

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie des Procédés et de l'Environnement

Mémoire de Projet de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des Procédés et de
l'Environnement

**Élaboration d'une nouvelle membrane mixte
nanostructurée par impression 3D pour le traitement
des eaux**

BOUANANE Mohammed Abdelnnour

Présenté et Soutenu publiquement le 07/07/2025

Composition du jury :

Président :	M. MAMERI Nabil	Professeur	ENP
Examinatrice :	Mme. CHEIKH Assira	MCB	ENSTA
Promotrice :	Mme. DJELLOULI Naïma	MCA	ENP
Co-Promoteur :	M. CHAKIR Messaoud	MCB	ENP
Invité :	M. KHERAT Mohamed		CDER

ENP 2025

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie des Procédés et de l'Environnement

Mémoire de Projet de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des Procédés et de
l'Environnement

**Élaboration d'une nouvelle membrane mixte
nanostructurée par impression 3D pour le traitement
des eaux**

BOUANANE Mohammed Abdelnnour

Présenté et Soutenu publiquement le 07/07/2025

Composition du jury :

Président :	M. MAMERI Nabil	Professeur	ENP
Examinatrice :	Mme. CHEIKH Assira	MCB	ENSTA
Promotrice :	Mme. DJELLOULI Naïma	MCB	ENP
Co-Promoteur :	M. CHAKIR Messaoud	MCA	ENP
Invité :	M. KHERAT Mohamed		CDER

ENP 2025

Remerciements

Je souhaite avant tout exprimer ma profonde gratitude à Dieu, qui m'a prodigué la santé, le courage et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Ma plus sincère reconnaissance va à Mme Naïma Djellouli, ma promotrice, pour son encadrement et pour m'avoir fait confiance sur ce projet de fin d'études. Je la remercie pour son accompagnement éclairé tout au long de ce parcours qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Je remercie également M. Chakir Messaoud, co-promoteur, pour sa coopération, ses conseils tant sur le plan technique que sur le plan moral, et pour m'avoir permis d'accéder à leur laboratoire et à leur station de calcul qui ont largement contribué à la qualité de cette étude.

Je tiens à exprimer mes remerciements à M. Nabil Mameri, président du jury, pour le temps consacré à l'évaluation de ce mémoire et pour ses suggestions enrichissantes.

Je suis aussi particulièrement reconnaissant envers Mme Assira Cheikh, examinatrice, et M. Mohamed Kherrat, examinateur invité, pour leurs critiques constructives, leur bienveillance et l'intérêt porté à ce travail.

Je n'oublie pas tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu sur le plan personnel et moral ; votre patience, vos encouragements et votre confiance ont été essentiels durant toute la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Avec émotion et affection, je dédie ce travail à :

- Ma chère mère, pour son amour infini, ses sacrifices silencieux et ses encouragements quotidiens qui ont nourri ma persévérance.
- À la mémoire de mon père, qu'Allah lui accorde sa miséricorde, ta sagesse, ta bienveillance et ton exemple restent ma source d'inspiration.
- À toute ma famille, pour son soutien constant, ses conseils et ses prières qui m'ont porté tout au long de ce parcours.
- À ma meilleure amie, Syrine, complice de longue date, ma confidente et ma sœur de cœur ; merci pour chaque rire partagé, chaque conseil entendu, et pour ta présence précieuse dans les moments forts comme les plus difficiles.
- À mes amis et camarades, pour les discussions, les rires et cette camaraderie qui ont rendu cette aventure humaine chaleureuse et stimulante.
- À mes professeurs, pour leur pédagogie et leurs conseils : vos enseignements ont été les guides précieux de ce cheminement intellectuel.

يركز هذا العمل على تطوير غشاء مركب نانوي لمعالجة المياه. يتكون هذا الغشاء من غشاء أولي ، وغشاء مركب SLA مُحسَّن مُستخلص من راتنج فوتوبوليمري بتقنية الطباعة ثلاثية الأبعاد بتقنية (V₂O₅) وأكسيد الفاناديوم (OG) ، مُعزز بأكسيد الجرافين PLA نانوي نشط مُصاغ باستخدام مُصممة بتقنية ثلاثية TPMS لتحسين أدائه. يعتمد هيكل الغشاء على أسطح ZnO وجسيمات نانوية من كشفت تحليلات Fischer-Koch وDiamond وGyroid: الأبعاد، مع تقييم ثلاثة أشكال هندسية متر مربع/متر مكعب، Gyroid: S/V = 2284 المسامية ومساحة السطح النشطة عن النتائج التالية لـ متر مربع/متر مكعب، مسامية Diamond: S/V = 2198 40.97 ميكرومتر، مسامية 33.6%؛ ولـ م/3، 41.84 ميكرومتر، مسامية 29.7%. تميزت S/V = 2069 38.4%؛ بالنسبة لفيشر-كوش بنية الجيرويد بنسبة سطحها إلى حجمها العالية، مما يعزز نقل السوائل وامتصاص الملوثات بشكل أفضل. أظهرت اختبارات الترشيح على الماء المقطر ومحلول ملحي من كلوريد الصوديوم بتركيز 27.2 غ/ل سلوكًا هيدروليكيًا جيدًا. يوضح هذا العمل جدوى غشاء مطبوع ثلاثي الأبعاد، يجمع بين الهندسة المُحسَّنة والوظائف النانوية، لتطبيقات فعالة في الترشيح الغشائي، وخاصةً في الترشيح الفائق وتحتلية المياه. الكلمات المفتاحية: غشاء نانوي مركب؛ الترشيح الغشائي؛ الطباعة ثلاثية الأبعاد؛ حمض البولي لاكتيك؛ جسيمات نانوية من أكسيد الزنك/أكسيد الجرافين/أكسيد الفلزات/V₂O₅.

Abstract

This work focuses on the development of a nanostructured composite membrane intended for water treatment. The membrane consists of an optimized pre-membrane fabricated from a photopolymer resin using SLA 3D printing, and an active nanostructured composite membrane formulated with PLA, reinforced with graphene oxide (GO), vanadium pentoxide (V₂O₅), and ZnO nanoparticles to enhance its performance. The membrane structure relies on 3D-modeled triply periodic minimal surfaces (TPMS), with three evaluated geometries : Gyroid, Diamond, and Fischer-Koch. Porosity and surface area analyses revealed the following results for the Gyroid : S/V = 2284 m²/m³, pore size 40.97 μm, porosity 33.6%; for the Diamond : S/V = 2198 m²/m³, porosity 38.4%; for the Fischer-Koch : S/V = 2069 m²/m³, pore size 41.84 μm, porosity 29.7%. The Gyroid structure stood out due to its high surface-to- volume ratio, which favors improved fluid transport and contaminant adsorption. Filtration tests on distilled water and a saline solution with 27.2 g/L NaCl showed good hydraulic performance. This work demonstrates the feasibility of a 3D-printed membrane combining optimized geometry with nanoscale functionalization for effective membrane filtration applications, particularly in ultrafiltration and desalination.

Keywords : Membrane nanocomposite ; filtration membranaire ; 3D Impression ; PLA ; Nanoparticules of ZnO/GO/V₂O₅

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration d'une membrane composite nanostructurée, destinée au traitement des eaux. Cette membrane est constituée d'une pré-membrane optimisée obtenue à partir d'une résine photopolymère par impression 3D SLA, et d'une membrane composite et nanostructurée active formulée à base de PLA, renforcée par de l'oxyde de graphène OG, l'oxyde de vanadium V₂O₅ , et de nanoparticules de ZnO et ce en vue d'améliorer ses performances. La structure de la membrane repose sur des surfaces TPMS modélisées en 3D, avec trois géométries évaluées : Gyroïde, Diamond et Fischer-Koch. Les analyses de la porosité et de la surface active ont révélé les résultats suivants pour la Gyroïde : S/V = 2284 m²/m³ , 40,97μm, 33,6% de porosité ; pour la Diamond : S/V = 2198 m²/m³ , 38,4% de porosité ; pour la Fischer-Koch : S/V = 2069 m²/m³ , 41,84 μm, 29,7% de porosité. La structure Gyroïde s'est distinguée par son rapport surface/volume élevé favorisant un meilleur transport du fluide et une meilleure adsorption des contaminants. Les tests de filtration sur de l'eau distillée et sur une solution saline à 27,2 g/L de NaCl ont révélé un bon comportement hydraulique. Ce travail démontre la faisabilité d'une membrane imprimée en 3D, combinant géométrie optimisée et fonctionnalisation nanométrique, pour des applications efficaces en filtration membranaire, notamment en ultrafiltration et dessalement.

Mots-clés : Membrane nanocomposite ; filtration membranaire ; Impression 3D ; PLA ; Nanoparticules de ZnO/GO /V₂O₅ .

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des acronymes

Introduction générale	11
I Revue bibliographique	14
I.1 Nanoparticules de ZnO	14
I.1.1 Structure cristalline du ZnO	14
I.1.2 Propriétés de l'oxyde de zinc	14
I.1.3 Applications dans le traitement des eaux	17
I.2 Oxyde de graphène (GO)	17
I.2.1 Structure et propriétés physico-chimiques	17
I.2.2 Techniques de synthèse et de fonctionnalisation	19
I.2.3 Rôle du GO dans l'amélioration des performances des membranes	24
I.3 Oxyde de Vanadium (V_2O_5)	26
I.3.1 Structure cristalline et polymorphes	26
I.3.2 Applications dans le traitement des eaux	26
I.3.3 Intégration du V_2O_5 dans les membranes composites	27
I.4 Membranes composites	27
I.4.1 Définition et Généralités	27
I.4.2 Types de Membranes Composites	28
I.4.3 Propriétés et Avantages des Membranes Composites	29
I.4.4 Techniques de Fabrication des Membranes Composites	30
I.4.5 Méthodes de Renforcement par Nanomatériaux	31
I.4.6 Acide Polylactique (PLA)	32
I.5 Introduction à l'impression 3D	33
I.5.1 Historique et évolution des techniques de fabrication additive	33
I.5.2 Principales technologies d'impression 3D	36
II Matériel et Méthodes	42
II.1 Matériel utilisé	42
II.1.1 Nanoparticules, Polymères et produits utilisés	42
II.1.2 Résine Jamg Hee (composition, propriétés)	43
II.1.3 Appareils et logiciels utilisés	43
II.2 Conception 3D et modélisation des membranes	44
II.2.1 Choix de la géométrie et intérêt des structures TPMS	44
II.2.2 Paramétrage de la géométrie finale	45

II.2.3	Limites et perspectives de la modélisation	48
II.3	Impression 3D sur ELEGOO Saturn 2	48
II.3.1	Présentation de l'imprimante ELEGOO Saturn 2	48
II.3.2	Paramètres d'impression	50
II.3.3	Post-traitement (lavage, post-polymérisation) – protocole	51
III	Résultats et discussions	54
III.1	Caractérisation structurelle et morphologique	54
III.1.1	Résultats de la microscopie optique (uniformité de la porosité, défauts visibles)	54
III.1.2	Analyse géométrique	57
III.2	Essais de perméation de la membrane active	
PLA/ZnO/V ₂ O ₅ /OG seule		62
III.2.1	Essais de perméation avec de l'eau distillée	62
III.2.2	Essais de perméation avec de l'eau salée	64
	Conclusion générale	68
	Perspectives	69
	Annexes	74

Table des figures

I.1	Structure cristalline wurtzite hexagonale de ZnO montrant la coordination tétraédrique Zn–O. Les atomes d’oxygène sont représentés par les sphères blanches de grande taille et les atomes de zinc par les sphères brunes de petite taille. . . .	14
I.2	Illustration schématique des principaux mécanismes de luminescence des nanoparticules de ZnO.	15
I.3	Illustration schématique de l’activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO.	16
I.4	Oxydation d’une feuille de graphène pour former l’oxyde de graphène montrant l’introduction des groupes fonctionnels oxygénés.	18
I.5	Préparation de l’oxyde de graphène par oxydation du graphite suivie d’une exfoliation.	20
I.6	Étapes de la synthèse de l’oxyde de graphène.	21
I.7	Schéma de la synthèse de graphène-SDBS processible en solution par réduction in situ avec le SDBS comme agent stabilisant.	22
I.8	Préparation de composites polymère-graphène. La figure montre les différentes voies de synthèse incluant l’hydratation de l’hydrate, la polymérisation par DCC/DMAP, et la formation de composites avec différents ratios monomère : initiateur (1 :250, 1 :500, 1 :1000).	22
I.9	Réaction de diazonium et fonctionnalisation par chimie click subséquente des feuilles de graphène.	23
I.10	Applications de l’oxyde de graphène réduit (rGO) : (a) Transistor à effet de champ basé sur rGO, (b et c) détection de gaz avec rGO et supercondensateur basé sur CA+rGO, (d) transistor à couche mince basé sur rGO, et (e) cellules solaires polymères. Reproduit avec permission, Copyright 2015 American Chemical Society (a), (d), (e) et Nature Publishing Group (b), (c).	25
I.11	Chronologie des applications de l’impression 3D dans le dessalement et autres applications connexes.	35
I.12	Nombre de publications liées à l’impression 3D au fil des années. Source : Données extraites de Web of Science, base de données 177–178.	36
I.13	Technologies d’impression 3D : a) Frittage sélectif par laser (SLS); b) Stéréolithographie (SLA); c) Modélisation par dépôt de matière fondue (FDM); d) Modélisation/impression multijet (MJM/MJP); e) Traitement numérique de la lumière (DLP); f) Écriture directe par jet d’encre (DIW). Chaque schéma illustre les composants principaux et le principe de fonctionnement de la technologie correspondante.	37
I.14	Principe de fonctionnement d’une imprimante de stéréolithographie (SLA). Le laser polymérise sélectivement le matériau liquide couche par couche pour former la pièce finale.	38
II.1	Schéma du processus de fabrication additive (impression 3D)	47
II.2	Imprimante Elegoo Saturn 2 accompagnée de ses accessoires d’impression. . . .	49

III.1 Structures des membranes TPMS G, D et FK visualisées sur Blender.	54
III.2 Observations au microscope optique de la membrane à la structure G ; respectivement aux grossissements $\times 40$, $\times 100$ et $\times 600$	55
III.3 Observations au microscope optique de la membrane à la structure D ; respectivement aux grossissements $\times 40$, $\times 100$ et $\times 600$	55
III.4 Observations au microscope optique de la membrane à la structure FK ; respectivement aux grossissements $\times 40$, $\times 100$ et $\times 600$	55
III.5 Observation au microscope optique de la membrane G au grossissement $\times 100$. . .	56
III.6 Observation au microscope optique de la membrane au grossissement $\times 100$. . .	56
III.7 Comparaison de la porosité entre les géométries TPMS	57
III.8 Comparaison du rapport surface/volume interne entre géométries TPMS	59
III.9 Distribution des diamètres de pores pour Fischer et Gyroïde (en abscisse le numéro d'échantillon et en ordonnée le diamètre en (microns)	60
III.10 Courbes de perméation de la membrane PLA/ZnO/V ₂ O ₅ /OG : volume d'eau perméée en fonction du temps à différentes pressions	63
III.11 Courbes de perméation de la membrane PLA/ZnO/V ₂ O ₅ /OG : volume d'eau perméée en fonction du temps à différentes pressions	64
III.12 Flux de la membrane PLA/ZnO/V ₂ O ₅ /OG en fonction du temps pour différentes pressions.	65
III.13 Perméabilité de la membrane PLA/ZnO/V ₂ O ₅ /OG en fonction du temps pour différentes pressions.	66
III.14 Perméabilité de la membrane PLA/ZnO/V ₂ O ₅ /OG en fonction de la pression. .	67
I.1 Bain à ultrasons ELMA.	79
I.2 Schéma de la cellule d'ultrafiltration Amicon Millipore.	80
I.3 Schéma du dispositif expérimental de test de filtration de la membrane.	80

Liste des tableaux

I.1	Comparaison entre les technologies d'impression SLA et FDM selon différents critères.	39
I.2	Comparaison entre les technologies d'impression SLA et SLS selon différents critères.	39
II.1	Caractéristiques techniques de l'ELEGOO Saturn 2 (ELEGOO, 2022).	49
II.2	Paramètres d'impression de base	50
II.3	Réglages d'orientation et de positionnement des supports	50
II.4	Paramètres de déplacement de l'axe Z	51
III.1	Statistiques descriptives du diamètre des pores pour les structures Gyroïde et Fischer.	61
III.2	Paramètres géométriques et surfaces internes des structures Diamond, Gyroïde et Fischer.	62
III.3	Flux J' ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) selon la pression et le temps	65
III.4	Perméabilité de la membrane en fonction du temps et de la pression	66
III.5	Perméabilité de la membrane et perte de perméabilité par heure	66
I.1	Caractéristiques du graphène oxyde (GO) en poudre selon différents fournisseurs.	74
I.2	Caractéristiques du ZnO nanoparticulaire selon différents fournisseurs.	74
I.3	Caractéristiques du V_2O_5 selon différents fournisseurs.	75
I.4	Caractéristiques commerciales du PLA.	75
I.5	Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la résine photopolymère Jamg Hee Basic, utilisées pour l'impression SLA de membranes composites.	75
I.6	Configuration matérielle de la station de calcul.	76
I.7	Spécifications du bain à ultrasons (modèle ELMA D-78224).	76
I.8	Spécifications principales de la cellule Amicon (47 mm).	76
I.9	Matériel utilisé lors de l'impression 3D.	77
I.10	Diamètres de pores mesurés pour chaque géométrie.	77
I.11	Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 0,5$ bar	78
I.12	Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 1,0$ bar	78
I.13	Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 1,5$ bar	78
I.14	Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 2,0$ bar	78
I.15	Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 3,0$ bar	78
I.16	Volume perméé en fonction du temps pour $P = 0,5$ bar	78
I.17	Volume perméé en fonction du temps pour $P = 1,0$ bar	78
I.18	Volume perméé en fonction du temps pour $P = 1,5$ bar	78
I.19	Volume perméé en fonction du temps pour $P = 2,0$ bar	78
I.20	Volume perméé en fonction du temps pour $P = 3,0$ bar	79

Liste des acronymes

Abréviation	Signification / Développement
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
COV	Composés Organiques Volatils
D	Géométrie TPMS « Diamond »
DIW	Direct Ink Writing
DLP	Digital Light Processing
DMLS	Direct Metal Laser Sintering
FDM	Fused Deposition Modeling (impression par dépôt de matière fondue)
FK	Géométrie TPMS « Fischer–Koch »
G	Géométrie TPMS « Gyroïde »
OG	Oxyde de Graphène
kDa	Kilodalton (unité de masse molaire)
MMMs	Mixed Matrix Membranes (membranes à matrice mixte)
PCL	Polycaprolactone
PA	Polyamide
PLA	Poly(L-acide lactique)
PS	Polysulfone
PES	Polyéthersulfone
PVDF	Poly(vinylidène fluorure)
ROS	Reactive Oxygen Species (espèces réactives de l'oxygène)
OGr	Oxyde de Graphène réduit
SLA	Stéréolithographie (StereoLithography Apparatus)
SLS	Selective Laser Sintering
Tg	Température vitreuse (Glass transition temperature)
TPMS	Triply Periodic Minimal Surfaces
UV	Ultraviolet
V ₂ O ₅	Pentoxyde de vanadium
ZnO	Oxyde de zinc

Introduction générale

L'eau est une ressource essentielle pour la vie et les activités humaines. Cependant, la pollution des eaux, due aux effluents industriels, aux pesticides aux métaux lourds et aux autres sources de pollution représente une menace majeure pour l'environnement et la santé humaine. Face à cette problématique, diverses technologies de traitement des eaux ont été développées, allant des procédés physico-chimiques (adsorption, coagulation-floculation) aux méthodes avancées telles que les procédés membranaires, qui se révèlent particulièrement efficaces pour l'élimination des polluants à l'échelle nanométrique [1].

Les membranes composites : une solution innovante

Les membranes de filtration sont une technologie clé dans le traitement des eaux, permettant d'éliminer divers contaminants avec une grande efficacité. Elles peuvent être classées en membranes organiques et inorganiques. Les membranes polymères, souvent utilisées pour leur flexibilité et leur coût abordable, présentent toutefois des limites en termes de résistance thermique et chimique. À l'inverse, les membranes céramiques offrent une meilleure stabilité, mais elles sont coûteuses et fragiles [2]. Pour pallier ces limites, les membranes composites, intégrant des nanomatériaux fonctionnels, ont émergé comme une alternative prometteuse [3]. L'ajout de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de graphène (GO) dans une membrane polymère permet d'améliorer significativement ses performances, notamment en termes de perméabilité, de résistance mécanique et d'activité antimicrobienne [4]. Le ZnO est particulièrement apprécié pour ses propriétés photocatalytiques et antimicrobiennes, qui le rendent efficace pour la dégradation des polluants organiques et la prévention de l'encrassement [5]. De son côté, l'oxyde de graphène présente une surface spécifique élevée et d'excellentes capacités d'adsorption, en faisant un matériau idéal pour la filtration membranaire [6]. Toutefois, l'incorporation homogène de ces nanomatériaux dans une matrice polymère reste un défi technique majeur [7].

L'impression 3D pour la fabrication de membranes avancées

L'impression 3D, notamment la stéréolithographie (SLA), offre une approche innovante pour la fabrication de membranes composites. Cette technologie permet de concevoir des structures poreuses optimisées et d'incorporer des nanomatériaux de manière contrôlée, améliorant ainsi leurs performances de filtration [8]. L'imprimante ELEGOO SATURN 2, utilisée dans ce projet, permet d'obtenir une haute résolution, essentielle pour produire des structures homogènes et adaptées aux applications membranaires.

Objectifs du projet

Ce projet vise à élaborer une pré-membrane imprimée en 3D qui viendra recueillir une membrane active plus fine, composite et nanostructurée, renforcée par de l'Oxyde de Graphène, des nanoparticules de ZnO, ainsi que du V_2O_5 . Une membrane ainsi constituée permettra

de traiter des effluents liquides dans des conditions spécifiques. Ce travail s'inscrit dans une démarche d'innovation visant à améliorer les procédés membranaires pour le traitement des eaux, en exploitant les avantages des nanomatériaux et des technologies de fabrication additive.

Dans ce qui va suivre, ce manuscrit sera structuré de la manière suivante :

- Une partie bibliographique consacrée à l'état de l'art concernant les membranes composites, les nanomatériaux, l'impression 3D, etc.
- Une partie expérimentale consacrée :
 - d'abord à la conception de la membrane 3D et à son optimisation ;
 - ensuite à l'élaboration de la membrane active à base de PLA renforcée par l'Oxyde de Graphène, les nanoparticules de ZnO et le V_2O_5 ;
 - enfin, aux essais de filtration sur la membrane active, réalisés d'abord avec de l'eau distillée puis avec une solution à 27,2g/L de NaCl, afin de tester les performances de ladite membrane.

Chapitre I

Revue bibliographique

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1 Nanoparticules de ZnO

I.1.1 Structure cristalline du ZnO

L'Oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à température ambiante), appartenant au groupe des oxydes métalliques. Il possède une structure cristalline wurtzite hexagonale, qui est la phase stable à température et pression ambiantes [9].

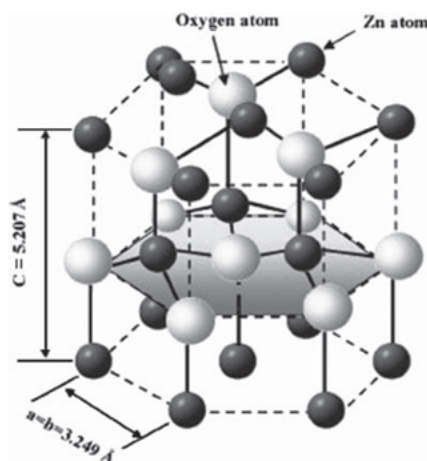


FIGURE I.1 – Structure cristalline wurtzite hexagonale de ZnO montrant la coordination tétraédrique Zn–O. Les atomes d’oxygène sont représentés par les sphères blanches de grande taille et les atomes de zinc par les sphères brunes de petite taille.

[9]

Cette structure se compose d’un empilement hexagonal compact d’ions oxygène et zinc, où chaque atome de Zn est tétraédriquement coordonné à quatre atomes d’oxygène et vice versa [10].

I.1.2 Propriétés de l’oxyde de zinc

Propriétés optiques

Les nanoparticules d’oxyde de zinc (ZnO) sont largement étudiées pour leurs propriétés optiques exceptionnelles, notamment en raison de leur bande interdite directe de 3,37 eV et de

leur forte énergie de liaison excitonique (60 meV), qui leur confèrent une grande efficacité dans les dispositifs émettant de la lumière ultraviolette [11].

Les nanoparticules de ZnO présentent un pic d'absorption caractéristique vers 370–380 nm, correspondant à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction [8].

Leur photoluminescence révèle deux types d'émission :

- Une émission UV (vers 380 nm), attribuée à la recombinaison excitonique proche de la bande interdite.
- Une émission dans le visible (500–700 nm), due aux défauts cristallins, tels que les lacunes d'oxygène et les interstitiels de zinc [4].

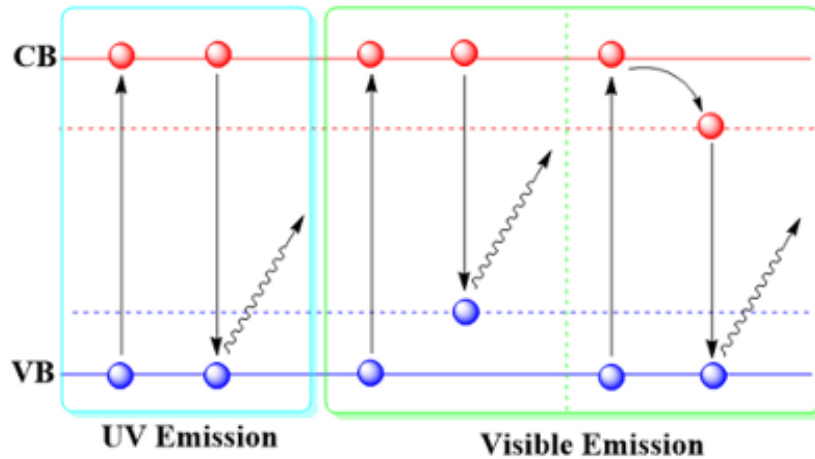


FIGURE I.2 – Illustration schématique des principaux mécanismes de luminescence des nanoparticules de ZnO.

[6]

Propriétés mécaniques

Les nanoparticules de ZnO possèdent des propriétés mécaniques remarquables, qui varient en fonction de leur taille et de leur structure cristalline.

Dureté et résistance à l'abrasion Le ZnO est un matériau extrêmement dur, avec une dureté de 4,5 sur l'échelle de Mohs, le rendant utile pour des applications industrielles nécessitant une résistance élevée à l'abrasion [12].

Module de Young et contraintes mécaniques Les films minces de ZnO montrent un module de Young élevé (140–150 GPa), conférant au matériau une rigidité importante. Cette propriété est particulièrement avantageuse pour les applications dans les membranes et les revêtements protecteurs [12].

Influence de la taille des nanoparticules Les propriétés mécaniques du ZnO dépendent fortement de la taille des particules. À l'échelle nanométrique, il est observé :

- Une augmentation de la résistance mécanique, due à la réduction des défauts cristallins.
- Une diminution de la ductilité, rendant le matériau plus fragile à l'échelle nanométrique [12].

Propriétés antimicrobiennes

Les nanoparticules de ZnO sont reconnues pour leur activité antimicrobienne, en particulier contre les bactéries pathogènes.

L'effet antimicrobien du ZnO est attribué à plusieurs mécanismes :

- Production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) : radicaux hydroxyles, ions superoxydes.
- Libération d'ions Zn^{2+} , perturbant le métabolisme bactérien [13].

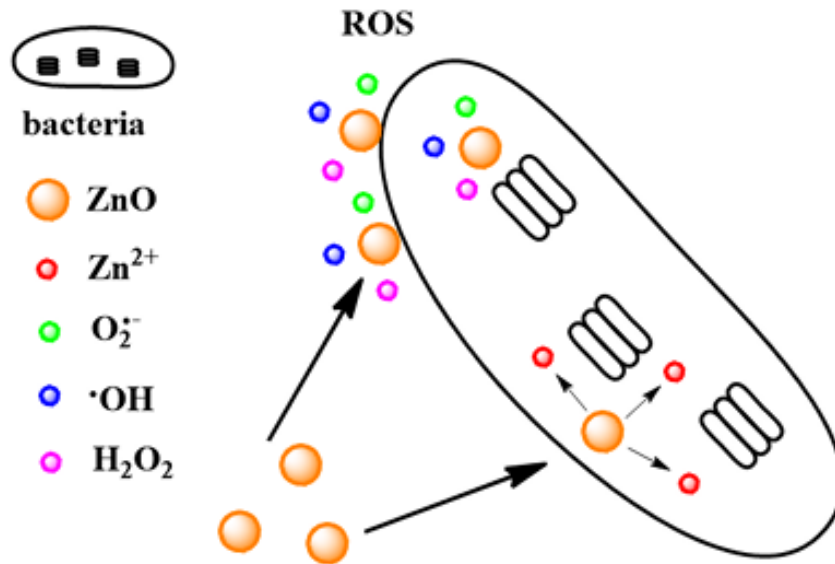


FIGURE I.3 – Illustration schématique de l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO.

[6]

Spectre d'activité Le ZnO est efficace contre :

- Gram-positives (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*)
- Gram-négatives (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) [13]

Applications biomédicales et environnementales Le ZnO est utilisé dans :

- Revêtements antimicrobiens pour dispositifs médicaux
- Désinfection de l'eau (membranes filtrantes)
- Cosmétiques (crèmes solaires, dermatologie) [13]

Propriétés physiques

- Densité : $5,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- Point de fusion : $1\,974 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (décomposition avant fusion)
- Conductivité thermique κ :
 - Monocristal : $\approx 60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 - Jusqu'à $\approx 100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ selon l'orientation
- Capacité calorifique molaire C_p : $40,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Permittivité relative ε_r : 8,5
- Indice de réfraction n : 2,013 à 550 nm

I.1.3 Applications dans le traitement des eaux

L'eau est une ressource essentielle. Les nanoparticules de ZnO sont utilisées pour le traitement des eaux grâce à leurs propriétés photocatalytiques, antimicrobiennes et adsorbantes [5].

Elles sont utilisées dans les membranes, les adsorbants et les nanocomposites [14].

Photocatalyse et dégradation des polluants organiques

Sous UV, le ZnO génère des radicaux $\bullet\text{OH}$ et des ROS qui oxydent les contaminants [14].

Élimination des colorants industriels Le ZnO dégrade efficacement le bleu de méthylène et l'orange de méthyle dans les effluents textiles [15].

Dégradation des pesticides et hydrocarbures Le ZnO dégrade certains pesticides organophosphorés et HAP [5].

Adsorption des métaux lourds

Le ZnO adsorbe efficacement le Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} [15]. Les nanocomposites ZnO-TiO₂, biochar, etc. améliorent cette rétention [5].

Intégration dans les membranes composites

Amélioration de la perméabilité et de l'anti-colmatage Les membranes enrichies en ZnO sont plus hydrophiles et résistantes au colmatage [16].

Applications en osmose inverse et ultrafiltration Utilisation pour le dessalement et l'élimination de micropolluants [14].

Désinfection des eaux usées Les membranes enrichies en ZnO empêchent le développement de biofilms bactériens [14].

I.2 Oxyde de graphène (GO)

I.2.1 Structure et propriétés physico-chimiques

L'oxyde de graphène (GO) est un matériau bidimensionnel dérivé du graphène, caractérisé par la présence de groupes fonctionnels oxygénés qui modifient ses propriétés structurales, électroniques et physico-chimiques. Il est généralement obtenu par oxydation chimique du graphite, suivie d'une exfoliation en couches monoatomiques, conférant au matériau des caractéristiques uniques adaptées à diverses applications industrielles et scientifiques [17].

Structure et composition chimique

La structure du GO est basée sur un réseau hexagonal d'atomes de carbone, similaire à celui du graphène, mais modifié par l'incorporation de groupes fonctionnels oxygénés tels que les hydroxyles (-OH), les époxydes (-C-O-C), les carbonyles (-C=O) et les carboxyles (-COOH) [17] [18].



FIGURE I.4 – Oxydation d’une feuille de graphène pour former l’oxyde de graphène montrant l’introduction des groupes fonctionnels oxygénés.

[18]

Ces groupes sont distribués de manière hétérogène à travers la surface et les bords des feuillets, entraînant une déformation locale du réseau de carbone et une augmentation de l’espacement interfoliaire [19].

L’oxyde de graphène présente une épaisseur de l’ordre de $1,1 \pm 0,2$ nm, ce qui est supérieur à celle du graphène pur ($\sim 0,34$ nm), en raison de la présence des groupes fonctionnels oxygénés [17].

Cette augmentation d’épaisseur, combinée à l’hydrophilie du GO, favorise son exfoliation en solution aqueuse et en milieux polaires [20].

Le rapport atomique oxygène/carbone (O/C) du GO varie selon le procédé de synthèse employé. En général, il est compris entre 0,28 et 0,36, mais il peut atteindre 0,5 dans des conditions d’oxydation sévères, ou descendre à 0,05–0,10 après une réduction chimique partielle [18].

Ces variations influencent fortement les propriétés électroniques et optiques du matériau.

Propriétés physiques et thermiques

En raison de la rupture du réseau sp^2 du graphène par l’introduction de groupes fonctionnels oxygénés, le GO présente des propriétés physiques distinctes :

Densité et stabilité thermique : La densité du GO varie de 0,48 à 0,981 g/cm³, en fonction de son degré d’oxydation et de son état d’agrégation [17]. Thermiquement, il se décompose en plusieurs étapes : la première, entre 100 et 200 °C, correspond à la désorption de l’eau

interstitielle, tandis qu’entre 200 et 350 °C, les groupes oxygénés se décomposent, entraînant une perte rapide de masse et une réduction du matériau [19].

Transparence optique : Le GO présente une transmittance optique élevée (>80 %) pour des épaisseurs inférieures à 10 nm, ce qui en fait un bon candidat pour des applications en optoélectronique [18].

Propriétés mécaniques : Bien que le GO conserve une partie de la rigidité du graphène, son module de Young est significativement réduit après oxydation. Il varie de 10 à 50 GPa, contre plus de 1 TPa pour le graphène pur, en raison des défauts induits par l’oxydation et de l’altération des liaisons covalentes C–C [18].

Cette réduction de la rigidité mécanique est attribuée à la rupture du réseau sp^2 par l’introduction des groupes oxygénés et à l’augmentation de la distance interfoliaire, ce qui affaiblit les interactions entre les feuillets individuels [19].

Cependant, la réticulation des feuillets de GO avec des polymères ou des nanoparticules permet d’améliorer sa résistance mécanique, notamment dans les composites et les membranes filtrantes [17].

Propriétés chimiques et réactivité

L'une des caractéristiques distinctives du GO est sa forte réactivité chimique, principalement due à la présence de groupes fonctionnels oxygénés. Cette réactivité permet la fonctionnalisation du matériau pour diverses applications, notamment en nanocomposites, en bio-ingénierie et en stockage d'énergie [17].

Solubilité et hydrophilie : Contrairement au graphène, qui est hydrophobe, le GO est hautement hydrophile, facilitant sa dispersion dans l'eau et d'autres solvants polaires. Cela est principalement dû aux groupes hydroxyles et carboxyles présents sur les feuillets [18].

Comportement acido-basique : Les groupes carboxyles situés aux bords des feuillets confèrent au GO un caractère acide, avec un pKa compris entre 3,5 et 6,0, en fonction du degré d'oxydation [19].

Réduction chimique : Le GO peut être réduit par des agents chimiques tels que l'hydrazine, l'acide ascorbique ou le borohydrure de sodium, ce qui permet de restaurer partiellement sa structure de graphène, obtenant ainsi l'oxyde de graphène réduit (rGO). Ce dernier présente une meilleure conductivité électrique et thermique, bien que des défauts structuraux persistent après la réduction [17].

Propriétés électroniques et électriques

Le GO est intrinsèquement un matériau isolant en raison de la perturbation de son réseau sp^2 par les groupes oxygénés. Cependant, sa conductivité peut être modulée par la réduction chimique, thermique ou électrochimique :

Conductivité électrique : Le GO présente une résistivité élevée ($>10^6 \Omega \cdot \text{cm}$), ce qui limite son utilisation en électronique sans modification préalable [18].

Après réduction, le rGO peut atteindre une conductivité de l'ordre de 10^2 à 10^4 S/m , selon le procédé de réduction et le degré de restauration du réseau graphitique [19].

Effets de localisation des charges : En raison de la distribution inégale des groupes fonctionnels, le GO présente des effets de piégeage électronique et une mobilité des porteurs de charge réduite par rapport au graphène [17].

Applications et perspectives

- **Filtration et purification de l'eau** : membranes de filtration avancées [18].
- **Matériaux composites** : amélioration mécanique/thermique des polymères et céramiques [18].
- **Stockage d'énergie** : électrodes de supercondensateurs et batteries Li-ion [19].
- **Biomédecine et ingénierie tissulaire** : délivrance de médicaments, imagerie, biocompatibilité [17].

I.2.2 Techniques de synthèse et de fonctionnalisation

L'oxyde de graphène (GO) est obtenu par oxydation chimique du graphite suivi d'une exfoliation en couches monoatomiques. Sa synthèse repose sur plusieurs méthodes dérivées des protocoles historiques de Tour, Brodie, Staudenmaier et Hummers, chacune présentant des avantages et des inconvénients en termes d'efficacité d'oxydation, de rendement et d'impact environnemental. Par ailleurs, le GO peut être fonctionnalisé pour modifier ses propriétés physico-chimiques et le rendre compatible avec diverses applications.

Techniques de synthèse de l'oxyde de graphène

La synthèse de l'oxyde de graphène (GO) repose principalement sur l'oxydation chimique du graphite, procédé qui introduit divers groupes fonctionnels oxygénés (hydroxyles, époxydes, carbonyles, carboxyles) dans la structure du graphène. Cette modification chimique facilite l'exfoliation du matériau en feuillets monoatomiques hydrophiles, dispersibles dans l'eau et les solvants polaires [17].

Méthode de Hummers modifiée Préparation : 3 g de graphite dans 360 mL d' H_2SO_4 (98 %) + 40 mL de H_3PO_4 (85 %). Ajouter 18 g de KMnO_4 , chauffer à 55 °C pendant 4 h avec sonication toutes les heures.

Refroidissement : ajout de 600 mL d'eau glacée + 10 mL de H_2O_2 (30 %).

Lavage : rinçage avec eau + HCl + éthanol, puis lavage à l'eau jusqu'à pH neutre.

Séchage : centrifugation, séchage à 40 °C, broyage.

Méthode de Tour simplifiée Préparation : 360 mL d' H_2SO_4 (96 %) + 40 mL d' H_3PO_4 (75 %) + 3 g de graphite + 18 g de KMnO_4 , chauffé à 50 °C pendant 12 h.

Refroidissement : ajout de 400 mL d'eau glacée + 3 mL de H_2O_2 (35 %).

Lavage : rinçage avec eau, HCl (30 %) et éthanol, puis eau jusqu'à $\text{pH} \geq 6,5$.

Séchage : centrifugation à 4 100 tr/min (30 min), séchage à 40 °C, broyage.

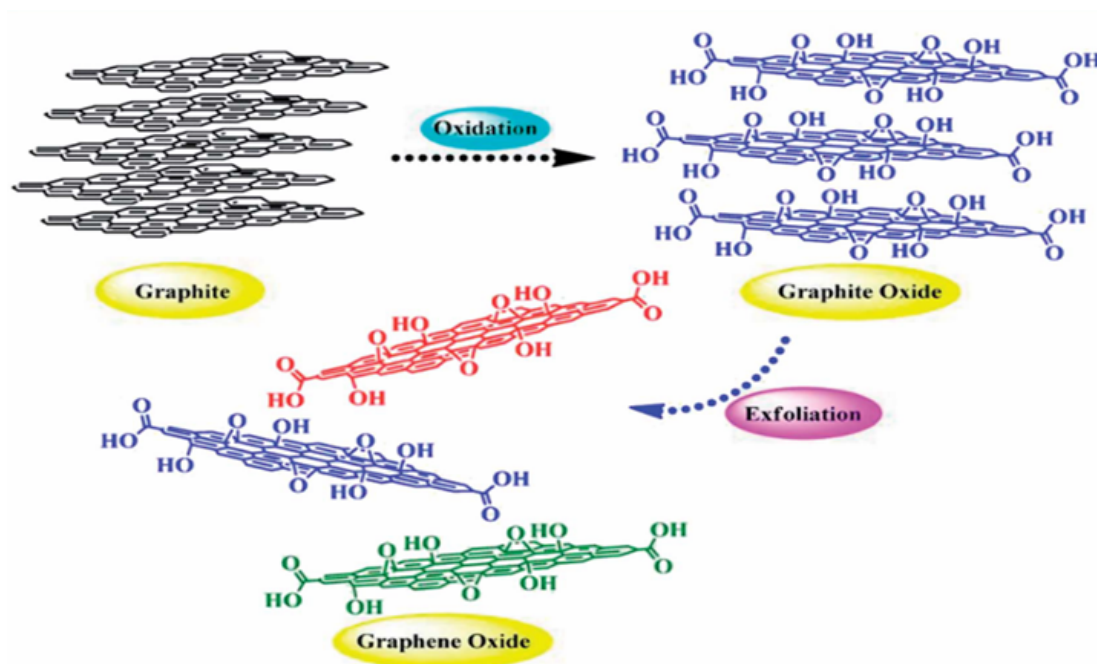


FIGURE I.5 – Préparation de l'oxyde de graphène par oxydation du graphite suivie d'une exfoliation.

[18]

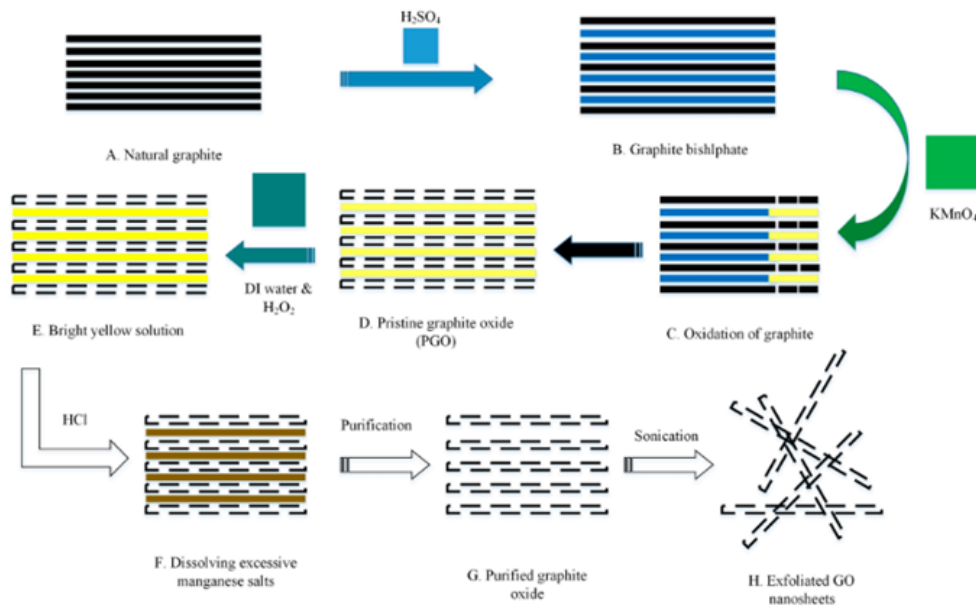


FIGURE I.6 – Étapes de la synthèse de l'oxyde de graphène.

[21]

Techniques de fonctionnalisation du GO

La fonctionnalisation du GO vise à améliorer sa compatibilité avec diverses matrices, à moduler sa réactivité chimique et à ajuster ses propriétés électroniques et mécaniques pour des applications spécifiques [18].

Elle peut être classée en deux catégories principales : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non covalente.

Fonctionnalisation covalente La fonctionnalisation covalente repose sur la modification chimique des groupes oxygénés présents sur la surface et les bords du GO. Elle permet d'introduire de nouvelles fonctionnalités tout en modifiant la structure électronique du matériau.

Réduction chimique : Le GO peut être réduit en oxyde de graphène réduit (rGO) par des agents chimiques tels que l'hydrazine (N_2H_4), l'acide ascorbique ou le borohydrure de sodium ($NaBH_4$). Cette réduction partielle ou complète permet de restaurer la conductivité électrique et thermique du matériau [17].

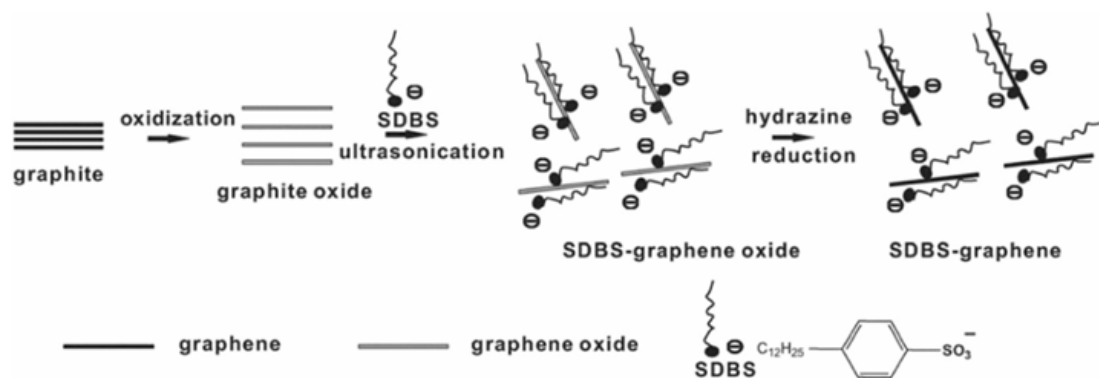


FIGURE I.7 – Schéma de la synthèse de graphène-SDBS processible en solution par réduction in situ avec le SDBS comme agent stabilisant.

[18]

Greffage de polymères : Des polymères conducteurs (comme la polyaniline ou le polypyrrole) peuvent être greffés sur le GO pour améliorer ses propriétés électriques et mécaniques [19].

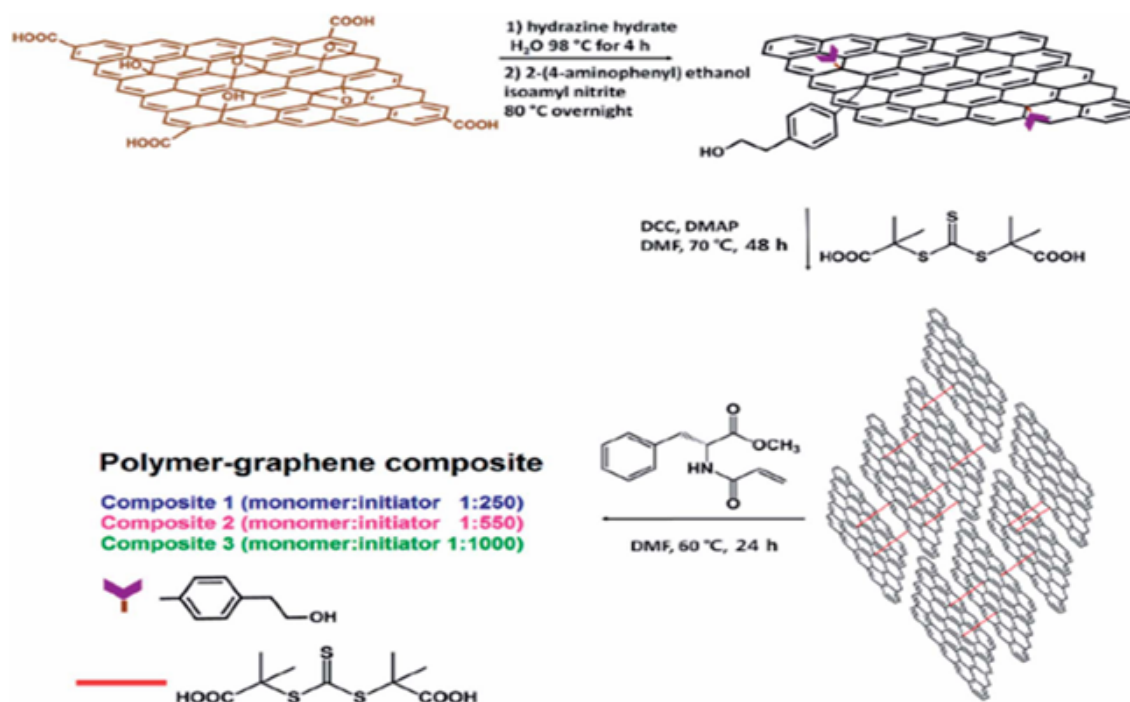


FIGURE I.8 – Préparation de composites polymère-graphène. La figure montre les différentes voies de synthèse incluant l'hydratation de l'hydrate, la polymérisation par DCC/DMAP, et la formation de composites avec différents ratios monomère : initiateur (1 :250, 1 :500, 1 :1000).

[18]

Modification par des groupements fonctionnels : Des amines, des thiols ou des silanes peuvent être introduits par réaction chimique pour modifier la solubilité du GO et améliorer son interaction avec d'autres matériaux [22].

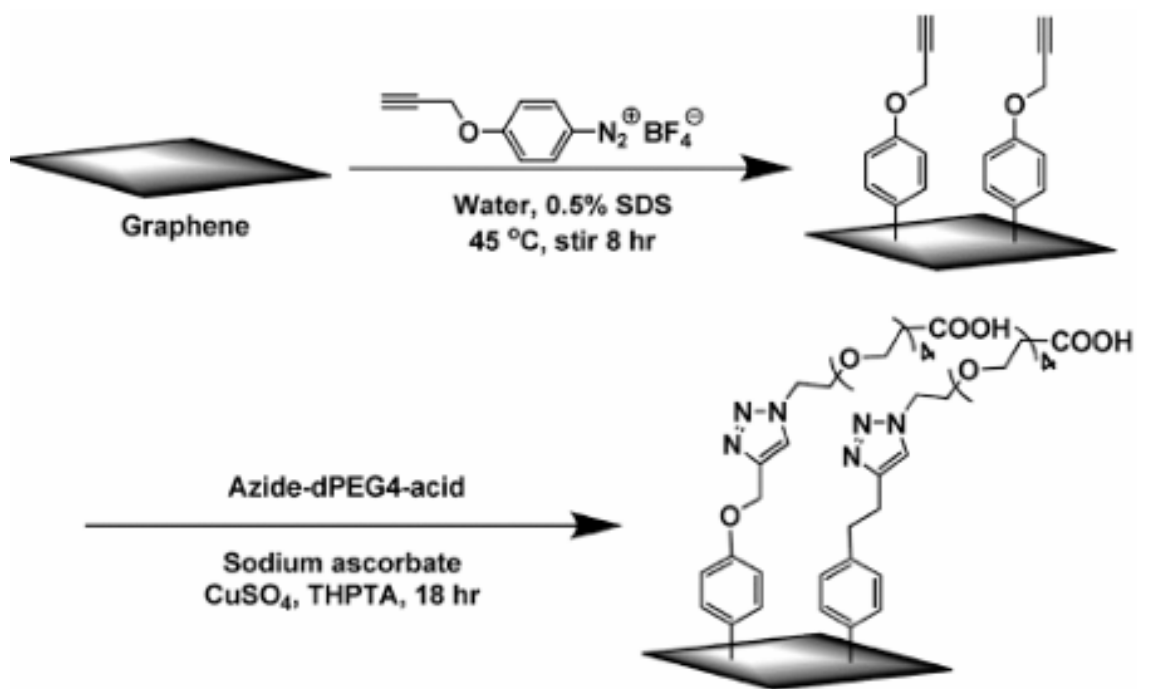


FIGURE I.9 – Réaction de diazonium et fonctionnalisation par chimie click subséquente des feuilles de graphène.

[17]

Fonctionnalisation non covalente Contrairement à la fonctionnalisation covalente, la fonctionnalisation non covalente préserve la structure électronique du GO en utilisant des interactions faibles telles que les forces de Van der Waals, les interactions π - π ou les liaisons hydrogène.

Adsorption de molécules organiques : Des colorants, des protéines ou des médicaments peuvent être adsorbés sur la surface du GO, ouvrant la voie à des applications en biotechnologie et en imagerie biomédicale [18].

Assemblage avec des nanomatériaux : Le GO peut être combiné avec des nanoparticules métalliques (Ag, Au, ZnO) ou des nanotubes de carbone pour développer des nanocomposites aux propriétés améliorées [19].

Applications et perspectives concernant la fonctionnalisation

La maîtrise des techniques de synthèse et de fonctionnalisation du GO ouvre la voie à de nombreuses applications dans des domaines variés :

- **Électronique et énergie** : Les matériaux dérivés du GO sont utilisés dans les batteries lithium-ion, les supercondensateurs et les dispositifs électroniques flexibles [18].
- **Membranes de filtration** : La fonctionnalisation du GO améliore ses performances en filtration de l'eau, notamment pour l'élimination des ions et des polluants organiques [17].
- **Biomédecine et nanotechnologies** : La biocompatibilité du GO fonctionnalisé permet son utilisation en ingénierie tissulaire, en thérapie ciblée et en capteurs biomédicaux [19].

I.2.3 Rôle du GO dans l'amélioration des performances des membranes

L'oxyde de graphène (GO) est un nanomatériau bidimensionnel qui, grâce à sa structure unique et à ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles, a été largement étudié pour améliorer les performances des membranes utilisées dans les procédés de séparation et de purification. Son incorporation dans des membranes polymères et céramiques permet d'améliorer leur perméabilité, leur sélectivité et leur résistance au fouling, en faisant un matériau prometteur pour des applications telles que le traitement de l'eau, le dessalement et la séparation des gaz [23].

Influence du GO sur la structure et la perméabilité des membranes

Les membranes conventionnelles rencontrent souvent un compromis entre la perméabilité et la sélectivité. L'ajout de GO sous forme de nanofeuilles permet de modifier la microstructure des membranes, d'optimiser la taille des pores et d'améliorer l'interaction entre les molécules d'eau et la surface du matériau, ce qui conduit à une augmentation de la perméabilité tout en conservant une bonne sélectivité [24].

L'incorporation du GO dans les membranes peut se faire de différentes manières, notamment par mélange direct avec des polymères (phase de casting), par dépôt par filtration ou par greffage chimique sur la surface des membranes existantes [25].

- **Augmentation de la perméabilité à l'eau** : Les membranes à base de GO possèdent une perméabilité à l'eau supérieure à celle des membranes classiques d'osmose inverse. Cette amélioration est attribuée à la présence de canaux intercalaires entre les feuillets de GO, qui facilitent le transport rapide des molécules d'eau tout en bloquant les particules et les ions plus gros [24].
- **Optimisation de la taille des pores** : L'empilement contrôlé des feuillets de GO permet de créer une barrière efficace contre les contaminants sans compromettre la conductivité hydraulique de la membrane. La taille des pores peut être ajustée en fonction du degré d'oxydation et de la méthode de dépôt du GO [23].

Amélioration de la résistance mécanique et de la stabilité chimique

L'un des défis majeurs des membranes polymères est leur fragilité mécanique et leur dégradation chimique lors des cycles de filtration prolongés. L'incorporation de GO permet d'améliorer ces caractéristiques et d'accroître la durée de vie opérationnelle des membranes [25].

- **Renforcement mécanique** : L'ajout de GO renforce la structure des membranes, augmentant ainsi leur résistance aux contraintes mécaniques et réduisant le risque de fissuration et de délamination [24].
- **Stabilité thermique et chimique** : Grâce à ses groupes fonctionnels oxygénés, le GO améliore la résistance des membranes aux agents oxydants et aux fluctuations de pH, ce qui permet d'éviter la dégradation prématurée des membranes lors du traitement des eaux usées industrielles [23].

Effet du GO sur la sélectivité et la résistance au fouling

Le fouling, ou encrassement des membranes, est un problème majeur qui limite leur efficacité à long terme. L'introduction du GO améliore la résistance au fouling à travers plusieurs mécanismes :

- **Effet antibactérien** : Le GO possède des propriétés antimicrobiennes naturelles qui réduisent la prolifération bactérienne et empêchent la formation de biofilms à la surface des membranes [25].
- **Réduction de l'adsorption des contaminants** : La surface hydrophile du GO empêche l'accumulation de matières organiques, ce qui prolonge la durée de vie des membranes et diminue la fréquence du nettoyage chimique [24].
- **Prévention de l'obstruction des pores** : La structure en couches du GO crée des chemins tortueux pour les contaminants, réduisant ainsi le colmatage des pores tout en maintenant un flux élevé d'eau [23].

Applications et perspectives

Grâce à ses propriétés uniques, le GO est utilisé dans diverses applications liées aux membranes de filtration et de séparation :

- **Dessalement de l'eau** : Les membranes de nanofiltration enrichies en GO permettent une élimination efficace des ions et des sels dissous, avec une consommation énergétique réduite par rapport aux technologies conventionnelles [23].
- **Purification des eaux usées** : Les membranes à base de GO offrent une capacité améliorée de filtration des polluants organiques et des métaux lourds, rendant leur utilisation pertinente dans les industries chimiques et pharmaceutiques [25].

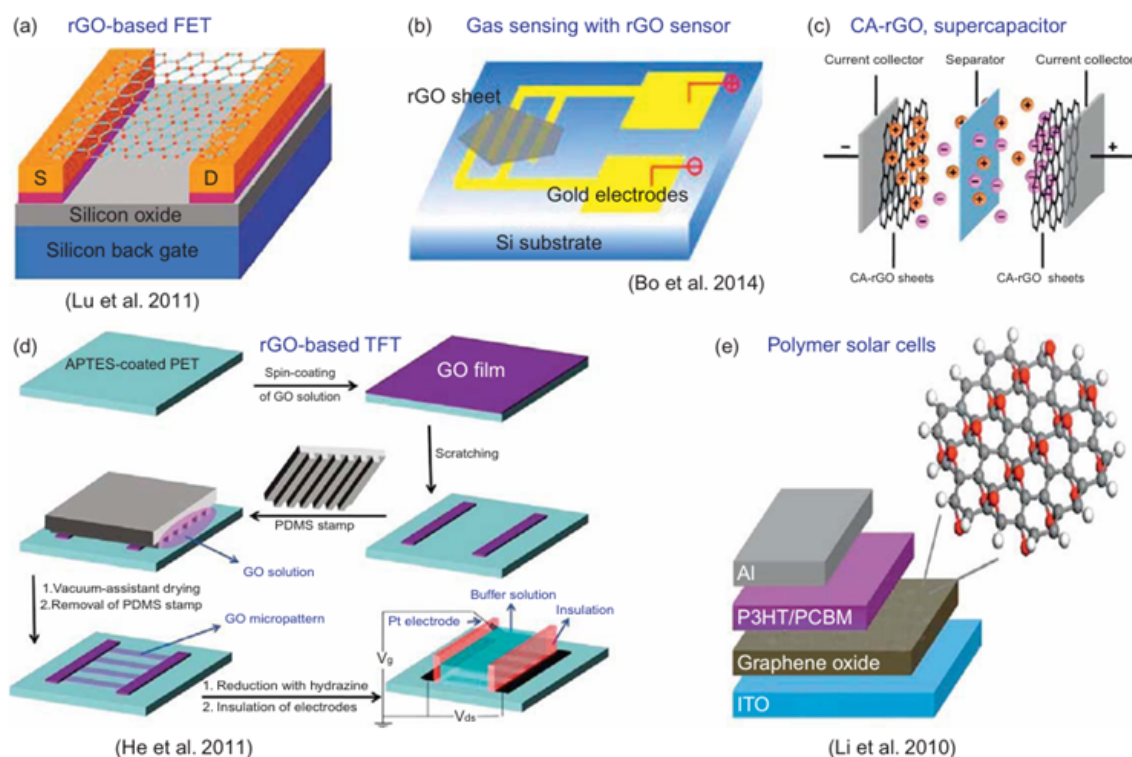


FIGURE I.10 – Applications de l'oxyde de graphène réduit (rGO) : (a) Transistor à effet de champ basé sur rGO, (b et c) détection de gaz avec rGO et supercondensateur basé sur CA+rGO, (d) transistor à couche mince basé sur rGO, et (e) cellules solaires polymères. Reproduit avec permission, Copyright 2015 American Chemical Society (a), (d), (e) et Nature Publishing Group (b), (c).

[26] ; [27]

I.3 Oxyde de Vanadium (V_2O_5)

I.3.1 Structure cristalline et polymorphes

Le vanadium peut former plusieurs oxydes selon son état d'oxydation, notamment VO, V_2O_3 , VO_2 et V_2O_5 . Parmi eux, VO_2 (dioxyde de vanadium) et V_2O_5 (pentoxyde de vanadium) sont les plus étudiés pour leurs applications dans le domaine des membranes et du traitement des eaux.

Structure du V_2O_5

Le V_2O_5 possède une structure orthorhombique lamellaire (groupe d'espace Pmmn) composée de couches formées de tétraèdres VO_5 , disposées selon l'axe b et reliées par des liaisons Vanadium–Oxygène faibles entre les plans [28–30]. Cette architecture facilite l'intercalation d'ions (Li^+ , H^+ , Na^+) [31, 32] et la formation de structures nano-lamellaires, très recherchées pour les applications en catalyse, adsorption, stockage électrochimique et membranes.

La faible cohésion interplanarie rend ce matériau particulièrement adapté à des architectures 2D ou tubulaires (NTs) pouvant être intégrées dans des matrices polymères.

Bandes interdites

V_2O_5 : bande interdite plus large de $\sim 2,2$ eV, typique d'un semi-conducteur de type n [33]. Le bord d'absorption se situe autour de ~ 520 nm, ce qui rend le matériau actif sous lumière visible [29, 31].

Activité photocatalytique

Le V_2O_5 est un excellent photocatalyseur sous lumière visible grâce à sa capacité à générer des paires électron-trou (e^-/h^+) permettant la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) telles que $\bullet OH$, H_2O_2 et O_2^- . Ces radicaux sont efficaces pour oxyder et dégrader les polluants organiques (colorants, pesticides, résidus pharmaceutiques) dans l'eau [34].

Autres polymorphes : β , δ , ε , ω et $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Selon les conditions de température et de pression, V_2O_5 adopte plusieurs formes métastables : β ($\sim 400^\circ C$), δ ($\sim 500^\circ C$), ε ($HP \geq 10$ GPa), ω (hydrothermal), et la forme hydratée $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [29, 32]. L'intercalation de cations élargit l'espacement interfoliaire, modifie la géométrie VO_5 et déclenche des transitions de phase [31].

I.3.2 Applications dans le traitement des eaux

Dégradation des colorants et composés organiques

Les nanostructures de V_2O_5 (nanobâtonnets, nanotubes, nanofeuilles) sont capables de dégrader des colorants industriels comme le bleu de méthylène, l'orange de méthyle, et le rhodamine B via photocatalyse. Cette propriété est exploitée dans les systèmes de traitement tertiaire des eaux usées [29, 35, 36].

Composites ZnO/V_2O_5 et GO/V_2O_5

Les composites ZnO/V_2O_5 et GO/V_2O_5 améliorent la séparation des charges, l'activité photocatalytique et la stabilité du matériau. Le ZnO élargit la réponse UV, tandis que le GO améliore la conductivité et l'adsorption [31, 36].

I.3.3 Intégration du V_2O_5 dans les membranes composites

Rôle dans les matrices polymères

L'ajout de nanoparticules ou de feuillets de V_2O_5 dans des membranes polymères (type PES, PVDF ou résines photopolymérisables) permet de :

- Améliorer la résistance mécanique (grâce à l'effet de renfort nanométrique),
- Accroître la perméabilité par induction de porosité ou hydrophilie,
- Introduire des fonctionnalités photocatalytiques (auto-nettoyage, dégradation des polluants).

Des concentrations typiques de 2–5% de V_2O_5 permettent d'atteindre une amélioration du module d'Young (+15–20%), une conservation de l'élasticité ($\geq 80\%$) et une meilleure tenue chimique en milieu agressif (pH 2–12) [29, 31, 32].

Synergies avec GO et ZnO

Des études ont montré que les membranes composites ZnO/GO/ V_2O_5 :

- Ont une meilleure stabilité thermique et chimique,
- Présentent une activité antimicrobienne accrue,
- Offrent une meilleure résistance au colmatage [32, 37].

De plus, ces membranes affichent un flux accru (+10–20%), une rétention améliorée (+5–15%) et une récupération de flux supérieure à 80% après plusieurs cycles [31].

I.4 Membranes composites

I.4.1 Définition et Généralités

Les membranes composites sont des structures multicouches conçues pour optimiser les performances de séparation dans divers domaines, notamment le traitement de l'eau, la filtration des gaz et la séparation des produits chimiques. Contrairement aux membranes homogènes constituées d'un seul matériau, les membranes composites combinent plusieurs types de matériaux pour améliorer leurs propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques [38].

Structure et Fonctionnement

Une membrane composite organique typique est constituée de plusieurs couches optimisées :

- Une couche active dense en polyamide qui assure la séparation moléculaire.
- Une couche microporeuse en polysulfone ou en PES, qui supporte la couche active et facilite le passage du perméat.
- Un substrat en non-tissé qui confère une résistance mécanique supplémentaire [14].

Applications

Les membranes organiques composites sont couramment utilisées dans :

- Le dessalement de l'eau de mer (osmose inverse), avec un taux de rejet des sels supérieur à 99 % [39].
- La purification de l'eau potable, éliminant les bactéries, virus et polluants organiques [40].
- La séparation des produits chimiques dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire [41].

I.4.2 Types de Membranes Composites

Membranes Organiques Composites

Les membranes organiques composites sont principalement fabriquées à partir de polymères. Elles sont largement utilisées en raison de leur flexibilité, de leur coût relativement bas et de leur capacité à être modifiées pour améliorer leurs performances [42].

Matériaux Utilisés

Parmi les polymères les plus couramment utilisés dans la fabrication des membranes composites, on retrouve :

- **Acide polylactique (PLA)** : un polymère biodégradable d'origine renouvelable, utilisé dans les membranes pour ses bonnes propriétés mécaniques, sa biocompatibilité et sa facilité d'impression 3D.
- **Polyvinylidène fluorure (PVDF)** : un polymère hydrophobe utilisé pour des applications nécessitant une résistance chimique accrue.
- **Polycaprolactone (PCL)** : un polyester biodégradable et biocompatible utilisé pour la fabrication de membranes avec des propriétés mécaniques ajustables et une bonne perméabilité.
- **Polyamide (PA)** : utilisé pour la couche active des membranes d'osmose inverse en raison de sa sélectivité élevée et de sa résistance chimique.
- **Polysulfone (PS) et Polyéthersulfone (PES)** : utilisés pour les couches de support microporeuses en raison de leur bonne stabilité mécanique et thermique.
- **Acétate de cellulose** : utilisé dans certaines membranes de filtration pour son caractère biodégradable [40].

Membranes Mixtes (Membranes à Matrice Mixte, MMMs)

Les membranes à matrice mixte (MMMs) combinent une matrice polymère avec des charges inorganiques nanométriques pour améliorer la perméabilité, la sélectivité et la résistance mécanique [14].

Matériaux Incorporés

Les MMMs intègrent généralement :

- Oxyde de graphène (GO) : améliore la résistance mécanique et réduit le colmatage.
- Zéolithes : confèrent une meilleure sélectivité aux molécules spécifiques.
- Nanotubes de carbone (CNTs) : optimisent le transport de l'eau à travers la membrane.
- Nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2) : ajoutent des propriétés antibactériennes et antifouling [43].

Avantages

- Amélioration de la perméabilité grâce aux structures nanométriques favorisant le passage de l'eau.
- Résistance accrue au colmatage, réduisant la fréquence des nettoyages.
- Possibilité de conception sur mesure avec l'impression 3D et les nanotechnologies avancées [41].

Applications

Les MMMs sont utilisées pour :

- Le dessalement et la purification de l'eau, avec des performances accrues en osmose inverse.
- La séparation des gaz, notamment pour la capture du CO₂.
- La filtration de molécules organiques, dans les industries pharmaceutiques et agroalimentaires [40].

I.4.3 Propriétés et Avantages des Membranes Composites

Les membranes composites se sont imposées comme une technologie clé dans de nombreux domaines industriels et environnementaux, notamment en raison de leur structure multicouche optimisée qui combine les avantages de plusieurs matériaux. Cette conception hybride permet d'améliorer significativement les performances de séparation tout en augmentant la durabilité et la résistance aux conditions extrêmes [38].

Propriétés des Membranes Composites

Les propriétés des membranes composites dépendent des matériaux utilisés et de leur architecture. Elles sont principalement caractérisées par les aspects suivants :

Haute Sélectivité

Les membranes composites possèdent une couche active ultrafine, généralement composée de polyamide ou d'autres polymères fonctionnalisés, qui joue un rôle crucial dans la sélectivité de la membrane. Cette fine couche dense permet de filtrer efficacement les ions, les molécules organiques et les particules en fonction de leur taille et de leur charge électrique [41].

Dans les applications d'osmose inverse (OI) et de nanofiltration (NF), cette sélectivité est essentielle pour éliminer les sels dissous, les métaux lourds et les contaminants organiques persistants. Par exemple, une membrane composite en polyamide peut atteindre un taux de rejet du sodium de plus de 99 % dans les procédés de dessalement [39].

Perméabilité Élevée

Contrairement aux membranes homogènes, les membranes composites offrent un bon équilibre entre sélectivité et perméabilité. Cela est rendu possible grâce à la structure asymétrique des membranes, qui comprend :

- Une couche active dense, qui assure la sélectivité.
- Une couche de support microporeuse, souvent en polysulfone (PS) ou polyéthersulfone (PES), qui permet le passage rapide du fluide à travers la membrane.
- Un substrat non-tissé, qui renforce la membrane et améliore sa stabilité mécanique [40].

Cette structure optimise le flux d'eau, ce qui permet de réduire la consommation énergétique nécessaire pour maintenir une pression adéquate dans les systèmes de filtration [14].

Excellente Stabilité Chimique et Thermique

Les membranes composites peuvent être fabriquées à partir de divers matériaux, dont des polymères avancés et des céramiques, leur conférant une excellente résistance aux conditions extrêmes.

Résistance chimique : Les membranes composites en polyvinylidène fluorure (PVDF) ou en polysulfone (PS) sont particulièrement résistantes aux solvants organiques, aux produits chimiques oxydants et aux variations de pH élevées [44].

Résistance thermique : Les membranes inorganiques composites, notamment celles à base d'oxydes métalliques (alumine, titane, silicium), peuvent fonctionner à des températures bien

supérieures à celles des membranes polymères, ce qui est un atout dans des procédés industriels à haute température [43].

Durabilité et Résistance Mécanique

Les membranes composites ont une structure renforcée qui leur confère une résistance accrue à l'usure et aux contraintes mécaniques. Contrairement aux membranes polymères homogènes, qui peuvent se dégrader sous l'effet des variations de pression et de débit, les membranes composites conservent leur intégrité structurelle sur de longues périodes d'utilisation [42].

L'incorporation de nanomatériaux, tels que l'oxyde de graphène (GO) ou les nanotubes de carbone, améliore encore la résistance mécanique des membranes tout en réduisant les risques de fissuration et d'encrassement [41].

Avantages des Membranes Composites

Les propriétés avancées des membranes composites leur confèrent de nombreux avantages, tant en termes de performance que de coût d'exploitation.

Efficacité Énergétique

Grâce à leur faible résistance au passage de l'eau, les membranes composites nécessitent des pressions inférieures à celles des membranes homogènes pour un même débit. Cela permet de réduire la consommation d'énergie dans les systèmes de dessalement et de filtration de l'eau [41].

Par exemple, dans les systèmes d'osmose inverse, l'utilisation de membranes composites avancées permet de réduire la consommation énergétique de 10 à 30% par rapport aux membranes classiques [40].

Réduction du Colmatage

Le colmatage biologique et organique est l'un des principaux défis des technologies membranaires. Les membranes composites intègrent des modifications spécifiques pour limiter ce phénomène :

- Revêtements hydrophiles (ex. oxyde de graphène, TiO_2) réduisant l'adhésion des bio-films.
- Structures nanocomposites qui augmentent la résistance aux dépôts de particules.

Ces améliorations permettent de prolonger la durée de vie des membranes et de diminuer la fréquence des nettoyages chimiques, réduisant ainsi les coûts opérationnels [39].

Compatibilité avec les Nouvelles Technologies

L'intégration des technologies d'impression 3D et de fabrication additive permet de concevoir des membranes composites sur mesure, optimisant leurs performances et réduisant les coûts de production [44].

I.4.4 Techniques de Fabrication des Membranes Composites

La fabrication des membranes composites repose sur différentes techniques visant à optimiser leurs performances en termes de sélectivité, de perméabilité et de résistance aux conditions environnementales et mécaniques. Ces techniques incluent principalement :

Fabrication par Inversion de Phase

L'inversion de phase est la technique la plus couramment utilisée pour fabriquer les membranes composites polymères, notamment celles utilisées en nanofiltration (NF) et en osmose inverse (OI). Ce procédé repose sur la séparation d'une phase polymère liquide en une structure solide poreuse sous l'effet d'un agent précipitant [14].

Avantages : Processus relativement simple et adaptable.

Inconvénients : Contrôle complexe de la structure poreuse et risque de déformation lors du séchage [39].

Polymérisation Interfaciale

Cette technique est spécifiquement utilisée pour fabriquer les membranes d'osmose inverse (OI) et de nanofiltration (NF) à base de polyamide [42].

Elle repose sur une réaction chimique rapide à l'interface de deux solutions contenant des monomères réactifs.

Avantages : Obtention de membranes à forte sélectivité et bonne résistance mécanique.

Inconvénients : Processus complexe nécessitant un contrôle précis des conditions réactionnelles [40].

I.4.5 Méthodes de Renforcement par Nanomatériaux

L'intégration de nanomatériaux dans les membranes composites permet d'améliorer leurs propriétés en termes de perméabilité, sélectivité et résistance au colmatage [14].

Les principales méthodes utilisées sont :

Incorporation de Nanoparticules

L'ajout de nanoparticules dans la couche active ou dans le support microporeux permet d'améliorer la résistance mécanique et la résistance aux bio-encrassements.

Exemples :

- Oxyde de graphène (GO) : améliore l'hydrophilie et réduit l'adhésion des polluants.
- Dioxyde de titane (TiO_2) : confère des propriétés antimicrobiennes et photocatalytiques.
- Nanotubes de carbone (CNTs) : améliorent la résistance mécanique et la conductivité thermique [39].

Avantages : Meilleure durabilité et antifouling.

Inconvénients : Risque d'agréation des nanoparticules [42].

Revêtements Fonctionnels

L'application de revêtements nanostructurés sur la surface des membranes composites permet d'améliorer leurs performances spécifiques [41].

Exemples de revêtements

- Polymères hydrophiles (PEG, PVP) : augmentent la résistance au colmatage.
- Nanorevêtements antimicrobiens (Ag, Cu, ZnO) : réduisent la prolifération bactérienne.
- Revêtements photocatalytiques (TiO_2 , graphène) : décomposent les polluants organiques.

Avantages : Augmentation de la longévité des membranes.

Inconvénients : Coût élevé des traitements de surface [40].

I.4.6 Acide Polylactique (PLA)

Structure chimique et polymorphisme du PLA

L'acide polylactique (PLA) est un *polyester aliphatique linéaire biosourcé*, synthétisé à partir d'acide lactique obtenu par fermentation de ressources renouvelables telles que l'amidon de maïs, la betterave sucrière ou la canne à sucre [45]. Il est ensuite polymérisé via deux voies principales : la *polycondensation directe* ou la *polymérisation par ouverture de cycle* du lactide, ce dernier étant un dimère cyclique de l'acide lactique [46]. La structure répétitive du PLA, résultant de l'enchaînement des unités lactiques via des liaisons ester, peut être représentée comme suit : $[-O-CH(CH_3)-CO-]_n-$. Cette structure confère au PLA des propriétés intéressantes telles qu'une bonne biodégradabilité, une origine renouvelable et une aptitude à l'impression 3D par fusion de filaments fondus (FFF).

Le PLA est constitué d'unités répétitives d'ester, dont la stéréochimie influence fortement la cristallinité du polymère. Trois configurations principales existent : PLLA (poly-L-lactide), forme semi-cristalline la plus rigide ; PDLA (poly-D-lactide), utilisé parfois en mélange pour stabiliser la cristallinité ; PDLLA, forme amorphe résultant d'un mélange équimolaire de D et L [47, 48].

Les propriétés structurales du PLA dépendent fortement de sa configuration. En particulier, deux formes cristallines sont bien identifiées : la forme α , thermodynamiquement stable, obtenue par cristallisation lente à haute température ($\geq 120^\circ\text{C}$), caractérisée par un empilement lamellaire régulier ; la forme α' métastable, résultant d'une cristallisation à plus basse température ou rapide, présentant une organisation moléculaire moins ordonnée [45, 47].

La structure du PLA influence directement ses propriétés thermomécaniques, sa résistance à l'hydrolyse, et sa compatibilité avec des charges nanométriques dans le cadre de l'élaboration de membranes composites [46].

Propriétés physiques, thermiques et mécaniques du PLA

Le PLA est un polymère thermoplastique d'origine biosourcée, présentant des propriétés physiques intéressantes telles qu'une bonne rigidité, une transparence élevée et une densité faible (environ $1,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ce qui en fait un matériau de choix pour des applications environnementales, biomédicales ou de filtration [45]. Il est également biocompatible, ce qui permet son utilisation dans les dispositifs à contact prolongé avec l'eau ou les tissus.

Thermiquement, le PLA présente une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre 55 et 65°C , et une température de fusion (T_m) située entre 150 et 180°C selon sa cristallinité et sa configuration stéréo-isomérique [46]. Ces propriétés varient fortement en fonction de la structure (PLLA, PDLA ou PDLLA) et du procédé de fabrication utilisé.

Les formes semi-cristallines du PLA, comme le PLLA, affichent une rigidité accrue, tandis que les formes amorphes sont plus flexibles, mais moins thermiquement stables. Mécaniquement, le PLA présente un module de Young élevé ($1,5$ à 3 GPa), une résistance à la traction de 50 à 70 MPa , et un allongement à la rupture relativement faible (2 à 10).

Enfin, l'étirage à chaud utilisé lors de l'extrusion film permet d'orienter les chaînes polymériques et d'augmenter la cristallinité, améliorant ainsi les performances mécaniques [47].

Propriétés de biodégradabilité et comportement en milieu aqueux

L'un des atouts majeurs du PLA réside dans sa biodégradabilité, qui le différencie fortement des polymères d'origine pétrochimique. Le PLA est un polyester sensible à l'hydrolyse, dont les liaisons ester peuvent être rompues en présence d'eau, conduisant à la formation d'acide lactique. Cette dégradation est accélérée à température élevée, en milieu humide, et dans des conditions acides ou basiques [45].

Le mécanisme de dégradation se fait généralement en deux étapes :

1. Hydrolyse non enzymatique des chaînes amorphes, réduisant le poids moléculaire.
2. Biodégradation biologique par des micro-organismes métabolisant l'acide lactique [49].

Le PLA est compostable en conditions industrielles ($\geq 58^\circ\text{C}$, humidité $\geq 50\%$), mais sa vitesse de dégradation reste lente à température ambiante. En milieu aqueux, cela peut entraîner un gonflement, une perte de rigidité ou une dégradation prématurée [50].

Des stratégies pour limiter ces effets incluent :

- Augmenter la cristallinité du PLA ;
- Ajouter des charges hydrophobes (ex. ZnO, GO) ;
- Modifier la structure ou ajouter des plastifiants [47].

Méthodes de synthèse et techniques de fabrication de membranes

a) Extrusion film Technique fondée sur la fusion puis l'étirage à chaud du PLA pour produire des films minces. Elle permet de contrôler la cristallinité et d'intégrer des plastifiants [47].

b) Électrofilage (Electrospinning) Procédé permettant de créer des membranes nanofibreuses à partir de solutions de PLA dans des solvants comme le DMF ou le chloroforme. Le diamètre des fibres dépend de la viscosité, conductivité et concentration de la solution [45,48].

c) Inversion de phase Le PLA est dissous dans un solvant volatil, puis déposé en couche mince. L'évaporation du solvant induit la formation d'une membrane poreuse [49,50].

d) Impression 3D Nouvelles voies explorées pour la fabrication de membranes PLA, notamment par FDM ou SLA avec résines photopolymères dérivées du PLA [46].

I.5 Introduction à l'impression 3D

I.5.1 Historique et évolution des techniques de fabrication additive

Origines et premières expérimentations

L'impression 3D, connue sous le terme générique de fabrication additive (FA), est une technologie révolutionnaire qui permet la production d'objets tridimensionnels par ajout successif de matière, contrairement aux procédés soustractifs tels que l'usinage [51].

L'histoire de la fabrication additive remonte aux années 1980 avec l'invention de la stéréolithographie (SLA) par Charles Hull, qui a déposé un brevet en 1984 [52].

Cette technologie repose sur l'utilisation d'un laser ultraviolet pour polymériser une résine photosensible, couche par couche, à partir d'un modèle numérique. Ce procédé a marqué le début de l'ère de l'impression 3D en permettant la production rapide de prototypes complexes [52].

En parallèle, Carl Deckard a développé en 1989 la technique du frittage laser sélectif (SLS) à l'Université du Texas, Austin [53].

Le SLS utilise un laser haute puissance pour fusionner des particules de poudre polymère ou métallique, offrant ainsi une plus grande liberté de conception et une robustesse accrue des pièces produites [53].

La décennie 1980-1990 a vu l'émergence de plusieurs procédés innovants :

- Le Laminated Object Manufacturing (LOM), introduit par Helisys, qui utilise des couches successives de papier, plastique ou métal découpées et collées entre elles.
- Le Direct Ink Writing (DIW), qui repose sur l'extrusion de pâtes chargées en particules pour créer des structures complexes [54].

Développement des technologies de dépôt de matière fondue

L'année 1989 a également été marquée par l'apparition du Fused Deposition Modeling (FDM), inventé par Scott Crump, qui a fondé la société Stratasys pour commercialiser cette technologie [55].

Le FDM fonctionne par extrusion d'un filament thermoplastique (PLA, ABS, PETG) qui est chauffé et déposé en couches successives pour former un objet solide [51].

Dans les années 1990, la fabrication additive a commencé à attirer l'attention des secteurs industriels, notamment l'aérospatiale et la médecine, où la capacité de produire des pièces sur mesure était un atout majeur [56].

Diversification et amélioration des procédés

Les années 2000 ont vu l'apparition de nouvelles méthodes de fabrication additive visant à améliorer la précision, la rapidité et la diversité des matériaux utilisables :

- La projection de liant (Binder Jetting), développée par Sachs et al. en 1993, qui utilise un liant liquide pour agglomérer des particules de poudre, permettant ainsi la fabrication d'objets en céramique, en métal ou en sable [57].
- La fusion sur lit de poudre métallique (Direct Metal Laser Sintering, DMLS), qui repose sur la fusion sélective de poudres métalliques par un laser pour produire des pièces aux propriétés mécaniques exceptionnelles, idéales pour l'industrie aéronautique et médicale [58].
- L'impression par photopolymérisation en cuve (Digital Light Processing, DLP), qui fonctionne sur un principe similaire à la stéréolithographie, mais utilise un projecteur LED pour durcir la résine, améliorant ainsi la rapidité et la résolution des impressions.

La dernière décennie a vu un fort développement de la fabrication additive appliquée aux membranes composites, notamment grâce à l'impression 3D de membranes polymères et céramiques pour la filtration et le dessalement de l'eau [41] [59].

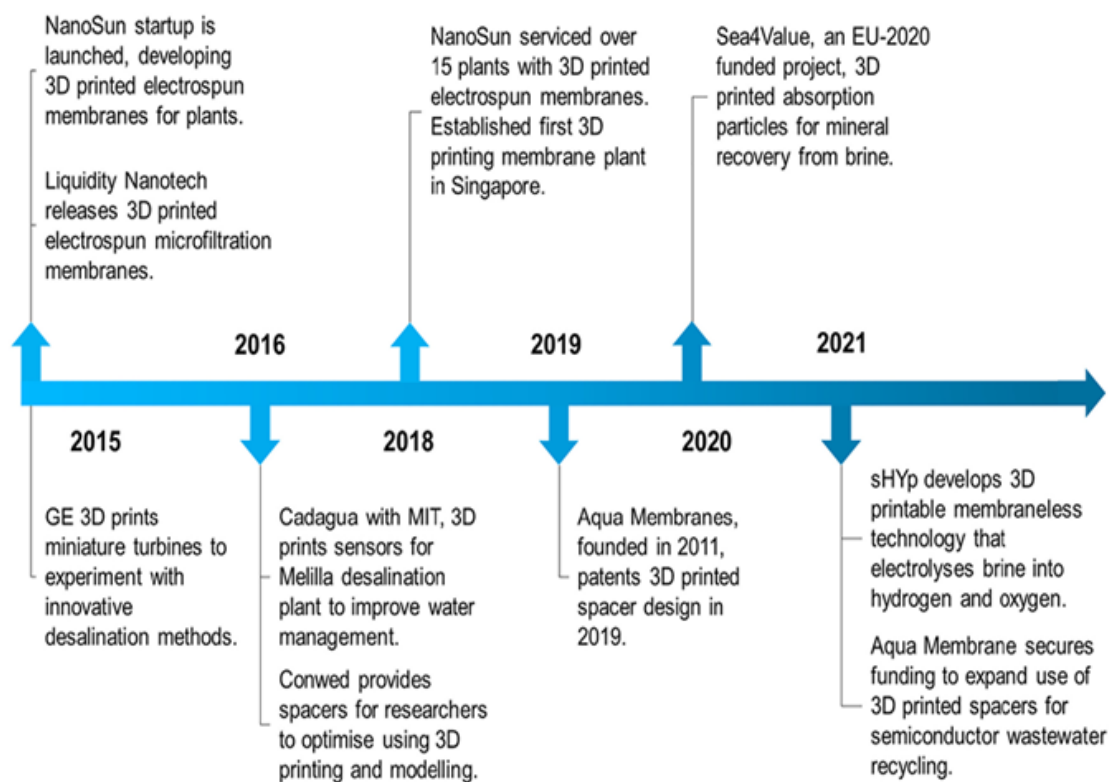


FIGURE I.11 – Chronologie des applications de l'impression 3D dans le dessalement et autres applications connexes.

[60]

L'essor de l'impression 3D et ses applications modernes

Depuis les années 2010, l'impression 3D s'est imposée comme une technologie clé dans plusieurs secteurs :

- **Médecine** : impression de prothèses, implants personnalisés, et tissus biologiques.
- **Aéronautique et spatial** : production de pièces légères et résistantes [58].
- **Automobile** : fabrication de prototypes et de pièces fonctionnelles.

L'apparition de l'impression 4D, qui intègre des matériaux capables de changer de forme sous l'effet de stimuli (température, humidité, champ magnétique), ouvre également de nouvelles perspectives, notamment dans le domaine biomédical et de l'ingénierie des matériaux.

Enfin, l'évolution des matériaux et des techniques, notamment l'impression 3D de membranes fonctionnalisées, permet aujourd'hui de développer des solutions avancées pour la purification de l'eau et la gestion des ressources [42].

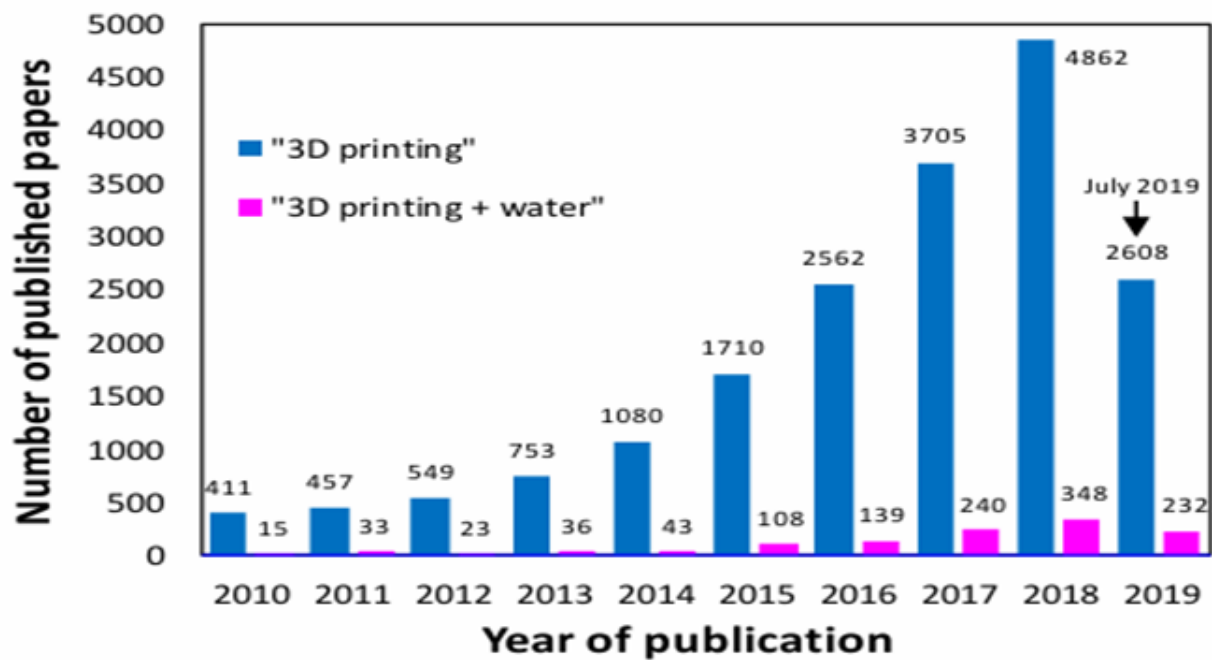


FIGURE I.12 – Nombre de publications liées à l'impression 3D au fil des années. Source : Données extraites de Web of Science, base de données 177–178.

[39]

I.5.2 Principales technologies d'impression 3D

La fabrication additive englobe diverses technologies permettant la création d'objets couche par couche à partir de modèles numériques. Chaque technologie possède ses propres caractéristiques, influençant la précision, les matériaux utilisables et les domaines d'application. Les principales techniques sont :

- **Fused Deposition Modeling (FDM)** : dépôt de filament fondu, procédé le plus répandu en impression 3D de bureau.
- **Stéréolithographie (SLA)** et **Digital Light Processing (DLP)** : photopolymérisation de résines liquides sous lumière UV.
- **Selective Laser Sintering (SLS)** et **Selective Laser Melting (SLM)** : fusion de poudres polymères ou métalliques par laser.
- **Binder Jetting** et **Multi Jet Fusion (MJF)** : projection de liant ou d'agent de fusion sur un lit de poudre.
- **Direct Ink Writing (DIW)** : extrusion de pâtes ou de cellules biologiques pour applications avancées.

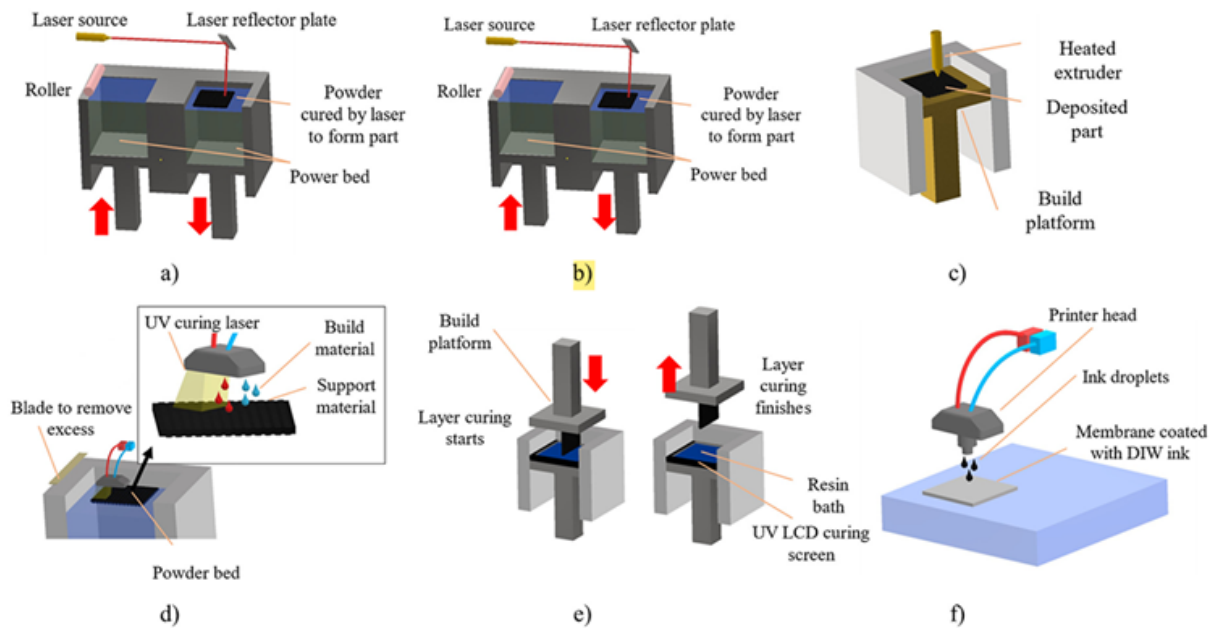


FIGURE I.13 – Technologies d'impression 3D : a) Frittage sélectif par laser (SLS) ; b) Stéréolithographie (SLA) ; c) Modélisation par dépôt de matière fondue (FDM) ; d) Modélisation/impression multijet (MJM/MJP) ; e) Traitement numérique de la lumière (DLP) ; f) Écriture directe par jet d'encre (DIW). Chaque schéma illustre les composants principaux et le principe de fonctionnement de la technologie correspondante.

[60]

Stéréolithographie (SLA)

Historique et principe de fonctionnement

La stéréolithographie (SLA) est la première technologie d'impression 3D brevetée par Charles Hull en 1984. Elle repose sur la photopolymérisation d'une résine liquide sous l'effet d'un laser UV qui trace chaque couche du modèle [41]

Étapes du procédé SLA

- **Remplissage du bac** : la résine liquide est versée dans un réservoir transparent.
- **Exposition UV** : un laser balaye la surface pour solidifier la première couche.
- **Mouvement du plateau** : une fois une couche terminée, le plateau descend et une nouvelle couche de résine est exposée.
- **Rinçage et post-polymérisation** : après impression, la pièce est rincée (alcool isopropylique) et durcie sous UV pour maximiser sa solidité.

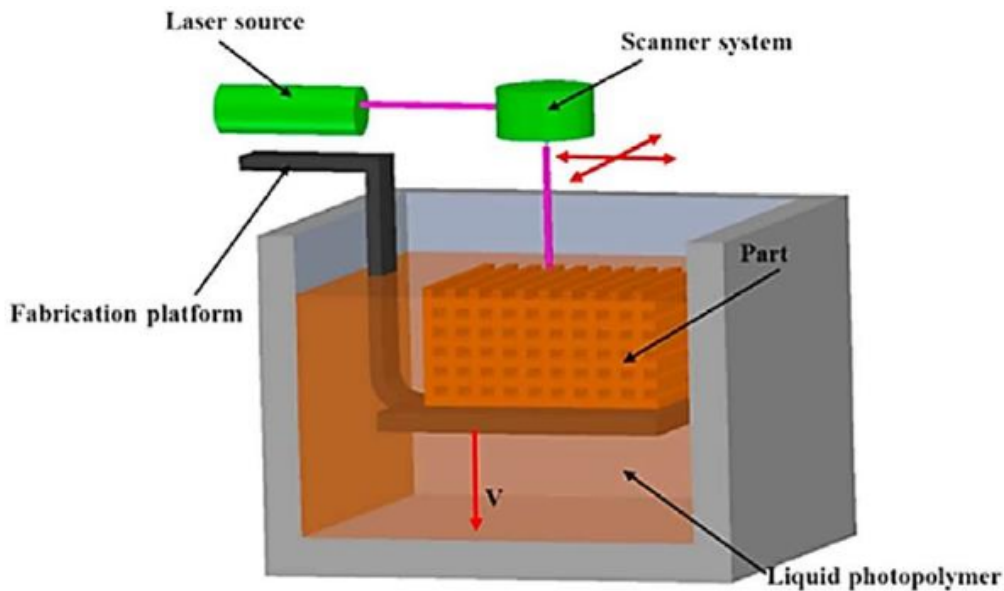


FIGURE I.14 – Principe de fonctionnement d’une imprimante de stéréolithographie (SLA). Le laser polymérise sélectivement le matériau liquide couche par couche pour former la pièce finale.

[39]

Matériaux et propriétés des résines SLA

Les résines SLA sont formulées pour répondre à divers besoins (Roy Barman et al., 2023) :

- **Résines standards** : fragiles mais très précises.
- **Résines techniques** : résistantes aux chocs, flexibles, haute température.
- **Résines biocompatibles** : pour applications dentaires et médicales.
- **Résines céramiques** : pour des impressions ultra-résistantes.

Justification du choix de la stéréolithographie (SLA) pour ce projet

L’impression 3D par Stéréolithographie (SLA) s’est imposée comme la technologie la plus adaptée pour la fabrication de membranes composites destinées aux applications de filtration et de séparation. Cette section détaillera les critères techniques, les avantages spécifiques, et effectuera une comparaison approfondie avec d’autres technologies d’impression 3D courantes.

En effet en pratique, la SLA se révèle souvent la méthode de choix pour la production de TPMS lorsque l’on recherche simultanément une précision extrême, une qualité de surface irréprochable et une fidélité géométrique parfaite aux modèles CAD, notamment dans le cas de biomatériaux (scaffolds osseux, implants) ou de structures céramiques microarchitecturées à pores très fins [61].

Exigences techniques pour l’impression des membranes composites

Le choix d’une technologie d’impression 3D pour les membranes composites repose sur plusieurs critères techniques essentiels :

Précision et contrôle de la microstructure Les membranes utilisées en filtration de l’eau, dessalement ou séparation de fluides nécessitent des structures poreuses bien définies avec des tailles de pores contrôlées à l’échelle micrométrique [41].

La SLA offre une précision exceptionnelle, avec des résolutions de 25 à 50 μm , permettant la fabrication de pores calibrés et une géométrie optimisée.

Comparée au FDM (100–200 μm) et au SLS (60–100 μm), la SLA est la plus performante pour la création de microstructures précises et reproductibles.

Uniformité et qualité de surface L'un des défis majeurs en fabrication de membranes est l'élimination des rugosités qui favorisent le colmatage et la prolifération bactérienne [42].

Compatibilité avec des matériaux avancés La SLA permet l'utilisation de résines photopolymères spécialisées pouvant être chargées en nanoparticules, telles que :

- Graphène pour améliorer la perméabilité et les propriétés mécaniques [59].
- Nanoparticules d'argent pour des membranes antibactériennes et anti-colmatage [41].
- Résines céramiques pour des membranes ultra-résistantes à haute température [42].

Comparaison avec d'autres technologies d'impression 3D

Pour mieux justifier l'adoption de la SLA, une analyse comparative détaillée est nécessaire.

SLA vs FDM (Fused Deposition Modeling)

TABLE I.1 – Comparaison entre les technologies d'impression SLA et FDM selon différents critères.

Critères	SLA	FDM
Précision	25–50 μm	100–200 μm
Qualité de surface	Très lisse	Rugueuse (strates visibles)
Matériaux compatibles	Résines avancées (chargées en nanoparticules, céramiques)	Thermoplastiques standards uniquement
Adapté aux membranes poreuses	Oui	Difficile à cause de la fusion des couches

SLA vs SLS (Selective Laser Sintering)

TABLE I.2 – Comparaison entre les technologies d'impression SLA et SLS selon différents critères.

Critères	SLA	SLS
Précision	25–50 μm	60–100 μm
Qualité de surface	Lisse	Poudre résiduelle, rugueux
Matériaux compatibles	Résines polymères, céramiques	Poudres polymères et métalliques
Besoins en post-traitement	Faible (nettoyage UV)	Moyen (sablage, cuisson)

Avantages spécifiques de la SLA pour l'impression des membranes composites

Contrôle précis de la porosité et de la perméabilité La SLA permet un contrôle micrométrique des pores, essentiel pour les performances des membranes en filtration. Les membranes imprimées en SLA offrent :

- Un ajustement précis du taux de porosité pour optimiser le débit de filtration.
- Des structures biomimétiques inspirées de la nature, comme les nids d'abeilles pour améliorer la résistance mécanique et le flux hydrique [62].

Fonctionnalisation avancée des membranes L'un des atouts majeurs de la SLA est sa capacité à intégrer des fonctionnalités spécifiques aux membranes :

- **Membranes anti-encrassement** : chargées en nanoparticules pour inhiber la croissance bactérienne [59].
- **Membranes ultra-résistantes** : avec des résines chargées en céramique pour résister à des conditions extrêmes [42].

Chapitre II

Matériel et méthodes

Chapitre II

Matériel et Méthodes

II.1 Matériel utilisé

II.1.1 Nanoparticules, Polymères et produits utilisés

Nanoparticules

Oxyde de Graphène (OG)

Synthèse commerciale :

Produit généralement par oxydation chimique du graphite (variantes Hummers ou Tour simplifiée), conditionné en poudre ou en dispersion aqueuse.

Filtres (mesh ≤ 80) pour poudre, ou concentré liquide prêt à diluer. Les caractéristiques techniques du graphène oxyde (OG) commercial sont présentées en annexe (tableau I.1).

Zinc Oxide (ZnO)

Synthèse commerciale :

Poudre obtenue par précipitation, sol-gel, méthode hydrothermale ou voie vapeur, suivie de broyage ou d'agrégation. Les spécifications du ZnO nanoparticulaire utilisé dans cette étude sont résumées en annexe (tableau I.2).

Vanadium Pentoxide (V_2O_5)

Synthèse commerciale :

Poudre produite par oxydation du vanadium métallique ou par précipitation, séchage et calcinage. Les propriétés du V_2O_5 technique utilisé sont listées en annexe (tableau I.3).

Polymères

Acide polylactique (PLA)

Les propriétés commerciales typiques du PLA utilisé sont résumées en annexe (tableau I.4).

Produits chimiques utilisés

- **Chloroforme** : solvant pour la dissolution du PLA et l'homogénéisation des charges.
- **Éthanol absolu** : utilisé pour le nettoyage post-impression dans un bac à ultrasons.
- **Eau distillée** : sert au rinçage des pièces imprimées et à la dilution de certaines solutions.
- **Résine Jagm Hee** : résine photopolymère utilisée comme matrice pour l'impression SLA.

II.1.2 Résine Jamg Hee (composition, propriétés)

La résine Jamg Hee Basic est une résine photopolymère commercialement disponible, spécifiquement formulée pour les imprimantes de type SLA/MSLA compatibles avec l'ELEGOO SATURN 2, utilisant une source de lumière UV dans la gamme de 365 à 405nm.

Cette résine se présente sous forme liquide, légèrement visqueuse, et polymérise rapidement sous irradiation UV, permettant de reproduire des géométries complexes avec une haute précision. Sa transparence est également un atout dans le contrôle visuel des structures internes des membranes.

Les propriétés détaillées de cette résine sont présentées en annexe (tableau I.5).

II.1.3 Appareils et logiciels utilisés

Station de calcul :

Nous avons utilisé une station de calcul du laboratoire LCP (bloc de recherche), dotée de composants récents adaptés aux besoins de modélisation géométrique 3D et simulation numérique. La configuration détaillée de cette station est présentée en annexe (tableau I.6).

Imprimante 3D Elegoo Saturn 2 :

Une description détaillée de l'imprimante utilisée est disponible dans la section II.3.1.

Bain à ultrasons :

Un bain à ultrasons a été employé pour deux opérations clés lors de la préparation et du post-traitement des membranes composites :

- le nettoyage de la membrane après impression 3D, afin d'éliminer les résidus de résine et d'assurer une surface propre avant caractérisation ou assemblage.
- la dispersion des nanoparticules (ZnO , OG, $\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$) dans le milieu de pré-préparation.

Le recours au bain à ultrasons permet d'obtenir des suspensions homogènes et de garantir une propreté optimale de la membrane imprimée, conditions indispensables à la reproductibilité des étapes de synthèse, du post-traitement et des analyses ultérieures. Les caractéristiques techniques de l'appareil ainsi qu'une illustration sont présentées en annexe (figure I.1, tableau I.7).

Cellule d'ultrafiltration – Amicon Millipore (47 mm)

Cette cellule a servi aux tests de perméabilité et de rétention sur les membranes imprimées en 3D. Elle fonctionne sous pression (jusqu'à 6 bar) avec agitation magnétique pour limiter la polarisation en surface. Avant chaque essai, on vérifie l'état des joints et on purge l'air pour assurer l'étanchéité. Après montage de la membrane (post-traitée), on applique progressivement la pression et règle l'agitation selon le protocole, puis on collecte le perméat pour calculer le flux, la rétention et les autres paramètres intéressants.

Deux schémas du montage expérimental ainsi que les spécifications complètes de la cellule sont disponibles en annexe (figures I.2 et I.3, tableau I.8).

Microscope optique :

Utiliser pour observer les membranes à des grossissements de 40, 100 et 600.

Matériel annexe utilisé pour l'impression 3D

Un ensemble d'accessoires a été utilisé tout au long du processus d'impression 3D, allant de la préparation à la post-production (nettoyage, sécurité, manipulation des impressions). La liste complète de ce matériel, accompagnée des fonctions associées, est présentée en annexe (tableau I.9).

Logiciels

Blender :

Blender est un logiciel libre et open source de création 3D, offrant des outils de modélisation polygonale, sculpture, texturing, animation et rendu. Son API Python permet d'automatiser des tâches et générer des géométries procédurales. En modélisation 3D, on combine édition manuelle et workflows procéduraux, tout en profitant du scripting pour paramétrer et reproduire facilement des structures complexes destinées à l'impression 3D ou à la simulation.

Chitubox et Lychee Slicer :

Lychee Slicer et Chitubox sont deux logiciels, open-source, de découpe (slicing) pour impression 3D résine, offrant des interfaces intuitives pour importer et orienter les modèles, générer automatiquement ou manuellement des supports optimisés, contrôler l'épaisseur de couche, les temps d'exposition et les paramètres de *lift*, ainsi que des outils de *hollowing* et d'évacuation de résine.

Bien qu'aucun des deux ne dispose d'API de scripting, ils proposent des profils personnalisables et parfois des modes *batch* pour appliquer rapidement les mêmes réglages à plusieurs fichiers. Lychee se distingue par ses algorithmes avancés de supports adaptatifs et de réparation basique de maillage, tandis que Chitubox mise sur une prise en main rapide, des options d'agencement et de découpe en sections et une génération de supports variés. Tous deux facilitent la prévisualisation des couches et la gestion des risques d'échec, aidant à optimiser la réussite des impressions résine.

II.2 Conception 3D et modélisation des membranes

II.2.1 Choix de la géométrie et intérêt des structures TPMS

Introduction aux structures triplement périodiques

Les surfaces minimales triplement périodiques (TPMS pour Triply Periodic Minimal Surfaces) sont des géométries implicites définies par des équations trigonométriques périodiques le long des trois axes spatiaux. Contrairement aux structures classiques composées de cellules discrètes, les TPMS forment des interfaces lisses, sans arêtes vives, et présentent une courbure moyenne nulle, garantissant une transition fluide entre les zones solides et les pores.

Parmi les formes TPMS les plus couramment utilisées, on distingue :

- **Gyroïde (G) :**
 - Équation caractéristique : $\sin(x) \cdot \cos(y) + \sin(y) \cdot \cos(z) + \sin(z) \cdot \cos(x) = C$
 - Atouts : excellente interconnexion des pores, distribution homogène, robustesse mécanique.
- **Diamond (D) :**
 - Équation caractéristique : $\sin(x) \cdot \sin(y) \cdot \sin(z) + \sin(x) \cdot \cos(y) \cdot \cos(z) + \cos(x) \cdot \sin(y) \cdot \cos(z) + \cos(x) \cdot \cos(y) \cdot \sin(z) = C$
 - Atouts : géométrie inspirée du réseau cristallin de diamant, pores plus anguleux favorisant certains comportements de flux.

- **Schwarz P (P)** :
 - Équation caractéristique : $\cos(x) + \cos(y) + \cos(z) = C$
 - Atouts : formulation analytique simple, surface spécifique élevée, souvent utilisée comme référence pour l'évaluation de la porosité.
- **Fischer–Koch (FK)** :
 - Équation caractéristique : $\sin(x) \cdot \sin(y) \cdot \sin(z) - \sin(x) \cdot \cos(y) - \sin(y) \cdot \cos(z) - \sin(z) \cdot \cos(x) = C$
 - Atouts : contrôle renforcé de la courbure locale, possibilité d'ajuster finement la morphologie des pores.

Chaque structure TPMS divise l'espace en deux volumes continus (solide et vide) séparés par une surface unique. Cette topologie crée un réseau poreux parfaitement régulier, facilitant la modélisation des écoulements et la prévision des performances mécaniques et fluidiques.

Propriétés recherchées pour les membranes

Critères de sélection d'une géométrie TPMS

Le choix d'une surface TPMS pour la conception d'une membrane repose sur plusieurs paramètres clés, qui doivent concilier performance hydraulique, robustesse mécanique et faisabilité de fabrication :

- **Performances hydrauliques**
Le paramètre de seuil C ajuste directement la porosité et donc la perméabilité. Par exemple, la structure Schwarz P atteint un équilibre favorable entre débit et perte de charge pour des porosités de l'ordre de 60–70 %. Les surfaces Gyroïde et Diamond peuvent offrir une distribution plus uniforme des flux dans cette même gamme de porosités.
- **Robustesse mécanique et compatibilité SLA**
L'impression stéréolithographique (SLA) impose une épaisseur minimale de paroi (typiquement $> 10 \mu\text{m}$) pour garantir l'intégrité des détails. Les surfaces Gyroïde et Diamond, avec leurs courbures douces et régulières, résistent mieux aux contraintes induites par le processus et à l'usage, comparativement à des formes très anguleuses ou fines.
- **Simplicité de paramétrage et automatisation**
En modélisation (par ex. sous Blender via script Python), la séparation des effets d'échelle (k) et de porosité (C) dans les équations de la Gyroïde et de la Schwarz P facilite la génération et l'itération rapide des prototypes.

II.2.2 Paramétrage de la géométrie finale

Définition des dimensions de la membrane (diamètre, hauteur)

Avant l'exportation du modèle TPMS en vue de l'impression, il est nécessaire de définir les dimensions finales de la membrane. Ces dimensions sont dictées à la fois par les contraintes expérimentales et les capacités de l'imprimante SLA.

Dans ce travail, les dimensions choisies sont les suivantes :

- **Diamètre de la membrane** : 3,5 cm, qui est entouré d'un anneau de 4,68 cm de diamètre pour obtenir un format qui assure une bonne compatibilité avec les dispositifs de test et une surface active suffisante.
- **Hauteur de la membrane** : 0,05 cm, ce qui correspond à une membrane très mince, adaptée à des études en microsystemes ou à faible volume.

Ces dimensions sont intégrées dans le script Python de modélisation dans Blender, permettant une génération directe du modèle au bon format, sans redimensionnement ultérieur.

L'ensemble est centré et exporté de manière à garantir une bonne stabilité géométrique lors de l'impression SLA.

Analyse et contrôle de la porosité dans Blender

Paramétrage spatial de la structure : périodicité tridimensionnelle, symétrie, et distribution des canaux poreux

Le paramétrage spatial de la structure TPMS joue un rôle central dans la régularité de l'écoulement, la reproductibilité des performances et l'intégrité mécanique de la membrane.

1. **Périodicité tridimensionnelle** : Les surfaces TPMS sont définies pour être périodiques selon les trois axes spatiaux. Cette périodicité est contrôlée par le facteur d'échelle k , qui définit le nombre de répétitions des cellules dans chaque direction. En ajustant la taille du domaine de modélisation par rapport à k , on obtient un nombre entier de motifs répétés, assurant une distribution homogène des canaux sur toute la membrane.
2. **Symétrie spatiale** : Les surfaces utilisées (Gyroïde, Diamond, Schwarz P, Fischer-Koch) présentent une symétrie intrinsèque qui contribue à l'équilibre mécanique et à la régularité des chemins d'écoulement. Le centrage du modèle autour de l'origine dans Blender garantit une symétrie radiale ou axiale selon les besoins.
3. **Distribution des canaux poreux** : Les canaux formés par les surfaces TPMS sont interconnectés et uniformément répartis dans l'espace. En jouant sur les coefficients directionnels (ex. : a pour l'axe Z), il est possible d'introduire des gradients d'orientation ou des zones plus ou moins perméables. Cette flexibilité permet d'adapter la structure à des conditions spécifiques d'utilisation, comme une direction privilégiée de flux.

Ainsi, le paramétrage spatial complet permet non seulement de garantir une structure homogène et efficace, mais aussi d'adapter finement la géométrie aux exigences de l'application visée.

Exportation du modèle au format STL

Une fois la géométrie finale de la membrane validée dans Blender, elle est exportée au format STL (STereoLithography), un format largement utilisé pour l'impression 3D. Cette étape permet de transférer la topologie générée vers les logiciels de tranchage et les imprimantes SLA.

L'exportation suit les étapes suivantes :

1. **Vérification du maillage** : avant l'export, le modèle est vérifié pour s'assurer qu'il est fermé (manifold), sans trous ni faces inversées, à l'aide de l'outil *3D Print Toolbox*.
2. **Nettoyage et réduction éventuelle du nombre de faces** : si nécessaire, un léger décimage peut être appliqué pour alléger le fichier tout en conservant les détails critiques.
3. **Positionnement correct du modèle** : le modèle est centré et orienté selon l'axe Z (hauteur), et ramené à la base de l'espace de travail pour une compatibilité directe avec les slicers.
4. **Export au format STL** : l'export se fait en format binaire pour une meilleure compacité du fichier. L'échelle (1 Blender unit = 1 mm) est respectée pour éviter toute erreur de dimension lors de l'importation dans le slicer.

Ce fichier STL constitue l'entrée standard pour les logiciels tels que *Chitubox* ou *Lychee Slicer*, qui assurent ensuite le tranchage et la génération du G-code pour l'impression SLA.

Intégration dans le slicer (Chitubox, Lychee Slicer)

Une fois le modèle exporté au format STL, il est importé dans un logiciel de tranchage (slicer) compatible avec les imprimantes SLA, tel que *Chitubox* ou *Lychee Slicer*.

Les étapes suivantes sont réalisées :

1. **Importation du modèle STL** : le fichier est chargé dans le slicer. Il doit apparaître correctement centré et orienté, avec des proportions respectées.
2. **Vérification automatique des erreurs** : la plupart des slicers détectent les maillages non-manifold, les intersections ou les faces ouvertes, et proposent une correction automatique.
3. **Réglages d'impression** :
 - Hauteur de couche (typiquement 25 μm selon le niveau de détail souhaité)
 - Temps d'exposition par couche et pour la base
 - Remplissage, support, et *offset* éventuel (si la membrane est très fine)
4. **Orientation du modèle** : une orientation optimisée peut réduire les supports nécessaires et améliorer la résolution des détails. Pour les membranes fines, une position horizontale est souvent conservée.
5. **Génération du fichier d'impression** : le slicer exporte un fichier au format spécifique à l'imprimante (.ctb), contenant les instructions nécessaires au processus de photopolymérisation couche par couche.

Cette phase est déterminante pour garantir une impression réussie, fidèle à la géométrie générée dans Blender.

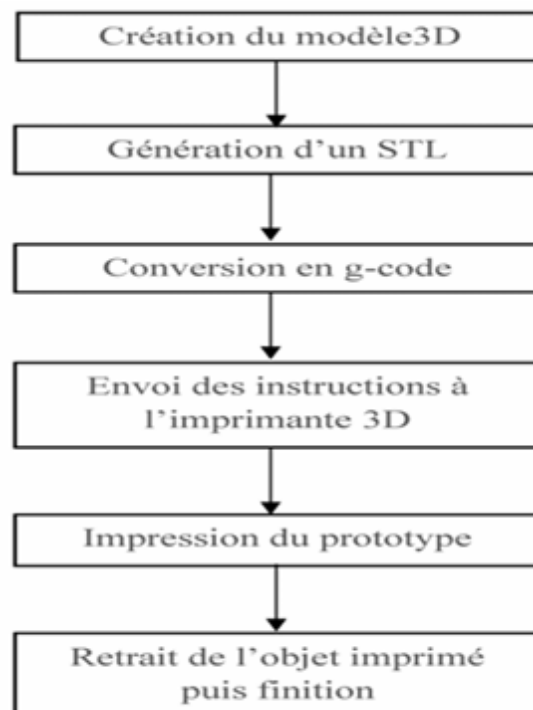


FIGURE II.1 – Schéma du processus de fabrication additive (impression 3D)

II.2.3 Limites et perspectives de la modélisation

Précision géométrique et limites de la voxelisation

La précision géométrique du modèle TPMS généré dépend directement de la résolution de la voxelisation appliquée lors du remaillage. Plus la taille des voxels est réduite, plus la surface obtenue est fidèle à la forme mathématique théorique de la surface TPMS. Toutefois, cette amélioration de la précision a un coût important en termes de ressources computationnelles.

Dans ce travail, la voxelisation a été réalisée avec une résolution adaptée à l'impression SLA (voxel size compris entre 0,0007 m et 0,003 m). Cette plage permet de reproduire correctement les pores tout en limitant la charge de calcul.

Cependant, pour améliorer davantage le maillage — notamment en réduisant les artefacts de triangulation ou en conservant des transitions de courbure plus fines — il aurait été nécessaire d'augmenter significativement la résolution, ce qui exigerait une puissance de calcul bien plus élevée, tant en termes de mémoire que de temps de traitement.

Ainsi, un compromis a été retenu entre fidélité géométrique et faisabilité numérique, garantissant une qualité suffisante pour l'impression SLA tout en maintenant une exécution raisonnable du script dans Blender.

Influence de la taille du maillage sur l'impression

La taille du maillage, c'est-à-dire la densité et la régularité des triangles qui composent la surface, a un impact direct sur la qualité de l'impression SLA. Un maillage trop grossier peut entraîner une perte de détails fins, des artefacts visibles sur les parois imprimées ou une mauvaise restitution de la géométrie des pores.

À l'inverse, un maillage trop dense peut dépasser les capacités de traitement du slicer, rallonger le temps de préparation des couches, voire provoquer des erreurs lors de l'export ou de l'impression. Il peut également engendrer une surcharge de données inutile si le niveau de détail dépasse la résolution effective de l'imprimante.

Dans ce projet, un soin particulier a été apporté à l'équilibrage entre finesse de maillage et poids du fichier STL. La résolution choisie permet de conserver les motifs TPMS caractéristiques tout en assurant une compatibilité avec les slicers (*Chitubox*, *Lychee*) et les imprimantes SLA à 50 μm de résolution.

Une attention particulière est portée à l'orientation du maillage et à sa régularité, notamment pour éviter les arêtes vives ou les triangles très fins dans les zones courbes, qui sont critiques pour la réussite de l'impression.

Améliorations futures : intégration de contraintes multiphysiques, optimisation topologique orientée performance (débit, séparation, mécanique)

II.3 Impression 3D sur ELEGOO Saturn 2

L'impression 3D par stéréolithographie en masques (MSLA) est une technologie de pointe permettant la fabrication de pièces précises avec une haute résolution et une excellente qualité de surface.

II.3.1 Présentation de l'imprimante ELEGOO Saturn 2

L'ELEGOO Saturn 2 est une imprimante MSLA (Masked Stereolithography Apparatus) qui utilise un écran LCD monochrome pour polymériser des résines liquides couche par couche sous l'effet d'une source de lumière UV. Ce modèle de nouvelle génération offre des améliorations

significatives par rapport aux versions précédentes, notamment en termes de résolution, de volume d'impression et de filtration des émissions toxiques.



FIGURE II.2 – Imprimante Elegoo Saturn 2 accompagnée de ses accessoires d'impression.

Caractéristiques techniques principales

TABLE II.1 – Caractéristiques techniques de l'ELEGOO Saturn 2 (ELEGOO, 2022).

Caractéristiques	ELEGOO Saturn 2
Technologie	MSLA (LCD monochrome)
Source lumineuse	UV 405 nm
Écran LCD	10 pouces, 8K monochrome
Épaisseur de couche	10 – 200 µm
Résolution XY	28,5 µm (7680 x 4320 pixels)
Volume d'impression	219 x 123 x 250 mm
Système de filtration	Double filtre à charbon actif
Matériaux compatibles	Résines photopolymères 405 nm
Filtration Air	Filtre à charbon actif

Avantages de l'ELEGOO Saturn 2 pour l'impression de membranes

Haute résolution d'impression (8K LCD monochrome) L'un des principaux avantages de cette imprimante réside dans son écran LCD 8K, qui permet une précision de 28,5 µm en résolution XY. Cela garantit un contrôle précis des pores des membranes et permet d'obtenir des géométries complexes sans distorsion.

Grand volume d'impression Contrairement aux petites imprimantes SLA, l'ELEGOO Saturn 2 permet d'imprimer plusieurs membranes en une seule impression ou des membranes de grande taille, ce qui est un atout pour la production à l'échelle laboratoire.

Compatibilité avec les résines avancées L'imprimante est compatible avec toutes les résines photopolymères de 405 nm, y compris des résines chargées en nanoparticules (OG, VO₂, ZnO, AgNP, etc.) utilisées pour améliorer les performances des membranes (Thiam et al., 2022).

Système de filtration d'air avec charbon actif Un problème majeur en impression SLA est l'émission de composés organiques volatils (COV) issus de la polymérisation des résines. L'ELEGOO Saturn 2 intègre un filtre à charbon actif, réduisant ainsi les émanations toxiques et garantissant un environnement de travail plus sûr (ELEGOO, 2022).

II.3.2 Paramètres d'impression

Épaisseur de couche et résolution XY

L'Elegoo Saturn 2 est équipée d'un écran LCD monochrome 8K (7680 × 4320 px), offrant un pitch de pixel théorique de 28,5 µm en XY. Pour capter la finesse des pores et éviter leur obstruction, nous avons choisi la hauteur de couche minimale de 0,01 mm pour toutes les impressions. Cette valeur permet de superposer suffisamment de couches pour reproduire fidèlement les contours et les microcanaux, alors qu'une épaisseur plus importante ($\geq 0,05$ mm) aboutit à une perte de détails et à des effets d'épaisseur de couche perceptibles. De plus, cette épaisseur limite la contrainte mécanique sur les supports et assure une polymérisation homogène de la résine.

TABLE II.2 – Paramètres d'impression de base

Paramètre	Valeur retenue
Hauteur de couche	0,01 mm
Résolution XY (pitch pixel)	28,5 µm
Nombre de "bottom layers"	5

Orientation de la pièce et génération des supports

Orientation de la pièce L'orientation des modèles a été systématiquement testée sur une plage de 0° à 75° autour de l'axe horizontal. Faire des inclinaisons est souvent recommandé afin de réduire les surfaces parfaitement horizontales, minimiser les zones de suintement de résine et améliorer la circulation d'air et de résine durant l'impression.

Stratégie de supports Afin de préserver la surface interne des pores, les points de contact des supports ont été cantonnés aux bords extérieurs et à une croix centrale de 5 mm de largeur, positionnée sur la zone non poreuse. Cette géométrie évite d'endommager les microcanaux et assure une stabilité mécanique homogène.

TABLE II.3 – Réglages d'orientation et de positionnement des supports

Orientation	0° / 5° / 10° / 15° / 30° / 45° / 60° / 75°
Densité de supports	Moyenne (~ 50 %)
Zones de contact	Bords + croix centrale (5 mm)

Paramètres géométriques des supports

Niveau	Forme	Dimensions
Haut	Cône	Diam. sup. 0,5–1,0 mm ; Diam. inf. 1,0–2,0 mm ; Long. 3–4 mm ; Prof. 0,2–0,6 mm
Milieu	Cylindre	Diam. 1,0–2,0 mm ; Angle pilier 45° / 60° / 70°
Bas	Cube	Surface de contact Diam. 10 mm ; Épaisseur 0,3–0,5 mm

Ces réglages assurent un bon compromis entre robustesse (diamètre supérieur et profondeur de contact suffisants) et facilité de retrait (diamètre inférieur limité).

Durées d'exposition et mouvements de l'axe Z

Durées d'exposition Les 5 premières couches (*bottom layers*) ont reçu une exposition prolongée de 35 s pour garantir une adhésion optimale au plateau. Les couches suivantes ont été exposées entre 2,5 s et 4,5 s, en fonction du niveau de détail souhaité et de la vitesse de polymérisation de la résine *Jamg Hee Basic*, stockée à température ambiante et pré-agitée avant chaque tirage.

TABLE II.4 – Paramètres de déplacement de l'axe Z

Paramètre	Réglage
Distance de levage (Z-lift)	3–4 mm
Vitesse de levage	50–65 mm/min (pas 5 mm/min)
Vitesse de rétractation (Z-fall)	100–180 mm/min

Mouvements du plateau d'impression Ces déplacements, calibrés en fonction de la viscosité et de la réactivité UV de la résine, reproduisent fidèlement les géométries fines sans induire de surcontraintes sur les supports.

II.3.3 Post-traitement (lavage, post-polymérisation) – protocole

Le protocole standard de post-impression en stéréolithographie (SLA) comprend plusieurs étapes indispensables pour assurer les propriétés mécaniques, la stabilité chimique et la qualité de surface de la pièce imprimée. Voici les étapes typiques et recommandées, valables pour la plupart des résines (y compris les résines standards et techniques comme les résines avec charges ou transparentes) :

1. Nettoyage

Objectif : éliminer la résine non polymérisée présente à la surface.

- Immerger la pièce dans de l'isopropanol (IPA) à 90–99 % ou un solvant spécifique recommandé par le fabricant.
- Durée : 2 à 5 minutes, parfois jusqu'à 10 minutes pour des pièces complexes.
- Utiliser un agitateur magnétique, un bac à ultrasons ou une station de lavage (ex. : Anycubic Wash & Cure, Elegoo Mercury Wash).
- Bien rincer la pièce et la laisser sécher à l'air libre ou à l'aide d'un souffleur.

- **Dans notre cas :** utilisation d'éthanol absolu dans un bac à ultrasons en respectant le temps indiqué.
2. **Séchage**
- Objectif :* éliminer toute trace de solvant avant la polymérisation finale.
- Durée : quelques minutes à l'air libre ou avec de l'air comprimé.
 - **Important :** ne pas polymériser une pièce encore humide, cela altère les propriétés mécaniques et optiques.
 - **Dans notre cas :** la membrane a été laissée sécher à l'air libre.
3. **Post-polymérisation UV**
- Objectif :* renforcer la polymérisation complète de la résine.
- Utiliser une chambre UV (longueur d'onde typique : 365 nm / 405 nm selon la résine).
 - Certaines résines peuvent nécessiter une élévation de température (30–60 °C) pendant la polymérisation.
 - Durée : 5 à 30 minutes, selon la résine, la taille et l'épaisseur de la pièce.
 - Tourner manuellement la pièce ou utiliser un système rotatif pour une exposition uniforme.
 - **Dans notre cas :** en l'absence de lampe UV, la pièce a été exposée au soleil.
4. **Retrait des supports**
- Objectif :* enlever les structures de support sans endommager la pièce.
- À effectuer après la polymérisation UV (si les supports sont fins) ou avant (si les supports sont épais et risquent de casser).
 - Utiliser des pinces ou des coupe-supports adaptés.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Caractérisation structurelle et morphologique

III.1.1 Résultats de la microscopie optique (uniformité de la porosité, défauts visibles)

Les membranes ont été observées à l'aide d'un microscope optique équipé d'objectifs de grossissement $\times 4$, $\times 10$ et $\times 60$, combinés à une lentille oculaire de $\times 10$, permettant ainsi des grossissements totaux de $\times 40$, $\times 100$ et $\times 600$.

Les structures attendues sont une réplique de celles-ci-dessous mais avec des fréquences spatiales beaucoup plus élevées, reflétant la complexité et la finesse de la géométrie imprimée.

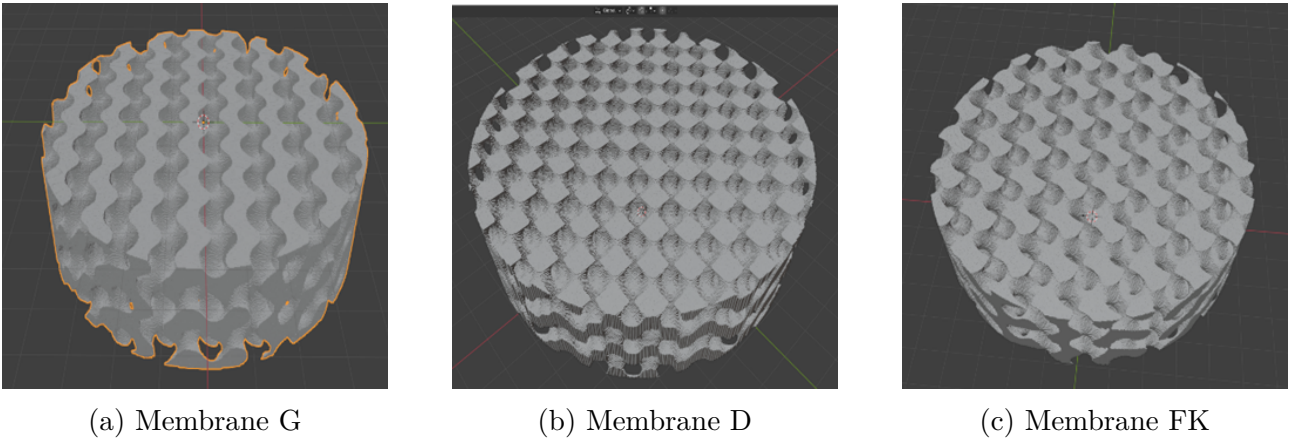
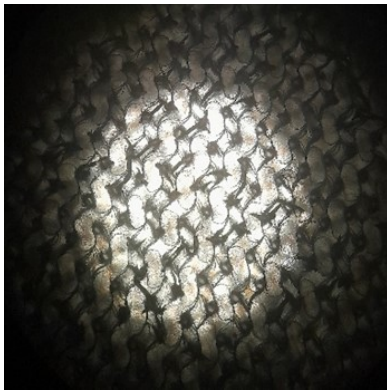
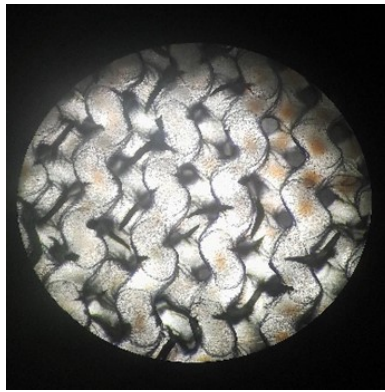


FIGURE III.1 – Structures des membranes TPMS G, D et FK visualisées sur Blender.

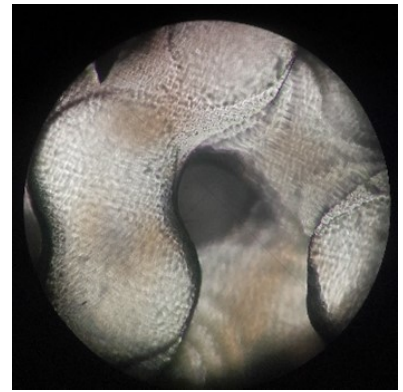
Les observations ont révélé que la structure TPMS est clairement identifiable pour l'ensemble des membranes, qu'il s'agisse des modèles G, D ou FK. Les images montrent distinctement les structures attendues pour chaque géométrie. Les pores sont également bien visibles, confirmant la fidélité de l'impression et la qualité de la structuration interne.



(a)

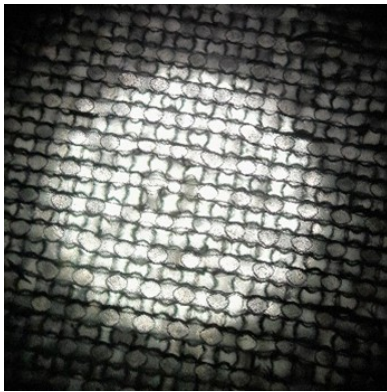


(b)

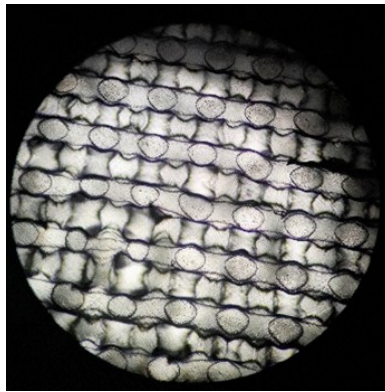


(c)

FIGURE III.2 – Observations au microscope optique de la membrane à la structure G ; respectivement aux grossissements $\times 40$, $\times 100$ et $\times 600$.



(a)

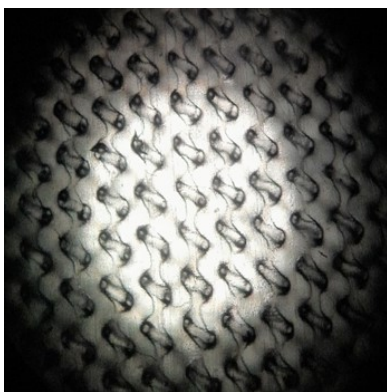


(b)

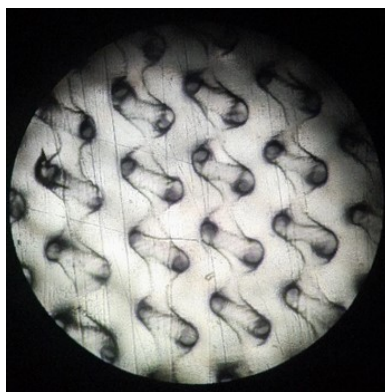


(c)

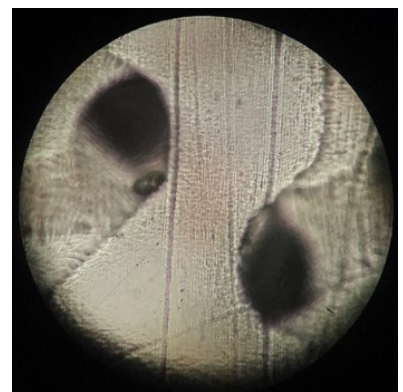
FIGURE III.3 – Observations au microscope optique de la membrane à la structure D ; respectivement aux grossissements $\times 40$, $\times 100$ et $\times 600$.



(a)



(b)



(c)

FIGURE III.4 – Observations au microscope optique de la membrane à la structure FK ; respectivement aux grossissements $\times 40$, $\times 100$ et $\times 600$.

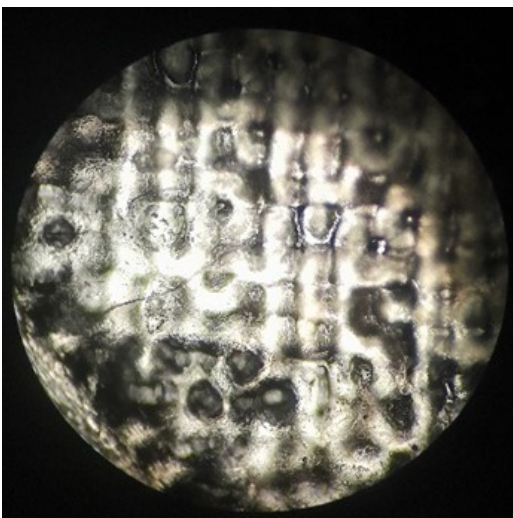
Il a été constaté que la structure interne n'était clairement visible que sur une seule des deux faces de la membrane : celle opposée au plateau d'impression. En effet, pour certaines membranes, la face en contact direct avec le plateau d'impression présentait une

polymérisation complète des premières couches, rendant cette zone totalement dense. Dans le cas de la membrane de type G, la structure gyroïde caractéristique reste partiellement visible sur cette face, mais une couche dense et solidifiée y est également observée. Cette couche donne un aspect visuel flou, évoquant un effet de cristallisation, ce qui peut s'expliquer par le fait que la membrane a été imprimée directement collée au plateau, entraînant une surpolymérisation locale.

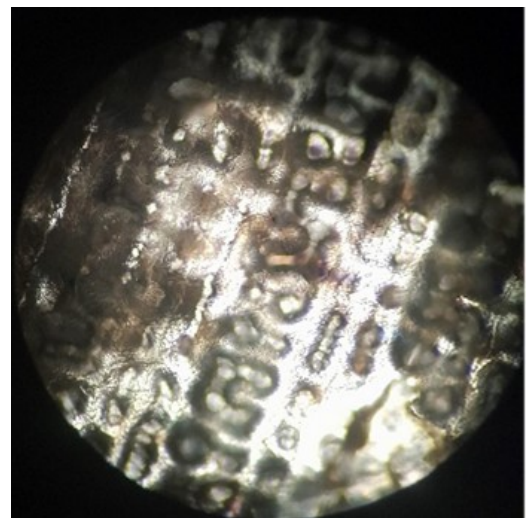


FIGURE III.5 – Observation au microscope optique de la membrane G au grossissement $\times 100$.

Sur certaines membranes, une déformation visible à l'œil nu devient particulièrement évidente lors de l'observation au microscope. Cette déformation se traduit par une irrégularité de la structure TPMS, qui perd son uniformité et apparaît altérée à certains endroits. Par ailleurs, une couche d'aspect cristallisé est également observée. Celle-ci résulte probablement d'une surpolymérisation localisée, causée par un temps d'exposition aux UV trop élevé durant l'impression.



(a)



(b)

FIGURE III.6 – Observation au microscope optique de la membrane au grossissement $\times 100$.

III.1.2 Analyse géométrique

Porosité

Méthodologie de calcul de la porosité La porosité a été déterminée à partir des structures TPMS importées dans *Lychee Slicer* / *Chitubox* en calculant le volume solide de la pièce. La porosité est définie comme :

$$\text{Porosité (\%)} = \frac{\text{Volume vide}}{\text{Volume total}} \times 100$$

ou

$$\text{Porosité (\%)} = \frac{\text{Volume total} - \text{Volume solide}}{\text{Volume total}} \times 100$$

Dans notre cas, le volume total correspond au volume d'un cylindre, et le volume solide correspond au volume effectif de matière modélisée. Les volumes sont calculés avec une précision relative au maillage exporté.

$$\text{Volume du cylindre} = \pi \cdot r^2 \cdot h = 482 \text{ mm}^3 = 4,82 \times 10^{-7} \text{ m}^3$$

Rappel : hauteur = 0,5 mm ; rayon = 17,5 mm

Résultats :

- **Diamond** : $V_{\text{solide}} = 297 \text{ mm}^3 \Rightarrow V_{\text{vide}} = 482 - 297 = 185 \text{ mm}^3 \Rightarrow \text{Porosité} \simeq 38,4 \%$
- **Gyroïde** : $V_{\text{solide}} = 320 \text{ mm}^3 \Rightarrow V_{\text{vide}} = 482 - 320 = 162 \text{ mm}^3 \Rightarrow \text{Porosité} \simeq 33,6 \%$
- **Fischer** : $V_{\text{solide}} = 339 \text{ mm}^3 \Rightarrow V_{\text{vide}} = 482 - 339 = 143 \text{ mm}^3 \Rightarrow \text{Porosité} \simeq 29,7 \%$

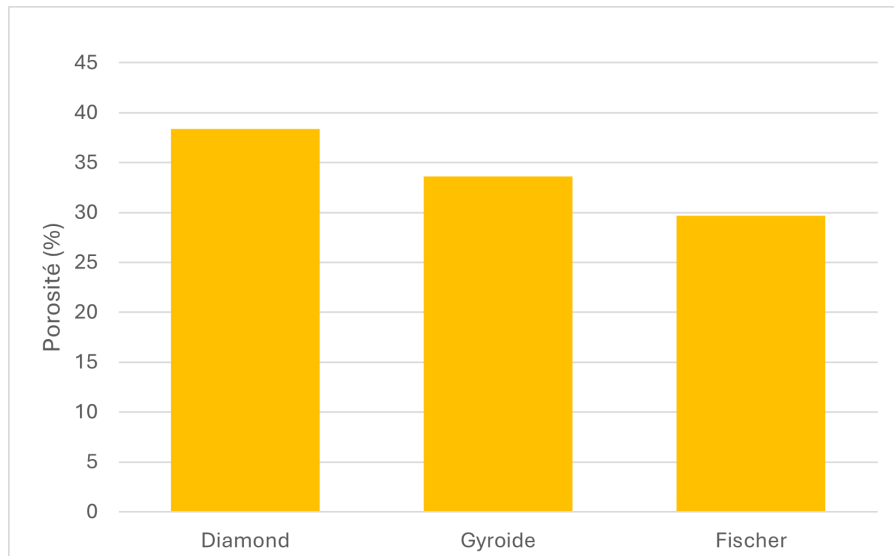


FIGURE III.7 – Comparaison de la porosité entre les géométries TPMS

La porosité est un paramètre déterminant pour la perméabilité et la robustesse des structures poreuses. La comparaison des géométries étudiées montre que la structure **Diamond** présente la porosité la plus élevée (38,4 %), suivie de **Gyroïde** (33,6 %) et de **Fischer** (29,6 %). Cette hiérarchie laisse anticiper que Diamond devrait offrir le débit d'écoulement le plus élevé, compte tenu d'une résistance hydraulique théoriquement plus faible. L'écart absolu de 8,8 % entre Diamond et Fischer représente une différence significative du potentiel de flux, confirmant l'intérêt de Diamond pour des applications à fort besoin de débit. Toutefois, cette porosité plus importante implique également une réduction de matière, et donc une baisse prévisible de la résistance mécanique. Ainsi, Diamond serait potentiellement la géométrie la plus fragile

face aux contraintes mécaniques, tandis que Fischer, avec la porosité la plus faible, présente une structure plus dense et robuste, mieux adaptée à des environnements sollicitant mécaniquement la membrane. La géométrie Gyroïde, avec une porosité intermédiaire, pourrait représenter un bon compromis entre flux et résistance mécanique.

Analyse de la porosité

La porosité est un paramètre déterminant pour la perméabilité et la robustesse des structures poreuses. La comparaison des géométries étudiées montre que la structure **Diamond** présente la porosité la plus élevée (38,4 %), suivie de **Gyroïde** (33,6 %) et de **Fischer** (29,6 %). Cette hiérarchie laisse anticiper que Diamond devrait offrir le débit d'écoulement le plus élevé, compte tenu d'une résistance hydraulique théoriquement plus faible. L'écart absolu de 8,8 % entre Diamond et Fischer représente une différence significative du potentiel de flux, confirmant l'intérêt de Diamond pour des applications à fort besoin de débit. Toutefois, cette porosité plus importante implique également une réduction de matière, et donc une baisse prévisible de la résistance mécanique. Ainsi, Diamond serait potentiellement la géométrie la plus fragile face aux contraintes mécaniques, tandis que Fischer, avec la porosité la plus faible, présente une structure plus dense et robuste, mieux adaptée à des environnements sollicitant mécaniquement la membrane. La géométrie Gyroïde, avec une porosité intermédiaire, pourrait représenter un bon compromis entre flux et résistance mécanique.

Rapport surface/volume

Principes et intérêt d'un S/V élevé Un rapport surface/volume interne (S/V) très élevé signifie qu'une grande surface de contact est disponible pour un volume solide limité. Cela est favorable aux échanges de masse et de matière :

- **Adsorption** : une surface interne plus grande offre davantage de sites d'adsorption pour les espèces dissoutes dans le liquide.
- **Réactions de surface** : les réactions catalytiques ou photocatalytiques se déroulent sur la surface ; un S/V élevé augmente la cinétique globale de ces réactions.
- **Filtration et interactions liquide-surface** : une surface importante permet une interaction plus étendue avec le fluide traversant, améliorant l'efficacité de la capture ou du piégeage des particules ou contaminants.

Toutefois, un S/V très élevé peut s'accompagner de parois plus fines et de zones internes plus complexes, ce qui peut influencer la perméabilité et la résistance mécanique. Il est donc crucial de mettre en balance S/V, perméabilité (flux) et robustesse.

Méthodologie de calcul du S/V interne La surface interne a été calculée à partir des fichiers STL des structures TPMS importés dans *Blender* et analysés via un script *Python* pour estimer la surface interne du maillage correspondant. Voici les valeurs obtenues :

- Diamond : 652,76 mm²
- Gyroïde : 730,98 mm²
- Fischer : 701,46 mm²

Les rapports surface/volume internes calculés pour chaque géométrie sont :

- Diamond : 2 198 m²/m³
- Gyroïde : 2 284 m²/m³
- Fischer : 2 069 m²/m³

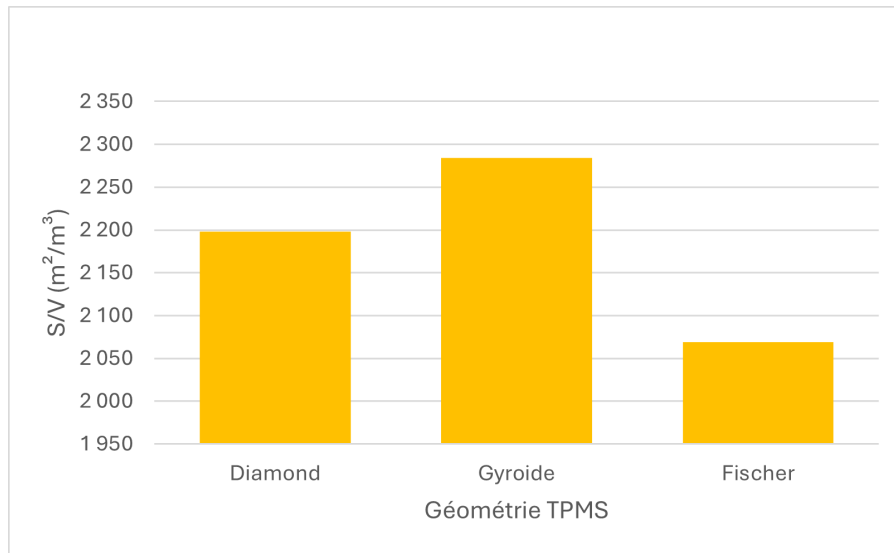


FIGURE III.8 – Comparaison du rapport surface/volume interne entre géométries TPMS

Comparaison aux valeurs de la littérature

Le rapport surface/volume interne (S/V) est un indicateur clé de la capacité d'interaction entre le fluide et la structure solide d'une membrane. Dans notre étude, la géométrie **Gyroïde** présente le S/V le plus élevé ($\approx 2284 \text{ m}^2/\text{m}^3$), suivie de **Diamond** ($\approx 2198 \text{ m}^2/\text{m}^3$) et de **Fischer** ($\approx 2069 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Un S/V élevé traduit des parois fines et une complexité interne accrue, favorisant les échanges et l'adsorption, mais au prix d'un écoulement plus tortueux, d'une perte de charge hydraulique plus importante et d'une fragilité mécanique accrue. Fischer offre quant à elle une structure plus robuste, avec un S/V réduit. Diamond constitue un compromis intéressant entre performance et résistance mécanique.

En termes de colmatage, les structures à forte complexité interne (Gyroïde, Diamond) peuvent piéger les particules dans des zones confinées, imposant des stratégies de nettoyage adaptées (lavage à contre-courant à haute pression, ultrasons ou flux inversé). Au contraire, la géométrie plus simple de Fischer limite le colmatage à la surface, fréquent mais plus facile à régénérer.

Pour comparaison, les modules de membranes commerciaux affichent des rapports S/V typiques de $100\text{--}400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour les plate-and-frame [63], $300\text{--}1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour les spiral wound, et dépassent $10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour les fibres creuses utilisées en séparation de gaz [64].

En comparaison, les structures TPMS analysées dans cette étude présentent des rapports S/V internes de $2284 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour Gyroïde, $2198 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour Diamond, et $2069 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour Fischer. Ces valeurs sont supérieures à celles observées pour les modules à enroulement spiralé commerciaux, tout en demeurant inférieures aux très fortes densités des modules à fibres creuses. Cette position intermédiaire suggère que les géométries TPMS pourraient offrir un bon compromis entre surface disponible pour l'adsorption ou les réactions de surface, compacité, et faisabilité mécanique. De plus, il faut rappeler que les valeurs de S/V calculées pour nos membranes à géométrie TPMS dépendent des valeurs de porosité, des diamètres de pores ainsi que des paramètres K et a (voir section ??). Ces paramètres étant encore loin des paramètres d'ultrafiltration et de nanofiltration, en atteignant les valeurs qui leur correspondent, on obtiendra alors des S/V qui dépassent largement les valeurs obtenues dans notre étude qui sont très élevée à leur échelle, ainsi que toutes les valeurs connues dans la littérature à ce jour. Cela sera possible avec l'avancée des technologies d'impression 3D qui disposent d'une marge de progression encore très grande et permettra d'obtenir les résultats escomptés. Toutefois,

leur intégration pratique dépendra aussi de leur résistance mécanique et de leur comportement au colmatage, à valider expérimentalement.

Diamètre des pores

Méthodologie

Dans *Blender*, on se positionne face au plan de section perpendiculaire à l'axe du cylindre et on mesure plusieurs pores représentatifs directement grâce à l'outil règle. Les mesures sont réalisées sur différentes zones de la structure pour évaluer l'uniformité ou la variation selon les régions. Pour chaque géométrie, on collecte un ensemble de valeurs de diamètres de pores, présentés en annexe (tableau I.10).

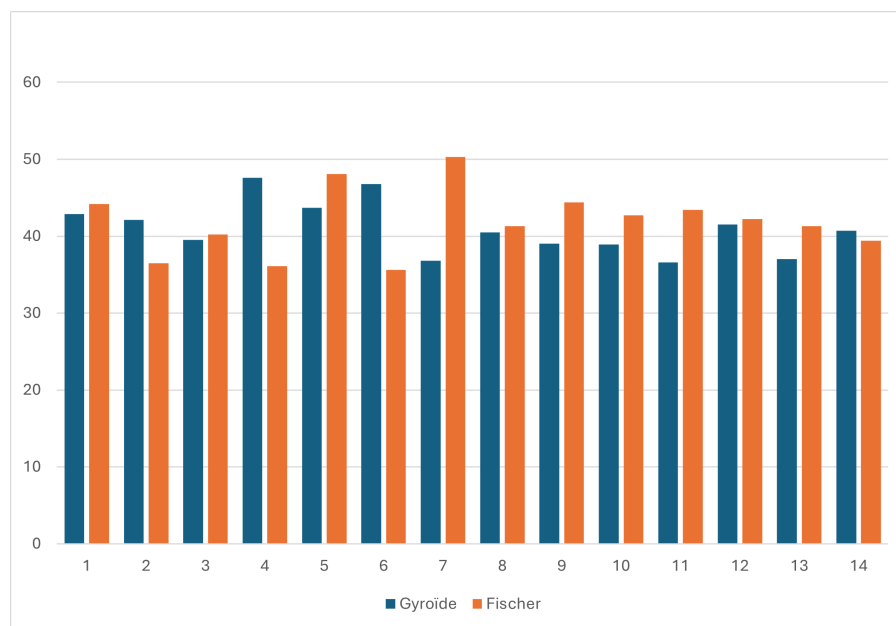


FIGURE III.9 – Distribution des diamètres de pores pour Fischer et Gyroïde (en abscisse le numéro d'échantillon et en ordonnée le diamètre en (microns))

Résultats numériques

Moyenne de chaque échantillon

- **Gyroïde** : la moyenne des dimensions mesurées est de **40,97 µm**.
- **Fischer** : la moyenne des dimensions mesurées est de **41,84 µm**.

Écart-type de chaque échantillon L'écart-type mesure la dispersion des données autour de la moyenne. Il est estimé par la formule :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{III.1})$$

- **Gyroïde** : $s = 3,44 \text{ } \mu\text{m}$
- **Fischer** : $s = 4,26 \text{ } \mu\text{m}$

Intervalle de confiance à 95 % L'intervalle de confiance à 95 % permet d'estimer la plage dans laquelle se situe la moyenne réelle de la population. Il est calculé à l'aide de la loi de Student :

$$\bar{x} \pm t_{\alpha/2, n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{III.2})$$

Pour un échantillon de taille $n = 14$, les degrés de liberté sont $n - 1 = 13$, et la valeur critique est $t_{0,025,13} \approx 2,160$.

- **Gyroïde** : erreur standard $SE = \frac{3,44}{\sqrt{14}} \approx 0,92$
Intervalle de confiance : $40,97 \pm 2,160 \times 0,92 \approx 40,97 \pm 1,98$
 $\Rightarrow [38,99 ; 42,96] \text{ }\mu\text{m}$
- **Fischer** : erreur standard $SE = \frac{4,26}{\sqrt{14}} \approx 1,14$
Intervalle de confiance : $41,84 \pm 2,160 \times 1,14 \approx 41,84 \pm 2,46$
 $\Rightarrow [39,38 ; 44,29] \text{ }\mu\text{m}$

TABLE III.1 – Statistiques descriptives du diamètre des pores pour les structures Gyroïde et Fischer.

Structure	n	Moyenne (μm)	Écart-type (μm)	IC 95 % (μm)
Gyroïde	14	40,97	3,44	[38,99 ; 42,96]
Fischer	14	41,84	4,26	[39,38 ; 44,29]

Les diamètres de pores ont été mesurés directement dans Blender à partir de coupes transversales perpendiculaires à l'axe du cylindre, pour chaque géométrie de structure imprimée. Pour la structure Fischer ($N = 14$), le diamètre moyen est de 41,84 μm avec un écart-type de 4,26 μm , tandis que pour la structure Gyroïde ($N = 14$ également), il est de 40,97 μm avec un écart-type de 3,44 μm . L'histogramme de distribution (Figure 1.6.3) montre que Fischer présente une plage de diamètres comprise entre 35,6 μm et 50,3 μm , tandis que Gyroïde varie entre 36,6 μm et 47,6 μm . Ces résultats suggèrent que Fischer possède des pores légèrement plus larges en moyenne, ce qui peut théoriquement favoriser une perméabilité locale plus élevée. Toutefois, cette distribution plus large augmente le risque de flux préférentiel à travers les pores les plus grands, au détriment d'une homogénéité du passage de fluide, et avec un risque accru de colmatage localisé si les particules en suspension sont de taille proche des pores plus étroits. À l'inverse, la structure Gyroïde, avec une variabilité plus modérée, pourrait limiter ce phénomène en répartissant plus uniformément le flux, favorisant une meilleure rétention des particules fines et réduisant le risque de zones d'obstruction prématurée. Dans le contexte de l'application visée, un écart-type modéré apparaît donc souhaitable afin de conserver un bon compromis entre débit initial et durabilité de la membrane.

Analyse globale

L'analyse globale de la porosité, du rapport surface/volume interne et du diamètre des pores met en évidence des compromis structuraux propres à chaque géométrie. La porosité conditionne directement le potentiel de flux global, mais sa combinaison avec le S/V et la distribution des diamètres de pores permet de mieux anticiper les performances en filtration. La structure Diamond, avec la porosité la plus élevée et un S/V important, présente un fort potentiel de perméabilité, ce qui en fait la meilleure candidate pour les applications à débit élevé ; toutefois, sa complexité interne et ses parois fines peuvent réduire sa robustesse et la rendre sensible au colmatage. À l'opposé, la structure Fischer combine une porosité plus faible, un S/V réduit et des parois plus épaisses, ce qui limite le flux mais maximise la résistance mécanique et facilite le nettoyage en surface. La géométrie Gyroïde, intermédiaire en porosité mais dotée du S/V le plus élevé et d'une distribution de pores relativement resserrée, apparaît comme un compromis structurant entre débit, surface d'interaction et maîtrise du colmatage.

Elle offre une capacité d'adsorption importante tout en conservant une variabilité modérée du diamètre des pores, ce qui favorise un écoulement plus homogène et une meilleure rétention des particules fines. Ces observations confirment que les performances finales ne dépendent pas d'un seul critère structural, mais résultent d'une combinaison équilibrée entre perméabilité, surface active et robustesse, ce qui souligne l'importance d'une caractérisation de plusieurs paramètres pour le choix et l'optimisation des géométries imprimées en fonction des applications cibles. Des validations expérimentales complémentaires, notamment en conditions d'écoulement réel et de sollicitation mécanique, seront essentielles pour confirmer ces tendances et orienter le choix des structures les plus adaptées.

TABLE III.2 – Paramètres géométriques et surfaces internes des structures Diamond, Gyroïde et Fischer.

Géométrie	Volume (mm ³)	Volume du vide (mm ³)	Porosité (%)	Surface (mm ²)	S/V (m ² /m ³)
Diamond	297	185	38.4	652.76	2 198
Gyroïde	320	162	33.6	730.98	2 284
Fischer	339	143	29.6	701.46	2 069

III.2 Essais de perméation de la membrane active PLA/ZnO/V₂O₅/OG seule

Nous avons réalisés des membranes en PLA auxquels ont été intégrés des nanoparticules de ZnO, de OG, et de V₂O₅, par évaporation de solvant par inversion de phase pour les combiner aux membranes réalisés par impression 3D, afin de quantifier les performances de celles-ci nous avons réalisés des essais de perméation premièrement avec de l'eau distillée qui fait office de référence et puis avec de l'eau contenant du NaCl concentré à 27.7g/L afin d'imiter la salinité de l'eau de mer sous des pressions constantes comprises entre 0,5 et 3 bar, pendant une durée d'une heure. Le volume d'eau perméée a été enregistré toutes les 5 à 10 minutes à l'aide d'un dispositif de type Amicon. L'objectif de ces essais est de déterminer le flux d'eau pure à différentes pressions, ainsi que la perméabilité hydraulique de la membrane.

III.2.1 Essais de perméation avec de l'eau distillée

Les essais de perméation ont été réalisés à différentes pressions (0,5 à 3,0 bar), et les volumes d'eau perméée ont été mesurés à intervalles réguliers. Les résultats complets sont présentés en annexe (tableaux I.11 à I.15).

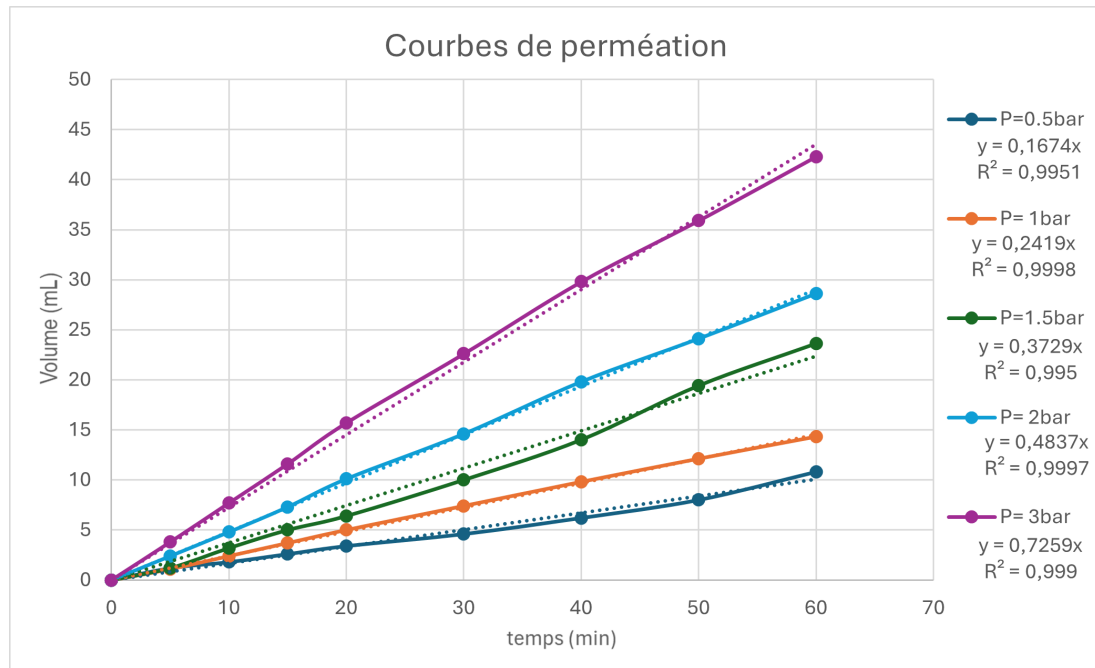


FIGURE III.10 – Courbes de perméation de la membrane PLA/ZnO/V₂O₅/OG : volume d'eau perméé en fonction du temps à différentes pressions

Calcul du flux J

Le flux J (en L/m² · h) est calculé à partir de la relation suivante :

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (\text{III.3})$$

où :

- V : volume d'eau perméé (L),
- A : surface de la membrane (m²),
- t : temps (h).

La membrane utilisée a un diamètre de 4,7 cm, soit une surface calculée comme suit :

$$A = \pi \left(\frac{0,047}{2} \right)^2 = 0,001735 \text{ m}^2$$

Les flux obtenus étant constants, car il n'y a pas de colmatage, ils ont été calculés à $t = 50$ min pour chaque pression, en utilisant les volumes correspondants. Les résultats obtenus sont :

Pression (bar)	Flux J (L/m ² · h)
0,5	5,54
1,0	8,37
1,5	13,43
2,0	16,68
3,0	24,84

L'évolution du flux avec la pression est quasi linéaire, indiquant un comportement conforme à la loi de Darcy.

Calcul de la perméabilité hydraulique L_p

La perméabilité hydraulique L_p (en $\text{L} \cdot \text{bar}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) est donnée par la pente de la droite $J = f(\Delta P)$:

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} \quad (\text{III.4})$$

L'ajustement linéaire des données donne l'équation :

$$J = 8,4342 \cdot \Delta P \quad (R^2 = 0,9978)$$

La pente représente donc la perméabilité moyenne :

$$L_p = 8,43 \text{ L} \cdot \text{bar}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$$

Ce résultat confirme que la membrane suit un comportement linéaire, conforme à la loi de Darcy.

III.2.2 Essais de perméation avec de l'eau salée

Les volumes d'eau salée perméée en fonction du temps ont été mesurés à différentes pressions (0,5 à 3,0 bar). Les résultats sont présentés en annexe (tableaux I.16 à I.20).

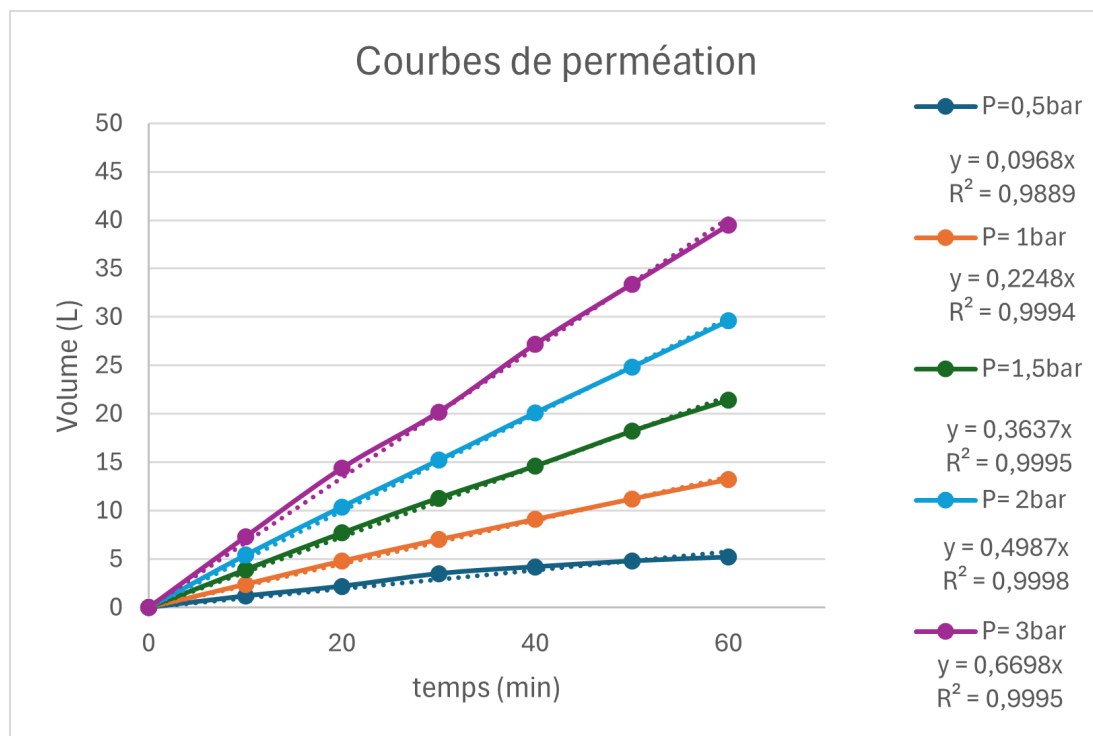


FIGURE III.11 – Courbes de perméation de la membrane PLA/ZnO/V₂O₅/OG : volume d'eau perméée en fonction du temps à différentes pressions

Les résultats montrent que le colmatage de la membrane est perceptible graphiquement uniquement à une pression de 0,5 bar après une heure de fonctionnement, comme en témoigne le ralentissement progressif de la pente de la courbe de perméation pour cette pression. En revanche, les systèmes fonctionnant entre 1 et 3 bars semblent conserver une pente linéaire constante sur toute la durée du test, cependant en regardant les résultats de plus près on remarque une légère baisse dans l'évolution ce qui suggère une perméabilité en déclin relativement faible et l'absence notable de colmatage dans cet intervalle de pression.

Calcul du flux J'

Le flux (J' , en $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) est calculé à partir de la même formule que précédemment (voir equation (III.3)), cette fois-ci, étant donné que l'on a un colmatage le flux va progressivement diminuer, on obtient alors les résultats suivants :

TABLE III.3 – Flux J' ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) selon la pression et le temps

Pression (bar)	Temps (min)					
	10	20	30	40	50	60
0,5	4,15	3,81	4,04	3,72	3,32	3,00
1,0	8,30	8,30	8,07	8,04	7,75	7,61
1,5	13,49	13,32	13,03	12,63	12,60	12,34
2,0	18,69	17,99	17,53	17,39	17,16	17,07
3,0	25,26	24,91	23,30	23,36	23,11	22,78

On trace :

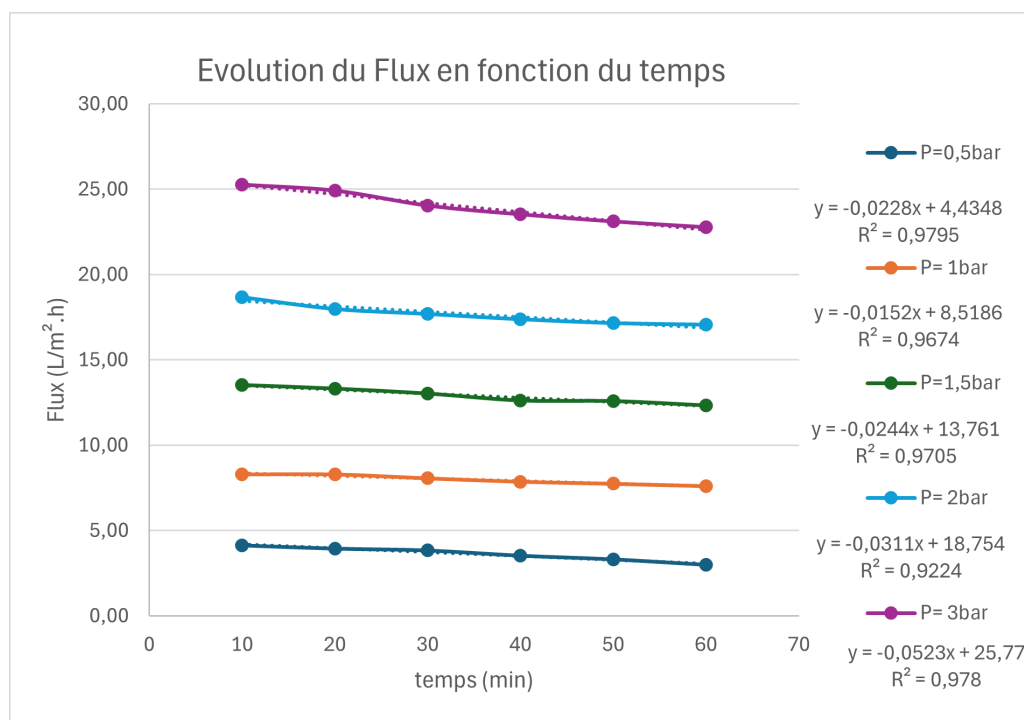


FIGURE III.12 – Flux de la membrane PLA/ZnO/V₂O₅/OG en fonction du temps pour différentes pressions.

Les calculs et les courbes sur le flux nous indiquent bel et bien qu'il y a un colmatage. Lorsque l'on compare les flux moyens à chaque pression, on constate une augmentation de $4,44 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ à $25,77 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ entre 0,5 et 3bar. Cependant, la perte horaire de flux passe de $1,37 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ à $3,34 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, avec un pic de dégradation à 3bar. Ce compromis traduit un accroissement du débit mais au prix d'une stabilité moindre à haute pression.

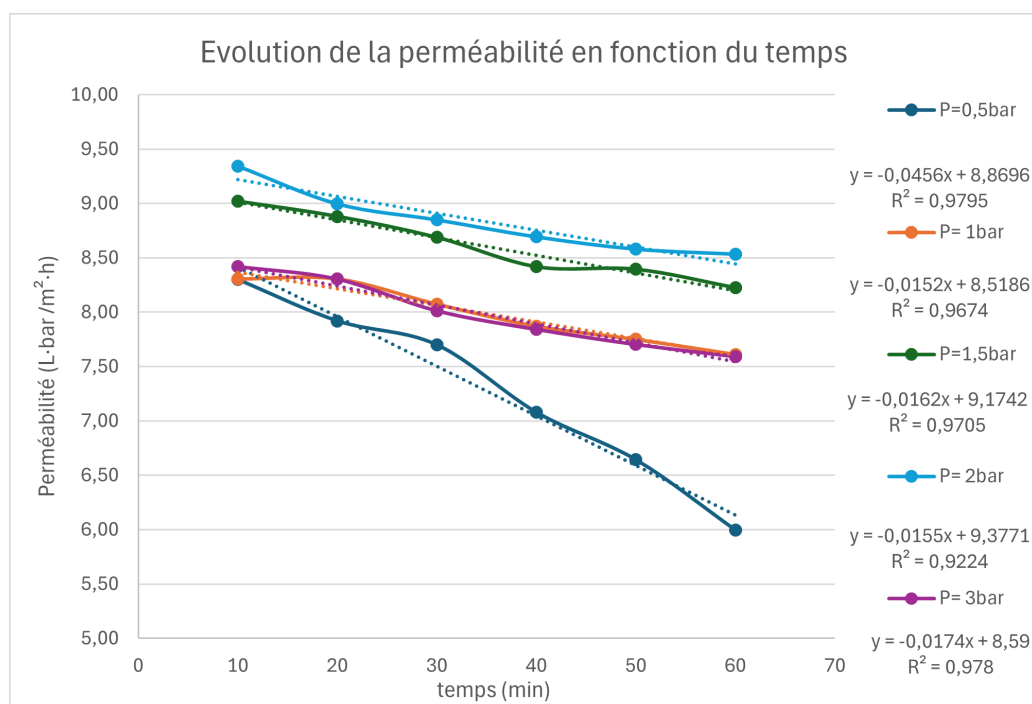
Calcul de la perméabilité hydraulique L'_p

La perméabilité hydraulique est calculée à l'aide de la formule donnée plus hat (voir équation (III.4)).

On trace :

TABLE III.4 – Perméabilité de la membrane en fonction du temps et de la pression

Pression (bar)	Temps (min)					
	10	20	30	40	50	60
0.5	8,30	7,61	8,07	7,44	6,64	6,00
1.0	8,30	8,30	8,07	8,04	7,75	7,61
1.5	9,00	8,88	8,69	8,42	8,40	8,23
2.0	9,34	9,00	8,77	8,69	8,58	8,54
3.0	8,42	8,30	7,77	7,79	7,70	7,59

FIGURE III.13 – Perméabilité de la membrane PLA/ZnO/V₂O₅/OG en fonction du temps pour différentes pressions.

Depuis le graphique, ci-dessus on obtient les résultats suivants :

TABLE III.5 – Perméabilité de la membrane et perte de perméabilité par heure

Pression (bar)	Perméabilité L_p (L · bar · m ⁻² · h ⁻¹)	Perte par heure (%)
0.5	8.87	~27.7
1.0	8.52	~8.3
1.5	9.17	~8.7
2.0	9.38	~8.7
3.0	8.59	~9.9

Les courbes temporelles de perméabilité illustrent une décroissance progressive au cours de l'heure. À 0,5bar, la perméabilité chute fortement de 27,7% en une heure, traduisant une obstruction rapide des pores. Sous 1bar, la baisse est limitée à 8,3%, signe d'un fouling plus modéré et d'un écoulement stable. À 1,5bar, la perméabilité diminue de 8,7%, attestant d'une tenue satisfaisante face au colmatage. À 2bar, la perméabilité démarre au

maximum ($9,34 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) et ne perd que 8,7 % de sa performance en 60min, démontrant le meilleur compromis entre flux élevé et résistance au colmatage. Enfin, à 3bar, malgré une pression accrue, la perméabilité passe de 8,42 à $7,59 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (-9,9 %), due à un dépôt plus rapide de particules.

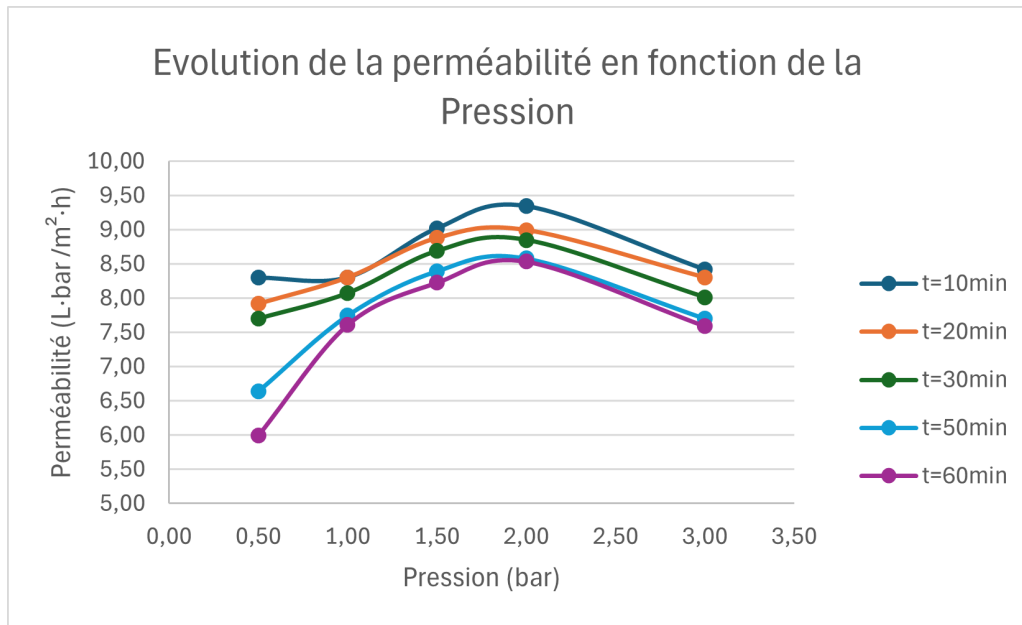


FIGURE III.14 – Perméabilité de la membrane PLA/ZnO/V₂O₅/OG en fonction de la pression.

En traçant les courbes de perméabilités en fonction de la pression, on remarque que celle-ci augmente de façon presque linéaire entre 0,5 et 2 bar, pour décliner ensuite jusqu'à 3 bar. Cette évolution montre que la membrane exploite pleinement son réseau poreux aux alentours de 2 bar, qui constitue l'optimum de perméabilité. Au-delà, l'augmentation de la pression favorise le colmatage et réduit l'efficacité par unité de pression.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le contexte des avancées récentes en impression 3D, technologie innovante permettant de fabriquer des structures géométriques complexes sur mesure, et considérée comme une alternative prometteuse pour les dispositifs de traitement d'eau. Par ailleurs, les nanoparticules incorporées visaient à apporter des fonctionnalités spécifiques afin d'enrichir la membrane au-delà d'une barrière physique simple.

La stratégie expérimentale développée au cours de cette étude repose sur l'impression 3D par stéréolithographie (SLA) de membranes en résine photopolymère couplée à une membrane active composite en PLA, dopée par différentes nanoparticules fonctionnelles (ZnO, OG et V_2O_5). L'objectif de cette étude était de concevoir des membranes mixtes nanostructurées dédiées au traitement des eaux, intégrant des motifs internes optimisés.

La principale analyse s'est focalisée sur l'étude géométrique des structures internes des membranes imprimées. Nous avons constaté que les motifs TPMS (surfaces minimales périodiques, telles que le Gyroïde) présentaient un rapport surface/volume interne (S/V) très élevé, en accord avec la tendance générale observée pour ces géométries complexes offrant de larges surfaces actives. De manière remarquable, le Gyroïde a atteint un rapport S/V de $2284 \text{ m}^2/\text{m}^3$, supérieur à celui des structures Diamond ($2198 \text{ m}^2/\text{m}^3$) et Fischer-Koch ($2069 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Cette structure a également montré une porosité de 33,6 % et un diamètre moyen de pores de $40,97 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui laisse présager une amélioration des échanges (flux, rétention) par rapport aux membranes classiques. Ces performances géométriques soulignent l'intérêt de ces architectures sur-mesure pour maximiser la surface disponible au sein de la membrane.

Des essais de perméation réalisés sur la membrane PLA/ZnO/ V_2O_5 /OG ont permis de confirmer son bon comportement hydraulique. Sous une pression de 2 bars, un volume perméé de 30 mL a été obtenu en 60 minutes, ce qui se traduit par une perméabilité moyenne de $9,35 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. Ces résultats expérimentaux indiquent que la structure interne de la membrane, couplée à l'action des nanoparticules, favorise le transport de l'eau tout en limitant le colmatage.

Malgré la richesse de ces résultats, ce travail a été limité par les moyens matériels disponibles, notamment en matière d'analyses des membranes élaborées (diffraction X – DRX, spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier – FTIR, microscopie électronique – SEM/MEB, essais mécaniques tels que la traction, l'élongation, le module de Young, etc.), ce qui a empêché la caractérisation détaillée de la structure chimique et mécanique des membranes. Il n'a pas été possible, par exemple, de déterminer la taille des pores de la membrane active, ni de mesurer la résistance à la traction ou l'élasticité des échantillons imprimés. L'absence de tels outils expérimentaux a restreint la validation complète des formulations et la vérification des propriétés attendues des nanocomposites, qui resteront à évaluer ultérieurement avec des moyens adaptés.

Enfin, ce projet s'est révélé très enrichissant sur le plan technique. Il a permis de développer de nouvelles compétences expérimentales (impression 3D, formulation de résines, modélisation géométrique) et analytiques, ainsi que de renforcer mon autonomie et ma rigueur scientifique. L'implication personnelle dans ce travail a stimulé ma créativité et ma persévérance, faisant de ce mémoire une expérience formatrice et motivante.

Perspectives

L'impression 3D est une technologie en plein essor et n'a sans doute pas encore révélé tout son potentiel. Comme le soulignent les travaux récents, cette méthode permet de concevoir des membranes ultrafines et structurées avec des formes complexes, inaccessibles par les procédés classiques. Elle offre une grande liberté de design et un contrôle précis sur l'épaisseur et la porosité des structures. Ces avancées laissent entrevoir la fabrication future de membranes sur-mesure toujours plus performantes et optimisées pour des applications spécifiques.

L'intérêt pour les structures TPMS devrait continuer à croître dans la recherche membranaire. Ces architectures (Gyroïde, Schwarz, etc.) permettent d'optimiser drastiquement le rapport S/V interne comparé aux membranes classiques, comme confirmé par de nombreuses études sur les surfaces minimales périodiques. À titre de comparaison, les membranes commerciales conventionnelles offrent rarement des rapports S/V dépassant $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ce qui place les structures TPMS imprimées en 3D dans une classe supérieure. De plus, il est à noter que les résultats de l'analyse géométrique de nos membranes sont encore très loin de leur potentiel.

En effet, en atteignant des valeurs de porosité de l'ordre de l'ultrafiltration (UF) ou de la nanofiltration (NF), on obtiendrait des rapports S/V bien au-delà de tout ce qui a déjà été réalisé dans la littérature. Cette optimisation géométrique laisse entrevoir des membranes aux performances supérieures (flux, échanges améliorés) pour l'ultrafiltration ou la microfiltration avancée. En ce sens, les TPMS constituent une voie prometteuse pour dépasser les limitations géométriques des membranes traditionnelles et répondre aux exigences d'efficacité et de compacité.

D'autres résultats non cités dans le manuscrit mais réalisés expérimentalement, en combinant la membrane PLA/nanoparticules et la membrane Gyroïde dans le dispositif Amicon, ont montré des performances environ trois fois supérieures à celles des essais de perméation de la membrane PLA/nanoparticules seule, ce qui tend à démontrer l'efficacité de nos membranes imprimées en 3D en guise de support ou de pré-membrane, de par leurs propriétés microfluidiques. Une modélisation des écoulements à travers de telles structures serait également envisageable.

Enfin, l'amélioration des matériaux utilisés reste un axe essentiel. Le développement de nouvelles résines photosensibles plus sûres (non toxiques, biocompatibles et surtout biodégradables) intégrant des nanoparticules fonctionnelles actives pourrait ouvrir la voie à des membranes multifonctionnelles. Par exemple, dans la littérature, l'impression 3D de résine PLA dopée en TiO_2 a déjà permis de créer des filtres photocatalytiques efficaces, inspirant l'utilisation d'autres nanopoudres (ZnO , V_2O_5 , Ag, etc.) pour la désinfection et la dégradation des polluants. À terme, de telles membranes avancées pourraient trouver des applications en ultrafiltration, dessalement ou traitement de polluants organiques et minéraux, où la combinaison d'un fort rapport S/V et de nanoparticules actives serait particulièrement bénéfique.

Bibliographie

- [1] Shahid Aziz, A. R. Mazhar, A. Ubaid, and et al. A comprehensive review of membrane-based water filtration techniques. *Applied Water Science*, 14 :169, 2024.
- [2] Peter Jarvis, Irene Carra, M. Jafari, and Simon J. Judd. Ceramic vs polymeric membrane implementation for potable water treatment. *Water Research*, 215 :118269, 2022.
- [3] A. F. Ismail, P. S. Goh, and N. Yusof. Recent development of nanocomposite membranes for water and wastewater treatment. *Nanomaterials*, 13(10) :1686, 2023.
- [4] Y. Wei, Y. Zhang, X. Gao, Z. Ma, X. Wang, and C. Gao. Multi-layered graphene oxide membranes for water treatment : A review. *Carbon*, 139 :964–981, 2018.
- [5] S. Singh, K. C. Barick, and D. Bahadur. Assemblage nanométrique tridimensionnel mésoporeux sphérique de zno pour l'élimination des métaux lourds. *Journal of Environmental Science*, 23(4) :565–572, 2011.
- [6] Z.-Y. Zhang and H.-M. Xiong. Photoluminescent zno nanoparticles and their biological applications. *Materials*, 8(6) :3101–3127, 2015.
- [7] S. Talam, S. R. Karumuri, and N. Gunnam. Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of zno nanoparticles. *ISRN Nanotechnology*, 2012 :372505, 2012.
- [8] E.-S. Kim, G. Hwang, M. G. El-Din, and Y. Liu. Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment. *Journal of Membrane Science*, 394 :37–48, 2012.
- [9] M. Vaseem, A. Umar, and Y.-B. Hahn. Zno nanoparticles : Growth, properties, and applications. In *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, volume 5, pages 1–36. 2010.
- [10] H. R. Ghorbani, F. P. Mehr, H. Pazoki, and B. M. Rahmani. Synthesis of zno nanoparticles by precipitation method. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(2) :1219–1221, 2015.
- [11] P. Marchetti, M. F. Jimenez Solomon, G. Szekely, and A. G. Livingston. Molecular separation with organic solvent nanofiltration : a critical review. *Chemical Reviews*, 114(21) :10735–10806, 2014.
- [12] S. Ouettar. Élaboration d'électrodes à partir d'un polymère électroactif à base de polyaniline renforcé par des nanocomposites de zno-oxyde de graphène, 2023. Mémoire de projet de fin d'études, École Nationale Polytechnique, Alger.
- [13] K. Mezidi. Synthèse verte de nanoparticules métalliques à partir d'extraits végétaux pour l'élimination des métaux lourds à l'état de traces dans l'eau, 2024. Mémoire de projet de fin d'études, École Nationale Polytechnique, Alger.
- [14] O. Samhari. Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer, 2021. Université Rennes 1 & Université Hassan II.
- [15] M. Khosravi, N. Mehrdadi, G. Nabi Bidhendi, and M. Baghdadi. Synthesis of tio/zno nanocomposites for heavy metal adsorption in wastewater. *Water Research*, 158 :183–194, 2019.

- [16] H. Saleem and S. J. Zaidi. Review on nanomaterial-based membranes for water purification. *Journal of Membrane Science*, 598 :117789, 2020.
- [17] A. M. Dimiev and J. M. Tour. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, 8(3) :3060–3068, 2014.
- [18] Y. Wang, S. Li, H. Yang, and J. Luo. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide : A review. *RSC Advances*, 10 :15328–15345, 2020.
- [19] A. Stergiou, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis. Structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(45) :11800–11815, 2015.
- [20] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [21] A. Mezhoudi and M. Bouzertit. Élaboration d’une membrane à base de graphène pour le traitement d’effluents liquides, 2022. Mémoire de projet de fin d’études, École Nationale Polytechnique, Département du Génie de l’Environnement, Alger.
- [22] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1) :228–240, 2010.
- [23] Y. Liu, Y. Zhao, and H. Sun. Graphene oxide membranes for water purification : Fabrication, performance, and challenges. *Environmental Science Technology*, 52(20) :11822–11839, 2018.
- [24] J. Shen, G. Liu, Y. Han, and W. Jin. Membranes with fast and selective transport nanochannels of laminar graphene oxide for water purification. *ACS Nano*, 9(5) :4982–4993, 2015.
- [25] F. Perreault, A. Fonseca de Faria, and M. Elimelech. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 43(10) :3868–3888, 2014.
- [26] Z. Li, J. Wang, S. Liu, and J. Li. Preparation and modification of pvdf membrane via vips method for membrane distillation. *Applied Water Science*, 14 :127, 2024.
- [27] T. He, X. Li, Q. Wang, Y. Zhou, X. Wang, Z. Wang, N. Tavajohi, and Z. Cui. PvdF membrane fabrication with an ionic liquid via non-solvent thermally induced phase separation (n-tips). *Applied Water Science*, 12 :42, 2022.
- [28] J. B. Goodenough. The two components of the crystallographic transition in vo. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4) :490–500, 1971.
- [29] Astrid Gies. *Synthèse et caractérisation de couches minces de V_2O_5 dopé ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2005.
- [30] Marianne Safrany Renard. *Propriétés électrochimiques et réponse structurale du polymorphe γ' - V_2O_5 visàvis de l’insertion du lithium et du sodium*. PhD thesis, Université Paris–Est Créteil Val de Marne, 2017.
- [31] Jérôme Capitolis. *Synthèse de nanoparticules d’oxydes de titane ou de vanadium à basse valence*. PhD thesis, Sorbonne Université, 2018.
- [32] Fanny Rodolakis. *Spectroscopies à l’aide du rayonnement synchrotron appliquées aux systèmes fortement corrélés : Transition métal-isolant dans les oxydes de vanadium*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Spécialité Matière Condensée [cond-mat].
- [33] L. Zhang et al. Visible-light-driven photocatalytic activity of vo nanomaterials. *Materials Research Bulletin*, 102 :83–89, 2018.
- [34] T. N. Rao et al. Photocatalytic degradation of dye pollutants by vo nanostructures. *Journal of Hazardous Materials*, 262 :206–215, 2013.

- [35] L. Jin et al. Layered vo nanostructures for visible-light photocatalysis. *Applied Surface Science*, 478 :703–711, 2019.
- [36] Cheikhou Oumar Foutiyou Ba. *Couches minces de bioxyde de vanadium (V_2O_5) : Dépôt par le procédé sol-gel, caractérisation optique et électrique*. PhD thesis, Université de Moncton, 2010. Maîtrise es Sciences (M.Sc.), Bibliothèque et Archives Canada, ISBN : 978-0-494-81203-7.
- [37] A. Ali et al. Vanadium oxide-based nanomaterials for antimicrobial and water purification applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4) :105693, 2021.
- [38] X. Liu et al. Advanced membranes for water purification : A review, 2018. Détails de publication non précisés.
- [39] L. D. Tijing et al. 3d printing for membrane separation, desalination and water treatment, 2019. Détails de publication non précisés.
- [40] J. McCutcheon et al. Membrane technology for desalination and water treatment, 2024. Détails de publication non précisés.
- [41] J. He et al. Recent developments in 3d-printed membranes for water desalination. *Journal of Physics : Energy*, 6 :012002, 2024.
- [42] B. G. Thiam et al. 3d printed and conventional membranes—a review. *Polymers*, 14 :1023, 2022.
- [43] M. Aiamunoori. 3d-printed membrane for water treatment, 2023.
- [44] A. V. O. Akowanou et al. Application de l’impression 3d à l’élaboration de filtres en céramique pour le traitement de l’eau, 2021. HAL Id : hal-03160019.
- [45] Maryam Jamshidian, Elmira Almasi Tehrani, Mohammad Imran, Michel Jacquot, and Stéphane Desobry. Poly-lactic acid : Production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5) :552–571, 2010.
- [46] Rafael Auras, Bruce Harte, and Susan Selke. Poly(lactic acid) : Synthesis, structures, properties, processing, and applications. *Wiley Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2004.
- [47] Hichem Houichi. *Étude de la mise en œuvre de l’acide poly(lactique) par le procédé d’extrusion film : relation structure-procédé*. Thèse de doctorat, INSA Lyon, France, 2016.
- [48] Md Arif Jahangir, Tasnim Mostarin Rumi, Md Abul Wahab, Md Ismail Khan, Md Abdur Rahman, and Zafar Bin Sayed. Poly lactic acid (pla) fibres : Different solvent systems and their effect on fibre morphology and diameter. *American Journal of Chemistry*, 7(6) :177–186, 2017.
- [49] Judith Medina Pardell. Self-supporting ultrathin membranes with tunable pore size by phase separation, 2015.
- [50] A. Mezhoudi and M. Bouzertit. Élaboration d’une membrane à base de graphène pour le traitement d’effluents liquides. Mémoire de fin d’études, École Nationale Polytechnique, Alger, 2022.
- [51] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker. *Additive manufacturing technologies : 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing*. Springer, 2015.
- [52] C. W. Hull. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography, 1986.
- [53] C. Deckard. Method and apparatus for producing parts by selective sintering, 1989.
- [54] J. A. Lewis. Direct ink writing of three-dimensional scaffolds for biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, 16(17) :2193–2204, 2006.

- [55] S. Crump. Apparatus and method for creating three-dimensional objects, 1989.
- [56] I. Campbell, D. Bourell, and I. Gibson. Additive manufacturing : rapid prototyping comes of age. *Rapid Prototyping Journal*, 17(3) :216–223, 2011.
- [57] E. Sachs, M. Cima, J. Cornie, J. Bredt, and S. Michaels. Three-dimensional printing : Rapid tooling and prototypes directly from cad representation. *Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings*, 1990 :27–47, 1993. Originally presented at the 1990 Solid Freeform Fabrication Symposium.
- [58] W. E. Frazier. Metal additive manufacturing : A review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(6) :1917–1928, 2014.
- [59] S. Roy Barman et al. 3d-printed materials for wastewater treatment. *JACS Au*, 3(6) :2930–2947, 2023.
- [60] A. Soo, S. M. Ali, and H. K. Shon. 3d printing for membrane desalination : Challenges and future prospects. *Desalination*, 520 :115366, 2021.
- [61] C. Alparslan and Ş. Bayraktar. Advances in digital light processing (dlp) bioprinting : A review of biomaterials and its applications, innovations, challenges, and future perspectives. *Polymers*, 17(9) :1287, 2024.
- [62] H. Arrazki, B. Beaumal, E. Chailleux, X. Chateau, V. Gaudefroy, and J.-M. Torrenti. Biomimétisme et impression 3d : que peut-on apprendre des abeilles – le projet bioadd. *AJCE*, 37(1) :66–69, 2019. Special Issue - RUGC 2019, Sophia Antipolis.
- [63] Sungyun Lee. Performance comparison of spiral-wound and plate-and-frame forward osmosis membrane module. *Membranes*, 10(11) :318, 2020.
- [64] Miren Etxeberria Benavides. *High productivity hollow fiber membranes for CO₂ capture*. PhD thesis, Delft University of Technology, 2021. PhD thesis.

Annexes

Tableaux complémentaires

TABLE I.1 – Caractéristiques du graphène oxyde (GO) en poudre selon différents fournisseurs.

Fournisseur	Caractéristiques principales	Dispersibilité / Remarques
ACS Material (poudre)	Pureté : – Taille latérale : 0,2–10 μm Épaisseur : ≈ 2 nm Surface spécifique (BET) : – Composition : C = 42,7 %, O = 51,6 %, S < 2,1 %, H ≈ 1 %, N = 0–1 % Densité apparente : $\approx 0,50$ g/mL pH : $\approx 3,57$	Dispersible dans eau, IPA, DMF

TABLE I.2 – Caractéristiques du ZnO nanoparticulaire selon différents fournisseurs.

Fournisseur / Source	Caractéristiques principales	Applications / Remarques
Sigma-Aldrich (Nano-ZnO)	Pureté : ≥ 99 % Taille : < 100 nm (agrégats) Structure : Wurtzite hexagonal E_g : 3,37 eV Densité : 5,47 g/cm ³ BET : 10–25 m ² /g Densité tapée : n/a	Photocatalyse, filtre UV, capteurs, catalyse, optoélectronique

TABLE I.3 – Caractéristiques du V_2O_5 selon différents fournisseurs.

Fournisseur / Source	Caractéristiques principales	Applications
US Vanadium LLC (Technical)	Pureté : $\geq 99,2\%$ Formule : V_2O_5 Structure : Orthorhombique (α) Masse molaire : 181,88 g/mol Densité : 3,357 g/cm ³ T_{fusion} : 690°C Solubilité : 0,07 g/100mL Impuretés : Fe $\leq 0,04\%$; K $\leq 0,015\%$; Na $\leq 0,025\%$; Si $\leq 0,015\%$	Catalyse, alliages, capteurs

TABLE I.4 – Caractéristiques commerciales du PLA.

Propriété	Valeur typique
Pureté	$\geq 99\%$
Forme commerciale	Filaments, granulés, poudre
Poids moléculaire (M_w)	60000 – 200000 g/mol
Température de fusion (T_m)	150 – 180°C
Température de transition vitreuse (T_g)	55 – 65°C
Densité	1,24 – 1,27 g/cm ³
Solubilité	Chloroforme, dichlorométhane, THF
Viscosité (dans chloroforme)	Variable selon M_w (ex. : 1 – 2,5 dL/g à 5%)
Applications	Impression 3D, biomédecine, emballage, membranes, textiles biodégradables

TABLE I.5 – Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la résine photopolymère Jamg Hee Basic, utilisées pour l'impression SLA de membranes composites.

Propriété	Valeur
Plage de longueur d'onde UV	365 – 405nm
Densité	1,15 – 1,20 g/cm ³
Viscosité	150 – 250cP
Dureté (Shore D)	82HD
Résistance à la traction	35 – 50MPa
Allongement à la rupture	8 – 12%
Retrait au moulage	3,72 – 4,24%
Résistance à la flexion	50 – 70MPa
Module de flexion	1,2 – 1,6GPa
Durée de conservation	1,5 an
Aspect	Transparent

TABLE I.6 – Configuration matérielle de la station de calcul.

Composant	Spécification
Processeur (CPU)	Intel Core i7-14700K
Carte graphique (GPU)	NVIDIA RTX 3060 (12 Go)
Mémoire vive (RAM)	64 Go DDR5
Stockage	1 To SSD + 2 To HDD
Alimentation	750 W
Système d'exploitation	Windows 11

TABLE I.7 – Spécifications du bain à ultrasons (modèle ELMA D-78224).

Caractéristique	Valeur
Fréquence des ultrasons	35 kHz
Consommation électrique	30 W
Système d'oscillation	Sandwich à large faisceau
Dimensions intérieures de la cuve (L × P × H)	194 × 84 × 60 mm
Dimensions intérieures du panier (L × l × H)	178 × 80 × 47 mm
Volume maximal de remplissage	0,9 litre
Poids	1,9 kg
Matériau de la cuve	Acier inoxydable 1.4301 / AISI 304

TABLE I.8 – Spécifications principales de la cellule Amicon (47 mm).

Paramètre	Valeur
Capacité de la cellule	75 mL
Volume minimum agité	2,5 mL
Diamètre de la membrane	47 mm
Surface efficace de la membrane	15 cm ²
Volume retenu du filtrat	0,3 mL
Diamètre de la base	80 mm
Hauteur totale	122 mm
Pression maximale de fonctionnement	6 bar (90 psi)
Matériau de la base	Acier inoxydable 316L
Matériau du couvercle	Acier inoxydable 316L
Cylindre	Verre borosilicaté
Barre d'agitation	PTFE
Joint torique	Fluorocarbène
Tube de pression	Nylon
Tube de filtrat	Caoutchouc silicone

TABLE I.9 – Matériel utilisé lors de l'impression 3D.

Accessoire	Détail et fonction
Clés Allen	Pour ajuster et visser le plateau d'impression
Scraper plastique et métal	Pour décoller les impressions
Pince coupante	Pour couper les supports après impression
Entonnoir	Pour filtrer et verser la résine après impression
Gants nitrile	Protection chimique des mains
Masques de protection	Protection contre les vapeurs de résine
Clé USB	Pour transférer les fichiers d'impression (.ctb) vers l'imprimante
Purificateur d'air USB	Ventilateur + filtre à charbon actif, se connecte via USB pour réduire les odeurs
Filtres à résine	Filtre pour le retrait des impuretés de la résine

TABLE I.10 – Diamètres de pores mesurés pour chaque géométrie.

Géométrie	Diamètre (μm)
Gyroïde	42.9
	42.1
	39.5
	47.6
	43.7
	46.8
	36.8
	40.5
	39.0
	38.9
	36.6
	41.5
	37.0
	40.7
Fischer	44.2
	36.5
	40.2
	36.1
	48.1
	35.6
	50.3
	41.3
	44.4
	42.7
	43.4
	42.2
	41.3
	39.4

TABLE I.11 – Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 0,5$ bar

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	50
Volume (mL)	0	1,2	1,8	2,6	3,4	4,6	6,2	8,0

TABLE I.12 – Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 1,0$ bar

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	50
Volume (mL)	0	1,1	2,4	3,7	5,0	7,4	9,8	12,1

TABLE I.13 – Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 1,5$ bar

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	50
Volume (mL)	0	1,2	3,2	5,0	6,4	10,0	14,0	19,4

TABLE I.14 – Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 2,0$ bar

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	50
Volume (mL)	0	2,4	4,8	7,3	10,1	14,6	19,8	24,1

TABLE I.15 – Volume d'eau perméée en fonction du temps pour $P = 3,0$ bar

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	40	50
Volume (mL)	0	3,8	7,7	11,6	15,7	22,6	29,8	35,9

TABLE I.16 – Volume perméé en fonction du temps pour $P = 0,5$ bar

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60
Volume (mL)	0	1,2	2,2	3,5	4,3	4,8	5,2

TABLE I.17 – Volume perméé en fonction du temps pour $P = 1,0$ bar

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60
Volume (mL)	0	2,4	4,8	7,0	9,3	11,2	13,2

TABLE I.18 – Volume perméé en fonction du temps pour $P = 1,5$ bar

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60
Volume (mL)	0	3,9	7,7	11,3	14,6	18,2	21,4

TABLE I.19 – Volume perméé en fonction du temps pour $P = 2,0$ bar

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60
Volume (mL)	0	5,4	10,4	15,2	20,1	24,8	29,6

TABLE I.20 – Volume perméé en fonction du temps pour $P = 3,0$ bar

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60
Volume (mL)	0	7,3	14,4	20,2	27,0	33,4	39,5

Figures complémentaires



FIGURE I.1 – Bain à ultrasons ELMA.

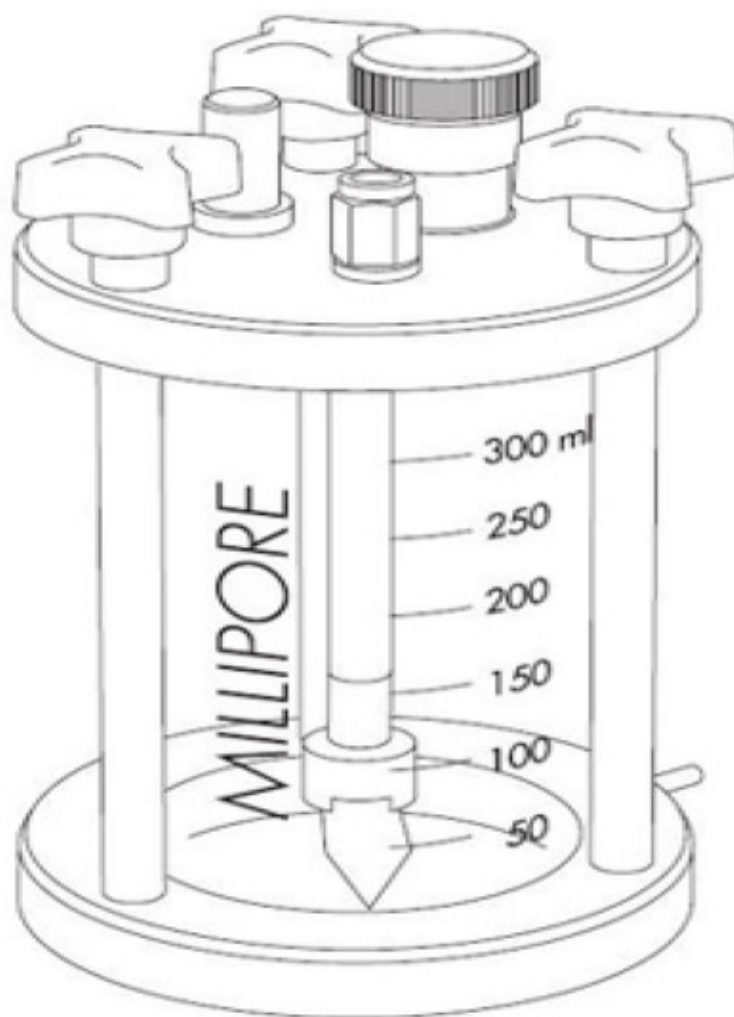


FIGURE I.2 – Schéma de la cellule d’ultrafiltration Amicon Millipore.

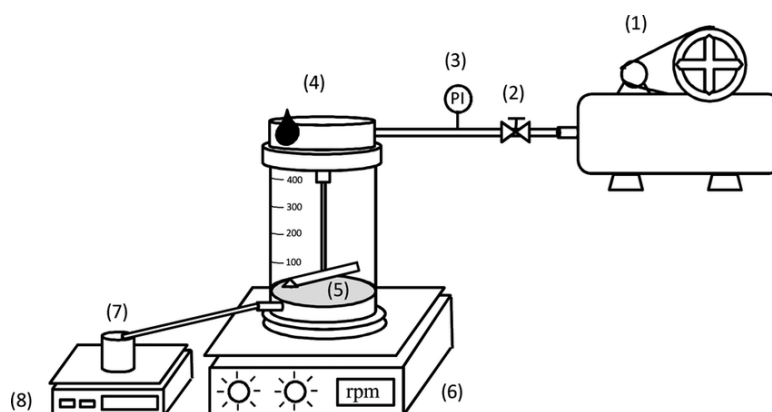


FIGURE I.3 – Schéma du dispositif expérimental de test de filtration de la membrane.