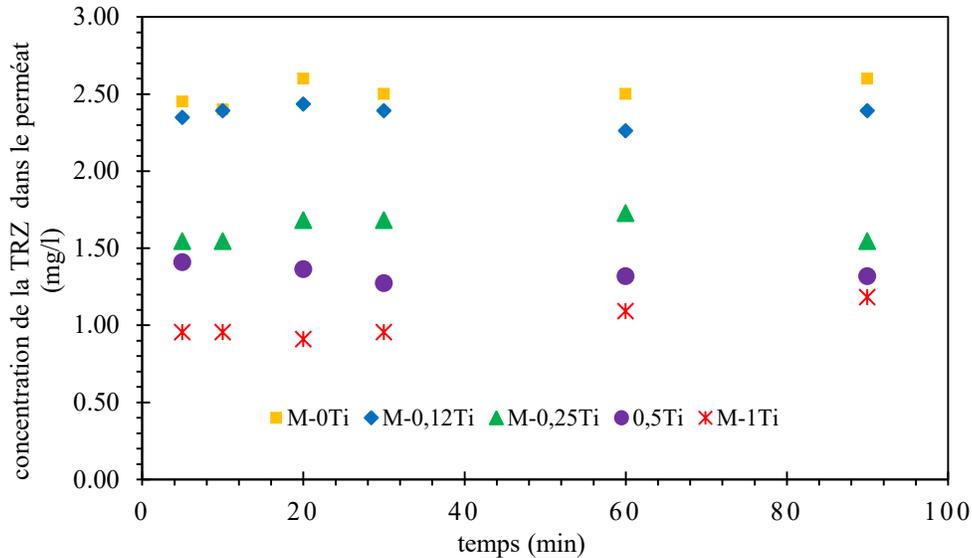


Figure III.31. Changement de la concentration en TRZ dans le perméat en fonction du temps pour les différentes membranes ($V=1L$; $A=0,0013m^2$, $C_{TRZ}=5mg/L$, $P1=0,6$; $P2=0,5$)

Les résultats des tests de filtration réalisés avec la solution de Tartrazine (TRZ) à pH libre sont rassemblés dans le tableau III.14, confirmant que les taux de rejet dépendent de la teneur en TiO_2 contenu dans les membranes.

Tableau III.14. Taux d'élimination de la TRZ à travers les membranes synthétisées

Code de la membrane	Diamètre moyen des pores (μm)	C_{TRZ} (mg/L)	Taux d'élimination (E) (%)	Flux de TRZ J ($L/m^2.h$)
M-0Ti	0,14	5	60	-
M-0,12Ti	0,35	5	64	165
M-0,25Ti	0,41	5	72	196
M-0,50Ti	0,42	5	77	106
M-1Ti	0,16	5	83	162

En considérant que la quantité de catalyseur introduite dans la matrice de la membrane affecte la structure et la morphologie en terme de porosité et de perméabilité, on obtient le meilleur taux de rejet 83% pour la membrane M-1Ti contenant la quantité la plus élevée de catalyseur, tandis qu'un rejet de 64% a été obtenu pour la membrane M-0,12Ti contenant la plus faible quantité en TiO_2 . Bien que le diamètre moyen de la membrane sans catalyseur est le plus faible (0,14 μm), un taux de rejet important égal à 60%, a été obtenu pour cette membrane.

Le rendement d'une membrane peut diminuer au cours du temps et après plusieurs utilisations la membrane peut se colmater et par conséquent le flux diminue et le taux de rejet diminue aussi. Pour évaluer l'efficacité de la membrane nous avons effectué plusieurs cycles de filtration sur une même membrane.

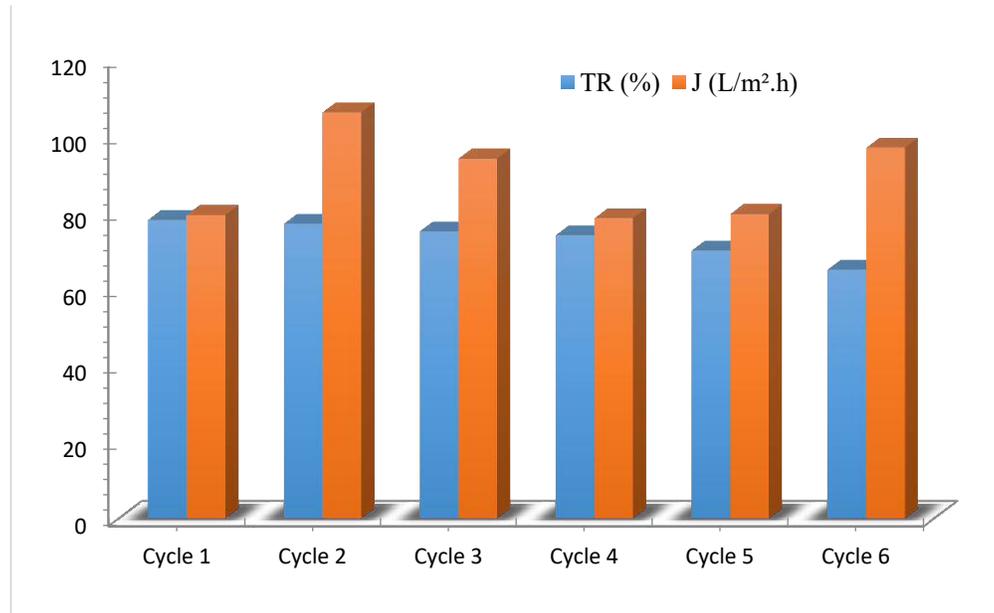


Figure III.32. Représentation du taux de rejet et le flux de permeation pour plusieurs cycles de filtration

Le même volume de 1L de la solution initiale de Tartrazine de 5mg/L a été filtré. Après chaque cycle de filtration un lavage à l'eau distillée est effectué en augmentant la pression moyenne de travail à 1 bar pendant au moins 90 min. Le taux de rejet ainsi que le flux de permeation de la solution de Tartrazine pour chaque cycle ont été calculés et les résultats sont présentés sur la figure III.32.

Les résultats obtenus sont encourageants, le taux de rejet de la membrane a diminué de seulement 13% après 6 cycles de traitement, et le flux de perméation est resté dans la même grandeur ce qui permet de conclure que la membrane n'a pas été colmatée pour cette concentration initiale après plusieurs utilisations.

III.3.2.2. Performances photocatalytiques

L'activité photocatalytique des membranes préparées a été étudiée par la photodégradation d'un colorant modèle, le Bleu de Méthylène (BM). La performance photocatalytique des

membranes a été évaluée en mesurant la concentration du BM pendant 300 min d'irradiation par lampe UV (Zp type 500W).

Des tests d'adsorption ont été effectués dans l'obscurité pendant 30mn avant d'allumer la lampe UV pour toutes les expériences. La décomposition du BM a été conduite à température ambiante dans le réacteur en batch précédemment décrit, dans le chapitre II. Les essais de photocatalyse ont été réalisés en immergeant les membranes M-0,12Ti, M-0,25Ti et M-0,5Ti dans 500ml de solution de BM de concentration initiale égale à 10 sous la lampe UV. Afin d'examiner l'effet du catalyseur TiO_2 incorporé dans la matrice des membranes photocatalytiques, une membrane sans TiO_2 a également été utilisée dans les mêmes conditions opératoires. Les changements dans la concentration du BM en fonction du temps d'irradiation UV en présence des différentes membranes sont représentés sur la figure III.33.

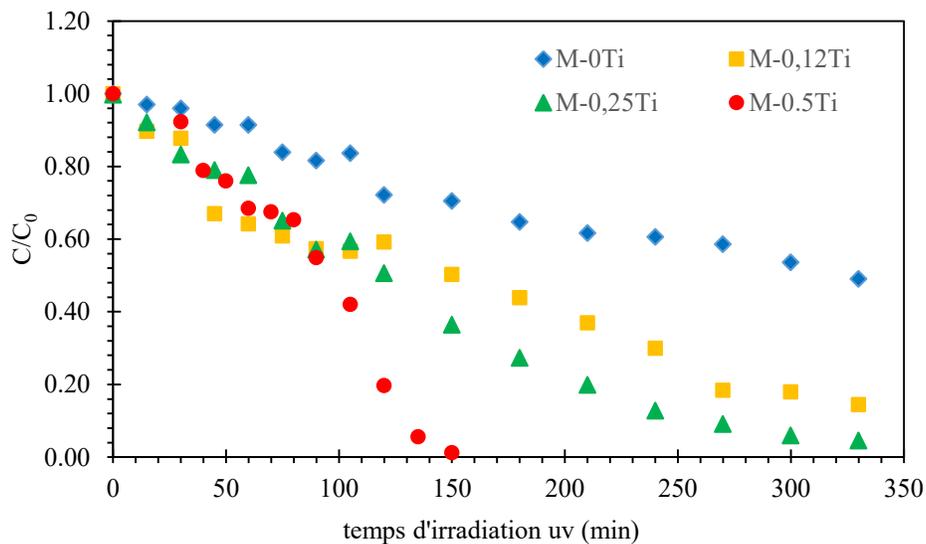


Figure III.33. Evolution de la concentration réduite du BM en présence des membranes avec différentes quantités de catalyseur ($V=500\text{ml}$, pH libre, lampe UV Zp type 500W)

Selon les résultats obtenus, les membranes M-xTi présentent une activité photocatalytique assez importante en fonction de la quantité de TiO_2 introduite dans la membrane. La figure III.33 illustre que les membranes photocatalytiques M-0,12Ti, M-0,25Ti et M-0,5Ti ont donné des taux de décomposition du BM de 86, 95 et 99% après 330min d'irradiation par la lampe UV. Ce résultat est assez encourageant car le catalyseur introduit dans les membranes représente une faible quantité par rapport aux membranes préparées dans les sections précédentes.

Bien que la membrane M-0Ti ait donné un taux d'élimination du BM de 51% par photolyse, ce qui n'est d'autant pas négligeable, la présence de la plus faible quantité de

catalyseur 0,12%, a accéléré la décomposition du BM et le taux d'élimination a atteint 86% pour la même durée de traitement sans TiO₂. Le taux d'élimination du BM maximal 99% a été atteint après seulement 150 min de traitement en utilisant la membrane M-0,5Ti correspondant à la quantité maximale de TiO₂ utilisée pour cette étude.

Les courbes de la concentration réduite en fonction du temps ont une allure exponentielle, la cinétique de dégradation du BM est de pseudo-premier ordre. Il est bien établi dans la littérature que pour une faible concentration initiale, C₀, la vitesse de dégradation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle nous permet de déterminer la constante de vitesse de la réaction à partir du tracé de la courbe Ln (C/C₀) en fonction du temps. Le tracé est une droite qui passe par l'origine, la constante apparente k_{app} correspond à la pente de cette droite. Les valeurs des constantes cinétiques, les vitesses initiales r₀, le taux de dégradation X% et le temps de demi-réaction t_{1/2} sont calculés et regroupé dans le tableau III.15.

Tableau III.15. Valeurs des constantes apparentes (k_{app}), temps de demi-réaction (t_{1/2}) et les vitesses initiales (r₀) pour différentes quantités en TiO₂

Code de la membrane	TiO ₂ (%)	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (mg/L.min)	t _{1/2} (min)	X (%)	R ²
M-0Ti	0	0,0022	0,022	315	51	0,928
M-0,12Ti	0,12	0,0055	0,051	126	86	0,979
M-0,25Ti	0,25	0,0084	0,074	83	95	0,952
M-0,5Ti	0,50	0,0117	0,117	59	99	0,987

Le temps de demi-réaction est un paramètre très important pour l'explication des cinétiques d'élimination si nous considérons que t_{1/2}, est le temps nécessaire pour dégrader la moitié du Bleu de Méthylène. Donc le plus petit temps de demi-réaction correspond au meilleur taux d'élimination.

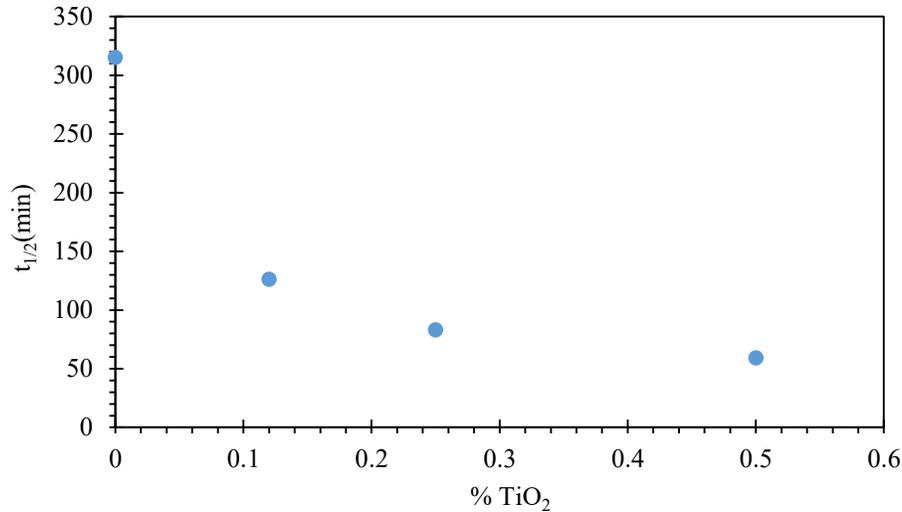


Figure III.34. Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la teneur en TiO_2 incorporé dans la matrice de la membrane

Le temps de demi-réaction augmente quand la vitesse de réaction diminue. L'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de la teneur en TiO_2 présentée sur la figure permet de déduire que l'écart de photoactivité se réduit nettement pour les plus faibles teneurs en TiO_2 .

Malgré le temps de réaction ajouté lors de l'utilisation du TiO_2 immobilisé, les avantages d'être exempts de séparation et de difficultés de filtration montrent sa prépondérance dans le traitement des polluants organiques toxiques à moindre coût avec la même efficacité photocatalytique.

En se référant aux résultats de la performance de filtration ainsi que l'activité photocatalytique des différentes membranes synthétisées, le meilleur taux de rejet et le meilleur taux d'élimination des polluants organiques ont été obtenus pour les membranes contenant la quantité de TiO_2 la plus élevée.

III.4. Application à l'épuration des eaux usées industrielles

L'objectif de cette partie est l'évaluation des performances épuratoires des membranes synthétisées dans l'élimination ou l'abattement de quelques paramètres de pollution. Nous avons donc effectué l'application de la filtration membranaire de plusieurs rejets industriels réels.

Les eaux de rejets traitées sont, les rejets de l'industrie textile TEXALG l'algérienne des textiles-Boufarik de la wilaya de Blida et celles de l'industrie textile COTITEX (Tissus pour l'habillement) de la wilaya de Batna dont deux types de rejets ont été épurés.

Rejet Blida : les eaux de nettoyage

Rejet Batna 1 : les eaux usées traitée (diluées)

Rejet Batna 2 : les eaux usées brutes (chargées)

L'efficacité de l'épuration des eaux usées réelles en utilisant l'une des membranes synthétisées était apparente dans la différence de couleur de l'effluent avant (Alimentation) et après filtration (Perméat). La figure III.35 représente les images des eaux de rejet avant et après épuration par filtration membranaire.

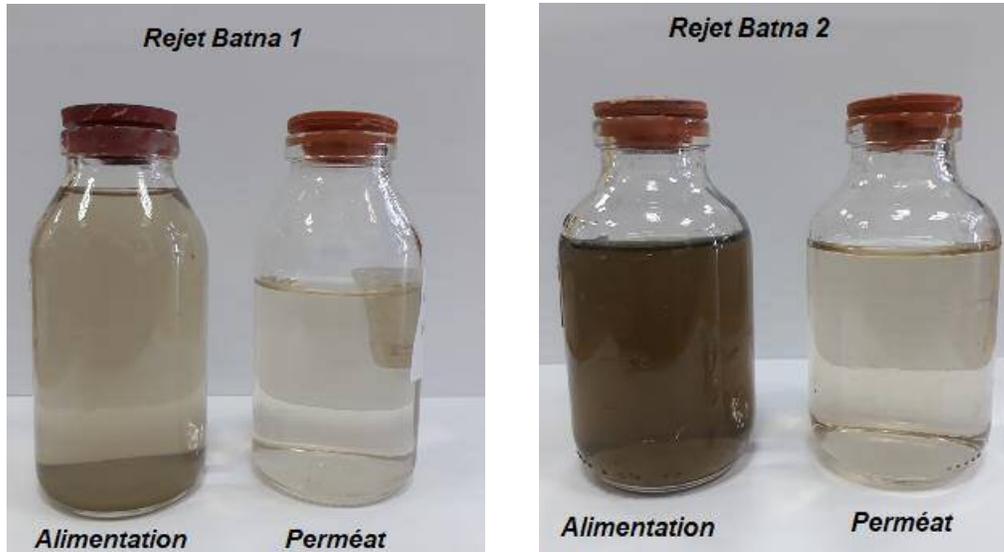


Figure III.35. Images représentant les effluents textiles avant et après filtration sur une membrane synthétisée

L'aspect général du perméat des effluents est une eau relativement claire par rapport à l'alimentation, néanmoins la mesure de quelques paramètres de pollution était nécessaire pour confirmer nos prédictions.

Les eaux de rejets ont été donc caractérisées en mesurant la turbidité, la demande chimique en oxygène DCO et la demande biologique en oxygène DBO₅ avant et après filtration membranaire. Les résultats d'analyse des différents paramètres sont regroupés dans le tableau III.16.

Tableau III.16. Caractérisation des eaux usées avant et après épuration par filtration membranaire.

		Rejet Blida	Rejet Batna 1	Rejet Batna 2
pH (T=20.3°)	<i>Alimentation</i>	8.4	7.65	7.1
	<i>Perméat</i>	8.5	8.25	7.6
Conductivité (µs/cm)	<i>Alimentation</i>	766	3600	1447
	<i>Perméat</i>	611	3690	1417
Turbidité (NTU)	<i>Alimentation</i>	13,2	41,5	96,3
	<i>Perméat</i>	1,4	1,2	0,7
DCO (mg/L)	<i>Alimentation</i>	30	37	1090
	<i>Perméat</i>	1	14	32
DBO₅ (mg/L)	<i>Alimentation</i>	-	19,7	-
	<i>Perméat</i>	-	2,7	-
COT (mg/L)	<i>Alimentation</i>	94,59	145,59	256,58
	<i>Perméat</i>	89,58	84,38	229,12

Le passage des effluents à travers la membrane composite M-0.5Ti synthétisée a permis de réduire la turbidité des effluents après filtration. Les résultats montrent une excellente élimination des matières en suspension pour les eaux de rejet de Batna, la valeur de turbidité a chuté de 97 % pour le rejet Batna1 et 99% pour le rejet Batna 2. Toutefois le taux d'élimination pour les eaux de rejet de Blida a atteint un rendement de 89 %.

Une diminution significative de la DCO a été notamment observée au cours du traitement des effluents. La concentration est réduite de 1090 mg/L à 32mg/L soit un rendement de 97% pour les eaux de rejet de Batna 2. Les mêmes résultats ont été observés pour les eaux de rejet de Blida avec un rendement de 96%. Alors que pour les eaux de rejet de Batna1, la concentration a été réduite de 37mg/L à 14mg/L soit un rendement de 39% seulement.

La DBO₅ permet d'estimer la quantité de matières organiques carbonées biodégradables dans l'eau de rejet. Les résultats de la mesure de la DBO₅ ont révélés une réduction de 86 % après filtration des eaux de rejet de BATNA 1, cette baisse de la DBO₅ observée signifie donc une amélioration de la qualité du rejet après filtration sur membrane.

Les résultats de filtration des eaux de rejet présentent des rendements d'épuration satisfaisants, néanmoins le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire.

Le colmatage résulte de l'accumulation de matière à la surface de la membrane. Quand un système membranaire fonctionne à pression transmembranaire constante, la conséquence la plus problématique du colmatage est une diminution du flux de perméation dans le temps.

La mesure du débit d'eau pure avant et après filtration peut nous fournir des informations sur le colmatage de la membrane. Les résultats du tableau III.17 dévoilent une diminution de la perméabilité de la membrane après son utilisation pour la filtration des eaux de rejet, ce qui révèle que la membrane a été colmatée.

Une diminution de la perméabilité de 21 % est notée après la filtration du premier rejet de Blida, alors que pour le rejet de Batna1 la diminution de la perméabilité est de 29 %, cet écart a augmenté pour le rejet de Batna 2 jusqu' à 44 %.

Tableau III.17. Perméabilité de la membrane avant et après filtration des eaux de rejet

		Rejet Blida	Rejet Batna 1	Rejet Batna 2
Flux J (L/m².h)		47	42	25
Perméabilité de l'eau pure (L/m².h.bar)	Avant Filtration	144	127	112
	Après Filtration	114	91	63

Notons que les eaux de rejet réel ont été directement filtrées sur la membrane sans prétraitement. La figure III.35 représente l'état de la membrane après filtration, il est clair que les résultats obtenus ainsi que l'état de la membrane peuvent être améliorés si l'eau usée avait été traitée avant et la durée de vie de la membrane aurait été augmentée.



Figure III.36. Etat des membranes avant et après utilisation pour la filtration des rejets réels

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a été réalisé dans une perspective de chimie verte, l'objectif était d'élaborer une membrane à base de polymères organiques non toxiques et de solvants alternatifs respectueux de la santé humaine et de l'environnement. Cette membrane photocatalytique performante a été intégrée dans un système de séparation membranaire utilisable pour le traitement des eaux usées d'origine domestique ou industrielle.

La préparation de membranes photocatalytiques, avec une taille de pores appropriée et une bonne dispersion des particules de catalyseur, représente un défi important pour contraster la perte de photoactivité liée à la faible disponibilité du photocatalyseur à l'irradiation.

Nous avons relevé ce défi en choisissant le polymère et le solvant adéquats. Nous avons ainsi pu obtenir des membranes avec de bonnes caractéristiques telles qu'une perméabilité une porosité satisfaisante, et une résistance mécanique adéquate. Nous avons atteint notre objectif final avec la réalisation de membranes photocatalytiques qui permettent la filtration et la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Pour y arriver, une campagne d'essais et de tests a été menée en faisant varier les caractéristiques des solvants et des polymères et en utilisant la technique de l'Inversion de Phase. Nous avons pu ainsi élaborer différentes membranes et à la fin nous avons retenu les membranes celles qui répondent aux les caractéristiques requises de notre application.

Les résultats préliminaires ont révélé que la membrane préparée en PS-Ti a une structure dense. L'évaluation de l'activité photocatalytique de cette membrane par la dégradation solaire du Bleu de méthylène (BM) a donné un taux d'élimination de 70%. Bien que cette membrane possède une bonne activité photocatalytique mais néanmoins avec une morphologie dense mais ne convenant pas aux essais de filtration et ce même à des pressions élevées, Ceci nous a amené à recourir à d'autres de types de polymères.

Dans un deuxième temps, des membranes en PMMA-Ti sont élaborées et caractérisées ; les images MEB ont révélé que ces dernières sans le rajout d'oxyde ont une surface uniforme d'allure dense alors que la membrane PMMA-Ti offre une structure uniforme d'allure poreuse. Les coupes transversales ont montré que la membrane PMMA-Ti à une structure éponge uniforme alors que la structure de la membrane en PMMA sans catalyseur présente un aspect substantiellement différent avec une distribution assez « organisée » de pores sous forme de nid d'abeille dénotant le rôle non indéniable de l'ajout du catalyseur sur la structure de la membrane en PMMA.

Toutefois, les membranes en PMMA demeurent fragiles; elles se rompent aisément lors d'une légère flexion ou un étirement d'où l'impossibilité de tester leur perméabilité.

Le test de performance photocatalytique a révélé que nos membranes possèdent un pouvoir photocatalytique fort intéressant par exemple, un taux d'élimination de 97% du BM a été atteint après 300min d'irradiation solaire d'une solution de charge initiale de 10mg/L. Les mêmes résultats ont été aussi obtenus pour la membrane PMMA-4Ti, Il est à noter que l'efficacité la plus élevée a été observée à un pH11.

L'élimination photocatalytique du BM en présence des deux membranes PS-Ti et PMMA-Ti suit une cinétique de pseudo-premier ordre, la cinétique de décoloration du BM a été évaluée en utilisant la forme linéaire de l'équation de Langmuir-Hinshelwood. Cette équation était bien ajustée sur toute la gamme de concentrations. Cette dernière étape, nous a permis de déterminer les constantes de vitesse apparentes k_{app} , la vitesse initiale de dégradation (r_0) et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Dans la troisième partie ou nous avons comme objectif d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la membrane et de trouver la bonne formulation de la solution du collodion, nous nous sommes intéressés à la combinaison du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF). La très bonne compatibilité de ces deux polymères nous a permis d'améliorer les performances des membranes élaborées. Il était alors nécessaire de trouver aussi un solvant approprié au mélange PMMA-PVDF. Le triéthylphosphate (TEP) en tant que solvant non toxique a donné une bonne compatibilité au mélange. L'ajout des additifs comme la PVP et le PEG considérés comme agents améliorant la porosité a facilité la formation des pores et améliorer d'autres performances de la membrane.

Toutes les membranes préparées dans cette partie ont été caractérisées en termes de morphologie (porosité, tailles des pores, distribution des pores, épaisseur membranaire, hydrophobicité, résistance mécanique..) et en terme de performances (perméabilité, rétention et activité photocatalytique).

La morphologie présentée par les membranes PMMA-PVDF/TEP est assez différente des membranes précédemment préparées en utilisant les solvants conventionnels. Les paramètres d'élaboration des membranes ont considérablement influencés leur structure et par conséquent les performances de filtration et d'activité photocatalytique de la membrane. Les principaux changements peuvent être résumés comme suit :

• L'addition du PVDF, PVP et le PEG à la solution polymère a modifié de façon considérable la structure des membranes; la porosité est devenue plus élevée et les pores sont bien interconnectés. Une évolution morphologique évidente d'une structure très dense à une structure en forme bicontinue a été observée sur la surface de la membrane avec additifs. La résistance mécanique des membranes a été nettement améliorée ainsi que leur caractère hydrophile.

• Le temps d'évaporation a évidemment affecté la morphologie des membranes, la membrane obtenu via NIPS (M-0min) a une surface homogène d'allure dense alors que les membranes obtenues via la procédure NIPS-VIPS (M-2,5min et M-5min) ont présenté des structures différentes, plus ouvertes et les pores ont un diamètre plus grand. Il y a une différence évidente au niveau des surfaces supérieures et inférieures, alors que les sections transversales présentent une même structure semblable à une éponge.

• La concentration en polymère a affecté visiblement la structure de la membrane. En effet, une augmentation de la concentration en polymère signifie une valeur élevée de la viscosité, ce qui peut entraîner la création d'une surface dense de la membrane, et peut aussi freiner la croissance des structures poreuses, générant la diminution de la taille des pores et la porosité.

• La morphologie des membranes n'a pas été affectée par la présence du catalyseur TiO_2 , d'après les images MEB des surfaces et des coupes transversales. L'analyse MEB-EDS a montré que les nanoparticules TiO_2 étaient bien dispersées dans la matrice polymère. Cependant, la caractérisation des membranes a révélé une tendance à une taille moyenne de pores plus larges et une porosité plus grande et par conséquent une meilleure perméabilité par l'ajout de nanoparticules de TiO_2 .

• Le diamètre moyen des pores des membranes est passé de 0,14 à 0,35 μm par l'addition de 0,12% de TiO_2 , ce qui a permis d'améliorer la perméabilité à l'eau pure de la membrane de 223 à 374 $\text{L}/\text{m}^2.\text{h}.\text{bar}$ ainsi que le taux de rejet de la tartrazine TRZ de 60 à 65%.

• La membrane préparée avec 1% de particules TiO_2 a présenté des performances de filtration prometteuses, une perméabilité moyenne d'eau pure PWP= 305 $\text{L}/\text{m}^2.\text{h}.\text{bar}$, un flux $J = 162 \text{ L}/\text{m}^2.\text{h}$ et le meilleur taux de rejet de la TRZ de 83%.

• L'activité photocatalytique des membranes synthétisées a été démontrée avec un taux d'élimination du BM élevé, le taux d'élimination a augmenté en augmentant la quantité de catalyseur dans la gamme de 0,12-0,5% en masse : 86 %, 95% et 99% pour les membranes M-0,12Ti ; M-0,25Ti et M-0,5Ti respectivement.

En conclusion, des performances de filtration et une activité photocatalytique très intéressantes ont été obtenues dans cette étude, ouvrant de nouvelles voies pour leur utilisation dans le traitement des effluents.

La conception et l'application des membranes photocatalytiques synthétisées dans ce travail de recherche pour l'épuration des eaux usées réelles de l'industrie Textiles de BATNA a été réalisée avec succès. Les résultats obtenus sont prometteurs et encourageants, une décoloration considérable a été observée et les résultats de la caractérisation des eaux avant et après filtration nous ont confirmé l'efficacité du procédé de filtration. Une diminution remarquable de la turbidité, la DCO, la DBO₅ a été noté.

Les perspectives pourront être consacrées au développement du volet de la simultanéité des techniques de la filtration membranaire et de la photocatalyse et ce dans le même réacteur.

L'utilisation de l'énergie solaire comme énergie renouvelable propre peut être envisagée en vue de développer des photocatalyseurs fonctionnant avec la lumière visible, rendant ainsi le processus plus propre et durable.

Enfin, les réacteurs à membranes photocatalytiques peuvent être considérés comme un système intégré «vert» utile pour la purification de l'eau dans une optique du développement durable. Cependant des études supplémentaires soient encore nécessaires pour tirer profit de leur potentiel au niveau industriel.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] T.P. Anastas and J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**
- [2] G. Ciardelli, N. Ranieri, The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research* 35 (**2001**) 567-572
- [3] A.H. Konsowa, Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. *Desalination* 158 (**2003**) 233-240
- [4] D.R. Hitchcock, S.E. Law, J. Wu, P.L. Williams, Determining toxicity trends in the ozonation of synthetic dye wastewaters using the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 34 (**1998**) 259-264
- [5] J. Sarasa, M.P. Roche, M.P. Ormad, E. Gimeno, A. Puig, J.L. Ovelleiro, Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. *Water Research* 32 (**1998**) 2721-2727
- [6] M. Bielska, K. Prochaska, Dyes separation by means of cross-flow ultrafiltration of micellar solutions, *Dyes and Pigments* 74 (**2007**) 410-415
- [7] S. Papic, N. Koprivanac, A. Loncaric Bozic, A. Metes, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes Pigments* 62 (**2004**) 291-308
- [8] L. Chen, Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone, *Water Research* 34 (**2000**) 974-982
- [9] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, *Journal Photochemistry and Photobiology* 99 (**1996**) 57-66
- [10] W. Feng, D. Nansheng, H. Helin, Degradation mechanism of azo dye C.I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solution, *Chemosphere* 41 (**2000**) 1233-1238
- [11] R. Molinari, F. Pirillo, M. Falco, V. Loddo, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing* 43 (**2004**) 1103-1114
- [12] N.M. Mahmoodi, S. Keshavarzi, M. Ghezlbash, Synthesis of nanoparticle and modelling of its photocatalytic dye degradation ability from colored wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(4) (**2017**) 3684-3689
- [13] A. Giwa, A. Ogunribido, The Applications of Membrane Operations in the Textile Industry: A Review, *British Journal of Applied Science & Technology* 2(3) (**2012**) 296-310
- [14] Y. Shimizu, Y.I. Okuno, K. Uryu, S. Ohtsubo, A. Watanabe, Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment, *Water Research* 30 (10) (**1996**) 2385-2392
- [15] I. Petrini, N.P.R. Andersen, S. Ostar-Turk, A.M. Le Marechal, The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration, *Dyes and Pigments* 74 (**2007**) 512-518
- [16] M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, D. Corrieri, G. Ciardelli, Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies, *Desalination* 138, (1-3) (**2001**) 75-82

- [17] N. Zaghbani, A. Hafiane, M. Dhahbi, Removal of SafraninT from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration, *Deswater* 222 (2008) 348–356.
- [18] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination*. 356 (2015) 226-254
- [19] W.J. Lau , A.F. Ismail, Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control- a review, *Desalination* 245 (1–3) (2009) 321-348
- [20] I. Kim, K. Lee, Dyeing process wastewater treatment using fouling resistant nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Desalination* 192 (2006) 246–251
- [21] S.K. Nataraj, K.M. Hosamani, T.M. Aminabhavi, Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures, *Desalination* 249 (2009) 12–17
- [22] F.P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T.H.M. Petchey, J.H. Clark, T.J. Farmer, A.J. Hunt, C. Robert McElroy, J. Sherwood, Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides, *Sustain. Chemical Process* 4 (2016) 7
- [23] L. Bruner, J. Kozak, Information on the photocatalysis I: The light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures. *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie* 17 (1911) 354-360
- [24] M. Landau, The phenomenon of photocatalyst. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* 156 (1913) 1894-1896
- [25] C. Renz, Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren., *Helvetica Chimica Acta* 4 (1921) 961-968
- [26] E. Keidel, Die Beeinflussung der Lichtechtheit von Teerfarblacken durch Titanweiss [Influence of titanium white on the fastness to light of coal-tar dyes], *Farben- Zeitung* 34 (1929) 1242-1243
- [27] W. Doerffler et K. Hauffe. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, 3 (2) (1964) 156-170
- [28] W. Doerffler et K. Hauffe. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, 3 (2) (1964) 171-178
- [29] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaude, S. J. Teichner. Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins. *Chemical Technology*, 1971
- [30] A. Fujishima et K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238 (5358) (1972) 37-38
- [31] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone: Science and Engineering* 9 (1987) 335- 352
- [32] W.H. Glaze, An overview of advanced oxidation processes: Current status and kinetic models, *Chemical Oxid* 2 (1994) 44-57
- [33] P. S. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO, *Journal of Environment biology* 31 (2010) 247-249

- [34] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838
- [35] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis today* 54 (1999) 353-367
- [36] F. Zaviska. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents Industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Journal of Water Science* 22 (2009) 535-564
- [37] J.M. Herrmann, P. Pichat, N. Serpone & E. Pelizzetti, *Photocatalysis Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, New York (1989), 217-250
- [38] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129
- [39] S. Chakrabarti, B.K. Dutta. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials B* 112 (2004) 269-278
- [40] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (1) (2002) 75-85
- [41] L. L'Homme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud, Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (3-4) (2005) 227-235
- [42] O. Brahmia, A. Boulkamh, T. Sehili, J. P. Aguer, C. Richard, Kinetics of photocatalytic decomposition of Fenuron over TiO₂ in aqueous solution. *International Journal of Photoenergy* 4 (2) (2002) 84-89
- [43] W. H. Glaze, J. F. Kenneke, J. L. Ferry, Chlorinated byproducts from the titanium oxide-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water. *Environmental Science & Technology* 27 (1) (1993) 177-184
- [44] G. Mills, M.R. Hoffmann, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on titanium dioxide particles: identification of intermediates and mechanism of reaction. *Environmental science & technology* 27 (8) (1993) 1681-1689
- [45] W.Z. Tang, A. Huren, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution *Chemosphere* 31 (9) (1995) 4171-4183
- [46] R. Chen, J. Pignatello, Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds. *Journal of Environmental Science and Technology* 31 (8) (1997) 2399-2406
- [47] A. Vidal, Z. Dinya, JrF. Mogyorodi, F.Mogyorodi, Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 21 (4) (1999) 259-267
- [48] S. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86 (3) (2005) 309-348
- [49] W. R. Baker. *Membrane technology and applications*. John Wiley and Sons Ltd, 2nd Edition, 2004
- [50] L. Cerini, Apparatus for the Purification of Impure Solutions of Caustic Soda and the Like on Osmotic Principals, US Patent 1,719,754 (July, 1929) and US Patent 1,815,761, July, 1929

- [51] J.C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism Vol. I, Oxford University Press, London **1873**
- [52] H. Bechhold, Kolloidstudien mit der Filtrationse methode, Z. Phys. Chem. Sto.Verw 60 (**1907**) 257
- [53] H. Bechhold, M. Schlesinger, K. Silbereisen, Proenweite von Ultrafiltern. Koll. Z., 55 (**1931**) 172
- [54] W.J. Elford, Principles Governing the Preparation of Membranes Having Graded Porosities. The Properties of 'Gradocol' Membranes as Ultrafilters, Transactions of the Faraday Society 33 (**1937**) 1094-1104
- [55] R. Zsigmondy, W. Bachmann, Uber Neue Filter, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 103, (**1918**) 119-128
- [56] J.D. Ferry, Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration, Chemical Reviews 18 (3) (**1936**) 373-455
- [57] S. Loeb, S. Sourirajan, Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in Saline Water Conversion-II, Advances in Chemistry Series Number 28, American Chemical Society, Washington, DC (**1963**) 117-132
- [58] W.J. Kolff, H.Th. J. Berk, The Artificial Kidney: A Dialyzer with Great Area, Acta Medica Scandinavica 117 (**1944**) 121-134
- [59] J.M.S. Henis, M.K. Tripodi, Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach. Journal of Membrane Science 8 (**1981**) 233-246
- [60] R.C. Binning, R.J. Lee, J.F. Jennings, E.C. Martin, Separation of Liquid Mixtures by Permeation. Industrial Engineering Chemistry, 53 (**1961**) 45-50
- [61] H.E.A. Brusckke, W.H. Scheider, G.F. Tusel, Lecture presented at the European workshop on pervaporation, Nancy, **1982**
- [62] J.M.S. Henis, M.K. Tripodi, A Novel Approach to Gas Separation Using Composite Hollow Fiber Membranes, Separation Science and Technology **15** (4) (**1980**) 1059-1068
- [63] H.K. Lonsdale, The growth of membrane technology, Journal of Membrane Science 10 (2-3) (**1982**) 81-181
- [64] N. Lakshminarayanaiah, Equations of membrane biophysics. Academic Press, New York, **1984**
- [65] M. De Falco, L. Marrelli, G. Iaquaniello. Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes. Springer Ed. **2011**
- [66] M. Mulder. Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 2nd Edition, **2002**
- [67] Y. Lanteri, Transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques. Université de Franche compté, **2009**
- [68] M. L. Hamlaoui, R. Kherrat, M. Marrakchi, N. Jaffrezic-Renault and A. Walcarius, Development of an ammonium ISFET sensor with a polymeric membrane including zeolite', Materials Science and Engineering 21 (**2002**) 25-28
- [69] N. Wehbe, Denitrification de l'eau potable en reacteur catalytique membranaire et photocatalytique, Université de Claude Bernard - Lyon I, **2008**
- [70] Y. Hirata, Y. Yamamoto, M. Date, A. Yamauchi, H. Kimizuka. Electrokinetic phenomena in amphoteric membranes. Journal of Membrane Science 41 (**1989**) 177-185
- [71] N. Norman, L. Anthony, G. Fane, W. S. Winston Ho, T. Matsuura. Advanced membrane technology and applications. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2008**

- [72] H. Strathmann. Economical evaluation of the membrane technology. In: L. Cecille, J.C. Toussaint (Ed.). Future industrial prospects of membrane process. Elsevier Applied Science (1988) 41–55
- [73] A. Akbari, J.C. Remigy, P. Aptel. Treatment of textile dye effluent using a polyamidebased nanofiltration membrane. Chemical Engineering and Processing 41 (2002) 601–609
- [74] J. Fu, M. Ji, Z. Wang, L. Jin, D. An. A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst. Journal of hazardous materials 231 (2006) 238-242
- [75] A. Figoli, S. Simone, E. Drioli. Polymeric Membranes, In Membrane Fabrication. Edition Taylor and Francis Group, USA, (2015) 3-44
- [76] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, Basic Aspects in Polymeric Membrane Preparation, Basic Aspects of Membrane Science and Engineering. Amsterdam, Elsevier (2010) 91–112
- [77] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, F. Ferrari, R. Firpo, and S. Venzano, Membrane technologies for water treatment and agroindustrial sectors, Comptes Rendus Chimie. 12 (2009) 882–888
- [78] O. Cuscito. Elaboration de membranes PVDF- β par attaque de traces et fonctionalisation spécifique des nanopores. Ecole Polytechnique de (2010)
- [79] R.E. Kesting. Porous phase inversion membranes, synthetic polymeric membrane. McGraw-Hill, New York, (1971) 116-155
- [80] J. Ren and R. Wang, Preparation of polymeric membranes, In: L.K. Wang, J.P. Chen, Y.T. Hung, N.K. Shamas (eds.), Handbook of Environmental Engineering, vol. 13: Membrane and Desalination Technologies. Totowa, NJ: Humana Press, (2011)
- [81] A. Basile, A. Cassano, N. Rastogi, Advances in Membrane Technologies for Water Treatment, Materials, Processes and Applications; Woodhead Publishing 1st Edition (2015)
- [82] D.A. Musale, A. Kumar, G. Pleizier. Formation and characterization of poly (acrylonitrile)/Chitosan composite ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science (1999) 154-163
- [83] N.A. Ochoa, M. Masuelli, J. Marchese, Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes. Journal of Membrane Science 226 (2003) 203–211
- [84] T. Marino, S. Blefari, E. Di Nicolo, A. Figoli. A more sustainable membrane preparation using triethyl phosphate as solvent. Green Processing and Synthesis 6(3) (2017) 2016-0165
- [85] J.H. Kim, K.H. Lee, Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion, Journal of Membrane Science 138 (1998) 153–163
- [86] S. Zhao , Z. Wang, X. Wei, X. Tian, J. Wang, Sh. Yang, Sh. Wang. Comparison study of the effect of PVP and PANI nanofibers additives on membrane formation mechanism, structure and performance. Journal of Membrane Science (385-386) (2011) 110-122
- [87] C.H. Lau, B.T. Low, L. Shao, T.S. Chung, A vapor-phase surface modification method to enhance different types of hollow fiber membranes for industrial scale hydrogen separation, J. Hydrogeol. Energy 35 (2010) 8970–8982
- [88] C.C. Coterillo, A.M.U. Mendia, I.O. Uribe, Pervaporation and gas separation using microporous membranes, Journal of Materials Science & Technology 13 (2008) 217–253
- [89] C. Sealy. Cleaning up water on the nanoscale. Nano Today 8 (2013) 337–338

- [90] L.G. Gomez-Mascaraque, R. Palao-Suay, B. Vazquez. The use of smart polymers in medical devices for minimally invasive surgery, diagnosis and other applications, *Smart Polymers and their Applications* (2014) 359–407
- [91] X. Tang, S.K. Thankappan, P. Lee, S.E. Fard, D.M. Harmon. Chapter 21, polymeric biomaterials in tissue engineering and regenerative medicine, *Natural and Synthetic Biomedical Polymers* (2014) 351–371
- [92] D. He, H. Susanto, M. Ulbricht, Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 62–98
- [93] T. Alex Kuvarega and B. Bhekie Mamba, Photocatalytic Membranes for Efficient Water Treatment. Chapter from the book *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, Licensee InTech 2016
- [94] F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *Journal of Membrane Science* 375 (2011) 1–27
- [95] S. Balta, A. Sotto, P. Luis, L. Benea, B.V. Bruggen, J. Kim, A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: the alternative of ZnO, *Journal of Membrane Science* 389 (2012) 155–161
- [96] Y. Wei, H.Q. Chu, B.Z. Dong, X. Li, S.J. Xia, Z.M. Qiang, Effect of TiO₂ nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance, *Desalination* 272 (2011) 90–97
- [97] A. Razmjoua, J. Mansouri, V. Chen, The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 378 (2011) 73–84
- [98] X.K. Bian, L.Q. Shi, X.X. Yang, X.F. Lu, Effect of Nano-TiO₂ particles on the performance of PVDF, PVDF-g-(Maleic anhydride), and PVDF-g-poly (acryl amide) membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 11771–12310
- [99] N. Li, J. Zhang, Y. Tian, J. Zhao, J. Zhang, W. Zuo. Anti-fouling potential evaluation of PVDF membranes modified with ZnO against polysaccharide. *Chemical Engineering Journal* 304 (2016) 165-174
- [100] L.Y. Yu, Z.L. Xu, H.M. Shen, H. Yang, Preparation and characterization of PVDF– SiO₂ composite hollow fiber UF membrane by sol–gel method, *Journal of membrane science*. 337 (2009) 257–265
- [101] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, Preparation and characterization of novel porous PVDF– ZrO₂ composite membranes, *Desalination*. 146 (2002) 35–40
- [102] Y. Lu, S.L. Yu, B.X. Chai, Preparation of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research, *Polymer* 46 (2005) 7701–7706
- [103] C.X. Dong, G.H. He, H. Li, R. Zhao, Y. Han, Y.L. Deng, Antifouling enhancement of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane by adding Mg(OH)₂ nanoparticles, *Journal of Membrane Science* 388 (2012) 40–47
- [104] P.T. Anastas. Green chemistry and the role of analytical methodology development. *Critical reviews in analytical chemistry* 29 (3) (1999) 167-175
- [105] C. Capello, U. Fischer et K. Hungerbühler, What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chemistry* 9 (2007) 927–934

- [106] P. G. Jessop. Searching for green solvents. *Green Chemistry*. 13 (2011) 1391–1398
- [107] W. M. Nelson, in *Green Solvents for Chemistry: Perspectives and Practice*, Oxford University Press, New York, 2003
- [108] A. Figoli, T. Marino, S. Simone, E. Di Nicolò, X.-M. Li, T. He, S. Tornaghi and E. Drioli. Towards non-toxic solvents for membrane preparation: a review. *Green Chemistry* 16 (2014) 4034–4059
- [109] D.J. Lin, H.H. Chang, T.C. Chen, Y.C. Lee, L.P. Cheng. Formation of porous poly (vinylidene fluoride) membranes with symmetric or asymmetric morphology by immersion precipitation in the water/TEP/PVDF system. *European Polymer Journal* 42 (2006) 1581–1594
- [110] D.J. Lin, Cheng-Liang Chang, Tzung-Chin Chen, Liao-Ping Cheng. Microporous PVDF membrane formation by immersion precipitation from water/TEP/PVDF system. *Desalination* 145 (2002) 25–29
- [111] S. Nejati, C. Boo, C.O. Osuji, M. Elimelech. Engineering flat sheet microporous PVDF films for membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 492 (2015) 355–363
- [112] G.E. Romanos, C.P. Athanasekou, V. Likodimos, P. Aloupogiannis, P. Falaras. Hybrid ultrafiltration/photocatalytic membranes for efficient water treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 13938–13947
- [113] J. Yin, B. Deng, Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*. 479 (2015) 256–275
- [114] S.H. Kim, S.-Y. Kwak, B.-H. Sohn, T.H. Park, Design of TiO₂ nanoparticle self- assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003) 157–165
- [115] O.T. Alaoui, Q.T. Nguyen, C. Mbareck, T. Rhlalou, Elaboration and study of poly (vinylidene fluoride)–anatase TiO₂ composite membranes in photocatalytic degradation of dyes, *Applied Catalysis A: General*. 358 (2009) 13–20
- [116] H. Song, J. Shao, Y. He, B. Liu, X. Zhong, Natural organic matter removal and flux decline with PEG–TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis, *Journal of Membrane Science* (405-406) (2012) 48–56
- [117] R.A. Damodar, S. J. You, H.-H. Chou, Study the self-cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1321–1328
- [118] N.A.A. Hamid, A.F. Ismail, T. Matsuura, A.W. Zularisam, W.J. Lau, E. Yuliwati, M.S. Abdullah Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal. *Desalination* 273 (2011) 85–92
- [119] A. Rahimpour, S.S. Madaeni, A.H. Taheri, Y. Mansourpanah, Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 313 (2008) 158–169
- [120] A. Rahimpour, M. Jahanshahi, B. Rajaeian, M. Rahimnejad, TiO₂ entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties, *Desalination* 278 (2011) 343–353
- [121] P. Liu, H. Liu, G. Liu, K. Yao, W. Lv, Preparation of TiO₂ nanotubes coated on polyurethane and study of their photocatalytic activity, *Applied Surface Science* 258 (2012) 9593–9598

- [122] L. Liu, F. Chen, F. Yang, Stable photocatalytic activity of immobilized Fe₀/TiO₂/ACF on composite membrane in degradation of 2,4-dichlorophenol, *Separation and Purification Technology* 70 (2009) 173–178
- [123] F. Rota, M. Cavassi, D. Niego, R. Gorlani, L. Vianelli, L. Tatti, P. Bruzzi, A. Moroni, I.R. Bellobono, M. Bianchi, H. Muntau, Mathematical modelling of photomineralization of phenols in aqueous solution, by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide, *Chemosphere* 33 (1996) 2159–2173
- [124] B. Barni, A. Cavicchioli, E. Riva, L. Zanoni, F. Bignoli, I.R. Bellobono, F. Gianturco, A. De Giorgi, H. Muntau, L. Montanarella, S. Facchetti, L. Castellano, Laboratory-scale photodegradation of phenol in aqueous solution by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxides, *Chemosphere* 30 (1995) 1847–1860
- [125] J. Kleine, K.V. Peinemann, C. Schuster, H.J. Warnecke, Multifunctional system for treatment of waste waters from adhesive-producing industries: separation of solids and oxidation of dissolved pollutants using dotted microfiltration membranes, *Chemical Engineering Science*. 57 (2002) 1661–1664
- [126] R.E. Morris, E. Krikanova, F. Shadman, Photocatalytic membrane for removal of organic contaminants during ultra-purification of water, *Clean Technologies and Environmental Policy*. 6 (2004) 96–104
- [127] F. Shi, Y. Ma, J. Ma, P. Wang, W. Sun. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ hybrid membranes with different dosage of nano-TiO₂. *Journal of Membrane Science* 389 (2012) 522–531
- [128] S. Leong, Razmjou A, Wang K, Hapgood K, Zhang X, Wang H. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review, *Journal of Membrane Science*. 472 (2014) 167–184
- [129] H.P. Ngang, B.S. Ooi, A.L. Ahmad, S.O. Lai, Preparation of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties. *Chemical Engineering Journal*. 197 (2012) 359–367
- [130] J.H. Li, Y.Y. Xu, L.P. Zhu, J.H. Wang, C.H. Du. Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance. *Journal of Membrane Science* 326 (2009) 659–666
- [131] H.J. Kim, H.R. Pant, J.H. Kim, N.J. Choi, C.S. Kim. Fabrication of multifunctional TiO₂-flyash/polyurethane nanocomposite membrane via electrospinning. *Ceramics International* 40 (2014) 3023–3029
- [132] T.H. Bae, T.M. Tak, Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration. *Journal of Membrane Science* 249 (2005) 1–8
- [133] X.H. Cao, J. Ma, X.H. Shi, Z.J. Ren, Effect of TiO₂ nanoparticle size on the performance of PVDF membrane. *Applied Surface Science* 253 (2006) 2003–2010
- [134] M.J. Luo, J.Q. Zhao, W. Tang, C.S. Pu. Hydrophilic modification of poly (ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science*. 249 (2005) 76–84
- [135] J.H. Li, Y.Y. Xu, L.P. Zhu, J.H. Wang, C.H. Du. Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance. *Journal of Membrane Science* 326 (2009) 659–666

- [136] Y. Mansourpanah, S.S. Madaeni, A. Rahimpour, A. Farhadian, A.H. Taheri. Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO_2 photocatalyst: performance, characterization and fouling-resistant capability. *Journal of Membrane Science*. 330 (2009) 297–306
- [137] X. Zhang, A.J. Du, P. Lee, D.D. Sun, J.O. Leckie, TiO_2 nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water, *Journal of Membrane Science*. 313 (2008) 44–51
- [138] L. Djafer, A. Ayril, A. Ouagued, Robust synthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties, *Separation and Purification Technology* 75 (2010) 198–203
- [139] L. Liu, Z. Liu, H. Bai, D.D. Sun, Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO_2 nanofiber membrane, *Water Research* 46 (2012) 1101–1112
- [140] F. Bosc, A. Ayril, C. Guizard, Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions, *Journal of Membrane Science* 265 (2005) 13–19
- [141] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Photocatalytic TiO_2 films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems, *Desalination* 202 (2007) 199–206
- [142] H.J. Hong, S.K. Sarkar, B.T. Lee, Formation of TiO_2 nano fibers on amicro- channeled $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ porous composite membrane for photocatalytic filtration, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 657–663
- [143] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Sol–gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membranes for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 60–67
- [144] H. Zhang, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhao, Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water, *Separation and Purification Technology* 50 (2006) 147–155
- [145] C.P. Athanasekou, G.E. Romanos, F.K. Katsaros, K. Kordatos, V. Likodimos, P. Falaras, Very efficient composite titania membranes in hybrid ultrafiltration/ photocatalysis water treatment processes, *Journal of Membrane Science* 392–393 (2012) 192–203
- [146] A. Alem, H. Sarpoolaky, M. Keshmiri, Titania ultrafiltration membrane: preparation, characterization and photocatalytic activity, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 629–635
- [147] A. Alem, H. Sarpoolaky, M. Keshmiri, Sol–gel preparation of titania multilayer membrane for photocatalytic applications, *Ceramics International* 35 (2009) 1837–1843
- [148] G.E. Romanos, C.P. Athanasekou, F.K. Katsaros, N.K. Kanellopoulos, D.D. Dionysiou, V. Likodimos, P. Falaras, Double-side active TiO_2 modified nanofiltration membranes in continuous flow photocatalytic reactors for effective water purification, *Journal of Hazardous Materials* (211-212) (2012) 304–316
- [149] A. Alem, H. Sarpoolaky, The effect of silver doping on photocatalytic properties of titania multilayer membranes, *Solid State Sciences* 12 (2010) 1469–1472.
- [150] S.J. You, G.U. Semblante, S.C. Lu, R.A. Damodar, T.C. Wei, Evaluation of the antifouling and photocatalytic properties of poly (vinylidene fluoride) plasma- grafted poly(acrylic acid) membrane with self-assembled TiO_2 , *Journal of Hazardous Materials* (237–238) (2012) 10–19

- [151] Y.F. Lin, K.L. Tung, Y.S. Tzeng, J.H. Chen, K.S. Chang, Rapid atmospheric plasma spray coating preparation and photocatalytic activity of macroporous titania nanocrystalline membranes, *Journal of Membrane Science* 389 (2012) 83–90
- [152] N. Hajarabeevi, I. Mohammed Bilal, D. Easwaramoorthy, K. Palanivel. Facilitated transport of cationic dyes through a supported liquid membrane with D2EHPA as carrier. *Desalination* 245 (2009) 19–27
- [153] J. Liao, S. Lin, N. Pan, S. Li, X. Cao, Y. Cao, Fabrication and photocatalytic properties of free-standing TiO₂ nanotube membranes with through-hole morphology. *Materials Characterization* 66 (2012) 24–29
- [154] X. Zhang, A.J. Du, P. Lee, D.D. Sun, J.O. Leckie. Grafted multifunctional titanium dioxide nanotube membrane: separation and photodegradation of aquatic pollutant. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 262–267
- [155] A. Hu, X. Zhang, K.D. Oakes, P. Peng, Y.N. Zhou, M.R. Servos, Hydrothermal growth of free standing TiO₂ nanowire membranes for photocatalytic degradation of pharmaceuticals, *Journal of Hazardous Materials* 189 (2011) 278–285
- [156] W.Y. Wang, A. Irawan, Y. Ku, Photocatalytic degradation of Acid Red4 using a titanium dioxide membrane supported on aporous ceramic tube, *Water Research* 42 (2008) 4725–4732
- [157] I.R. Bellobono, F. Morazzoni, R. Bianchi, E.S. Mangone, R. Stanescu, C. Costache, P.M. Tozzi, Solar energy driven photocatalytic membrane modules for water reuse in agricultural and food industries. Pre-industrial experience using s-triazines as model molecules, *International Journal of Photoenergy* 7 (2005) 87–94
- [158] H. Zhang, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhao, The removal of sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant from water using silica/titania nanorods/nanotubes composite membrane with photocatalytic capability, *Applied Surface Science* 252 (2006) 8598–8604
- [159] S. Fadhil, T. Marino, H. F. Makkia, Q. F. Alsahly, S. Blefari, F. Macedonio, E. Di Nicolò, L. Giorno, E. Drioli and A. Figoli, Novel PVDF-HFP flat sheet membranes prepared by triethyl phosphate (TEP) solvent for direct contact membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process* 102 (2016) 16-26
- [160] M. Stickler, T. Rhein, “Polymethacrylates” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Elvers, B.; Hawkins, S.; Schultz, G. Eds., VHS: New York, 1992
- [161] B.B. Kine, R.W. Novak, *Acrylic and Methacrylic Ester Polymers in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley: New York, (1985) 262
- [162] Z. Cui, E. Drioli, Y.M. Lee. Recent progress in fluoropolymers for membranes. *Progress in Polymer Science* 39 (1) (2014) 164-198
- [163] P.Y. Zhang, Z. L. Xu, X.H. Ma, H. Yang, Y. M. Wei, W. Z. Wu, Preparation and characterization polyvinylidene fluoride membranes from water and ethanol coagulants via in situ free radical polymerization. *Polymers Advanced Technologies* 25 (2014) 1044-1053
- [164] T. Nishi, T.T. Wang, Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly (vinylidene fluoride)-poly (methyl methacrylate) mixtures. *Macromolecules* 8 (6) (1975) 909-915

- [165] J.L. Halary, J. Jarray, M. Fatnassi, F. Ben Cheikh Larbi, Amorphous and Semicrystalline Blends of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(methyl methacrylate): Characterization and Modeling of the Mechanical Behavior. *Journal of Engineering Materials and Technology* 134 (2012) 910.
- [166] X. Gu, C.A. Michaels, D. Nguyen, Y.C. Jean, J.W. Martin, T. Nguyen. Surface and interfacial properties of PVDF/acrylic copolymer blends before and after UV exposure. *Applied Surface Science* 252 (2006) 5168–5181
- [167] S. Querelle. Synthèse et utilisation de copolymères tri-blocs ABA pour l'élaboration de membranes poreuses à morphologies et performances contrôlées. *Material chemistry. Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc* (2008) French
- [168] http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=46019 (2011)
- [169] A. Mills, An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. *Applied Catalysis B: Environmental* 128 (2012) 144–149
- [170] M.L. Yeow, Y.T. Liu, K. Li. Morphological study of poly(vinylidene fluoride) asymmetric membranes: Effects of the solvent, additive, and dope temperature. *Journal of Applied Polymer Science* 92 (2004) 1782–1789.
- [171] F.P. Cuperus, C.A. Smolders. Characterization of UF membranes. *Membrane characteristics and characterization techniques. Advances in Colloid and Interfaces Science* 34 (1991) 135–173
- [172] C.S. Feng, B. Shi, G. Li, Y. Wu, Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 15–24
- [173] S. Bonyadi, T.S. Chung, Flux enhancement in membrane distillation by fabrication of dual layer hydrophilic–hydrophobic hollow fiber membranes, *Journal of Membrane Science* 306 (2007) 134–146
- [174] M. Teoh, T. Chung, Membrane distillation with hydrophobic macrovoid-free PVDF–PTFE hollow fibre membranes, *Separation and Purification Technology* 66 (2009) 229–236
- [175] K.Y. Wang, S.W. Foo, T. Chung, Mixed matrix PVDF hollow fibre membranes with nanoscale pores for desalination through direct contact membrane distillation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4474–4483
- [176] P. Sukitpaneenit, T.S. Chung. Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology. *Journal of Membrane Science* 340 (2009) 192–205
- [177] S. Simone, A. Figoli, A. Criscuoli, M.C. Carnevale, A. Rosselli, E. Drioli, Preparation of hollow fiber membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD, *Journal of Membrane Science* 364 (2010) 219–232
- [178] E. Drioli, A. Ali, S. Simone, F. Macedonio, S.A. Al-Jlil, F.S. Al-Shabonah, H.S. Al-Romaih, O. Al-Harbi, A. Figoli, A. Criscuoli, Novel PVDF hollow fiber membranes for vacuum and direct contact membrane distillation applications, *Separation and Purification Technology* 115 (2013) 27–38
- [179] Q.F. Alsahy Hollow fiber ultrafiltration membranes prepared from blends of poly(vinyl chloride) and polystyrene. *Desalination* 294 (2012) 44–52
- [180] S. Sachdeva, R. P. Ram, J. K. Singh, A. Kumar Synthesis of Anion Exchange Polystyrene Membranes for the Electrolysis of Sodium Chloride. *American Institute of Chemical Engineers*, 54 (2008) 940–949, 2008

- [181] A. Assabane, Y.A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J.M. Hermann, Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania: Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid). *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000) 71-87
- [182] J.M. Hermann. Active Agents in Heterogeneous Photocatalysis: Atomic Oxygen Species vs. OH Radicals: Related Quantum Yields. *Helvetica Chimica Acta* 84 (2001) 2731-2750
- [183] B. Krishnakumar, M. Swaminathan, Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions, *Spectrochimica. Acta, Part A* 81 (2011) 739–744
- [184] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials B* 133 (2006) 226–232
- [185] M. Muneer, R. Philip, S. Das, Photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxidedmediated oxidation of a textile dye, Acid Blue 40. *Research on Chemical Intermediates* 23 (1997) 233–246
- [186] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview 37, 1 (2002) 1–15
- [187] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Methamidophos, *Chemosphere* 38 (1999) 1145–1156
- [188] N. De la Cruz, R.F. Dantas, J. Gime'nez, S. Esplugas, Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. *Applied Catalysis B: Environmental* (2013) 249–256
- [189] J.H.O.S. Pereira, V. J.P. Vilar, M.T. Borges, O. Gonzalez, S. Esplugas, R.A.R. Boaventura. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy* 85 (2011) 2732-2740
- [190] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Reviews* 93 (1993) 341–357
- [191] H. Zhao, S. Xu, J. Zhong, X. Bao, Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 857–861
- [192] M. Bekbolet, I. Balcioglu, Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous tio dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion, *Water Science Technology* 34 (1996) 73–80
- [193] M.S.T. Goncalves, E.M.S. Pinto, P. Nkeonye, A.M.F. Oliveiracampos, Degradation of and its simulated dye bath wastewater by heterogeneous photocatalysis, *Dyes and Pigments* 64 (2005) 135–139
- [194] J. Xinliang, Y. Cui, L. Yanfeng, Q. Yongxin, Y. Liuqing, Z. Guanghui, H. Huaiyuan, Preparation of novel nano-adsorbent based on organic–inorganic hybrid and their adsorption for heavy metals and organic pollutants presented in water environment, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1672–1680
- [195] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1–14

- [196] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168 (2004) 39–45
- [197] G. Plantard, T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon, Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 115–116 (2012) 38–44
- [198] L. Wenhua, L. Hong, C. Suo'an, Z. Jianqing, C. Chunan, Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 131 (2000) 125-132
- [199] D. Chen, A.K. Ray. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Research* 32 (1998) 3223-3234
- [200] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of the phenylazonaphthol AO₂ on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations, *Chemosphere* 45 (2001) 997–1005
- [201] L.C. Chen, T.C. Chou, Kinetics of photodecolorization of methyl orange using titanium dioxide as catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 32 (1993) 1520–1527
- [202] C.S. Turchi, D.F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*. 122 (1990)178-192
- [203] W.Z. Tang, An. Huren. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere* 31 (1995) 4157-4170
- [204] T. Takagishi and N. Katsuda, Photodegradation of dyes by spectro-irradiation. *Int. Conf. Exhib. AACTT*, (1999) 358-366
- [205] C. Koval, Proc. Symp. Photoelectrochemistry, The Electrochemical Society, Pennington, N J, 1991
- [206] J. Yang, D.W.Li, Y.K. Lin, X.L.Wang, F.Tian, Z.Wang. Formation of a bicontinuous structure membrane of polyvinylidene fluoride in diphenyl ketone diluent via thermally induced phase separation, *Journal of Applied Polymer Science* 110 (2008) 341–347
- [207] Y. Lin, Y. Tang, H. Ma, J. Yang, Y. Tian, W. Ma, X. Wang, Formation of a bicontinuous structure membrane of polyvinylidene fluoride in di phenyl carbonate diluent via thermally induced phase separation, *Journal of Applied Polymer Science* 114 (2009) 1523–1528
- [208] M. Liu, Z. Xu, D. Chen, Y. Wei, Preparation and characterization of microporous PVDF membrane by thermally induced phase separation from a ternary polymer/solvent/non-solvent system. *Desalination and Water Treatment* 17 (2010) 183–192
- [209] S. Sawada, C. Ursino, F. Galiano, S. Simone, E. Drioli, A. Figoli. Effect of citrate-based non-toxic solvents on poly (vinylidene fluoride) membrane preparation via thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science* 493 (2015) 232–242
- [210] S. Rajabzadeh, C. Liang, Y. Ohmukai, T. Maruyama H. Matsuyama. Effect of additives on the morphology and properties of poly (vinylidene fluoride) blend hollow fiber membrane prepared by the thermally induced phase separation method. *Journal of Membrane Science* (423-424) (2012) 189-194
- [211] M. Masuelli, J. Marchese, N.A. Ochoa, SPC/PVDF membranes for emulsified oily wastewater treatment, *Journal of Membrane Science* 326 (2) (2009) 688-693

- [212] W.Z. Lang, Z.L. Xu, H. Yang, W. Tong, Preparation and characterization of PVDF–PFSA blend hollow fiber UF membrane, *Journal of Membrane Science* 288 (2007) 123-131
- [213] Z. Yuan, X.D. Li, Porous PVDF/TPU blends asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of hydrophilic additive PVP (K30), *Desalination* 223 (1) (3) (2008) 438-447
- [214] S. Wongchitphimon, R. Wang, R. Jiratananon, L. Shi, C. Heng Loh. Effect of polyethylene glycol (PEG) as an additive on the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* 369 (2011) 329–338
- [215] A. Mansourizadeh, A.F. Ismail. Preparation and characterization of porous PVDF hollow fiber membranes for CO₂ absorption: Effect of different non-solvent additives in the polymer dope. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 640–648
- [216] B. Torrestiana-sanchez, R.I. Ortiz-basurto et E. Brito-de la fuente, Effects of non-solvents properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 152 (1999) 19-28
- [217] M.L. Yeow, Y. Liu, K. Li Preparation of porous PVDF hollow fiber membrane via a phase inversion method using lithium perchlorate (LiClO₄) as an additive. *Journal of Membrane Science* 258 (2005) 16-22
- [218] A.F. Ismail, M.I. Mustaffar, R.M. Illias et M.S. Abdullah. Effect of dope extrusion rate on morphology and performance of hollow fibers membrane for ultrafiltration. *Separation and Purification Technology* 49 (2006)10-19
- [219] I. Cabasso, E. Klein, K. J. Smith, "Polysulfone Hollow Fibers. I. Spinning and Properties." *Journal of Applied Polymer Science* 20, 9 (1976) 2377-94.
- [220] A.F. Ismail, R. Norida, W.A.W. Abdul Rahman, T. Matsuura, S.A. Hashemifard, Preparation and characterization of hyperthin-skinned and high performances asymmetric polyethersulfone membrane for gas separation. *Desalination* 273 (2011) 93-104
- [221] A. Asmadi, M.Y. Rosli, M. Awang, R. Mat. The Effects of Evaporation Time on Morphological Structure of Polysulfone/Cellulose Acetate Phthalate/Polyvinylpyrrolidone (PSf/CAP/PVP) Blend Membranes. *Applied Mechanics and Materials* 695 (2015) 77-80
- [222] I.D. Sharpe, A.F. Ismail, S.J. Shilton. A study of extrusion shear and forced convection residence time in the spinning of polysulfone hollow fiber membrane for gas separation. *Separation and Purification Technology* 17 (1999) 101-109
- [223] D. Bouyer, C. Faur, C. Pochat Procédés d'élaboration de membranes par séparation de phases. *Technique de l'Ingénieur (J 2 799) Editions T.I. 2011*
- [224] G.T. Caneba, D.S. Soong, Polymer membrane formation through the thermal-inversion process. 1. Experimental study of membrane structure formation. *Macromolecules* 18 (1985) 2538-2545
- [225] M. I. Mustaffar, A. F. Ismail, R. M. Illias. Study on the effect of polymer concentration on hollow fiber ultrafiltration membrane performance and morphology. *University Teknologi Malaysia. (2004)*
- [226] T.D. Kusworo, Budiyono, D. Ikhsan, N. Rokhati, A. Prasetyaningrum, F. R. Mutiara, N. R. Sofiana. Effect of combination dope composition and evaporation time on the separation performance of cellulose acetate membrane for demak brackish water treatment. *MATEC Web of Conferences* (2017)
- [227] S. J. Oh, N. Kim, Y.T. Lee. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic–inorganic composite membranes for fouling resistance improvement. *Journal of Membrane Science* 345 (2009) 13-20

- [228] H.P. Chen, L.F. Liu, F.L. Yang. Effects of ATRP Grafted PMMA-co-PSBMA-TiO₂ Nano particles on the Property and Performance of PVDF Microfiltration Membranes. *Procedia Engineering* 44 (2012) 1932 – 1933
- [229] X. Zhao, W. Zhang, Sh. Chen, J. Zhang, X. Wang. Hydrophilicity and crystallization behavior of PVDF/PMMA/TiO₂ (SiO₂) composites prepared by in situ polymerization. *Journal of Polymer Research* (2012) 2-9
- [230] L. Zhou, N. Wu, Q. Cao, B. Jing, X. Wang, Q. Wang, H. Kuang. A novel electrospun PVDF/PMMA gel polymer electrolyte with in situ TiO₂ for Li-ion batteries. *Solid State Ionics* 249–250 (2013) 93–97
- [231] L. Liu, H. Chen, F. Yang. Enhancing membrane performance by blending ATRP grafted PMMA–TiO₂ or PMMA–PSBMA–TiO₂ in PVDF. *Separation and Purification Technology* 133 (2014) 22–31
- [232] C.L. Yang, Z.H. Li, W.J. Li, H.Y. Liu, Q.Z. Xiao, G.T. Lei, Y.H. Ding. Batwing-like polymer membrane consisting of PMMA-grafted electrospun PVdF–SiO₂ nano-composite fibers for lithium-ion batteries. *Journal of Membrane Science* 495 (2015) 341–350
- [233] D.Y. Song, C. Xua, Y. Fu. Chen, J.R. He, Y. Zhao, P.J. Li, W. Lin, F. Fu. Enhanced thermal and electrochemical properties of PVDF-HFP/PMMA polymer electrolyte by TiO₂ nanoparticles. *Solid State Ionics* 282 (2015) 31–36
- [234] L. Ahmadian-Alam, M. Kheirmand, H. Mahdavi. Preparation, characterization and properties of PVDF-g-PAMPS/PMMAco- PAMPS/silica nanoparticle as a new proton exchange nano-composite membrane. *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 1035–1048
- [235] 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* 42 (2006) 2407–2418
- [236] S. Rajabzadeh, T. Maruyama, Y. Ohmukai, T. Sotani, H. Matsuyama, Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method, *Separation and Purification Technology* 66 (2009) 76–83
- [237] X. Zhao, W. Zhang, S. Chen, J. Zhang, X. Wang, Hydrophilicity and crystallization behavior of PVDF/PMMA/TiO₂ (SiO₂) composites prepared by in situ polymerization. *Journal of Polymer Research* 19 (2012) 9862
- [238] Q. Zhang, Y. Fan, N. Xu, Effect of the surface properties on filtration performance of Al₂O₃–TiO₂ composite membrane, *Separation and Purification Technology* 66 (2009) 306–312
- [239] J. Mendret, M. Hatat-Fraile, M. Rivallin, S. Brosillon. Influence of solution pH on the performance of photocatalytic membranes during dead-end filtration *Separation and Purification Technology* 118 (2013) 406–414
- [240] N. Peng, T.S. Chung, K.Y. Wang, Macrovoid evolution and critical factors to form macrovoid-free hollow fibre membranes, *Journal of Membrane Science* 61 (2008) 363–372
- [241] F. Tasselli, J.C. Jansen, F. Sidari, E. Drioli, Morphology and transport property control of modified poly(ether ether ketone) (PEEKWC) hollow fibre membranes prepared from PEEKWC/PVP blends: influence of the relative humidity in the air gap, *Journal of Membrane Science* 255 (2005) 13–22

- [242] Y.H. Su, Y.L. Liu, D.M. Wang, J.Y. Lai, M.D. Guiver, B. Liu, Increases in the proton conductivity and selectivity of proton exchange membranes for direct methanol fuel cells by formation of nano-composites having proton conducting channels, *Journal Power Sources* 194 (2009) 206–213
- [243] A.G. Kannan, N.R. Choudhury, N.K. Dutta, In situ modification of Nafion_® membranes with phospho-silicate for improved water retention and proton conduction, *Journal of Membrane Science* 333 (2009) 50–58
- [244] R.J. Gohari, W.J. Lau, T. Matsuura, A.F. Ismail. Fabrication and characterization of novel PES/Fe–Mn binary oxide UF mixed matrix membrane for adsorptive removal of As (III) from contaminated water solution. *Separation and Purification Technology* 118 (2013) 64-72
- [245] S. Zinadini, A.A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. *Journal of Membrane Science* 453 (2014) 292-301