

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique  
Département de génie de l'environnement  
Laboratoire de Bioengineering et Génie des Procédés



Thèse de Doctorat en Sciences

Spécialité : Génie de l'Environnement

Présentée par :

**YAHIA CHERIF Asma**

# Modification de membranes organiques par des polymères chargés. Application en nanofiltration.

Soutenue publiquement le 29/01/2019 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	Mr Grib Hocine	Professeur	ENP-Alger
<b>Rapporteurs :</b>	Mr Arous Omar	MCA	USTHB-Alger
	Mr Mameri Nabil	Professeur	ENP-Alger
<b>Examineurs :</b>	Mr. BACHARI Khaldoun	Directeur de recherche	CRAPC
	Mr. DROUCHE Madani	Professeur	ENP-Alger
	Mr. ABDESMED Djamel	Professeur	USTHB-Alger
	Mr. METREF Farid	Professeur	USTHB-Alger
<b>Invité :</b>	Mr. VAN DER BRUGGEN Bart	Professeur	KU Leuven-Belgique

**ENP2019**

Laboratoire de Bioengineering et Génie des Procédés – École Nationale Polytechnique  
10, Avenue des frères oudek, Hassan Badi, BP.182, 16200 El Harrach, Alger, Algerie

[www.enp.edu.dz](http://www.enp.edu.dz)



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique  
Département de génie de l'environnement  
Laboratoire de Bioengineering et Génie des Procédés



## Thèse de Doctorat en Sciences

Spécialité : Génie de l'Environnement

Présentée par :

**YAHIA CHERIF Asma**

# Modification de membranes organiques par des polymères chargés. Application en nanofiltration.

Soutenue publiquement le 29/01/2019 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	Mr Grib Hocine	Professeur	ENP-Alger
<b>Rapporteurs :</b>	Mr Arous Omar	MCA	USTHB-Alger
	Mr Mameri Nabil	Professeur	ENP-Alger
<b>Examineurs :</b>	Mr. BACHARI Khaldoun	Directeur de recherche	CRAPC
	Mr. DROUCHE Madani	Professeur	ENP-Alger
	Mr. ABDESMED Djamel	Professeur	USTHB-Alger
	Mr. METREF Farid	Professeur	USTHB-Alger
<b>Invité :</b>	Mr. VAN DER BRUGGEN Bart	Professeur	KU Leuven-Belgique

**ENP2019**

# *Dédicaces*

*À mes Parents*

*À mes frères et sœur*

*À mon mari et mes enfants*

## *Remerciements*

En premier, je remercie *Allah* tout puissant qui a permis tout. Il m'a procuré secours, force et santé depuis toujours et en particulier durant ces années de thèse.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le *laboratoire de bioengineering et génie des procédés* de l'ENP et le *laboratoire d'hydrométallurgie et de chimie inorganique moléculaire* de l'USTHB sous la direction scientifique de Monsieur **Arous Omar**, maître de conférence « A » à l'USTHB et Monsieur **mameri Nabil**, Professeur à l'école nationale polytechnique (ENP). Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour l'attention et l'intérêt constants qu'ils ont porté à mon travail de recherche. Je voudrais aussi les remercier pour le temps qu'ils m'ont consacré et la patience avec laquelle ils ont accompagné mes travaux de thèse et la réalisation de ce manuscrit.

Je remercie particulièrement **Mr Arous Omar** pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignée durant tout le parcours de la post-graduation.

Une grande partie de ce travail a été réalisée durant un stage résidentiel de longue durée au sein de l'équipe ProcESS (Process Engineering for Sustainable Systems) au département de génie chimique à l'université de KU Leuven en Belgique sous la direction de Monsieur le Professeur **Bart Van der Bruggen**. Qu'il trouve ici ma reconnaissance et mes plus vifs remerciements pour son accueil chaleureux dans son équipe, son soutien, ses conseils avisés, son amitié et surtout sa rigueur et sa passion dans le domaine de la recherche. J'ai beaucoup appris à vos côtés.

Merci également à tous les membres de l'équipe ProcESS, qui m'ont ouvert leur porte. Je tiens à les remercier pour l'ambiance internationale, leur sympathie, leur bon humeur et surtout pour l'aide qui m'ont apporté durant mon stage de formation. Un merci tout particulier à **Trang, Saeed** sans oublier mon collègue Abdellah ami said qui m'a fait découvrir une tel équipe.

Durant mon stage en Belgique, j'ai eu la chance de côtoyer des personnes fabuleuses et je tiens à leur adresser mes plus sincères remerciements et signe d'amitié : **Burcu, Zahra, Leila, Molka, Sandra, Sarah** et **Xiaohan** (merci pour la bonne ambiance au quotidien).

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci à **Mr. Grib Hocine**, Professeur à l'ENP, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Merci également à **Mr. BACHARI Khaldoun** (Directeur de recherche au CRAPC), **Mr. DROUCHE Madani** (Professeur à l'ENP), **Mr. ABDESMED Djamel** (Professeur à l'USTHB) et **Mr. METREF Farid** (Professeur à l'USTHB) d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à remercier profondément ma copine et amie de toujours **Sabrina** pour sa présence et ses encouragements au quotidien.

Je souhaite faire part de ma plus profonde gratitude à chacun des membres de ma Famille. Je ne remercierai jamais assez **mes chers parents** que j'espère avoir rendus fiers de moi. Ce travail n'aura jamais pu aboutir sans leur support et leur confiance. Je leur dédie donc cette thèse.

Je remercie aussi ma sœur **Hana** et mes frères **Wassim** et **Amine** qui m'ont soutenu et encouragé toujours.

Je ne saurai jamais comment remercier mon mari **Sofiane** pour sa patience, son soutien sans faille, sa compréhension et ses sacrifices.

Je ne pouvais terminer que par remercier mes petit **Mohamed Anes et Amdjed** qui me comblent de bonheur depuis le jour de leur naissance par leurs sourires, câlins, regard et beaucoup de belles choses dans lesquels je peux lire tout l'amour qu'ils me portent. Vous êtes toute ma vie mes chéris, et je ne cesserai jamais de le penser et de te le dire.

## ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو اظهار أهمية استعمال المتماثرات الشاردية لتطوير سلسلة جديدة من الأغشية العضوية التي تتميز بالنفادية والانتقائية العاليتين وخصائص مقاومة الانسداد الغشائي للتنقية وتصفية المياه. من خلال هذا البحث، تم اثبات فعالية نوعية من المتماثرات الشاردية في تشكيل طبقة عازلة على سطح غشاء الدعامة تتميز بقدرة ترشيح عالية من أجل استعمالها في عملية الترشيح الدقيق. تم تركيب هذا النوع من الأغشية بتغليف سطح غشاء الدعامة أولاً باستخدام محلول المتماثرات الشاردية ومن ثم تجفيفه لمدة معينة قبل سكب محلول الهكسان الذي يحتوي على مركب كلوريد الترمزوي على سطح الغشاء. تحدث عملية البلمرة مباشرة على السطح بين الهكسان و الماء مما يتسبب في تشكيل طبقة عازلة. كل الأغشية المتحصل عليها تم تحليلها بواسطة الأشعة تحت الحمراء، المجهر الإلكتروني، الأشعة السينية المشتتة للطاقة، المجهر للقوة الذرية و تم تحديد زوايا الاتصال مع الماء. أجري تجارب الترشيح الدقيق بنجاح من أجل دراسة قدرة الترشيح و خصائص الفصل الغشائي للأغشية المركبة. و أخيراً، تم اجراء اختبار مضاد للجراثيم لدراسة مدى قدرة مقاومة الأغشية المركبة للانسداد الحيوي.

**الكلمات الرئيسية:** المتماثرات الشاردية؛ تركيب؛ متماثرات؛ الترشيح الدقيق؛ التنقية؛ الفصل؛ الانسداد الحيوي.

## Abstract:

The aim of this work is to show the interest of the use of polyelectrolytes to develop new series of polymeric membranes featuring high permeability, selectivity and anti-fouling properties for clean water production and purification.

In this thesis work, the use of chitosan and polyethylene imine as an efficient polyelectrolyte for the formation of an ultrathin high-performance rejection layer over an ultrafiltration membrane support has been demonstrated for its application in nanofiltration (NF) process. The membranes are synthesized by coating the aqueous polyelectrolyte solution on the surface of PES/PAN support first and partially dried in the fume hood for a certain period of time, before the introduction of hexane solution containing trimesoyl chloride (TMC) on its surface. The cross-linking reaction then took place immediately at the interface between hexane and water. The resulting membranes were characterized by Fourier Transform Infra-red (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX), Atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements.

Nanofiltration experiments have been successfully carried out to investigate the filtration performances and separation properties of the resulting membranes. Finally, an antibacterial test was performed to study the anti-biofouling performances of the membranes.

**Key words:** Polyelectrolyte, synthesis, Polymer, membrane, Nanofiltration, purification, separation, biofouling.

## Résumé :

Le but de ce travail est de montrer l'intérêt de l'utilisation des poly-électrolytes pour développer une nouvelle série de membranes polymériques caractérisées par une perméabilité, une sélectivité et des propriétés de résistance au colmatage élevées pour la production et la purification de l'eau.

Au cours de ce travail de thèse, l'efficacité de deux polyélectrolytes (chitosane et polyéthylène imine) pour la formation d'une couche de rétention à haute performance sur un support de membrane d'ultrafiltration a été démontrée pour son application dans le procédé de nanofiltration (NF). Les membranes sont synthétisées en revêtant d'abord la solution aqueuse de polyélectrolyte sur la surface du support PES / PAN et la séchée sous la hotte pendant un certain temps avant l'introduction de la solution d'hexane contenant le chlorure de trimésyle (TMC) sur sa surface. La réaction de polymérisation/réticulation a ensuite eu lieu immédiatement à l'interface entre l'hexane et l'eau. Les membranes obtenues ont été caractérisées par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR), microscopie électronique à balayage (MEB), rayons X à dispersion d'énergie (EDX), microscopie à force atomique (AFM) et mesures d'angle de contact.

Des expériences de nanofiltration ont été menées avec succès pour étudier les performances de filtration et les propriétés de séparation des membranes obtenues. Enfin, un test antibactérien a été réalisé pour étudier la résistance des membranes au bio-colmatage.

**Mots clés :** Polyélectrolyte, synthèse, Polymère, membrane, Nanofiltration, purification, separation, bio-colmatage.

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

**Introduction générale** **21**

## **Chapitre I : Généralités sur les procédés membranaire**

I.1 Introduction	26
I.2. La filtration membranaire	26
I.2.1 Procédés baromembranaires	29
I.2.1.1 La microfiltration (MF)	29
I.2.1.2 L'ultrafiltration (UF)	30
I.2.1.3 Nanofiltration (NF)	31
I.2.1.4 L'osmose inverse (OI)	32
I.2.2 Les systèmes de filtration sur membrane	33
I.2.2.1 Filtration frontale	33
I.2.2.2 Filtration tangentielle	34
I.3 Membranes permselectives	35
I.3.1 Classification des membranes	35
I.3.1.1 Classification selon la porosité des membranes	35
I.3.1.1.1 Membranes poreuses	35
I.3.1.1.2 Membranes denses	36
I.3.1.2 Classification selon la structure des membranes	36
I.3.1.2.1 Les membranes symétrique (ou isotropes)	36
I.3.1.2.2 Les membranes asymétriques ou anisotropes	36
I.3.1.2.3 Membranes composites	37
I.3.1.3 Classification selon la géométrie des membranes et modules de filtration adaptés	38
I.3.1.3.1 Membranes planes	38
a) Module Plan	38



b) Module bobiné en spirale	38
I.3.1.3.2 Membranes tubulaires	39
I.3.1.3.3 Membranes fibres creuses	40
I.3.1.3.4 Membranes immergées	41
I.3.1.4 Classification selon la nature chimique des matériaux membranaires	42
I.3.1.4.1 Membranes minérales (ou inorganiques)	42
I.3.1.4.2 Membranes organiques	42
I.3.1.4.3 Membranes hybrides	43
I.3.1.4.4 Membranes échangeuses d'ions (MEI)	43
I.3.2 Techniques d'élaboration des membranes organiques	44
I.3.2.1 La cryo-précipitation ou précipitation par refroidissement	44
I.3.2.2 Précipitation par évaporation sélective	44
I.3.2.3 Précipitation à partir de la phase vapeur	44
I.3.2.4 Coagulation par immersion dans un non solvant	45
I.3.3 Grandeurs caractéristiques des membranes de nanofiltration	45
I.3.3.1 Le flux volumique et perméabilité hydraulique	45
I.3.3.2 La résistance hydraulique ( $R_m$ )	46
I.3.3.3 Taux de rétention des solutés	47
I.3.3.4 Seuil de coupure (MWCO)	47
I.3.3.5 Sélectivité des membranes de nanofiltration	48
I.3.3.5.1 Effet d'exclusion stérique (Modèle du tamis moléculaire)	48
I.3.3.5.2 Effets électriques	49
I.3.3.5.3 Effets diélectriques	50
I.3.3.6 Phénomènes limitant le transfert de matière en nanofiltration	51
I.3.3.6.1 Le colmatage	51
a) Adsorption	51
b) Blocage de pores	51
c) Formation de dépôt ou de gel	52
d) Formation de biofilm	52
I.3.3.6.2 Polarisation de concentration	53
I.3.3.7 Nettoyage des membranes	55
I.3.3.7.1. Nettoyage physique	55
I.3.3.7.2. Nettoyage chimique	56

I.3.3.7.3. Réduction du colmatage des membranes par modification de surface	57
Références bibliographiques	58

## **Chapitre II : Méthodes de modification des membranes organiques**

II.1. Modification en masse	67
II.1.1. Sulfonation	67
II.1.2. Carboxylation	71
II.1.3. Mélanges de polymères avec des additifs	71
II.1.3.1. Incorporation de polymères hydrophiles	73
II.1.3.2. Incorporation de copolymères amphiphiles	73
II.1.3.3. Incorporation de nanoparticules inorganiques	74
II.2. Modification en surface	75
II.2.1. Traitement thermique	75
II.2.2. Post traitement par des solvants	75
II.2.3. Revêtement en surface	76
II.2.3.1. Les revêtements non permanents	76
II.2.3.2. Les revêtements permanents	76
II.2.4. polymérisation inter-faciale	77
II.2.5. Traitement plasma	77
II.2.6. Modification de surface par greffage	79
II.2.6.1. Greffage induit par irradiation UV	80
II.2.6.2. Greffage induit par irradiation plasma	80
II.2.6.3. Greffage induit par rayonnement ionisant	80
II.2.6.4. Greffage induit par l'ozone	81
II.2.7. Polydopamine	81
Références bibliographiques	82

## **Chapitre III : Matériels et méthodes expérimentales**

III.1. La synthèse des supports membranaires	90
III.1.1. Produits utilisés	90
III. 1.1.1. Polymères	90

III.1.1.2. Les solvants	92
III.1.2. Appareil utilisé pour la préparation des membranes	92
III.1.3. Méthode d'élaboration des supports membranaires d'ultrafiltration	93
III.2. Modification de la surface membranaire	94
III.2.1. Modification de la surface des supports à base de PES	94
III.2.1.1. Synthèse des nanoparticules de cuivre modifiées par PEI	94
III.2.1.2. Synthèse des membranes composites et nanocomposites à couche polyamide mince	95
III.2.2. Modification de la surface des supports à base de PAN	97
III.2.2.1. Hydrolyse du support membranaire à base de PAN	97
III.2.2.2. Synthèse des membranes composites à couche mince de chitosane	97
III.3. Techniques de caractérisation et d'analyse	98
III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (modes ATR-FTIR)	98
III.3.1.1. Introduction	98
III.3.1.2. Principe	98
III.3.1.3. Appareillage	99
III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	100
III.3.2.1. Introduction	100
III.3.2.2. Principe	100
III.3.2.3. Appareillage	100
III.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)	101
III.3.3.1. Introduction	101
III.3.3.2. Principe	101
III.3.3.3. Appareillage	101
III.3.4. Angle de contact	102
III.3.4.1. Introduction	102
III.3.4.2. Principe	102
III.3.4.3. Appareillage	103
III.3.5. La Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS)	103
III.3.5.1. Introduction	103
III.3.5.2. Principe	104
III.3.5.3. Appareillage	104
III.3.6. Technique d'agitation sous ultrasons	105
III.4. Activité antimicrobienne des membranes nanocomposites	106

III.5. Pilotes et protocoles expérimentaux de filtration	106
III.5.1. Cellule de filtration membranaire	106
III.5.1.1. Module de filtration frontale	107
III.5.1.2. Module de filtration tangentielle	108
III.5.2. Protocoles de filtration	109
III.5.2.1. Filtration de l'eau	109
III.5.2.2. Filtration des solutions	109
III.5.2.3. Tests de stabilité des membranes	110
Références bibliographiques	111

## **Chapitre VI : Résultats et discussion**

VI.1. Optimisation du choix des couples polymère/solvant et polymère/polymère pour la synthèse des supports membranaires	113
VI.2. La modification des membranes	115
VI.2.1. Mélanges avec des polymères hydrophiles	116
VI.2.2. Polymérisation interfaciale	116
VI.2.2.1. Formation de la couche polyamide	116
VI.2.2.2. Formation des nanoparticules de cuivre modifiées par le PEI	118
VI.2.2.3. L'interaction polyamide/CuNPs	118
VI.2.3. Revêtement interfacial	119
VI.3. Caractérisation physico-chimiques des membranes élaborées	120
VI.3.1. Caractérisation des membranes élaborées par FTIR	120
VI.3.1.1. Caractérisation des polymères utilisés	120
VI.3.1.2. Caractérisation des membranes modifiées en surface	122
VI.3.1.2.1. Caractérisation des membranes PES/PEG	122
VI.3.1.2.2. Caractérisation des membranes PAN et PAN hydrolysées (HPAN)	123
VI.3.1.2.3. Caractérisation des membranes composites à couche polyamide mince	125
VI.3.1.2.4. Caractérisation des membranes nanocomposites à couche polyamide mince	127
VI.3.1.2.5. Caractérisation des membranes composites à couche réticulée	127
VI.3.2. Caractérisation des propriétés de surface	128

VI.3.2.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	128
VI.3.2.1.1. Caractérisation des membranes composites et nanocomposites à couche polyamide mince	128
VI.3.2.1.2. Caractérisation des membranes composites à couche mince réticulée	132
VI.3.2.2. Caractérisation des membranes élaborées par microscopie à force atomique (AFM)	133
VI.3.2.3. Caractérisation des membranes élaborées par la mesure des angles de contact	135
VI.4. Application des supports membranaires élaborés en ultrafiltration	138
VI.4.1. Effet de la concentration initiale du polymère PES	138
VI.4.2. Effet de l'hydrolyse de la membrane support en PAN	139
VI.5. Application des membranes composites en Nanofiltration	140
VI.5.1. Effet de la concentration du monomère PIP sur les performances des membranes composites à base du PES	140
VI.5.2. Effet de la concentration du chitosane sur les propriétés des membranes composite à base de PAN	141
VI.5.3. Effet de la concentration des nanoparticules sur les performances des membranes nanocomposites à base de PES	142
VI.5.4. Effet de la pression transmembranaire sur les performances des membranes composites à base de PES	145
VI.6. Mesure de la quantité de cuivre chargé dans les différentes membranes nanocomposites	146
VI.7. Etude de l'activité antimicrobienne des membranes nanocomposites	147
VI.8. Stabilité dans le temps des membranes nanocomposites	149
Références bibliographiques	151
<b>Conclusion générale</b>	<b>156</b>
<b>Annexes</b>	<b>159</b>

# Liste des abréviations

Da : Dalton

MF : Microfiltration

UF : ultrafiltration

NF : Nanofiltration

OI : Osmose inverse

MES : Matières en suspension

NEP : Nettoyage en place

Pa : Pascal

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

TFC : Membrane composite à couche mince (Thin Film Composite)

TFN : Membrane nanocomposite à couche mince (Thin Film Nanocomposite)

$D_i$  : Diamètre interne (millimètre)

$D_e$  : Diamètre externe (millimètre)

BRM : Bioréacteur à membrane

MEI : membrane échangeuse d'ions

UV : ultraviolet

PDA : Polydopamine

DPA : Dopamine

NIPS : Non solvent Induced Phase Separation

PIP: Pipérazine

TMC : Trimesoylchloride

ATR-FTIR: Attenuated Total Reflexion – Infrarouge à transformé de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

$R_x$  : rayon X

EDX : *Energie Dispersive de rayons X*

ICP-Ms : Spectroscopie de masse par plasma à couplage inductif

MWCO : Seuil de coupure d'une membrane

TR : Taux de rejet (%)

EPS : Exo-polysaccharides

DS : degré de sulfonation

RMN : résonance magnétique nucléaire

ROS : Espèce réactives de l'oxygène

HSP : Paramètres de Solubilité de Hansen

PA : polyamide

PSu : Polysulfone

PES : Polyéthersulfone

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

PAN : Polyacrylonitrile

HPAN : Polyacrylonitrile hydrolysé

PVC : Polychlorure de vinyle

PEG : Polyéthylène glycol

PEI : Polyéthylène imine

NPs : Nanoparticules

DMF : N,N-Diméthylformamide

DMA<sub>c</sub> : Dimethylacetamide

Q<sub>A</sub> : Débit d'alimentation (m<sup>3</sup>/s)

Q<sub>P</sub> : Débit de perméat (m<sup>3</sup>/s)

Q<sub>R</sub> : Débit de retentât (m<sup>3</sup>/s)

ΔP : Gradient de pression (Pascal)

ΔC : Gradient de concentration

ΔE : Gradient de potentiel électrique

$\Delta\pi$  : Pression osmotique

$\Delta P_e$  : Pression opérante

$J_w$  ou  $J_v$ : Flux volumique transmembranaire (L/m<sup>2</sup>h)

$J_i$  : Flux ionique

$\Delta P$  : Pression transmembranaire (Bar)

$K_p$  : coefficient de perméabilité de Darcy (m<sup>2</sup>)

$\mu$  : La viscosité dynamique de l'eau (Pa.s)

$L_p$  : Perméabilité d'une membrane (L/m<sup>2</sup>h bar)

$R_m$  : résistance hydraulique

Ret : Taux de rétention (%)

$r_s$  : Rayon de soluté (μm)

$r_p$  : Rayon de pore (μm)

$\lambda$  : Le coefficient de partage

$R_a$  : Rugosité arithmétique (nm)

$R_{rms}$  : Rugosité quadratique moyenne (nm)

$\theta$  : Angle de contact (°)

$\delta_t$  : Solubilité totale de Hansen

$\delta_d$  : Les forces de dispersion de London

$\delta_p$  : Les forces de polarité de Keesom

$\delta_h$  : Les forces de liaison hydrogène

$D_{s-p}$  : Distance moléculaire entre le solvant et le polymère



# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1 :</b> Schéma du principe de la filtration membranaire.	27
<b>Figure I.2 :</b> Sélection d'un procédé membranaire.	
<b>Particules :</b> MES+colloïdes, substances dissoutes, parasites, levures, bactéries, virus, protéines, pesticides.	28
<b>Figure I.3 :</b> Classification des procédés baromembranaires en fonction de la taille des espèces retenues.	29
<b>Figure I.4 :</b> Mécanisme séparatif de la nanofiltration.	32
<b>Figure I.5:</b> Représentation schématique du phénomène d'osmose et d'osmose inverse.	33
<b>Figure I.6:</b> Filtration frontale: (a) schéma du principe, (b) courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt.	34
<b>Figure I.7 :</b> Filtration tangentielle: (a) schéma du principe, (b) courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt.	35
<b>Figure I.8:</b> Membrane de structure symétrique.	36
<b>Figure I.9 :</b> Membrane de structure asymétrique.	37
<b>Figure I.10 :</b> Représentation schématique d'une membrane composite.	37
<b>Figure I.11 :</b> Module plan de type filtre-presse.	39
<b>Figure I.12 :</b> Module à enroulements spiralés.	39
<b>Figure I.13:</b> Module tubulaire.	40
<b>Figure I.14 :</b> Module en fibres creuses.	41
<b>Figure I.15 :</b> Schéma d'une membrane immergée (gauche) et une image d'un faisceau de fibres sous aération (droite).	42
<b>Figure I.16 :</b> Principe de l'électrodialyse conventionnelle.	43
<b>Figure I.17 :</b> Flux volumique en fonction de la pression transmembranaire.	46
<b>Figure I.18:</b> Courbe de tamisage pour la détermination du seuil de coupure d'une membrane.	48
<b>Figure I.19:</b> Modèle de rejet basé sur l'effet stérique.	49
<b>Figure I.20:</b> Modèle de rejet suivant la charge de la membrane.	50
<b>Figure I.21:</b> Étapes de formation de bio-film sur la surface membranaire.	53

<b>Figure I.22</b> : Représentation de la couche de polarisation.	54
<b>Figure I.23</b> : Représentation schématique de la procédure de rétrolavage.	55

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b> : Sulfonation du PSu par le tri-méthyle silylchloro sulfonate.	69
<b>Figure II.2</b> : Méthode de carboxylation de PSu.	72
<b>Figure II.3</b> : Organisation des copolymères amphiphiles dans une membrane polymérique.	74
<b>Figure II.4</b> : Image MEB d'une membrane composite à couche mince (TFC).	77
<b>Figure II.5</b> : Principe de fonctionnement du plasma.	78
<b>Figure II.6</b> : Schéma des différentes modifications suite aux réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère (A : représente les groupements latéraux du polymère initial, X : représente les nouvelles fonctions chimiques).	79
<b>Figure II.7</b> : Schéma de modification de surface par PDA.	81

## Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : Appareil utilisé pour l'étalement automatique des solutions polymériques pour la préparation des membranes.	92
<b>Figure III.2</b> : Les supports métalliques utilisés pour la modification de surface.	96
<b>Figure III.3</b> : Schéma de principe de la FTIR.	99
<b>Figure III.4</b> : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDX ».	100
<b>Figure III.5</b> : Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.	102
<b>Figure III.6</b> : Principe de fonctionnement d'un goniomètre.	103
<b>Figure III.7</b> : Evolution de l'angle de contact en fonction du degré d'hydrophobicité.	103
<b>Figure III.8</b> : Principe de fonctionnement du système ICP-MS.	104
<b>Figure III.9</b> : Principe de fonctionnement d'un sonicateur.	105
<b>Figure III.10</b> : Formation d'agrégats et agglomérats depuis des nanoparticules.	106
<b>Figure III.11</b> : Cellule de filtration frontale : (a) la cellule ouverte, (b) bac d'alimentation vue de bas, (c) la cellule fermée.	107
<b>Figure III.12</b> : Cellule de filtration tangentielle.	108

## Chapitre VI

<b>Figure VI.1 :</b> Les différentes étapes de la formation de la couche mince [19] : (a) mise en contact des deux monomères, (b) La formation de la couche initiale, (c) Ralentissement de la polymérisation (d) Croissance à diffusion limitée.	117
<b>Figure VI.2 :</b> Réaction de polymérisation interfaciale entre PIP et TMC.	117
<b>Figure VI.3 :</b> Mécanisme de formation du complexe PEI/CuNPs.	118
<b>Figure VI.4 :</b> Mécanisme de l'interaction polyamide/CuNPs.	119
<b>Figure VI.5 :</b> Réaction de réticulation interfaciale entre chitosane et TMC.	119
<b>Figure VI.6 :</b> Spectre FTIR du polymère polyéthersulfone (PES).	121
<b>Figure VI.7 :</b> Spectre FTIR du polymère poly acrylonitrile (PAN).	121
<b>Figure VI.8 :</b> Les spectres FTIR-ATR des membranes en (PES+PEG).	122
<b>Figure VI.9 :</b> Spectres FTIR-ATR des membranes en (PES+PEG) à différentes concentration du PES. PEG (poids %) = 6%.	123
<b>Figure VI.10 :</b> Mécanisme de l'hydrolyse de la surface du PAN par NaOH.	124
<b>Figure VI.11 :</b> Les spectres FTIR -ATR des membranes du polymère PAN avant et après hydrolyse.	125
<b>Figure VI.12 :</b> Spectres FTIR -ATR des membranes support à base de PES et membrane composite (TFC) : (a) dans la région $4000\text{ cm}^{-1}$ à $650\text{ cm}^{-1}$ (b) dans la région $2000\text{ cm}^{-1}$ à $1000\text{ cm}^{-1}$ . Concentration de PIP est 0,2 % en poids.	126
<b>Figure VI.13 :</b> Spectres FTIR -ATR de la membrane composite (TFC) et des membranes nanocomposites (TFN1, TFN2 et TFN3).	127
<b>Figure VI.14 :</b> Spectres FTIR-ATR des membranes HPAN et HPAN-Chitosane/TMC. Concentration de chitosane est 1% en poids.	128
<b>Figure VI.15 :</b> Morphologie de surface des membranes : (a, b) : TFC, (c, d) : TFN1, (e, f) : TFN2 et (g, h) TFN3.	131
<b>Figure VI.16 :</b> Morphologie de la coupe transversale des membranes : (a) TFC, (b) TFN1, (c) TFN2 et (d) TFN3.	131
<b>Figure VI.17 :</b> Cartographie EDX de la membrane TFN1.	132
<b>Figure VI.18 :</b> Morphologie de la coupe transversale des membranes : (a) M1, (b) M2 et (c) M3.	133

<b>Figure VI.19</b> : Topographies en microscopie AFM des membranes: (a) TFC, (b) TFN1, (c) TFN2, et (d) TFN3.	135
<b>Figure VI.20</b> : Angles de contact des membranes à base de PAN.	136
<b>Figure VI.21</b> : Angles de contact des membranes à base de PES.	137
<b>Figure VI.22</b> : Effet de la concentration initiale du polymère PES sur le flux de l'eau.	138
<b>Figure VI.23</b> : Effet de l'hydrolyse des membranes à base du PAN sur le flux de l'eau.	139
<b>Figure VI.24</b> : Effet de la concentration du monomère PIP sur les propriétés des membranes composites à base de PES.	141
<b>Figure VI.25</b> : Effet de la concentration du chitosane sur les propriétés des membranes composite à base de PAN.	142
<b>Figure VI.26</b> : Effet de la concentration des nanoparticules sur le Flux de l'eau des différentes membranes : TFC, TFN1, TFN2 et TFN3.	143
<b>Figure VI.27</b> : Effet de la concentration des nanoparticules sur le flux des sels pour les différentes membranes : TFC, TFN1, TFN2, TFN3. [Sels] = 1.0 g L <sup>-1</sup> .	144
<b>Figure VI.28</b> : Effet de la concentration des nanoparticules sur les taux de rétention des différentes membranes composites : TFC, TFN1, TFN2, TFN3.	145
<b>Figure VI.29</b> : Effet de la pression transmembranaire sur les performances des différentes membranes composites : TFC, TFN1, TFN2, TFN3.	146
<b>Figure VI.30</b> : Quantité de cuivre chargé en fonction des différentes membranes nanocomposites.	147
<b>Figure VI.31</b> : Activité antibactérienne des membranes élaborées (a) Taux de viabilité des bactéries sur les membranes TFC, TFN1, TFN2 et TFN3 (b) Taux de croissance de E. coli sur les membranes par la méthode de numération sur plaque de culture.	149
<b>Figure VI.32</b> : Tests de stabilité dans le temps de la membrane nanocomposite (TFN1).	150

# Liste des tableaux

## Chapitre I

<i>Tableau I.1</i> : Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice.	27
<i>Tableau I.2</i> : Les domaines d'applications des membranes de microfiltration.	30
<i>Tableau I.3</i> : Les domaines d'applications des membranes d'ultrafiltration.	31
<i>Tableau I.4</i> : Les différents types de blocage de pores en filtration frontale.	52
<i>Tableau I.5</i> : Produits utilisés lors de nettoyages chimiques.	56
<i>Tableau I.6</i> : Evaluation des contributions.	57

## Chapitre II

<i>Tableau II.1</i> : Avantages et inconvénients des agents sulfonants.	70
-------------------------------------------------------------------------	----

## Chapitre III

<i>Tableau III.1</i> : structures chimiques et propriétés physiques des polymères utilisés.	91
<i>Tableau III.2</i> : propriétés physiques des différents solvants utilisés.	92
<i>Tableau III.3</i> : Compositions des différents supports synthétisés à base de PES.	93
<i>Tableau III.4</i> : La composition de la membrane synthétisée à base de PAN.	94
<i>Tableau III.5</i> : structures chimiques et caractéristiques des monomères et solvant utilisés.	94
<i>Tableau III.6</i> : Produits utilisés lors de la synthèse des nanoparticules de cuivre modifiées par le PEI.	95
<i>Tableau III.7</i> : Composition des membranes composite à couche mince.	96
<i>Tableau III.8</i> : Composition des différentes membranes synthétisées.	97
<i>Tableau III.9</i> : Produits utilisés pour la préparation de ces solutions.	110

## Chapitre VI

<i>Tableau VI.1</i> : Paramètres de solubilité de Hansen (partiels et totaux) des polymères utilisés.	114
<i>Tableau VI.2</i> : Paramètres partiels de solubilité de Hansen des solvants utilisés et leurs distances moléculaires avec les polymères utilisés.	115
<i>Tableau VI.3</i> : Paramètres de la rugosité de surface des membranes TFC et TFN.	134

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

### INTRODUCTION GENERALE

L'eau douce est un élément indispensable à la vie et au fonctionnement de tout écosystème terrestre. Malheureusement, l'eau pure se raréfie progressivement, car les activités humaines rejettent des quantités croissantes d'espèces organiques et minérales qui ne sont pas convenablement éliminées dans la nature. La pollution des eaux, accidentelle ou volontaire, constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle une préoccupation du premier ordre tout à fait justifiée à l'échelle internationale. L'enjeu environnemental a pour objectif de mettre en œuvre des actions pour réduire le gaspillage, limiter les pollutions et économiser les ressources en eau existantes [1]. Il devient, donc, urgent de mettre en pratique un principe de précaution dans la gestion des ressources en eau, afin d'assurer leur usage durable.

A cet effet, les technologies avancées apportent des opportunités perceptibles face à cette pollution inquiétante. Les techniques de traitement des eaux doivent s'adapter aux quantités, aux types de rejets et à la destination de l'eau traitée. Les techniques actuellement utilisées pour la purification d'eau sont principalement la précipitation par voie chimique, l'adsorption sur charbon actif, la photo-catalyse, l'échange d'ions sur résines, la bio-sorption ou les procédés membranaires [2-6]. La priorité donnée aux systèmes membranaires par rapport aux technologies de séparation conventionnelles réside dans leur efficacité de séparation, leur faible consommation d'énergie, leur surface réduite et leur intérêt écologique [7]. En particulier, la nanofiltration (NF) est une nanotechnologie prometteuse appliquée principalement pour le traitement des eaux : pour l'élimination des colorants [8], le dessalement des eaux [9] et pour l'extraction des métaux lourds [10].

Des recherches intensives sont focalisées sur les membranes de nanofiltration et les propriétés physicochimiques de leur surface [11]. Une attention particulière est accordée aux membranes composites, largement utilisées pour la séparation et la purification des solutions aqueuses, pour leur coût concurrentiel et leur haute performance. Parallèlement aux applications, des recherches de plus en plus poussées ont pour objectif de mieux comprendre le fonctionnement de ces membranes, d'en créer de plus performantes ou plus spécifiques.

D'autre part, l'utilisation des poly-électrolytes chargés pour la modification des surfaces des membranes composites semble être intéressante afin de montrer les potentialités

offertes par l'association de la physico-chimie des poly-électrolytes dans les processus de fabrication des membranes.

Le but de notre travail est de montrer l'intérêt d'utiliser des poly-électrolytes afin de synthétiser, à la demande, de nouvelles membranes polymériques de compositions variables et de sélectivité nettement améliorée. La détermination des performances des membranes élaborées est suivie selon les propriétés physicochimiques de chaque membrane avant et après modification.

Nous avons structuré notre thèse en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les procédés membranaires où deux notions importantes seront détaillées : une première qui portera sur la filtration membranaire, ses concepts généraux, ses techniques ainsi que ses grandeurs caractéristiques et une deuxième sur les membranes permselectives, leurs méthodes de synthèse, leurs structures et leur composition chimique. Une dernière partie est consacrée aux phénomènes limitants le transfert de la matière en nanofiltration et le nettoyage des membranes.

Le second chapitre est réservé aux différentes méthodes de modification appliquées dans le domaine de la technologie membranaire, plus spécifiquement celles utilisées pour modifier les membranes organiques, et leurs intérêts dans l'amélioration des propriétés de filtration et de séparation ainsi que leur effet sur la diminution de l'encrassement membranaire.

Le troisième chapitre est consacré au volet « matériels et méthodes expérimentales » qui vise à développer la méthode de synthèse des différentes membranes polymériques et leurs modifications de surface, les différentes techniques de caractérisation ainsi que leur utilisation dans les pilotes de filtration.

Le dernier chapitre est réservé aux résultats et discussions, il est subdivisé en quatre parties :

La première est consacrée à l'étude thermodynamique basé sur les paramètres de solubilité de Hansen pour optimiser le choix du couple polymère/solvant et les polymères miscibles pour la synthèse des supports membranaires.

La seconde partie est réservée au développement des mécanismes intervenants lors de la modification des surfaces des différentes membranes élaborées dans le but de comprendre les phénomènes intervenants.



La troisième partie regroupe les différentes interprétations des résultats de caractérisations des membranes (FTIR-ATR, MEB-EDX, AFM, angle de contact) afin de mieux comprendre les affinités entre les différents constituants dans chaque membrane et de déceler de façon plus fine les interactions spécifiques existants en surface des matériaux membranaires.

La quatrième partie étudie l'évolution des performances des membranes élaborées telles que la perméabilité hydraulique ( $L_p$ ) et le taux de rejet. Pour cela, des tests de flux à l'eau et de différents solutés ont été effectués en utilisant les membranes élaborées dans des conditions opératoires bien déterminées.

### Références bibliographiques

- [1] P. APTEL, Filtration membranaire (OI, NF, UF): Applications en traitement des eaux, Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau, 2 (2006).
- [2] N.N. Li, A.G. Fane, W.W. Ho, T. Matsuura, Advanced membrane technology and applications, John Wiley & Sons, (2011).
- [3] A. Maurel, Techniques séparatrices à membranes, osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, Microfiltration tangentielle, Considérations théoriques, Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés, Tome I, (1993), 1-24.
- [4] J. P. Brun, Procédés de séparation par membranes, Ed Masson, (1989).
- [5] M. Pontie, Les procédés membranaires pour le traitement des eaux, (2002).
- [6] C. Bouchard, P. Kouadio, D. Ellis, M. Rahni, R. Lebrun, (2000), Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable, Vecteur Environnement, 33, 3-28.
- [7] R. Zhang, Y. Liu, M. He, Y. Su, X. Zhao, M. Elimelech, Z. Jiang, Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms, Chemical Society Reviews, 45 (2016) 5888-5924.
- [8] L. Yu, J. Deng, H. Wang, J. Liu, Y. Zhang, Improved Salts Transportation of a Positively Charged Loose Nanofiltration Membrane by Introduction of Poly(ionic liquid) Functionalized Hydrotalcite Nanosheets, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4 (2016) 3292-3304.
- [9] Y. Du, W.-Z. Qiu, Y. Lv, J. Wu, Z.-K. Xu, Nanofiltration Membranes with Narrow Pore Size Distribution via Contra-Diffusion-Induced Mussel-Inspired Chemistry, ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (2016) 29696-29704.
- [10] Y. Zhang, S. Zhang, J. Gao, T.-S. Chung, Layer-by-layer construction of graphene oxide (GO) framework composite membranes for highly efficient heavy metal removal, Journal of Membrane Science, 515 (2016) 230-237.
- [11] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, Desalination, 356 (2015) 226-254.

# **CHAPITRE I :**

## **GÉNÉRALITÉS SUR LES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES**

**Chapitre I : Généralités sur les procédés membranaires****I.1. Introduction**

Les procédés conventionnels de séparation utilisés en hydrométallurgie comme la précipitation sélective, l'échange d'ions sur résine ou l'extraction liquide - liquide sont devenus très concurrencés par un nouveau groupe de procédés utilisant des membranes synthétiques agissant comme paroi semi-perméable. Bien que l'extraction par solvant puisse être réalisée en continu, les pertes en réactifs dues à l'entraînement ou à la solubilité sont souvent très importantes.

Les procédés de séparation membranaire représentent une technologie en constante évolution du fait de la variabilité des domaines d'application ainsi que le développement de nouveaux matériaux de filtration. La compréhension des phénomènes de transport à travers les membranes ont fait l'objet de nombreuses recherches durant les deux dernières décennies. La membrane constitue l'élément essentiel du procédé. Au sens large du terme, elle peut être définie comme une interphase séparant deux milieux liquides ou gazeux permettant de contrôler de manière spécifique le transfert des constituants d'un milieu à un autre.

L'objectif principal de ce chapitre est la présentation succincte des notions générales de la filtration membranaire classique ainsi que la structure et la composition chimique des membranes utilisées dans ces procédés. Ensuite, les concepts généraux et les lois appliquées en filtration qui permettent de comprendre les phénomènes contrôlant le transfert de matière dans les membranes seront exposés. Par la suite, Les différentes techniques ainsi que les grandeurs caractéristiques seront détaillées notamment la perméabilité hydraulique des membranes et le taux de rétention. Une attention particulière sera portée sur le phénomène de colmatage membranaire et son influence sur les propriétés filtrantes des membranes ainsi que l'efficacité du nettoyage des membranes.

**I.2. Filtration membranaire :**

La filtration membranaire est une technique, qui fait intervenir une membrane permselective, appliquée pour la séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz. Son principe est basé sur le passage plus ou moins aisé d'une espèce en solution à travers une membrane sous l'action d'une force motrice [1-4] . Cette dernière est appliquée de part et d'autre des parois de la membrane et entraîne un déplacement du solvant et/ou des espèces en solution à travers la couche filtrante. Le principe de la filtration membranaire est illustré

schématiquement dans la figure I.1. Une séparation sélective des constituants d'un fluide (selon la taille, poids moléculaire, charge ... etc) résulte du contact de ce dernier, circulant à un débit  $Q_A$ , à travers une membrane permselective. Deux entités de concentrations différentes sont alors récupérées : le rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane et le perméat, de débit  $Q_P$ , qui contient les molécules qui traversent la membrane.

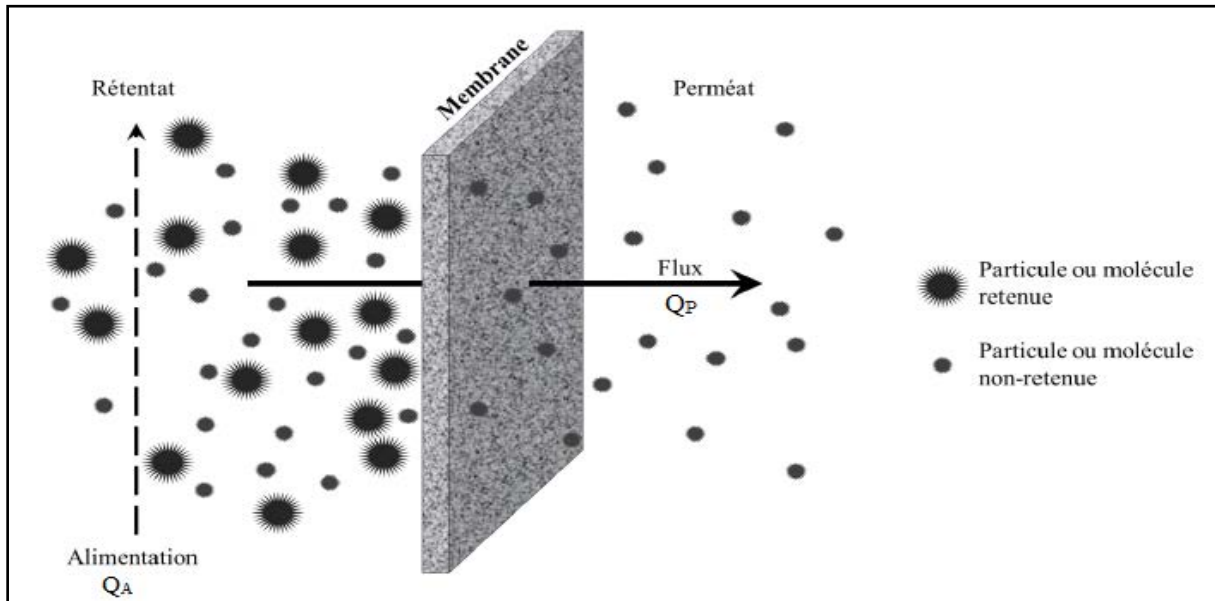


Figure I.1 : Schéma du principe de la filtration membranaire

Les différents procédés de séparation membranaires sont représentés dans le tableau I.1 et sont classés selon la nature de la phase et de la force motrice appliquée en amont et en aval de la membrane [1, 5].

Tableau I.1 : Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice

Force motrice	Procédés	Nature de la phase
Gradient de pression ( $\Delta P$ )	Osmose inverse	Liquide
	Nanofiltration	Liquide
	Ultrafiltration	Liquide
	Microfiltration	Liquide
	Pervaporation	Gaz
Gradient de concentration ( $\Delta C$ )	Dialyse	Liquide
Gradient de potentiel électrique ( $\Delta E$ )	Électrodialyse	Liquide

D'après Bergman et Lozier [6] le choix d'un procédé membranaire est basé sur les critères de qualité et de traitement voulu. La figure I.2 schématise l'organigramme permettant la sélection d'un procédé membranaire.

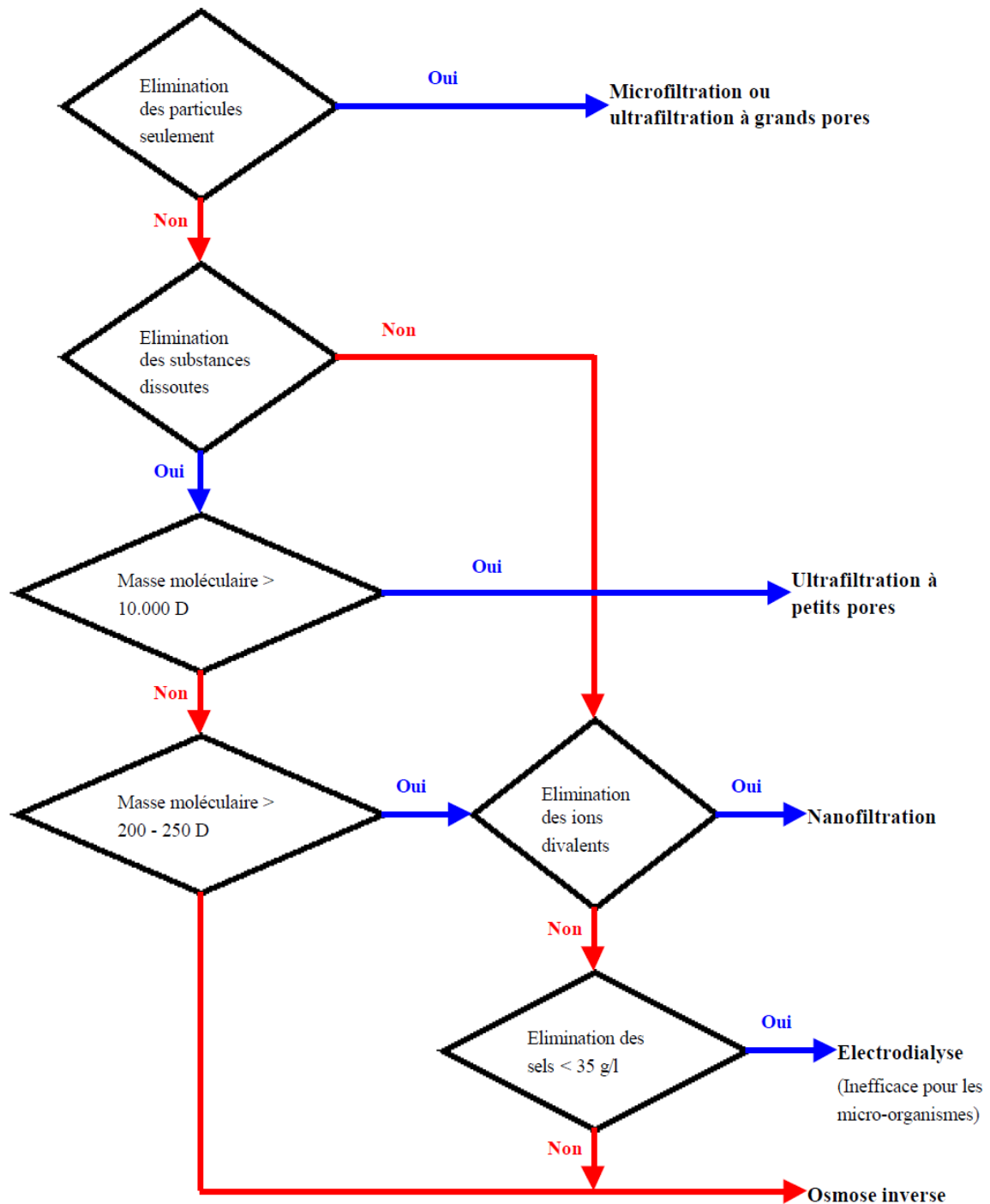


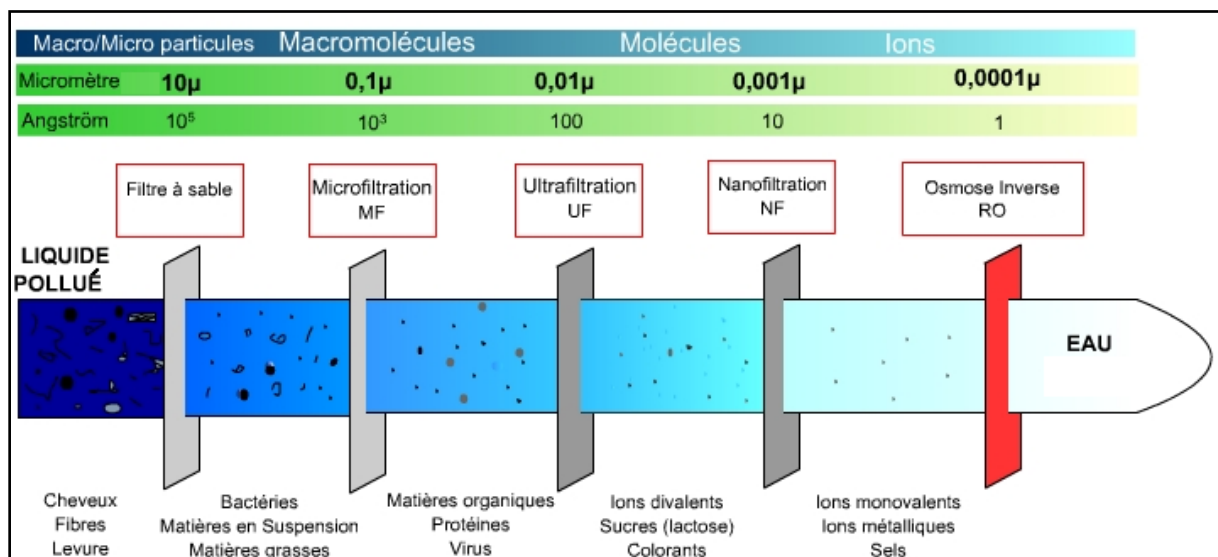
Figure I.2 : Sélection d'un procédé membranaire

Particules : MES+colloïdes, substances dissoutes, parasites, levures, bactéries, virus, protéines, pesticides.

**I.2.1 Procédés baromembranaires :**

Les procédés baromembranaires sont des technologies prometteuses dans le domaine de traitement des eaux le fait qu’aucun additif chimique, source thermique ou régénération des milieux usés ne sont exigés dans le système [7].

Ce sont des procédés de filtration membranaire où la force motrice de transfert de matière à travers la membrane est un gradient de pression exercé de part et d’autre de la membrane, également définie comme la pression transmembranaire (PTM). Chaque procédé baromembranaire est caractérisé par une plage de pression transmembranaire précise et se distingue également par la taille des pores des membranes et des espèces pouvant être retenues par la membrane comme le présente la figure I.3. La productivité ainsi que l’efficacité de ces procédés sont évaluées respectivement par la perméabilité et la sélectivité des membranes utilisées.



**Figure I.3 :** Classification des procédés baromembranaires en fonction de la taille des espèces retenues

On distingue donc les procédés suivants :

**I.2.1.1 La microfiltration (MF) :**

La microfiltration est un procédé de séparation solide/liquide à basse pression (entre 0,1 et 2 bar) , qui met en œuvre des membranes macroporeuses dont les tailles de pores sont comprises entre 0,1 et 10  $\mu$ m [8] permettent ainsi l’élimination de particules en suspension (macromolécules), des bactéries ainsi que des colloïdes de dimension comprise entre 0,1 et 20  $\mu$ m [9].

Ce procédé de séparation est l'un des plus utilisés en industrie dans des domaines variés (tableau I.2) notamment pour la stérilisation de produits thermosensibles.

**Tableau I.2** : Les domaines d'applications des membranes de microfiltration

<b>Industrie</b>	<b>Objet d'application</b>	<b>Références</b>
<b>Traitement des eaux</b>	Clarification/désinfection de l'eau, la récupération de produits chimiques utilisés dans les phases de nettoyage en place (NEP)	<b>[10, 11]</b>
<b>Agro-alimentaire</b>	séparation des émulsions eau/huile, élimination des bactéries/clarification des boissons, fractionnement de protéines de lait,	<b>[12-14]</b>
<b>Biotechnologie</b>	Concentration des cellules, séparation de biomasse, concentration d'effluents, concentration des enzymes, purification/concentration des protéines.	<b>[15-17]</b>
<b>Biomédical</b>	Récupération du sérum du sang	<b>[18]</b>

**I.2.1.2 L'ultrafiltration (UF) :**

C'est un procédé baromembranaire à faible pression transmembranaire de l'ordre de quelques bars (entre 1 et 5 bar) qui utilise des membranes méso/macroporeuses caractérisées par une couche supérieure mince, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 100 nm, et une couche support. L'ultrafiltration est située entre la nanofiltration et la microfiltration. Ces membranes peuvent retenir des colloïdes plus petits tels que les pigments et les virus non retenus en MF, mais retiennent surtout les protéines et les antibiotiques. Les principales applications industrielles de l'ultrafiltration sont les suivantes (tableau I.3) :



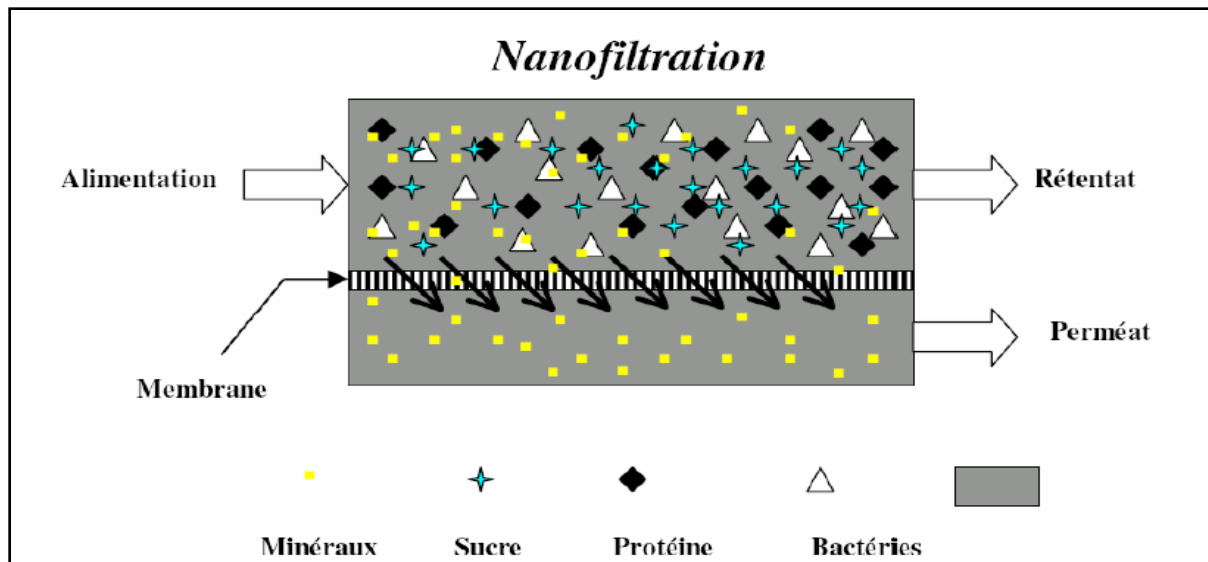
Tableau I.3 : Les domaines d'applications des membranes d'ultrafiltration

Industrie	Objet d'application	Références
<b>Environnement</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potabilisation de l'eau ou en association à un traitement biologique dans les bioréacteurs à membranes.</li> <li>- Traitement de bains de dégraissage (élimination des matières en suspensions (MES) et d'huile émulsifiée).</li> <li>- Récupération de cations métalliques par ultrafiltration assistée par complexation.</li> </ul>	[19-21]
<b>Agro-alimentaire</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Clarification du vin, des jus de fruit, fractionnement du lait...etc.</li> <li>- La concentration des protéines du lactosérum.</li> </ul>	[22-24]
<b>Bio-technologie</b>	Concentration/clarification/ déminéralisation des protéines (fermentation, sang), vaccins, ADN, antibiotiques, concentration /déméralisation des peptides	[25-27]

### I.2.1.3 Nanofiltration (NF) :

La nanofiltration est le procédé de séparation membranaire le plus récent (1990) avec des propriétés comprises entre celles de l'ultrafiltration et l'osmose inverse tant au niveau du seuil de coupure (200 à 1000 Dalton) qu'au niveau de la pression transmembranaire (5 à 25 bars). Il s'agit d'une nanotechnologie prometteuse utilisée de plus en plus dans le domaine de traitement des eaux tel que: la purification des colorants [28], le dessalement de l'eau de mer [29], l'élimination des métaux lourds [30]. Elle permet la rétention de composés ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre, d'où son nom [31].

Le mécanisme séparatif se repose sur la rétention de composés à faible poids moléculaire, tels que les sucres (glucose, fructose,...), des minéraux dissous et les sels ionisés multivalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,...), ainsi que, partiellement, les sels monovalents ce qui procure aux membranes de nanofiltration une sélectivité spécifique (figure I.4). Cette dernière n'est pas gouvernée uniquement par le phénomène d'exclusion moléculaire (liés à la taille) mais aussi par des effets électriques et diélectriques [32-36]: c'est ce qui expliquerait, que des ions monovalents, bien que leur taille est relativement faible par rapport aux pores de la membrane, puissent être partiellement retenus. En raison du pouvoir séparatif des membrane de nanofiltration, leur application a été étendue à plusieurs autres domaines tels que : l'industrie alimentaire [37, 38], la biotechnologie et l'industrie pharmaceutique [39].



**Figure I.4 :** Mécanisme séparatif de la nanofiltration

#### I.2.1.4 L'osmose inverse (OI) :

C'est un procédé à haute pression (40 à 80 bars) qui utilise des membranes denses. Le principe de transfert est totalement le contraire que celui de l'osmose naturel (pour lequel le solvant migre vers le milieu le plus concentré) d'où son nom. L'application d'une pression supérieure à la pression osmotique en amont de la membrane (milieu concentré) force le passage du solvant de l'amont vers l'aval de la membrane (figure I.5). La pression opérante ou effective tient compte de la contre pression osmotique en particulier lorsque la concentration de la solution à traiter est relativement importante :

$$\Delta P_e = \Delta P - \Delta \pi \quad \text{I.1}$$

-  $\Delta P$  : gradient de pression appliquée (Pascal)

-  $\Delta \pi$  : pression osmotique (Pascal)

Le perméat obtenu est alors constitué uniquement du solvant qui se sépare ainsi de son ou de ses solutés. La séparation solvant – soluté se fait par le mécanisme de solution – diffusion [40] : le solvant s'adsorbe dans la phase membranaire puis diffuse à travers la membrane.

Les applications de l'osmose inverse sont nombreuses, elles sont classées en deux axes : clarification (lorsque le produit d'intérêt est récupéré dans le perméat) et la concentration de soluté (lorsque le produit d'intérêt est récupéré dans le concentrât). La plupart des applications concernent la purification de l'eau, principalement le dessalement de l'eau de mer

[41-43] ou la déminéralisation des eaux saumâtres [44] pour produire de l'eau potable ainsi que l'eau ultra-pure (pour l'industrie des semi-conducteur et pharmaceutique). Il est également utilisé comme étape de concentration en particulier dans l'industrie alimentaire (concentration de jus de fruit, sucre, café ...) [45, 46] et l'industrie laitière (concentration du lait comme ingrédient de la production fromagère) [47, 48].

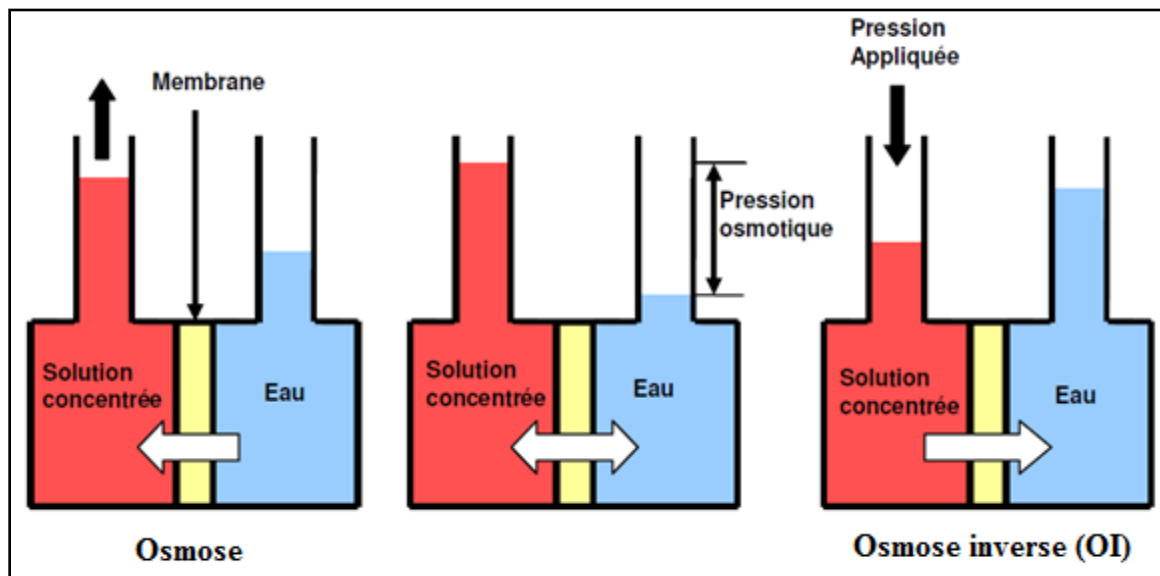


Figure I.5: Représentation schématique du phénomène d'osmose et d'osmose inverse.

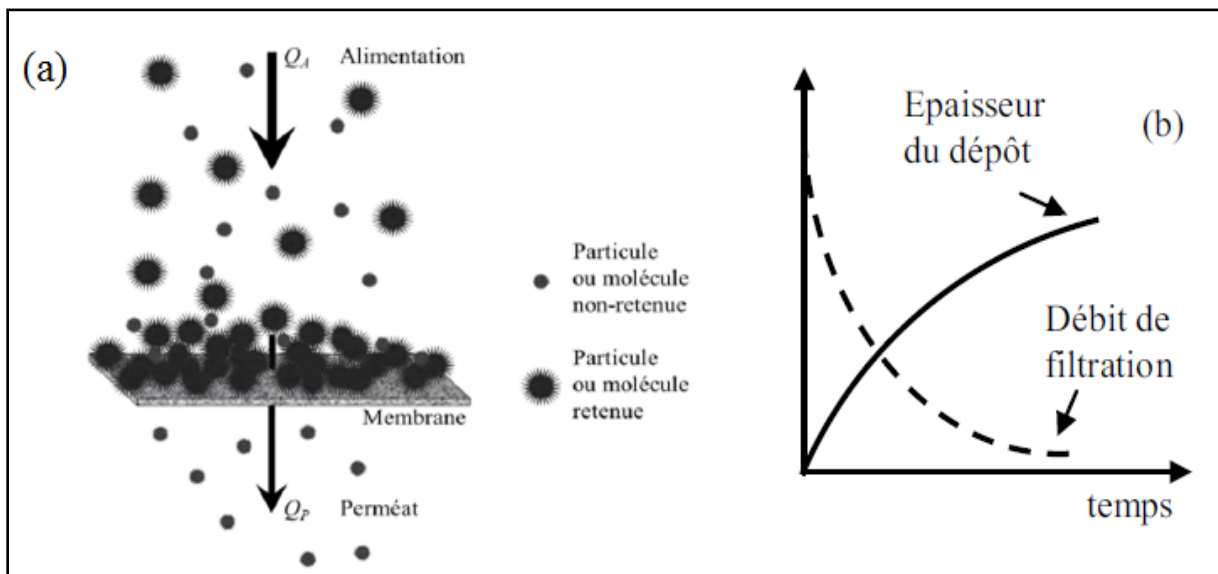
## I.2.2 Les systèmes de filtration sur membrane :

Selon l'orientation du fluide à traiter par rapport à la membrane lors d'une filtration, on peut citer deux systèmes de filtration membranaire :

### I.2.2.1 Filtration frontale :

La filtration frontale consiste à circuler le fluide d'alimentation perpendiculairement à la surface de la membrane sous un gradient de pression (figure I.6). Avec ce système de filtration, les solutés retenus s'accumulent, au fur et à mesure de l'avancement de la filtration, à la surface de la membrane ce qui entraîne une chute du flux de perméation occasionné par le dépôt formé (ou gâteau) donc le colmatage de la membrane.

Ce type de filtration est la technologie la plus simple à mettre en œuvre et la moins coûteuse vu la simplicité du montage expérimental. Elle est adaptée principalement pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres, mais elle est par contre la moins adaptée à certains procédés industriels, qui utilisent des solutions contenant des solutés colmatants. Néanmoins, elle est utilisée dans des applications pour filtrer des solutions relativement diluées et faiblement colmatantes [49].

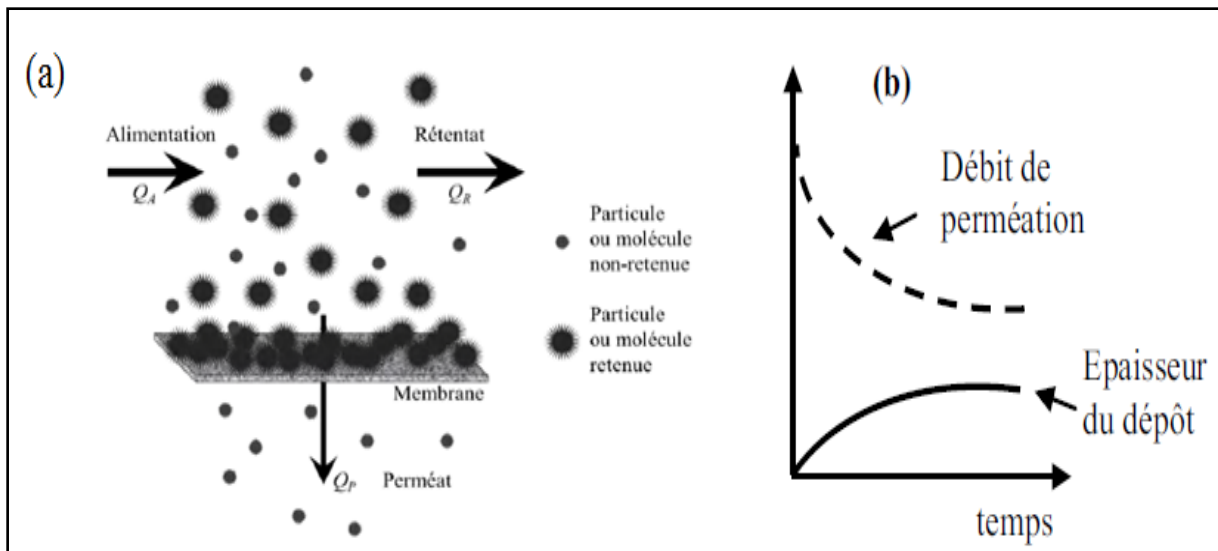


**Figure I.6:** Filtration frontale [50] : (a) schéma du principe, (b) courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt

### I.2.2.2 Filtration tangentielle :

En filtration tangentielle, le fluide d'alimentation circule parallèlement à la surface de la membrane avec un débit ( $Q_A$ ), qui se partage par la suite en deux débits : un traversant la membrane et appelé perméat ( $Q_P$ ), et un deuxième ne la traversant pas nommé retentât ( $Q_R$ ), imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière (figure I.7). Ce système de filtration fonctionne en continu ce qui nécessite la recirculation permanente des solutions d'alimentation entraînant ainsi une consommation énergétique plus importante qu'en filtration frontale [51].

Les applications de la filtration tangentielle sont multiples et de nouvelles continuent à se développer tous les jours en raison des avantages de la technologie. Elles se basent sur les opérations de clarification, concentration, fractionnement et purification.



**Figure 1.7 :** Filtration tangentielle [50] : (a) schéma du principe, (b) courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt

### I.3 Membranes permselectives :

Une membrane de filtration est une fine couche de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur séparant deux compartiments, et dotée de propriétés sélectives pour permettre le passage préférentiel d'une espèce par rapport aux autres sous l'effet d'une force de transfert. La membrane est le plus souvent solide mais elle peut être également liquide ou même gazeuse.

#### I.3.1 Classification des membranes :

Généralement, on classe les membranes permselectives suivant leur porosité, structure, géométrie ainsi que leur nature chimique.

##### I.3.1.1 Classification selon la porosité des membranes :

###### I.3.1.1.1 Membranes poreuses :

La membrane poreuse résulte de la formation d'interstices, de diamètre moyen qui varie du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres, entre les constituants solides d'une membrane au cours de la synthèse de cette dernière. Le taux de porosité d'une membrane est mesuré comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane.

Selon L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores d'une membrane sont classés en fonction de leur diamètre en trois catégories et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- Pour des diamètres inférieurs à 2 nm : micropores
- Pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm : méso-pores
- Pour des diamètres supérieurs à 50 nm : macro-pores

La géométrie des pores formés peut être bien définie mais dans la plupart des matériaux commercialisés ils sont tortueux et interconnectés.

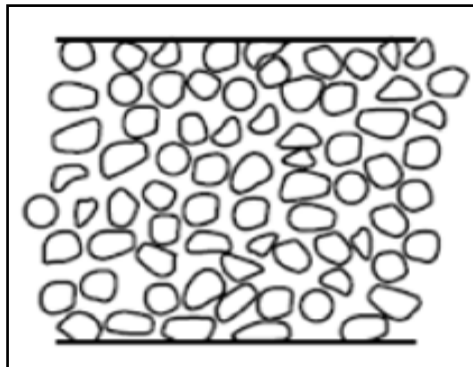
#### **I.3.1.1.2 Membranes denses :**

Les membranes denses sont caractérisées par une absence de porosité de dimension microscopique. Les matériaux utilisés pour l'élaboration de ce type de membrane sont en général des polymères organiques, des verres, des métaux ou des polymères mixtes organiques/inorganiques. Ces membranes sont idéales pour des applications nécessitant une parfaite sélectivité, mais les flux de perméation sont faibles.

#### **I.3.1.2 Classification selon la structure des membranes :**

Les membranes peuvent être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent, On distingue :

**I.3.1.2.1 Les membranes symétriques (ou isotropes) :** Elles présentent des propriétés structurales sensiblement homogènes et constantes sur toute l'épaisseur de la membrane. Elles peuvent être poreuses [52] ou denses [53] mais d'une composition unique (un seul matériau) comme illustre la figure I.8. Dans ce cas de membranes, la couche active est formée sur toute l'épaisseur.



*Figure I.8:* Membrane de structure symétrique [54]

**I.3.1.2.2 Les membranes asymétriques ou anisotropes :** ce sont des membranes à structure hétérogène agencé en deux couches, du même matériel, variable en épaisseur et porosité (figure I.9) :

- La couche active, constitue la couche séparatrice et contrôle le transfert de matière et caractérisée par une très faible épaisseur et porosité

- la sous-couche macroporeuse ou support qui représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane ce qui assure une bonne résistance mécanique.

Cette structure est la plus utilisée en filtration car elle permet l'obtention de flux volumiques plus importants par rapport à une structure symétrique [55, 56].

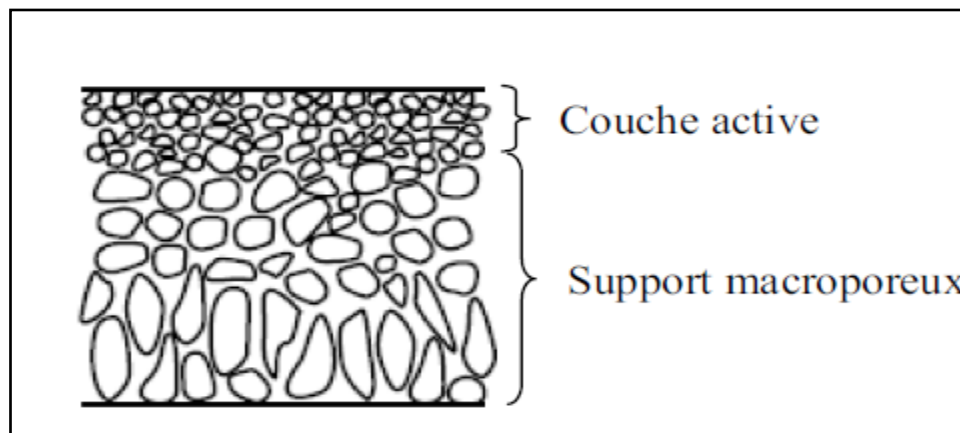


Figure I.9 : Membrane de structure asymétrique [54]

**I.3.1.2.3 Membranes composites :** appelées aussi "Thin Film Composite" (TFC), ce type de membranes sont constituées de deux ou plusieurs couches fines (de dizaines à des centaines de nanomètres), de matériaux organiques différents, qui recouvrent le support poreux (50 à 150 $\mu$ m). Il existe aussi des assemblages entre matériaux organiques et minéraux. Leur avantage réside dans la possibilité d'optimiser chaque couche séparément afin d'atteindre une meilleure résistance mécanique, stabilité ainsi que des performances de séparation favorables. Elles constituent la plupart des membranes de nanofiltration comme le cas de notre étude.

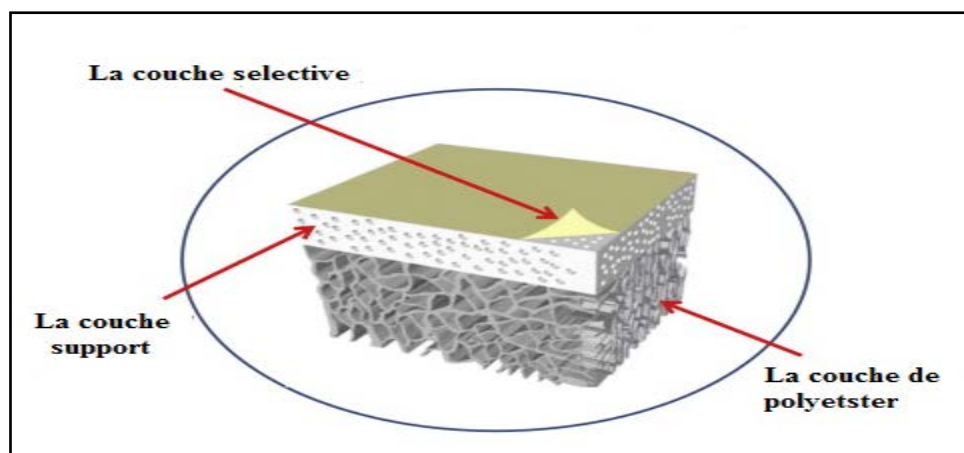


Figure I.10 : Représentation schématique d'une membrane composite [57]

### I.3.1.3 Classification selon la géométrie des membranes et modules de filtration adaptés :

Les membranes sont commercialisées sous différentes géométries [58], leur mise en œuvre dans un système membranaire, à l'échelle industrielle ou laboratoire, nécessite leur agencement en unités, appelées modules, dont le fonctionnement doit répondre à un certain nombre de critères d'ordre mécanique (étanchéité et résistance à la pression), hydrodynamique (minimiser les pertes de charge et les volumes morts) ou encore économique (compacité élevée, investissement minimal et facilité d'entretien).

Dans la plupart des cas, le module membranaire est constitué d'une entrée (l'alimentation) et de deux sorties, la partie du fluide ayant traversé la membrane (le perméat) et la partie ayant été retenue (le rétentat).

#### I.3.1.3.1 Membranes planes :

Elles se présentent sous la forme d'un film plan, de faible épaisseur (une centaine de micromètres), constituant la couche filtrante dont la résistance mécanique est assurée par un support poreux fibreux (membranes supportées).

Selon la géométrie plane de ces membranes, elles peuvent être agencées en deux configurations : le module plan de type filtre-pressé et le module bobiné en spirale.

a) **Le module plan :** consiste en un certain nombre de cellules comprenant successivement, le séparateur-joint, la membrane logée entre deux compartiments (amont et aval) et le support selon le principe de filtre-pressé (empilées en sandwich entre des supports poreux rigides et le canal d'écoulement) comme le montre la figure I.11. Ce type de modules est en général de faible efficacité car ils disposent d'une surface filtrante très faible (de 100 à 400 m<sup>2</sup> par m<sup>3</sup> occupé par module) par rapport à leur volume d'encombrement. Leurs applications sont généralement limitées aux systèmes d'électrodialyse [59, 60].

b) **Le module bobiné en spirale :** présente une configuration similaire à celle du module plan mais les membranes sont disposées entre des supports poreux souples faciles à enrouler. Son principe consiste à une succession de membrane, grille collecte de perméat en plastique, membrane et grille grossière (espace alimentation) qui sont enroulés autour d'un tube poreux central (collecteur de perméat). comme le montre la figure I.12 [61]. La surface de filtration membranaire par unité de volume du module est plus importante que celle de la conception en filtre-pressé (de l'ordre de 900 m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup>). Cette configuration est utilisée principalement dans le dessalement de l'eau. Pour éviter l'encrassement rapide des membranes, un prétraitement est nécessaire pour les eaux turbides.



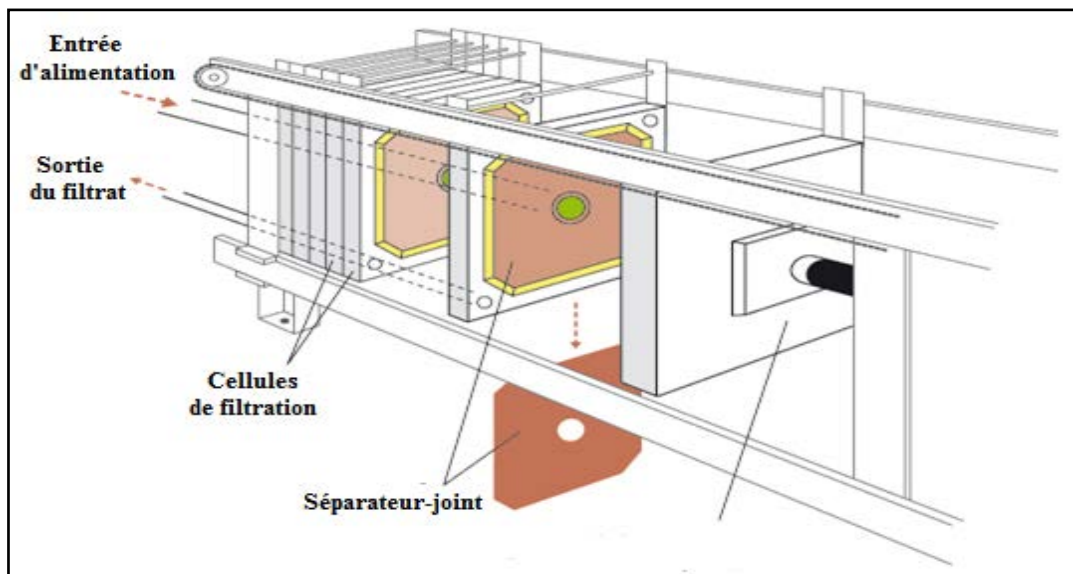


Figure I.11 : Module plan de type filtre-presse

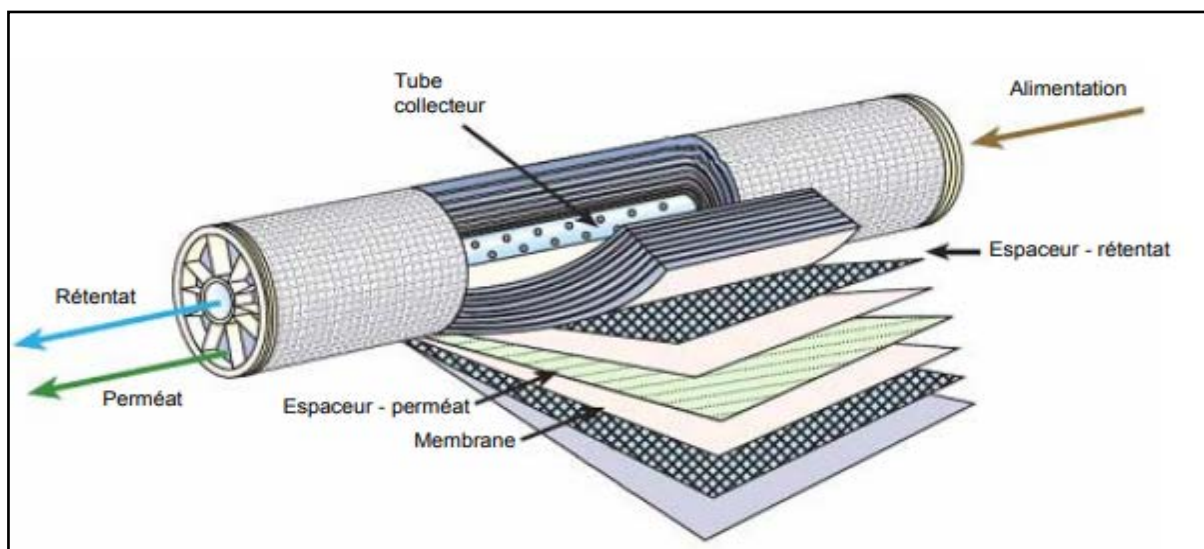


Figure I.12 : Module à enroulements spirales

### I.3.1.3.2 Membranes tubulaires :

Ce sont des membranes à géométrie cylindrique sous forme de tubes creux avec un diamètre interne ( $D_i$ ) de l'ordre du millimètre, où se situe la couche active, et un diamètre externe ( $D_e$ ) limité par l'ossature extérieure qui représente le support. On distingue des membranes tubulaires monocanaux ou multicanaux.

Elles peuvent être agencées en module tubulaire constitué par des faisceaux de tubes en série ou en parallèle de 4 à 25 mm de diamètre intérieur disposés dans une calandre (carter) (figure I.13). L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes d'une façon tangentielle et le perméat est

recueilli à l'extérieur des tubes [62]. Ces modules sont généralement limités à des applications d'ultrafiltration, pour lesquelles l'avantage de la résistance à l'encrassement de la membrane en raison de la vitesse d'écoulement élevée à l'intérieur de ces tubes surmonte le problème de leur coût élevé.

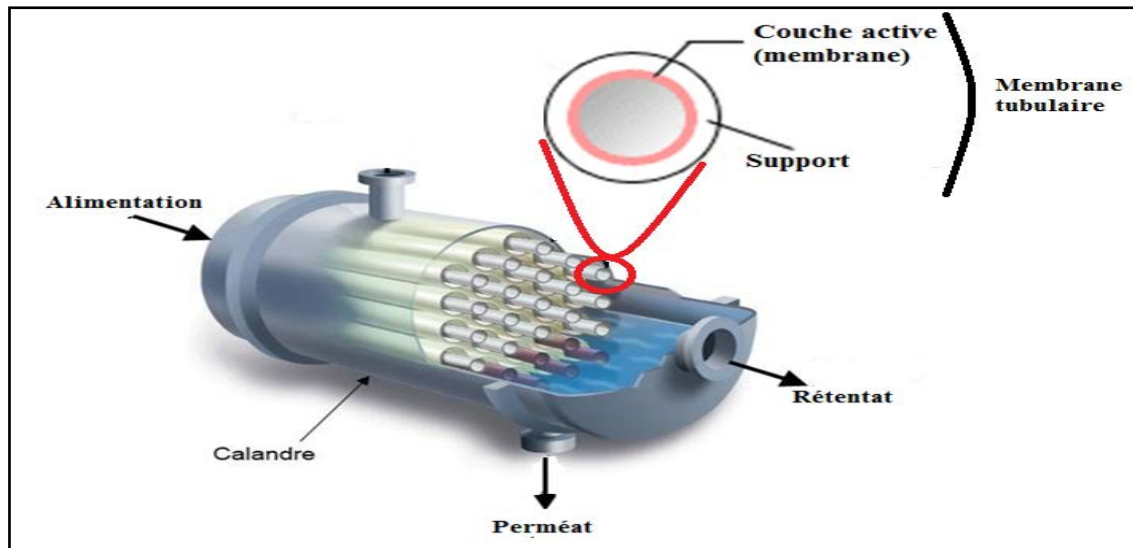


Figure I.13: Module tubulaire

#### I.3.1.3.3 Membranes à fibres creuses :

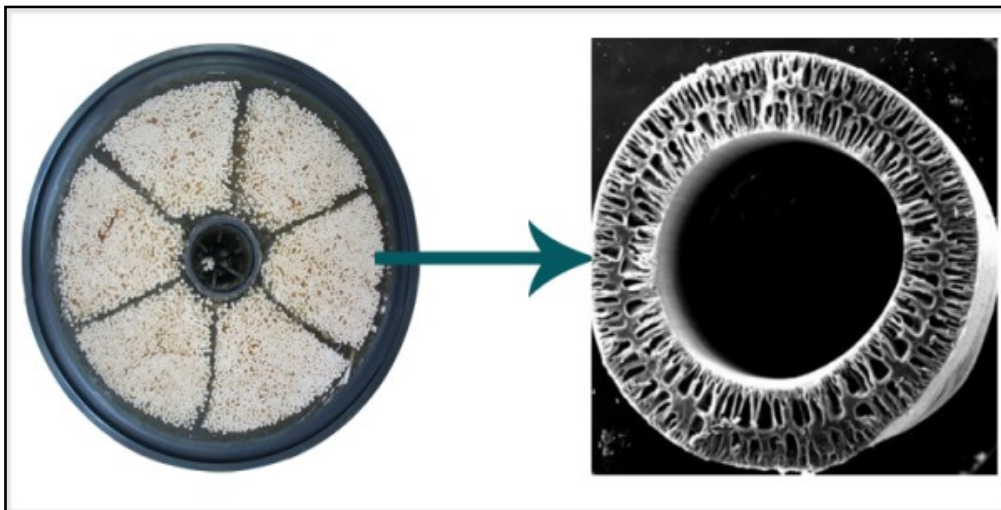
Les membranes en fibres creuses sont de véritables membranes tubulaires mais dont le diamètre extérieur est très faible (inférieur à 1 mm). Une fibre creuse est constituée de la peau (couche active) et d'une sous couche poreuse ; les deux étant intimement solidaires et ne présentant aucune frontière apparente (figure I.14), ce qui permet de filtrer dans les deux sens (Intérieur-Extérieur ou Extérieur-Intérieur) et même de faire des retro-lavages.

Assemblage de ce type de membrane constitue le module en fibres creuses où plusieurs milliers de fibres sont rassemblées en série dans un carter tubulaire et encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation. Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement par module [63]. Les modules présentes deux configurations selon la position de la couche active des fibres et donc de l'orientation du flux d'alimentation :

- **La configuration Interne-Externe** : dans laquelle la couche active est interne. La filtration s'opère comme dans le cas des modules tubulaires ; l'alimentation se fait à l'intérieur des fibres et le perméat est collecté à l'extérieur des fibres.

- **La configuration Externe-Interne** : contrairement à la configuration précédente, la couche active est externe, la solution à traiter circule à l'extérieur des fibres et le perméat est recueilli à l'intérieur.

Les modules à fibres creuses sont très répandus à l'échelle industrielle car ils sont généralement compacts et moins onéreux.

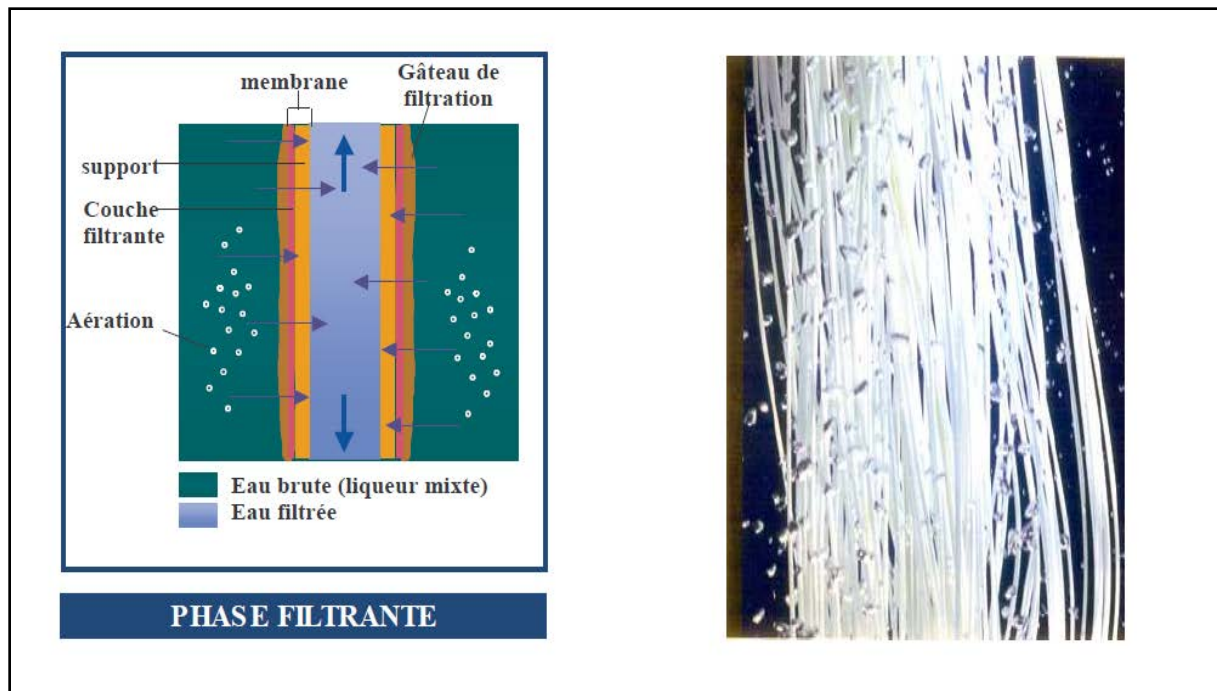


*Figure I.14* : Module en fibres creuses

#### **I.3.1.3.4 Membranes immergées :**

Les membranes immergées, sont utilisées dans des bioréacteurs à membranes (BRM) où les membranes sont plongées dans un bassin alimenté avec l'eau à traiter (figure I.15). Le perméat est soutiré par aspiration ce qui évite de pressuriser le bioréacteur et ainsi la pression transmembranaire sera inférieure à 1 bar. On peut les utiliser de deux manières différentes : à pression constante ou à flux constant. Des grosses bulles sont employées comme moyen mécanique pour prévenir, limiter et contrôler les dépôts et le colmatage. L'air est introduit au dessus de la membrane et celui-ci est distribué de façon homogène pour optimiser l'action d'érosion de l'air à la surface de la membrane.

Les membranes les plus employées sont des membranes d'ultrafiltration en fibres creuses dans des BRM, agencées en modules et faisceaux alignés verticalement ou horizontalement ou des nappes planes alignées verticalement. Les fibres creuses permettent aussi d'avoir une surface élevée de filtration par unité de volume d'installation [64].



*Figure I.15* : Schéma d'une membrane immergée (gauche) et une image d'un faisceau de fibres sous aération (droite)

### I.3.1.4 Classification selon la nature chimique des matériaux membranaires :

#### I.3.1.4.1 Membranes minérales (ou inorganiques) :

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faibles épaisseurs est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique.

Ces membranes peuvent fonctionner dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à  $P=40$  bar,  $T=350^\circ C$  et  $pH=1-14$ ).

#### I.3.1.4.2 Membranes organiques :

De nombreux polymères sont utilisés pour fabriquer des membranes organiques, parmi lesquels l'acétate de cellulose (CA), le polysulfone (PSu), le poly(éther sulfone) (PES), le poly(acrylonitrile) (PAN), le poly(propylène) (PP), le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), le poly(fluorure de vinylidène) (PvDF) et le poly(chlorure de vinyle) (PVC). Cette grande variété de polymères, qui définit la nature chimique de la membrane, associée à de multiples géométries membranaires, permet de fabriquer des membranes aux propriétés différentes et capables de couvrir des besoins variés dans plusieurs de domaines d'utilisations.

Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins onéreuses que les membranes minérales.

#### I.3.1.4.3 Membranes hybrides :

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

#### I.3.1.4.4 Membranes échangeuses d'ions (MEI) :

Ce sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions : polymères organiques, conducteurs ioniques. Les membranes cationiques (perméables aux cations) MEC et les membranes anioniques (perméables aux anions) MEA sont disposées parallèlement et de manière alternée. Sous l'action du champ électrique appliqué à l'aide d'une anode et d'une cathode, les MEC bloquent les anions et laissent passer les cations, tandis que les MEA bloquent les cations et laissent passer des anions. Il se crée alors, des compartiments de concentration (concentrat) et d'autres de dilution (diluât). Les solutions sont renouvelées dans les compartiments par une circulation parallèle au plan des membranes. L'injection du courant dans le système est assurée par deux électrodes parallèles au plan des membranes et placées aux extrémités de l'électro-dialyseur (figure I.16).

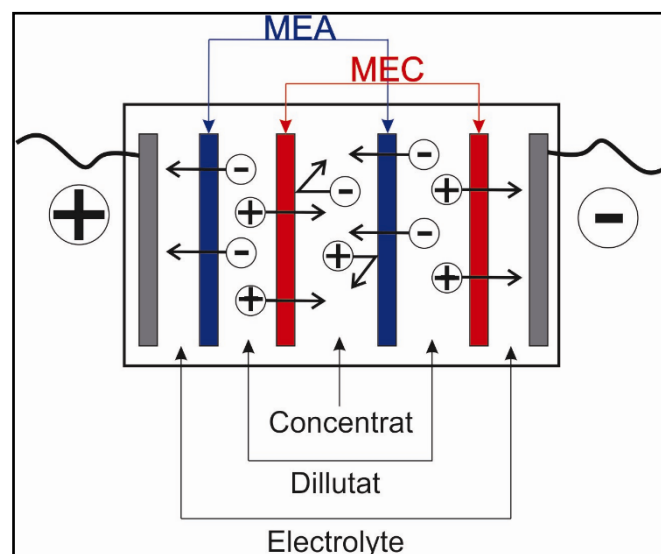


Figure I.16 : Principe de l'électrodialyse conventionnelle

**I.3.2 Techniques d'élaboration des membranes organiques**

La majeure partie des membranes polymériques est produite par le procédé d'inversion de phase ou à séparation de phase [65, 66]. Le principe est basé sur l'exploitation des phénomènes de démixtion par utilisation de mélanges à miscibilité partielle. Le polymère est ainsi dissous dans un solvant approprié et la solution homogène obtenue est ensuite immergée dans un non solvant, ce qui provoque la coagulation (précipitation) de la phase la plus riche en polymère; on obtient ainsi une structure généralement asymétrique dont la porosité et les propriétés physico-chimiques dépendent de nombreuses variables, inhérentes à la méthode de préparation [67].

Le phénomène de coagulation du polymère est généré selon les méthodes suivantes :

**I.3.2.1 La cryo-précipitation ou précipitation par refroidissement :**

C'est la méthode la plus simple selon laquelle une solution polymérique homogène chaude est refroidit, ce qui provoque une séparation de phase et la formation de la membrane. Le volume des pores dans la membrane finale est déterminé principalement par la composition initiale de la solution polymérique, tandis que la distribution et la taille des pores sont déterminées par la cinétique de refroidissement et, par conséquent, par la précipitation du film. En général, le refroidissement rapide produit des membranes avec de plus grands pores [68, 69].

**I.3.2.2 Précipitation par évaporation sélective :**

Cette technique était l'une des premières qui ait permis de fabriquer des membranes microporeuses [70, 71]. Elle s'applique à des mélanges ternaires contenant un polymère dissous dans un mélange de solvants constitué d'un solvant volatil dans lequel le polymère est fortement soluble et d'un non solvant du polymère d'une volatilité très faible. La solution polymérique est étalée sur un support et placée dans une atmosphère inerte. Cependant, une évaporation du solvant provoque une augmentation des concentrations en non-solvant et en polymère dans le film ce qui conduit à une précipitation du polymère formant ainsi une membrane.

La concentration initiale, la durée d'évaporation, la nature du non solvant sont les paramètres les plus importants qui déterminent la porosité ainsi que la taille des pores des membranes formées [72, 73].

**I.3.2.3 Précipitation à partir de la phase vapeur :**

Une solution de polymère dissous dans un solvant est étalée sur un support métallique, le film obtenu est placé dans une chambre où circule un air humide saturée en vapeur d'un non solvant. Suite à ce contact, Le film perd le solvant volatil par évaporation et absorbe simultanément le non solvant (généralement c'est l'eau) de l'atmosphère humide ce qui

provoque éventuellement la précipitation du polymère et ainsi la formation de la membrane [74]. Par la suite, le film obtenu est placé dans un deuxième four dans lequel circule de l'air chaud et sec pour une évaporation totale du solvant résiduel. La structure de la membrane résultante par cette méthode est majoritairement asymétrique.

#### **I.3.2.4 Coagulation par immersion dans un non solvant :**

Cette méthode a été développée pour la première fois par Loeb-Sourirajan [75]. Elle est couramment appliquée pour la préparation des membranes asymétriques comme dans le cas de notre étude. En détail, une solution homogène contenant 10 à 30% en poids de polymère dissous dans un solvant est étendue sur un support, puis immergée dans un bain de non-solvant (coagulant). Le changement de phase qui s'ensuit est favorisé par une certaine miscibilité entre le coagulant (non solvant) et le solvant; celui-ci est simultanément pompé par le coagulant formant ainsi une membrane solide. Au premier contact avec le non solvant, une couche perméable dense se forme sur la surface supérieure de la membrane suite à la précipitation rapide du polymère au contact direct avec le non solvant. Ce qui va ralentir la vitesse de pénétration de l'eau en épaisseur de la membrane formant ainsi une structure plus poreuse sur la couche inférieure. Cette structure est typique pour les membranes asymétriques.

#### **I.3.3 Grandeurs caractéristiques des membranes de nanofiltration :**

Les membranes utilisées dans les procédés de séparation par nanofiltration sont caractérisées par grandeurs qui présentent un effet direct sur la filtration membranaire :

##### **I.3.3.1 Le flux volumique et perméabilité hydraulique :**

Le flux volumique de perméat est une mesure de volume de perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire. On l'exprime généralement en m<sup>3</sup> par heure et par m<sup>2</sup> de membrane. Le flux à l'eau pure ( $J_w$ ) est une caractéristique de la membrane qui est généralement indiquée par le fournisseur. Il obéit à la loi de Darcy qui montre notamment que le flux à l'eau est proportionnel à la pression transmembranaire ( $\Delta P$ ) sur l'épaisseur  $\Delta x$  du matériau (m) :

$$J_w = \frac{k_p}{\Delta x} \cdot \frac{\Delta P}{\mu} \quad \text{I.2}$$

où  $\Delta P = P_1 - P_2$ , est la pression transmembranaire

$k_p$  est le coefficient de perméabilité de Darcy (m<sup>2</sup>) et  $\mu$  représente la viscosité dynamique de l'eau (Pa.s) à la température considérée.

La perméabilité hydraulique ( $L_p$ ) est une propriété intrinsèque de la membrane qui dépend de la structure et permet ainsi de comparer les matériaux entre eux, elle correspond au rapport  $\frac{Kp}{\Delta X}$ . Ainsi, le flux de perméation du solvant  $J_w$  à travers une membrane poreuse de nanofiltration peut s'exprimer par :

$$J_w = \frac{L_p}{\mu} \Delta P \quad \text{I.3}$$

La perméabilité d'une membrane à l'eau, est déterminée graphiquement comme la pente de la droite du flux volumique  $J_w$  en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta P$  selon la figure I.17

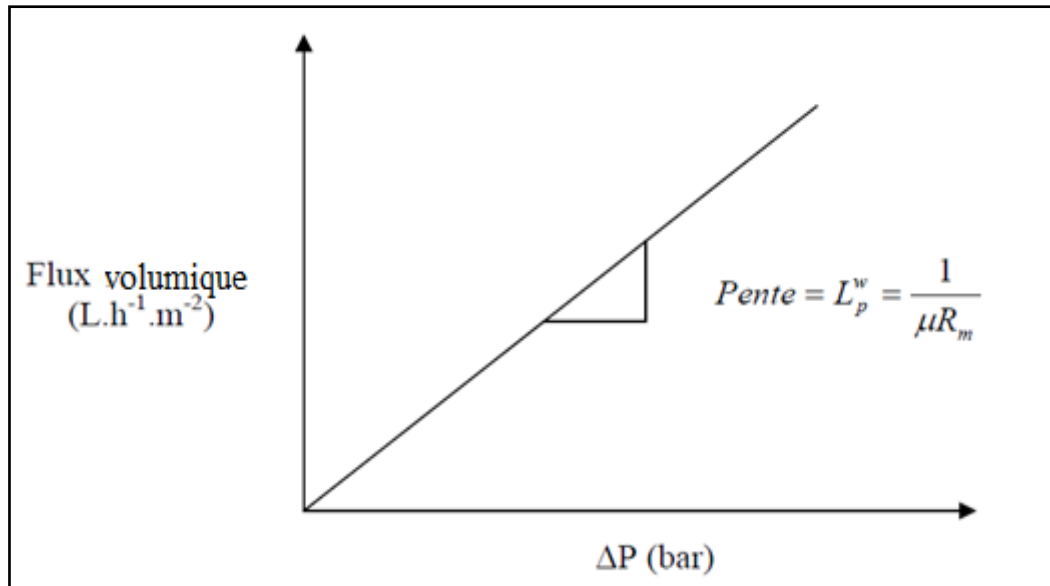


Figure I.17 : Flux volumique en fonction de la pression transmembranaire

### I.3.3.2 La résistance hydraulique ( $R_m$ ) :

La résistance hydraulique d'une membrane est définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer. La résistance d'une membrane est liée à sa perméabilité par l'expression suivante :

$$R_m = \frac{1}{\mu L_p^w} \quad \text{I.4}$$

Où :  $\mu$  est la viscosité du perméat (eau)



Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance hydraulique d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire.

### I.3.3.3 Taux de rétention des solutés :

En filtration membranaire, le taux de rétention d'une espèce donnée en solution est une grandeur sans dimension (pourcentage) qui représente l'aptitude d'une membrane à retenir cette espèce. Selon chaque type de soluté, l'accumulation éventuelle d'espèces au voisinage de la membrane (polarisation de concentration) conduit à définir le taux de rétention de deux manières différentes. On distingue le taux de rétention observé et le taux de rétention intrinsèque.

a) **Le taux de rétention observé :** C'est le taux de rétention d'un soluté directement observable expérimentalement et déterminé à partir des concentrations du rétentat ( $C_{Ret}$ ) et de la concentration du perméat ( $C_p$ ) selon l'équation :

$$Ret_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_{ret}} \quad I.5$$

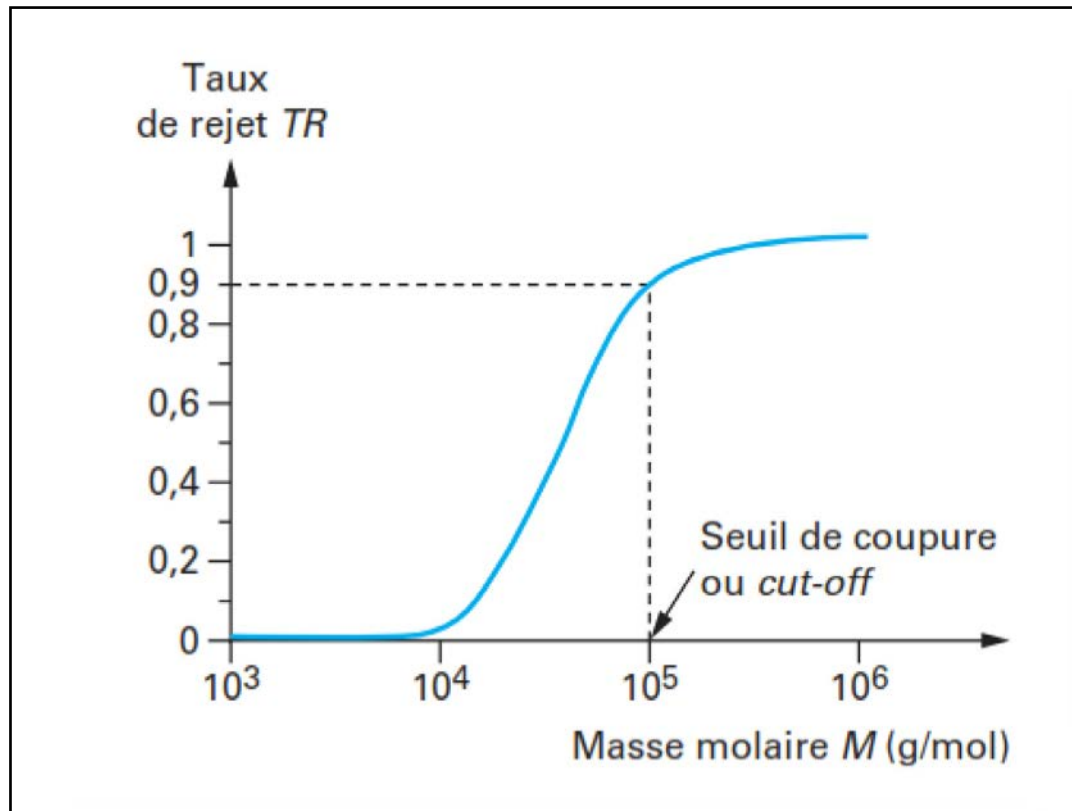
b) **Le taux de rétention intrinsèque :** C'est une grandeur qui permet d'évaluer les performances réelles de séparation de la couche active d'une membrane vis-à-vis d'un soluté. Il est fonction de la concentration réelle du soluté au voisinage de la surface de la membrane ( $C_m$ ) et de la concentration du perméat ( $C_p$ ) selon l'expression suivante :

$$Ret_{int} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad I.6$$

### I.3.3.4 Seuil de coupure (MWCO) :

Le seuil de coupure membranaire correspond à la masse molaire du plus petit soluté retenu à 90 %. Le seuil de coupure s'exprime en Dalton (Da) ou kDa ( $1 \text{ Da} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ). On peut le déterminer graphiquement par une courbe de tamisage représentée par le taux de rejet en fonction de la masse molaire (figure I.18).

Cette grandeur constitue généralement la mesure de référence pour caractériser la sélectivité de la membrane. Il est relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais il est aussi beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, par le pH et la force ionique de la solution à filtrer, par la pression appliquée et le flux de perméation.



**Figure I.18:** Courbe de tamisage pour la détermination du seuil de coupure d'une membrane [76]

### I.3.3.5 Sélectivité des membranes de nanofiltration :

De nombreuses membranes de nanofiltration peuvent être considérées comme chargées et les mécanismes intervenants sont alors plus complexes que ceux relatifs aux membranes neutres. La sélectivité de ce type de membranes est régie par le phénomène d'exclusion qui s'opère dans la couche active de la membrane. Ce dernier est contrôlé par trois effets principaux : les effets stériques, électriques et diélectriques.

#### I.3.3.5.1 Effet d'exclusion stérique (Modèle du tamis moléculaire) :

Le principe d'exclusion stérique est basé sur le modèle de tamis moléculaire proposé par la loi de Ferry [77] qui considère la membrane comme un tamis retenant que les solutés dont la taille est inférieure au diamètre des pores de celle-ci (figure I.19).

Dans le cas d'une rétention stérique, il est possible d'estimer à partir de considérations basées sur l'écoulement du solvant et du soluté dans un pore de rayon,  $r_s$ , de définir le taux de rejet par la loi de Ferry :

$$R = (1 - (1 - \lambda)^2)^2 \quad \text{I.7}$$

Dans laquelle  $\lambda$  représente le coefficient de partage qui ne dépend ni de la concentration, ni des conditions opératoires mais seulement du rapport du rayon du soluté ( $r_s$ ) sur le rayon du pore ( $r_p$ ) comme le montre l'équation :

$$\lambda = \frac{r_s}{r_p} \quad \text{I.8}$$

La quantification des effets stériques se fait à travers la détermination du rayon de pore moyen par des méthodes à la fois expérimentales et numériques [78, 79].

La sélectivité dépend de l'encombrement stérique et le mécanisme de transfert est de type convectif (pression force agissante, concentration...).

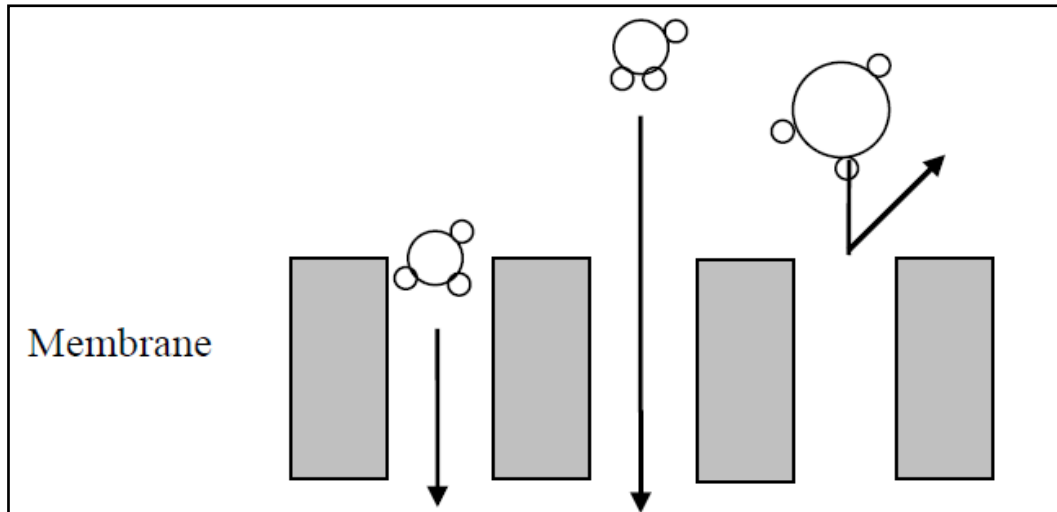


Figure I.19: Modèle de rejet basé sur l'effet stérique.

#### I.3.3.5.2 Effets électriques :

Dans ce modèle la sélectivité est directement liée aux forces de répulsion et d'attraction générées par les interactions soluté-membrane. Il n'est applicable que pour les membranes chargées de nanofiltration [80, 81].

Lorsqu'une solution contenant des solutés chargés est mise en contact avec une surface chargée, la distribution des ions au voisinage de cette surface est perturbée par la présence du champ électrique créé par la présence de charges. Des interactions répulsives s'établissent entre la surface de la membrane et les solutés de même charge (les co-ions). Tandis que les solutés ayant des signes de charges contraires (contre-ions) s'attirent (figure I.20)

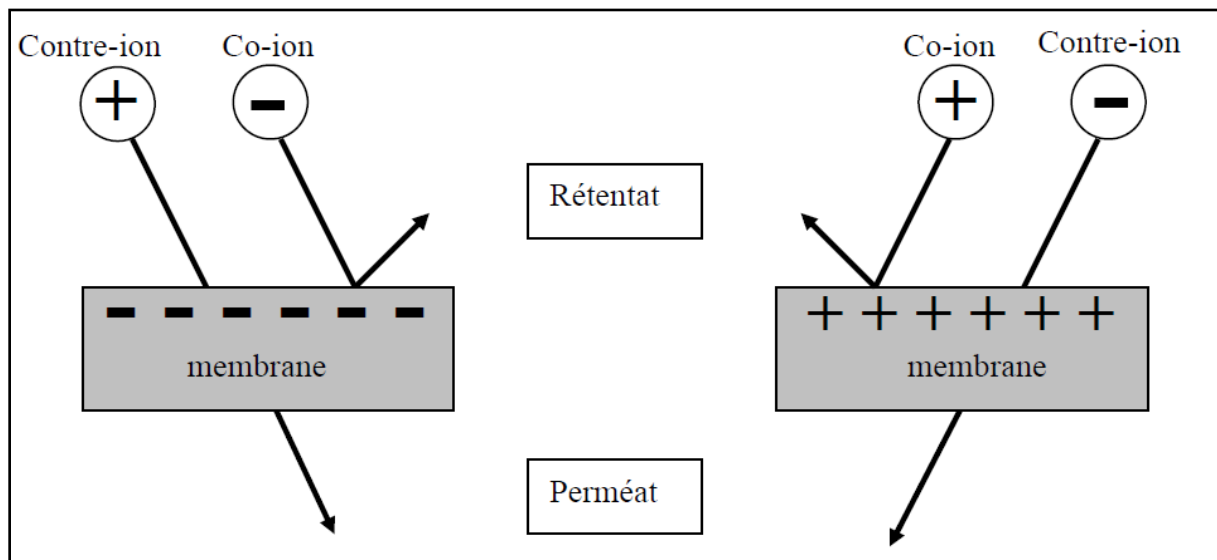


Figure I.20: Modèle de rejet suivant la charge de la membrane.

La rétention préférentielle des ions de même charge que la membrane est à l'origine d'un potentiel (potentiel de Donnan) qui contribue à l'exclusion électrique des ions [82]. Ces interactions entre les charges de la membrane et celles de la solution dépendent principalement de la densité de charge de la membrane vis-à-vis de la concentration en sel de la solution. [83].

#### I.3.3.5.3 Effets diélectriques :

En dehors des effets stériques et électriques, différentes interactions physico-chimiques interviennent dans la distribution des espèces à l'interface solution-membrane ayant un impact sur la rétention d'électrolytes. Ces interactions sont à l'origine de deux effets d'exclusion:

- **L'effet diélectrique de Born :** qui résulte de la différence de constante diélectrique entre la solution externe et la solution à l'intérieur des pores régit par le modèle de Born [84].
- **L'effet diélectrique dû à la création de forces images :** qui interviennent entre un ion présent dans le pore et les charges de polarisation induites au niveau de la discontinuité diélectrique entre le pore et le matériau membranaire [85, 86].

**I.3.3.6. Phénomènes limitant le transfert de matière en nanofiltration :**

Lors de la filtration d'une solution contenant des espèces dissoutes ou en suspension, le flux volumique de perméat ( $J_v$ ) est plus faible à celui d'un solvant pur ( $J_w$ ). Cette diminution peut s'expliquer par l'intervention de plusieurs phénomènes dépendant des caractéristiques de la membrane et du fluide à traiter ; ainsi on distinguera le colmatage et la polarisation de concentration.

**I.3.3.6.1. Le colmatage :**

Le colmatage des membranes est un des verrous rencontrés en filtration membranaire. Il résulte de l'accumulation des objets filtrés à l'interface membrane / solution ou dans le volume poreux. Il se caractérise par une résistance additionnelle au transfert qui cause une diminution de la perméabilité et une variation de la sélectivité de la membrane au cours du temps entraînant ainsi une baisse de productivité [87].

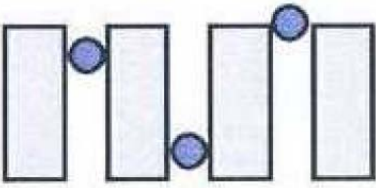

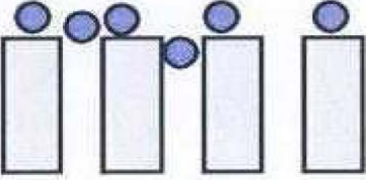

Les mécanismes de colmatage des membranes demeurent complexes. La prépondérance relative de chacun de ces mécanismes peut dépendre tant de la membrane (matériau, seuil de coupure) que de la nature des solutés, des caractéristiques du milieu (pH, température, force ionique, etc.) ou encore des conditions opératoires.

Selon les principaux agents colmatant, on distingue quatre mécanismes de colmatage, qui peuvent être concomitants :

**a) Adsorption :** il s'agit de l'adsorption de molécules ou macromolécules (protéines, matière organique naturelle, ...etc) présentant une affinité chimique avec le matériau membranaire ce qui créent des liaisons fortes avec la membrane. Il peut avoir lieu en dehors des phases de filtration.

**b) Blocage de pores (blocage mécanique de pores par des particules dans la membrane) :** qui intervient lors de la filtration uniquement, et qui se caractérise par le blocage de particules dans les pores de la membrane par effet stérique et sous l'effet de la force motrice réduisant ainsi les flux locaux au niveau des pores ce qui engendre alors un colmatage important. En filtration frontale, Hermia [88] a développé un modèle permettant d'identifier ces différents types de colmatage allant du blocage des pores à la formation d'un dépôt: le blocage complet, le blocage standard, le blocage intermédiaire puis la filtration sur gâteau (Tableau I.4).

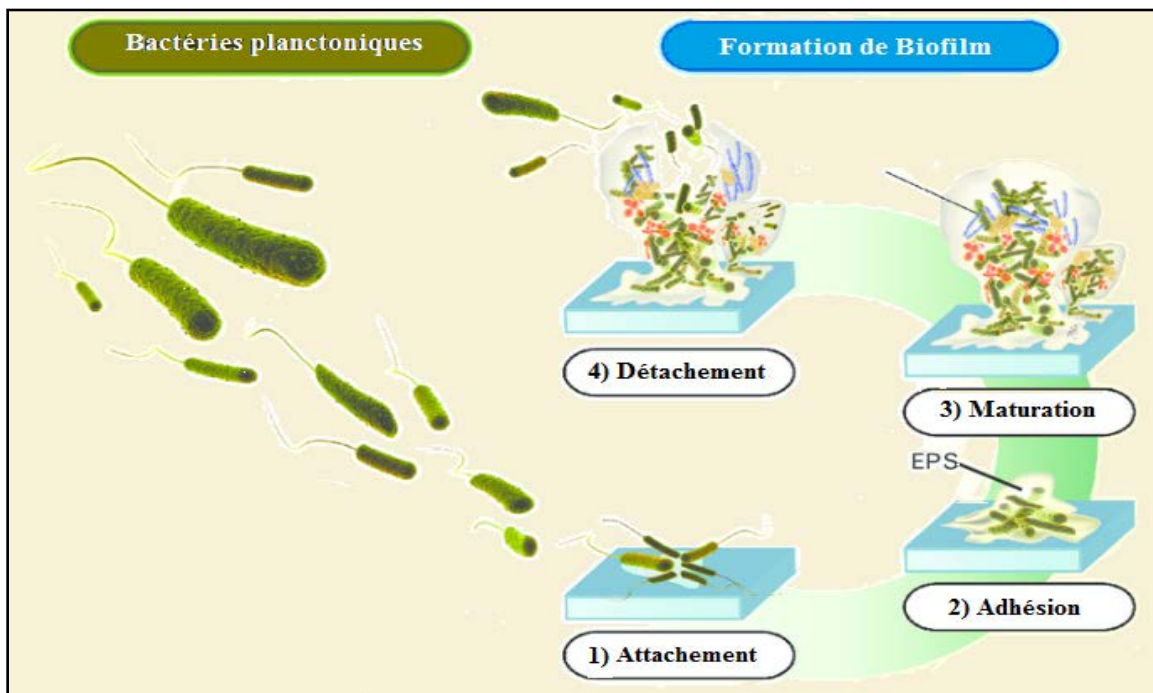
Tableau I.4 : Les différents types de blocage de pores en filtration frontale

Modèle	Représentation	Phénomène
<p><b>Blocage complet</b> (<math>d_{part} \sim d_{pores}</math>)</p>		<p>Les particules ne s'accumulent pas les unes aux autres, mais celles arrivant à la surface viennent bloquer les pores</p>
<p><b>Blocage standard</b> (<math>d_{part} \ll d_{pores}</math>)</p>		<p>Les particules se déposent à l'intérieur des pores, diminuant ainsi leur diamètre.</p>
<p><b>Blocage intermédiaire</b> (<math>d_{part} \sim d_{pores}</math>)</p>		<p>Les particules s'accumulent les unes avec les autres et obstruent les pores. C'est le phénomène d'adsorption à long terme.</p>
<p><b>Filtration sur gâteau</b> (<math>d_{part} &gt; d_{pores}</math>)</p>		<p>Les particules sont retenues et forment un gâteau à la surface de la membrane, dépôt dont l'épaisseur croît avec le temps.</p>

c) **Formation de dépôt ou de gel** : Cela peut se traduire par un changement d'état des fluides lorsque la concentration en objets dépasse une concentration critique. Il intervient notamment lors de la filtration d'objets capables de gélifier lorsqu'ils dépassent une concentration critique de gélification (certains polymères hydrosolubles par exemple). On observe alors la formation d'un gel physique dense en surface de la membrane qui augmente la résistance au transfert des fluides. Il peut avoir lieu, en osmose inverse et nanofiltration, lors de l'accumulation de sels qui cristallisent en surface de la membrane.

d) **Formation de bio-films** : qui intervient lorsque des bactéries planctoniques s'attachent et se développent à la surface de la membrane sous l'effet de conditions favorables à leur

développement (température notamment), et en particulier dans les zones de faibles convections. Les bactéries sécrètent des exo-polymères (EPS) qui forment un film peu perméable recouvrant la surface de la membrane et procure aux bactéries une résistance aux agents bactéricides tels que le chlore [89]. Les étapes de formation de bio-film sont représentées dans la figure I.21. Ce mécanisme de colmatage est généralement irréversible et a pour effet d'augmenter la résistance hydraulique et donc de diminuer les performances de filtration.



*Figure I.21:* Étapes de formation de bio-film sur la surface membranaire

#### I.3.3.6.2. Polarisation de concentration :

Un autre phénomène intervenant dans la diminution du flux de perméat est l'accumulation de matière au voisinage de la surface de la membrane. Lorsqu'un gradient de pression transmembranaire est appliqué, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Les solutés, partiellement ou complètement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci créant ainsi une surconcentration à l'interface membrane / solution externe. Le gradient de concentration engendré entraîne un flux de diffusion du soluté, antagoniste, tendant à équilibrer les concentrations. La concentration du soluté à l'interface membrane / solution externe augmente jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Le flux de soluté traversant la membrane est alors égal au flux de convection dirigé vers la membrane sous

l'action du gradient de pression diminué du flux de diffusion se déplaçant en sens inverse sous l'action du gradient de concentration (Figure 1.22).

La théorie du film est le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire le phénomène de polarisation de concentration. Le transfert en solution est supposé localiser au voisinage de la membrane au sein d'une couche limite d'épaisseur  $\delta$  appelée couche de polarisation. L'épaisseur dépend essentiellement des conditions hydrodynamiques appliquées dans le module et notamment de la vitesse de circulation du fluide à la surface de la membrane.

La nanofiltration et l'osmose inverse sont moins affectées par ce phénomène car les flux sont plus faibles et les espèces à retenir ont généralement une masse plus réduite. Ce phénomène est cependant réversible, des effets secondaires peuvent se produire. Dans le cas de la filtration des sels, quand la limite de solubilité de celui-ci est atteinte en surface, des cristaux peuvent se former.

Bien qu'il soit important de différencier le phénomène de polarisation de concentration des phénomènes de colmatage, il est impossible de les dissocier totalement dans la mesure où le colmatage est souvent le résultat d'un phénomène de polarisation accentué.

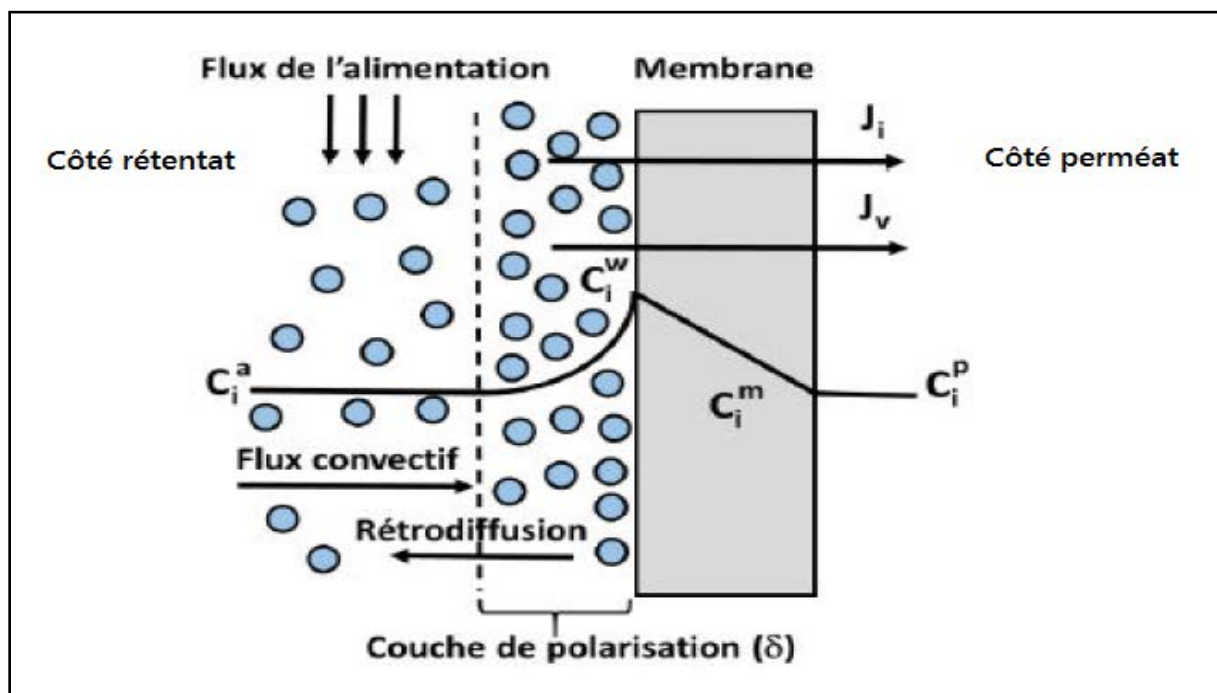


Figure I.22 : Représentation de la couche de polarisation [90]

$J_v$  : Flux transmembranaire et  $J_i$  : Flux ionique ;  $C_i^a$  : concentration dans l'alimentation ;  $C_i^w$  : concentration à la paroi de la membrane ;  $C_i^m$  : concentration à l'intérieur de la membrane et  $C_i^p$  : concentration dans le perméat.



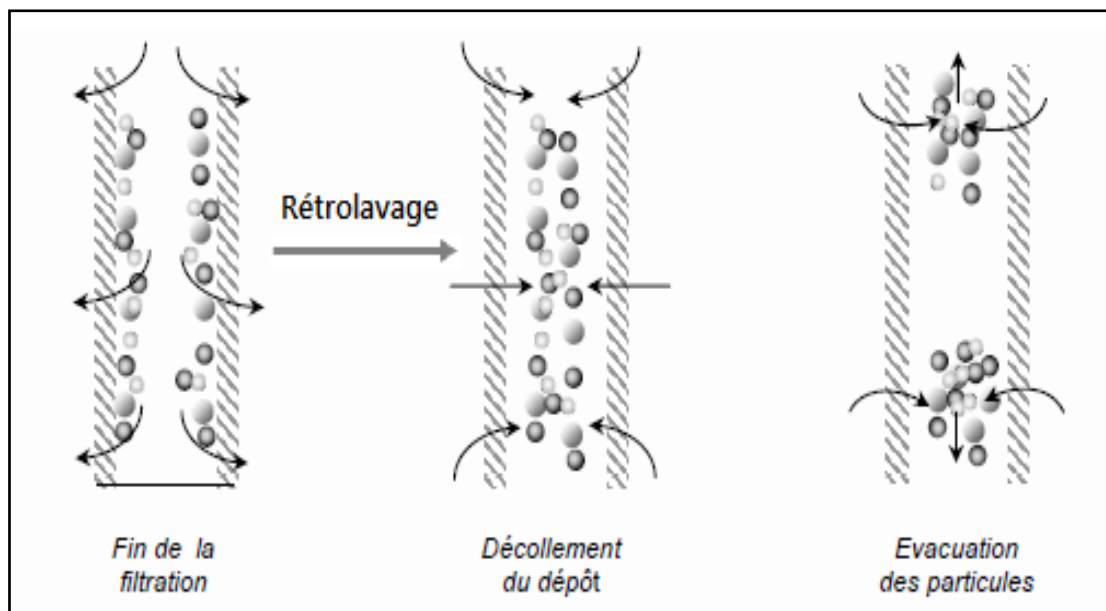
### I.3.3.7. Nettoyage des membranes :

Au-delà des conditions critiques – volume filtré en mode frontal, ou vitesse de circulation en tangentiel, pour un flux donné – un dépôt se forme à la surface de la membrane du fait de la surconcentration occasionnée par l'opération de séparation. Selon le degré de réversibilité du colmatage, des nettoyages physiques ou chimiques seront mis en œuvre.

#### I.3.3.7.1. Nettoyage physique :

Il s'agit d'un nettoyage hydraulique nommé rétrolavage qui consiste à inverser le sens d'écoulement au travers de la membrane et le gradient de pression de façon à envoyer le perméat (de l'air et du perméat ou encore uniquement de l'air dans certains cas) à une pression sensiblement supérieure à celle de la filtration, au travers de la membrane et ainsi permettre l'évacuation du dépôt et des particules participant au blocage de pores (Figure I.23). Dans la plupart des procédés, chlore ou acide sont ajoutés pour améliorer l'efficacité des rétrolavages soit en facilitant la dissolution de certains composés soit en inactivant la croissance biologique éventuelle. [91]

Quoi qu'il en soit, les rétrolavages, quel que soit leur mode de mise en œuvre, ne permettent généralement pas d'assurer la restauration intégrale à long terme de la perméabilité des membranes ; ainsi, il est d'usage de pratiquer des nettoyages chimiques qui font l'objet de la section suivante.



**Figure I.23:** Représentation schématique de la procédure de rétrolavage

I.3.3.7.2. Nettoyage chimique :

Les solutions chimiques de nettoyage des membranes sont directement liées au type de colmatage irréversible mis en jeu [92]. Le Tableau I.5 présente, outre le chlore souvent utilisé en première intention, les différents produits de nettoyage que l'on peut rencontrer ainsi que leurs actions et leurs inconvénients.

Tableau I.5 : Produits utilisés lors de nettoyages chimiques [93]

Origine	Produits	Action	Inconvénients
Alcalins	Hydroxyde (Sodium et potassium)	Saponification des graisses et solubilisation des protéines	pH >11 dans le cas d'alcalins chlorés pour éviter la corrosion
	polyphosphates	Dispersant, émulsifiant des graisses, agent d'hydrolyse des protéines, solubilisant des carbonates	Elément nutritif des micro-organismes
Acides	Acide nitrique, phosphorique, hydroxyacétique, gluconique, citrique, lactique, sulfamique ...	Dissolution de précipités de sels minéraux	Efficacité limitée sur les dépôts de nature organique
Tensioactifs	Cationiques	Peu d'action	Inopérants à pH acides
	Anioniques et non anioniques	Améliorent l'efficacité du nettoyage et réduisent le temps de rinçage	Adsorption dur certains matériaux membranaires
Complexants	Orthophosphate, polysulfate, acide éthyléndiaminotétraacétique (EDTA), sels de sodium	Réaction avec les ions multivalents (calcium, magnésium ...) qui conduit au déplacement des équilibres de précipitation	N'ont pas de conséquence sur la dureté de l'eau

Généralement, les lavages chimiques sont suivis d'un dernier rinçage à l'eau propre pour neutraliser les produits chimiques utilisés.

Chacune des contributions des mécanismes de limitation au transfert de matière est généralement estimée en regard de leur réversibilité et des moyens à mettre en œuvre pour y remédier (Tableau I.6).

**Tableau I.6** : Evaluation des contributions

Mécanismes	Moyens à mettre en œuvre
Adsorption	Nettoyage chimique
Polarisation de concentration	Arrêt de la force de transfert
Dépôt / Blocage interne	Rétrolavage

### I.3.3.7.3. Réduction du colmatage des membranes par modification de surface :

En s'inspirant des techniques de modification de surface qui feront, par ailleurs, l'objet du chapitre II, de nombreux travaux se sont développés au cours des 20 dernières années visant à greffer à la surface de membranes, des composés présentant de très faibles interactions avec les substances colmatantes [94].

En parallèle, ces travaux ont été orientés vers la recherche de polymères constituant la matrice de ces membranes plus résistants aux conditions opératoires, telles que la pression, la température, la tenue aux oxydants, aux acides et aux bases. Ces critères orientent vers des polymères tels que le polysulfone [95, 96] ou le polyvinyle di-fluorure [97, 98], qui sont disponibles commercialement, relativement bon marché mais qui présentent l'inconvénient, pour la filtration de solutions aqueuses, d'être hydrophobes. D'une manière générale, les stratégies envisagées visent à rendre les surfaces de membranes très hydrophiles, par l'ajout des fractions hydrophiles sur une surface hydrophobe, afin de rendre l'adsorption de toute espèce sur la surface externe ou interne de la membrane peu probable à cause de la difficulté à expulser l'eau de cette surface pour l'y remplacer [99, 100].

Dans le présent travail, nous avons choisi de modifier la surface de membranes déjà élaborés par polymérisation inter-faciale où des composés bactéricide ont été incorporés tel que les nanoparticules de cuivre afin d'avoir des membranes résistantes au colmatage biologique.

**Références bibliographiques**

- [1] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ; Boston, 1996.
- [2] J.R. Fried, Basic Principles of Membrane Technology By Marcel Mulder (University of Twente, The Netherlands). Kluwer Academic: Dordrecht. 1996. 564 pp. ISBN 0-7823-4247-X, Journal of the American Chemical Society, 119 (1997) 8582-8582.
- [3] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, An Introduction to Membrane Science and Technology, CNR-Servizio Pubblicazioni, 2006.
- [4] S. Maghsoodlou, A. Afzali, Trends in Membrane Filtration Technology: Theory and Application, 2015.
- [5] H. Strathmann, Membrane separation processes, Journal of Membrane Science, 9 (1981) 121-189.
- [6] R. Bergman, J. Lozier, Membrane Process Selection and the Use of Bench and Pilot Tests, in: Membrane Technology Conference Proceedings, 1993.
- [7] M.M. Pendergast, E.M.V. Hoek, A review of water treatment membrane nanotechnologies, Energy & Environmental Science, 4 (2011) 1946-1971.
- [8] R. Ruutenhuch, Membrane Separation Systems - Recent Developments and Future Directions. Von R. W. Baker u.a. Noyes Data Corp., Park Ridge 1991. XV, 451 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb., US-\$64, Chemie Ingenieur Technik, 64 (1992) 584-584.
- [9] G. Belfort, R.H. Davis, A.L. Zydney, The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, Journal of Membrane Science, 96 (1994) 1-58.
- [10] S.J. Kamanyi M.D Kennedy J Salinas Rodríguez S.G Lee N.H, Amy G, Water Treatment by Microfiltration and Ultrafiltration, in: I. John Wiley & Sons (Ed.) Advanced Membrane Technology and Applications, 2008.
- [11] S.J. Judd, P. Hillis, Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment, Water Research, 35 (2001) 2895-2904.
- [12] X. Hu, Y. Yu, J. Zhou, Y. Wang, J. Liang, X. Zhang, Q. Chang, L. Song, The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microfiltration membrane, Journal of Membrane Science, 476 (2015) 200-204.
- [13] G. Daufin, J.P. Escudier, H. Carrère, S. Bérot, L. Fillaudeau, M. Decloux, Recent and Emerging Applications of Membrane Processes in the Food and Dairy Industry, Food and Bioproducts Processing, 79 (2001) 89-102.
- [14] L.V. Saboyainsta, J.-L. Maubois, Current developments of microfiltration technology in the dairy industry, Lait, 80 (2000) 541-553.

- [15] S.R. Wickramasinghe, B. Kalbfuß, A. Zimmermann, V. Thom, U. Reichl, Tangential flow microfiltration and ultrafiltration for human influenza A virus concentration and purification, *Biotechnology and Bioengineering*, 92 (2005) 199-208.
- [16] M.L. Merchant, D.W. Powell, D.W. Wilkey, T.D. Cummins, J.K. Deegens, I.M. Rood, K.J. McAfee, C. Fleischer, E. Klein, J.B. Klein, Microfiltration isolation of human urinary exosomes for characterization by MS, *PROTEOMICS – Clinical Applications*, 4 (2010) 84-96.
- [17] A.V. Quirk, J.R. Woodrow, Tangential flow filtration — A new method for the separation of bacterial enzymes from cell debris, *Biotechnology Letters*, 5 (1983) 277-282.
- [18] K. Aran, A. Fok, L.A. Sasso, N. Kamdar, Y. Guan, Q. Sun, A. Ündar, J.D. Zahn, Microfiltration platform for continuous blood plasma protein extraction from whole blood during cardiac surgery, *Lab on a Chip*, 11 (2011) 2858-2868.
- [19] B. Chaufer, A. Deratani, Removal of metal ions by complexation-ultrafiltration using water-soluble macromolecules: Perspective of application to wastewater treatment, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 8 (1988) 175-187.
- [20] W. Chen, J. Peng, Y. Su, L. Zheng, L. Wang, Z. Jiang, Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 66 (2009) 591-597.
- [21] N. Mameri, F. Halet, M. Drouiche, H. Grib, H. Lounici, D. Belhocine, A. Pauss, D. Piron, Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78 (2000) 590-595.
- [22] L.M.J. de Carvalho, I.M. de Castro, C.A.B. da Silva, A study of retention of sugars in the process of clarification of pineapple juice (*Ananas comosus*, L. Merrill) by micro- and ultrafiltration, *Journal of Food Engineering*, 87 (2008) 447-454.
- [23] C. Baldasso, T.C. Barros, I.C. Tessaro, Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration, *Desalination*, 278 (2011) 381-386.
- [24] M.S. Benhabiles, N. Abdi, N. Drouiche, H. Lounici, A. Pauss, M.F.A. Goosen, N. Mameri, Protein recovery by ultrafiltration during isolation of chitin from shrimp shells *Parapenaeus longirostris*, *Food Hydrocolloids*, 32 (2013) 28-34.
- [25] S.Z. Li, X.Y. Li, Z.F. Cui, D.Z. Wang, Application of ultrafiltration to improve the extraction of antibiotics, *Separation and Purification Technology*, 34 (2004) 115-123.
- [26] D.R. Latulippe, A.L. Zydney, Salt-induced changes in plasmid DNA transmission through ultrafiltration membranes, *Biotechnology and Bioengineering*, 99 (2008) 390-398.
- [27] C. Zoccali, M. Ciccarelli, F. Mallamaci, D. Delfino, F. Salnitro, S. Parlongo, Q. Maggiore, Effect of Ultrafiltration on Plasma Concentrations of Atrial Natriuretic Peptide in Haemodialysis Patients, *Nephrology Dialysis Transplantation*, 1 (1986) 188-191.

- [28] B. Van der Bruggen, B. Daems, D. Wilms, C. Vandecasteele, Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry, *Separation and Purification Technology*, 22-23 (2001) 519-528.
- [29] C.K. Diawara, Nanofiltration Process Efficiency in Water Desalination, *Separation & Purification Reviews*, 37 (2008) 302-324.
- [30] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*, 315 (2013) 2-17.
- [31] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination*, 356 (2015) 226-254.
- [32] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes — use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science*, 126 (1997) 91-105.
- [33] S. Déon, P. Dutournié, L. Limousy, P. Bourseau, Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: Numerical identification of electric and dielectric contributions, *Separation and Purification Technology*, 69 (2009) 225-233.
- [34] Y. Lanteri, P. Fievet, A. Szymczyk, Evaluation of the steric, electric, and dielectric exclusion model on the basis of salt rejection rate and membrane potential measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331 (2009) 148-155.
- [35] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 156 (1999) 29-41.
- [36] J. Schaep, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, D. Wilms, Influence of ion size and charge in nanofiltration, *Separation and Purification Technology*, 14 (1998) 155-162.
- [37] G. Bargeman, . Nanofiltration in the food industry, in, In A. Schafer, A. Fane, & T. Waite (Eds.). ELSEVIER, 2004.
- [38] H. Grib, M. Persin, C. Gavach, D.L. Piron, J. Sandeaux, N. Mameri, Amino acid retention with alumina  $\gamma$  nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 172 (2000) 9-17.
- [39] J. Geens, B. De Witte, B. Van der Bruggen, Removal of API's (Active Pharmaceutical Ingredients) from Organic Solvents by Nanofiltration, *Separation Science and Technology*, 42 (2007) 2435-2449.
- [40] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science*, 107 (1995) 1-21.
- [41] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, T. Melin, State-of-the-art of reverse osmosis desalination, *Desalination*, 216 (2007) 1-76.

- [42] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Research*, 43 (2009) 2317-2348.
- [43] K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia, A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential, *Journal of Membrane Science*, 370 (2011) 1-22.
- [44] A. Rahardianto, J. Gao, C.J. Gabelich, M.D. Williams, Y. Cohen, High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO, *Journal of Membrane Science*, 289 (2007) 123-137.
- [45] D.F. Jesus, M.F. Leite, L.F.M. Silva, R.D. Modesta, V.M. Matta, L.M.C. Cabral, Orange (*Citrus sinensis*) juice concentration by reverse osmosis, *Journal of Food Engineering*, 81 (2007) 287-291.
- [46] L. Ahsan, M.S. Jahan, Y. Ni, Recovering/concentrating of hemicellulosic sugars and acetic acid by nanofiltration and reverse osmosis from prehydrolysis liquor of kraft based hardwood dissolving pulp process, *Bioresource Technology*, 155 (2014) 111-115.
- [47] M. Vourch, B. Balanec, B. Chaufer, G. Dorange, Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse, *Desalination*, 219 (2008) 190-202.
- [48] D.G. Bynum, D.M. Barbano, Whole Milk Reverse Osmosis Retentates for Cheddar Cheese Manufacture: Chemical Changes During Aging, *Journal of Dairy Science*, 68 (1985) 1-10.
- [49] A. Grenier, M. Meireles, P. Aimar, P. Carvin, Analysing flux decline in dead-end filtration, *Chemical Engineering Research and Design*, 86 (2008) 1281-1293.
- [50] G. Crini, P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [51] G. Belfort, N. Nagata, Fluid mechanics and cross-flow filtration: some thoughts, *Desalination*, 53 (1985) 57-79.
- [52] D.G. Taylor, J.M. Piret, B.D. Bowen, Protein polarization in isotropic membrane hollow-fiber bioreactors, *AIChE Journal*, 40 (1994) 321-333.
- [53] I. Cabasso, Organic liquid mixtures separation by permselective polymer membranes. 1. Selection and characteristics of dense isotropic membranes employed in the pervaporation process, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22 (1983) 313-319.
- [54] R.W. Baker, Overview of membrane science and technology, *Membrane technology and applications*, 3 (2004) 1-14.
- [55] S. Hermans, I. Vankelecom, A. Van Sielegem, Method for preparing an asymmetric membrane, in, *Google Patents*, 2018.

- [56] J. Ding, S. Yang, J. Pan, Y. Zheng, A. Sotto, J. Shen, A novel nanofiltration membrane inspired by an asymmetric porous membrane for selective fractionation of monovalent anions in electrodialysis, *RSC Advances*, 8 (2018) 30502-30511.
- [57] S.H. Maruf, D.U. Ahn, A.R. Greenberg, Y. Ding, Glass transition behaviors of interfacially polymerized polyamide barrier layers on thin film composite membranes via nano-thermal analysis, *Polymer*, 52 (2011) 2643-2649.
- [58] D.M. Warsinger, S. Chakraborty, E.W. Tow, M.H. Plumlee, C. Bellona, S. Loutatidou, L. Karimi, A.M. Mikelonis, A. Achilli, A. Ghassemi, L.P. Padhye, S.A. Snyder, S. Curcio, C.D. Vecitis, H.A. Arafat, J.H. Lienhard, A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, *Progress in Polymer Science*, 81 (2018) 209-237.
- [59] A. Yahia Cherif, O. Arous, M. Amara, S. Omeiri, H. Kerdjoudj, M. Trari, Synthesis of modified polymer inclusion membranes for photo-electrodeposition of cadmium using polarized electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 227-228 (2012) 386-393.
- [60] O.A. A. Yahia Cherif, M. Amara and H. Kerdjoudj, Cellulose Triacetate / Poly-electrolytes Membranes. Synthesis and Characterizations, *Topics in Chemistry and Material Science*, 6 (2011) 98.
- [61] D.T. Bray, D.H. Hopkins, Spiral wound membrane, in, Google Patents, 1989.
- [62] R.W. Langerak, P.B. Koehler, F.A. Tonelli, Tubular membrane module, in, Google Patents, 1993.
- [63] K. Watari, S. Takeda, M. Kobayashi, M. Uchida, M. Uenishi, N. Fukushima, S. Hayashi, Hollow fiber membrane, in, Google Patents, 2002.
- [64] S. Judd, The status of membrane bioreactor technology, *Trends in Biotechnology*, 26 (2008) 109-116.
- [65] H. Strathmann, Synthetic Membranes and Their Preparation, in: P.M. Bungay, H.K. Lonsdale, M.N. de Pinho (Eds.) *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1986, pp. 1-37.
- [66] H. Strathmann, Preparation of Microporous Membranes by Phase Inversion Processes, in: E. Drioli, M. Nakagaki (Eds.) *Membranes and Membrane Processes*, Springer US, Boston, MA, 1986, pp. 115-135.
- [67] J.G. Wijmans, Smolders, C.A, Preparation of Asymmetric Membranes by the Phase Inversion Process, in: E.a.A. P.M. Bungay (Ed.) *Synthetic membranes: science*, D. Reidel, Dordrecht (Ed.), 1986, pp. 39-56.
- [68] S.S. Kim, D.R. Lloyd, Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes, *Journal of Membrane Science*, 64 (1991) 13-29.



- [69] D.R. Lloyd, S.S. Kim, K.E. Kinzer, Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. II. Liquid—liquid phase separation, *Journal of Membrane Science*, 64 (1991) 1-11.
- [70] W. Elford, Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. The properties of “gradocol” membranes as ultrafilters, *Transactions of the Faraday Society*, 33 (1937) 1094-1104.
- [71] J.D. Ferry, Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration, *Chemical Reviews*, 18 (1936) 373-455.
- [72] L. Zeman, T. Fraser, Formation of air-cast cellulose acetate membranes Part II. Kinetics of demixing and microvoid growth, *Journal of Membrane Science*, 87 (1994) 267-279.
- [73] R.Y.M. Huang, X. Feng, Studies on solvent evaporation and polymer precipitation pertinent to the formation of asymmetric polyetherimide membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 57 (1995) 613-621.
- [74] G. Alexander, Method of making microporous filter film, in, Google Patents, 1960.
- [75] S. Loeb, S. Sourirajan, High-flow semipermeable membranes for separation of water from saline solutions, *Adv Chem Ser*, 38 (1962) 117-132.
- [76] P. AIMAR, P. BACCHIN, A. MAUREL, Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT)-Aspects théoriques: perméabilité et sélectivité, (2010).
- [77] J.D. Ferry, STATISTICAL EVALUATION OF SIEVE CONSTANTS IN ULTRAFILTRATION, *The Journal of General Physiology*, 20 (1936) 95-104.
- [78] C. Combe, C. Guizard, P. Aimar, V. Sanchez, Experimental determination of four characteristics used to predict the retention of a ceramic nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 129 (1997) 147-160.
- [79] C. Labbez, P. Fievet, F. Thomas, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, P. Pagetti, Evaluation of the “DSPM” model on a titania membrane: measurements of charged and uncharged solute retention, electrokinetic charge, pore size, and water permeability, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262 (2003) 200-211.
- [80] J.M.M. Peeters, J.P. Boom, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions, *Journal of Membrane Science*, 145 (1998) 199-209.
- [81] R. Levenstein, D. Hasson, R. Semiat, Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 116 (1996) 77-92.
- [82] F.G. Donnan, A.B. Harris, CLXXVII.—The osmotic pressure and conductivity of aqueous solutions of congo-red, and reversible membrane equilibria, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 99 (1911) 1554-1577.

- [83] J.-P. Brun, Procédés de séparation par membranes: transport, techniques membranaires, applications, Masson, 1989.
- [84] M. Born, Volumen und Hydratationswärme der Ionen, Zeitschrift für Physik, 1 (1920) 45-48.
- [85] A.E. Yaroshchuk, Dielectric exclusion of ions from membranes, Advances in Colloid and Interface Science, 85 (2000) 193-230.
- [86] A.E. Yaroshchuk, Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, Separation and Purification Technology, 22-23 (2001) 143-158.
- [87] W. Guo, H.-H. Ngo, J. Li, A mini-review on membrane fouling, Bioresource Technology, 122 (2012) 27-34.
- [88] J. Hermia, Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-Newtonian fluids, Chem. Eng. Res. Des., 60 (1982) 183-187.
- [89] J.S. Baker, L.Y. Dudley, Biofouling in membrane systems — A review, Desalination, 118 (1998) 81-89.
- [90] A. Schäfer, N. Andritsos, A.J. Karabelas, E. Hoek, R. Schneider, M. Nyström, Fouling in nanofiltration, in, Elsevier, 2004.
- [91] H. Chang, H. Liang, F. Qu, B. Liu, H. Yu, X. Du, G. Li, S.A. Snyder, Hydraulic backwashing for low-pressure membranes in drinking water treatment: A review, Journal of Membrane Science, 540 (2017) 362-380.
- [92] R.-B. Murielle, Nettoyage et décolmatage des membranes de filtration, Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : techniques séparatives sur membranes, base documentaire : TIB331DUO (2009).
- [93] G. Daufin, F. René, P. Aimar, Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, Tec & Doc Lavoisier, 1998.
- [94] D. Rana, T. Matsuura, Surface Modifications for Antifouling Membranes, Chemical Reviews, 110 (2010) 2448-2471.
- [95] A. Yahia Cherif, O. Arous, N. Mameri, J. Zhu, A. Ammi Said, I. Vankelecom, K. Simoens, K. Bernaerts, B. Van der Bruggen, Fabrication and characterization of novel antimicrobial thin film nano-composite membranes based on copper nanoparticles, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 93 (2018) 2737-2747.
- [96] Y.-L. Ji, Q.-F. An, Y.-S. Guo, W.-S. Hung, K.-R. Lee, C.-J. Gao, Bio-inspired fabrication of high perm-selectivity and anti-fouling membranes based on zwitterionic polyelectrolyte nanoparticles, Journal of Materials Chemistry A, 4 (2016) 4224-4231.
- [97] X. Zhao, H. Xuan, Y. Chen, C. He, Preparation and characterization of superior antifouling PVDF membrane with extremely ordered and hydrophilic surface layer, Journal of Membrane Science, 494 (2015) 48-56.

[98] Y.-L. Ji, Q.-F. An, F.-Y. Zhao, C.-J. Gao, Fabrication of chitosan/PDMCHEA blend positively charged membranes with improved mechanical properties and high nanofiltration performances, *Desalination*, 357 (2015) 8-15.

[99] A.U. Junyong Zhu, ab Jing Wang,ac Shushan Yuan,a Jian Li,a Miaomiao Tian, Kenneth Simoens, Alexander Volodin, Jiuyang Lin, Kristel Bernaerts, , Y.Z.a.B.V.d. Bruggen, Elevated salt transport of antimicrobial loose nanofiltration membranes enabled by copper nanoparticles via fast bioinspired deposition, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 13211.

[100] J. Zhu, L. Qin, A. Uliana, J. Hou, J. Wang, Y. Zhang, X. Li, S. Yuan, J. Li, M. Tian, J. Lin, B. Van der Bruggen, Elevated Performance of Thin Film Nanocomposite Membranes Enabled by Modified Hydrophilic MOFs for Nanofiltration, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 1975-1986.

**CHAPITRE II :**

**MÉTHODES DE**

**MODIFICATION DES**

**MEMBRANES**

**ORGANIQUES**

## Chapitre II : Méthodes de modification des membranes organiques

Ce chapitre est consacré aux différentes méthodes de modification appliquées dans le domaine de la technologie membranaire, plus spécifiquement pour modifier les membranes polymériques, et leur intérêt dans l'amélioration des propriétés de filtration et de séparation ainsi que leur effet sur la diminution de l'encrassement membranaire.

Différentes méthodes chimiques et physiques sont utilisées pour la modification des membranes organiques [1]. Les plus courantes sont :

### **II.1. Modification en masse :**

Les méthodes de modification en masse sont souvent les plus simples parce qu'elles sont effectuées au cours de la préparation de la solution polymérique avant que la membrane ne se forme [2]. Cependant, la matrice membranaire sera totalement modifiée en masse donc un faible réseau polymérique est formé ce qui favorise la possibilité d'avoir le phénomène de gonflement. La sulfonation et la carboxylation sont parmi les méthodes les plus fréquentes.

#### **II.1.1. Sulfonation :**

La sulfonation est l'addition de groupements sulfoniques sur une molécule d'un composé organique par liaison chimique au carbone ou, moins fréquemment, à un atome d'azote du composé organique. Il s'agit d'une réaction de substitution électrophile, dans laquelle l'atome d'hydrogène est remplacé par l'acide sulfonique.

La sulfonation est effectuée avant la synthèse de la membrane où le polymère de base est sulfoné en utilisant un agent sulfonant tel que l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) [3, 4], le triméthyl silylchlorosulfate ( $(CH_3)_3SiSO_3Cl$ ) [5-9], le trioxyde de soufre ( $SO_3$ ) [8, 10], le complexe trioxyde de soufre-triéthyl phosphate ( $SO_3$ -TEP)[11-13], l'acide chlorosulfonique ( $ClSO_3H$ ) [14-18] et l'oléum ( $SO_3$  dans  $H_2SO_4$ ) [12].

La méthode de sulfonation est similaire pour la plupart des agents sulfonant. Tandis qu'une différence substantielle existe entre le mécanisme de sulfonation sur composés aliphatiques et des composés aromatiques. La sulfonation est plus facile pour les composés aromatiques, même si l'énergie de dissociation de la liaison C-H est plus élevée (428 kJ / mol) que dans les composés aliphatiques (374-384 kJ / mol). Un, deux ou trois groupements sulfates peuvent être attachés à un atome de carbone de la chaîne aliphatique, alors qu'un seul groupement peut être lié à l'atome de carbone d'un cycle aromatique.

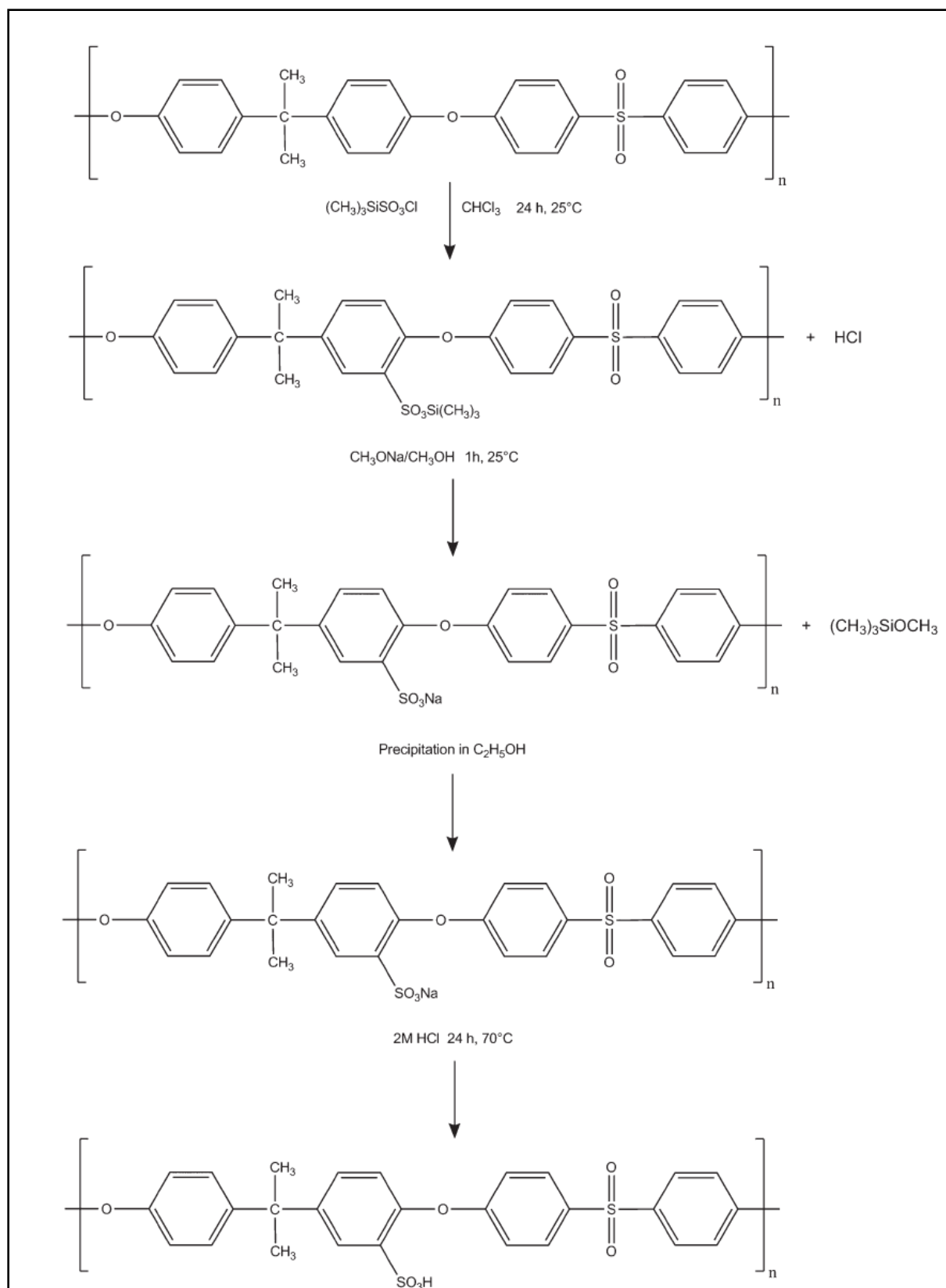
La méthode standards suit les étapes suivantes : à partir d'une solution polymérique, l'agent sulfonant est ajouté, goutte à goutte, à température constante; après réaction, le polymère est

précipité dans un liquide froid, séparé par filtration, lavé avec de l'eau déminéralisée et séché [3, 8]. La procédure typique est décrite par Pedicini et al [6] : le polysulfone (PSu) est dissous dans du chloroforme; le triméthyl silylchlorosulfate est ajouté pour la production d'un silylsulfonate-PSu intermédiaire et HCl. Dans l'étape suivante, le méthoxyde de sodium est ajouté pour obtenir le produit final (PSu de sodium). Une précipitation à l'isopropanol est effectuée, suivi par un lavage, une filtration et un séchage. La figure II.1 schématise l'essentiel de cette méthode. Quelques variations sur la méthode de sulfonation ont été rapportées par d'autres chercheurs. [5, 7, 9]. Chaque agent sulfonant présente des avantages et des inconvénients qui sont cités dans le tableau II.1.

La sulfonation est exprimée en degré de sulfonation (DS). Ce dernier dépend de l'agent sulfonant, le temps de réaction, la température de la réaction et le rapport molaire agent de sulfonation/polymer [3, 6]. La température de réaction influence positivement le DS: une température de réaction plus élevée conduit à un DS plus élevé [3]. Cependant, la dégradation de la chaîne doit être prise en considération. Un temps de réaction plus long provoque au début une augmentation rapide de DS, suivie par une augmentation lente [14].

Le DS peut être quantifié en mesurant la capacité d'échange ionique (CEI) du polymère sulfoné [3, 16] ou par des méthodes alternatives qui confirment la sulfonation telle que la résonance magnétique nucléaire (RMN) [14, 16] ou la spectroscopie infrarouge (IR) [3, 14, 16].

Après sulfonation du polymère, la membrane peut être alors synthétisée par la technique classique d'inversion de phase. Cela nécessite la dissolution du polymère dans un solvant approprié.



**Figure II.1 :** Sulfonation du PSu par le tri-méthyle silylchloro sulfonate [9]

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients des agents sulfonants

Agent sulfonant	Avantage et inconvénient
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<p><b>Avantage :</b> Agent le moins cher.</p> <p><b>Inconvénient :</b> La dégradation de la chaîne polymérique peut se produire lorsque la température de réaction est trop élevée ou le temps de réaction est trop long ce qui peut diminuer la résistance mécanique de la membrane et la rend moins utile en industrie [19].</p>
Trioxyde de soufre (SO <sub>3</sub> )	<p><b>Avantage :</b> Agent très réactif et peu coûteux.</p> <p><b>Inconvénient :</b> La réaction est hétérogène due à l'insolubilité du polymère dans le solvant apolaire après réaction avec SO<sub>3</sub>. Des réactions secondaires peuvent avoir lieu [20].</p>
Triméthyl silylchlorosulfate ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSO <sub>3</sub> Cl)	<p><b>Avantage :</b> il favorise un meilleur contrôle de la réaction ce qui minimise le phénomène de dégradation du polymère et résout le problème de l'hétérogénéité de la solution [20].</p> <p><b>Inconvénient :</b> coût élevé et une réaction lente [9].</p>
Complexe trioxyde de soufre/ tri-éthyle phosphate (SO <sub>3</sub> -TEP)	<p><b>Avantage :</b> Présente une alternative pour diminuer la concentration de SO<sub>3</sub> et contrôler sa réactivité élevée par l'ajout du tri-éthyle phosphate (TEP) [21].</p> <p><b>Inconvénient :</b> Les réactions avec le TEP sont exothermiques, ce qui rend leur utilisation assez difficile à manipuler [19].</p>
Acide chlorosulfonique (ClSO <sub>3</sub> H)	<p><b>Avantage :</b> Agent peu coûteux.</p> <p>Il permet une substitution homogène où aucune préparation supplémentaire n'est nécessaire pour son utilisation, contrairement aux autres agents [14].</p> <p><b>Inconvénient :</b> Possibilité de dégradation ou réticulation de la chaîne polymérique.</p>



### II.1.2. Carboxylation :

Il s'agit d'une réaction de substitution similaire à la sulfonation sauf que les substituents sont des groupements carboxyles.

La méthode de substitution a été décrite par Guiver et al [22] dans le cas du polymère PSu (Figure II.2). L'enchaînement de deux étapes de sulfonation du PSu par le tri-méthyle silyl-chlorosulfate est nécessaire pour la formation du produit intermédiaire qui est très réactif avec de nombreux électrophiles, y compris les groupements carboxyliques. Une première étape est la fixation du lithium dans la position ortho sur le PSu par le n-butyle lithium suivi d'une deuxième étape où le produit intermédiaire est carboxylé en utilisant la glace sèche (carboglace) [11].

La substitution du polymère carboxylé peut être détectée par IR sur des échantillons de membranes synthétisées. Les spectres IR montrent des vibrations à  $1690\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongations des groupements carboxyles. Tandis que le degré de carboxylation (DC) est quantifié par la résonance magnétique nucléaire (RMN) à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  où les pics des méthyles ester dérivés des sels de lithium du polymère carboxylé sont enregistrés [23].

L'introduction des groupements carboxyles confère aux membranes une charge négative à la surface ce qui favorise des forces de répulsions de Donnan (présentées en détails dans la section **I.3.3.5.2**) entre la surface chargée et les colmatants (co-ions), qui sont le plus souvent chargés négativement, dans la solution d'alimentation. Ce qui empêche le dépôt de soluté sur la surface de la membrane, réduisant ainsi le colmatage [24, 25]. En plus de la charge attribuée, le caractère hydrophile des membranes est nettement amélioré. Ce dernier présente un intérêt dans l'amélioration des propriétés de filtration et de séparation ainsi que leurs effets sur la diminution du colmatage des membranes [15, 26].

### II.1.3. Mélanges de polymères avec des additifs :

Des membranes polymériques à surfaces hydrophiles et ayant des propriétés désirées peuvent être préparées simultanément en mélangeant physiquement deux polymères (ou plus) et en introduisant certains additifs, sans prétraitement préalable ni post-traitement, au cours de la synthèse membranaire.

Bien que cette technique ne soit pas une modification d'une membrane préalablement élaborée, les additifs migrent à la surface de la membrane polymérique, formant ainsi un matériau avec des propriétés intéressantes.

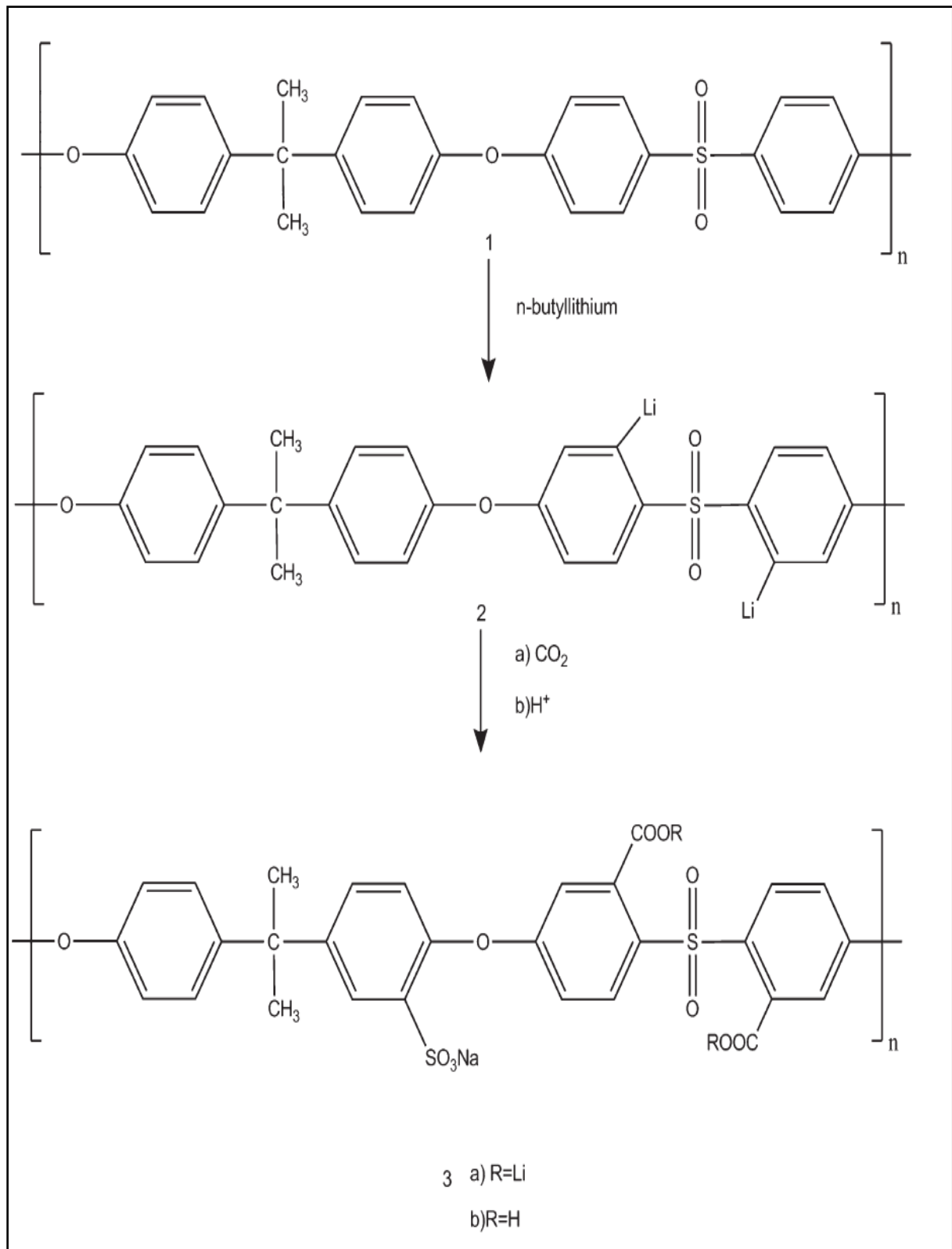


Figure II.2 : Méthode de carboxylation de PSu [22]

Les additifs utilisés pour cette méthode peuvent également être appliqués directement à la surface des membranes préalablement élaborées.

Cette technique est la façon la plus simple et la plus pratique qui peut être utilisée dans l'industrie. De plus, elle peut être utilisée, contrairement aux autres techniques, pour modifier les surfaces des membranes planes et à fibres creuses.

Actuellement, trois types d'additifs ont été introduits pour modifier les membranes polymériques: les polymères hydrophiles, les copolymères amphiphiles et les particules inorganiques.

#### **II.1.3.1. Incorporation de polymères hydrophiles :**

La majorité des membranes polymériques commercialisées sont élaborées à partir de polymères hydrophobes. L'utilisation de ces polymères s'explique par la facilité de leur mise en œuvre et par leur capacité à produire des matériaux possédant une grande variété de structures poreuses. De plus, ces mêmes polymères présentent généralement une bonne stabilité thermique et une forte résistance chimique aux acides et bases. Cependant, leur utilisation reste limitée car leur caractère hydrophobe rend difficile la mouillabilité des membranes par des fluides aqueux.

Des polymères hydrosolubles, tels que la poly(vinyle pyrrolidone) (PVP) et le poly(éthylène glycol) (PEG) ont été largement utilisés en tant qu'agent porogène dans la préparation de membranes poreuses à base de polymères hydrophobes tels que le polyvinylidène fluorure (PVDF), le polysulfone (PSu), le polyéther sulfone (PES), le poly-acrylonitrile (PAN) et le polychlorure de vinyle (PVC) dans le but de modifier leur hydrophobie [27, 28]. En plus de leur efficacité en tant qu'agents porogènes, il a été montré que ces additifs restent fixés à l'intérieur de la membrane ce qui provoque une diminution de la tension inter-faciale.

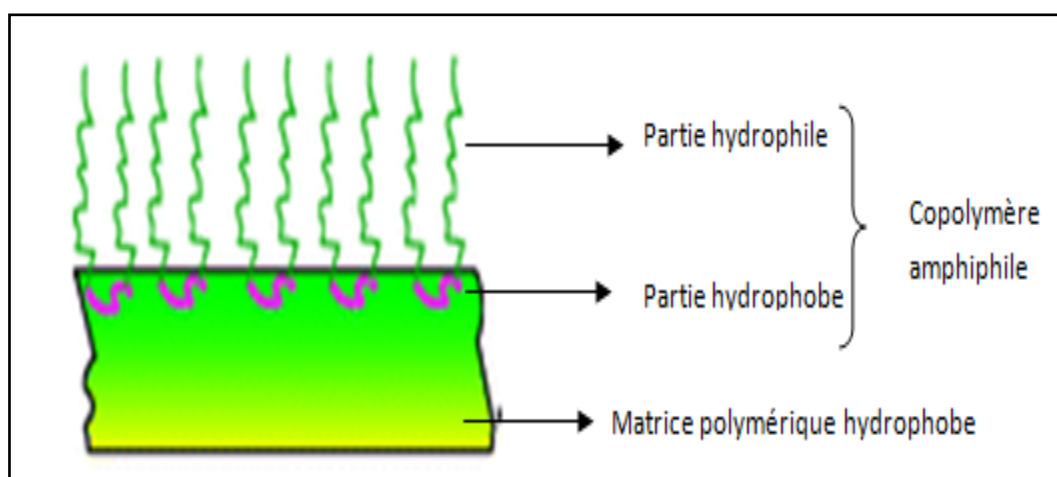
Bien que les avantages de cette méthode soient évidents, des inconvénients existent également due à la faible compatibilité entre les polymères hydrophiles et les polymères hydrophobes de la matrice membranaire.

#### **II.1.3.2. Incorporation de copolymères amphiphiles :**

Plusieurs copolymères ont été testés récemment en tant qu'additif modificateur de surface des membranes obtenues par inversion de phase [29]. Leur utilisation joue un rôle important dans l'amélioration de la compatibilité entre le polymère de base à caractère hydrophobe et la phase hydrophile de l'additif. En vue de leur structure amphiphile (une partie hydrophobe et une partie hydrophile), ces copolymères s'organisent dans la membrane de telle sorte que la partie hydrophile migre vers la surface une fois en contact avec l'eau (non solvant) en formant une brosse et la partie hydrophobe s'accroche à la matrice du polymère pour une meilleure

compatibilité des phases (figure II.3). Même si les plusieurs équipes de recherche se sont focalisées majoritairement sur la capacité de transformer une surface hydrophile en une surface hydrophobe [30, 31] et inversement [32], certains auteurs ont pu constater d'autres effets induits par ces additifs copolymères sur les propriétés et sur la morphologie des membranes.

Ces copolymères peuvent prendre plusieurs formes : Copolymères à base de poly(vinyle pyrrolidone) [33] ou des Copolymères commerciaux du type poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) POE-POP-POE [34] ou même des copolymères à blocs contenant un bloc de structure chimique identique à la matrice polymère [35, 36].



*Figure II.3* : Organisation des copolymères amphiphiles dans une membrane polymérique

### II.1.3.3. Incorporation de nanoparticules inorganiques :

Les nanoparticules inorganiques ont été largement utilisées pour améliorer les propriétés de surface des membranes telles que d'hydrophilicité et la résistance à l'encrassement ainsi que les performances de filtration et de séparation. Il est bien connu que les nanoparticules possèdent des propriétés électroniques, magnétiques, optiques, thermiques et mécaniques très appréciables qui jouent un rôle très important dans la fonctionnalisation des membranes polymères.

Par rapport au mélange des additifs polymériques, l'incorporation des nanoparticules inorganiques peut améliorer visiblement la résistance mécanique des membranes en raison de leurs petites tailles (quelques dizaines de nanomètres) et de leurs grandes surfaces spécifiques. Les nanoparticules hydrophiles peuvent être piégées à l'intérieur des membranes polymériques hydrophobes afin d'obtenir des surfaces hydrophiles. Les membranes fonctionnalisées par les nanoparticules ont montré une amélioration significative de flux par

rapport aux membranes non modifiées [37]. De plus, les nanoparticules peuvent améliorer les propriétés mécaniques en diminuant fortement le phénomène d'encrassement membranaire [38-41].

Le problème majeur qu'on peut rencontrer lors de cette méthode réside dans la faible compatibilité entre les nanoparticules inorganiques et la matrice membranaire ce qui peut provoquer une agrégation des nanoparticules au cours de la filtration. Pour y remédier à ce problème, les nanoparticules inorganiques doivent être chimiquement modifiées en surface [42].

## **II.2. Modification en surface:**

La modification de surface des membranes polymériques consiste à modifier la surface en incorporant des caractéristiques physiques, chimiques ou biologiques différentes à celles de la matrice membranaire en utilisant des techniques de modification de surface appropriées.

Ces modifications confèrent aux membranes des propriétés intéressantes telles qu'une meilleure hydrophilicité et une excellente biocompatibilité. Parmi les méthodes les plus utilisées on peut citer :

### **II.2.1. Traitement thermique :**

Il s'agit d'une méthode simple qui consiste à chauffer les membranes à des températures bien définies (selon le polymère de base) et pendant une période déterminée afin de modifier leur structure essentiellement la taille, le nombre et la répartition des pores. A cet effet, les propriétés de filtration et de séparation des membranes peuvent être largement améliorées. [43, 44]. Cette méthode est non seulement peu coûteuse et écologique, mais elle convient également à la modification des membranes à fibres creuses. Récemment, un traitement thermique a également été utilisé pour modifier la surface de la membrane en présence d'adsorbants [45].

### **II.2.2. Post traitement par des solvants :**

Le post-traitement par solvant est une méthode de modification de surface très simple et rentable. Elle consiste à tremper les membranes dans des solvants appropriés afin de rétrécir ou élargir les pores. Les solvants utilisés sont généralement non toxiques, tels que l'alcool éthylique et iso-propylique. Cette méthode est généralement appliquée pour les membranes planes et les membranes à fibres creuses. Une amélioration des performances des membranes après traitement est démontrée [46].

**II.2.3. Revêtement en surface :**

Contrairement aux additifs polymériques, qui migrent préférentiellement vers la surface au cours de la synthèse membranaire, le revêtement des membranes consiste à couvrir la surface des membranes, préalablement élaborées, avec des agents de revêtement conférant ainsi des propriétés spécifiques aux surfaces de ces membranes.

Le principe de revêtements est basé sur le phénomène d'adsorption par des interactions secondaires (Van der Waals ou électrostatiques) ou de réticulation in situ sur la surface de la membrane. La force de ces interactions secondaires dépend de la nature de la surface membranaire et de l'additif, mais généralement les additifs adsorbés électro-statiquement par un assemblage couche-par-couche (Multicouches de poly-électrolytes), sont fortement liés à la surface. Cette méthode est classée en deux catégories: les revêtements non permanents et les revêtements permanents, dans lesquels les modifications de surface se font au travers de liaisons covalentes avec la surface.

**II.2.3.1. Les revêtements non permanents :**

Les propriétés de surface des membranes peuvent être modifiées en adsorbant des "agents tensioactifs". Ces agents sont liés à la surface de la membrane par de fortes interactions secondaires; aucun lien chimique n'est requis. L'adsorption de ces substances à la surface des membranes provoque généralement une modification des performances de filtration et de séparation. Ce type de revêtement est très développé dans le domaine des membranes, car il est très facile à réaliser.

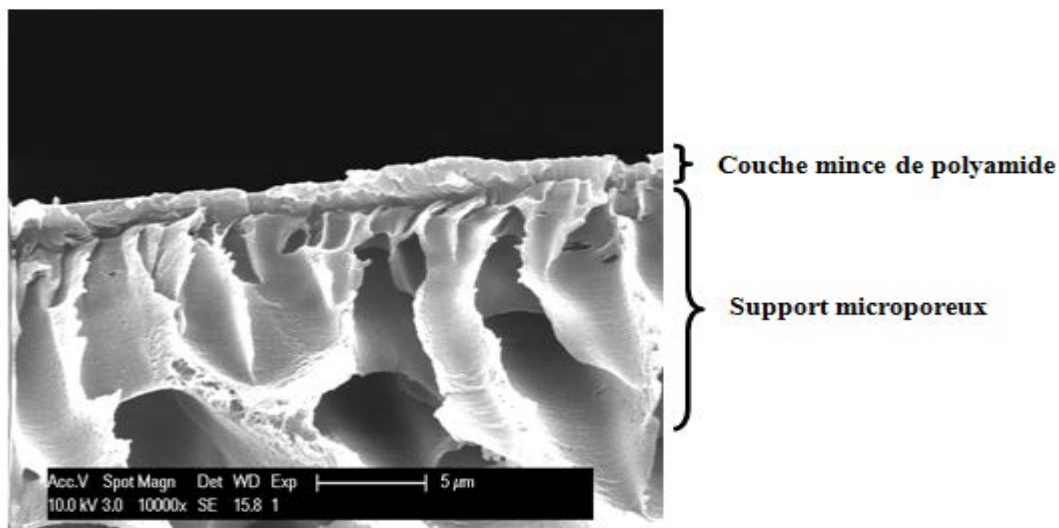
Il existe plusieurs stratégies d'adsorption, en utilisant plusieurs types d'agents adsorbants soigneusement sélectionnés. Les recherches sont focalisés, ces dernières années, sur l'adsorption de polymères [42, 47], de surfactants [48, 49], de copolymères amphiphiles [50], de poly-électrolytes (assemblage de couches) [51, 52] et de nanoparticules [53, 54].

**II.2.3.2. Les revêtements permanents :**

L'inconvénient majeur de la modification de la surface d'une membrane par adsorption réside dans le fait que l'adsorbant n'est pas lié de manière covalente à la surface ce qui peut provoquer une perte de l'adsorbant au cours du temps. Afin de remédier à ce problème, la réticulation de l'adsorbant après déposition semble importante. Cette approche confère une stabilité à long terme à la couche de revêtement [55].

#### II.2.4. Polymérisation inter-faciale:

La polymérisation inter-faciale est une méthode rapide et irréversible pour produire des membranes composites à couche mince (TFC). Cette méthode met généralement en jeu des systèmes bi-phasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et une phase organique qui dissolvent sélectivement les deux monomères. Son principe est de mettre en contact les deux monomères réactifs pour qu'une réaction de polymérisation se réalise instantanément à l'interface formant ainsi une couche mince de polyamide (de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur) qui recouvre une membrane poreuse (support) de 50 à 150 $\mu\text{m}$  (figure II.4) [56, 57]. C'est une technique fréquemment utilisée pour la fabrication de membranes d'osmose inverse et de nanofiltration. Plusieurs études ont été réalisées afin de comprendre les réactions intervenantes et son application dans le domaine des membranes [42, 58]. Le principal avantage des membranes composites est le fait que chaque couche peut être optimisée séparément pour acquérir les performances de séparation souhaitées.



*Figure II.4* : Image MEB d'une membrane composite à couche mince (TFC)

#### II.2.5. Traitement plasma :

Le traitement plasma est une technique largement utilisée pour la fonctionnalisation des surfaces membranaires. Le plasma est un gaz ionisé constitué de particules électriquement chargées et de particules neutres extrêmement réactives (figure II.5). Les interactions plasma/matériaux polymériques dans une atmosphère de gaz non polymérisable engendrent des réactions à la surface des matériaux. Le bombardement de la surface des membranes par les espèces énergétiques créées au sein du plasma conduit à la rupture des liaisons covalentes (cassure des chaînes macromoléculaires) de la surface superficielle et à la formation de

radicaux libres. Ces derniers réagissent avec les espèces actives du plasma d'où il résulte à la surface des matériaux la formation de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse. L'ensemble des modifications de la surface d'un polymère exposé à ce type de plasma sont schématisées sur la Figure II.6.

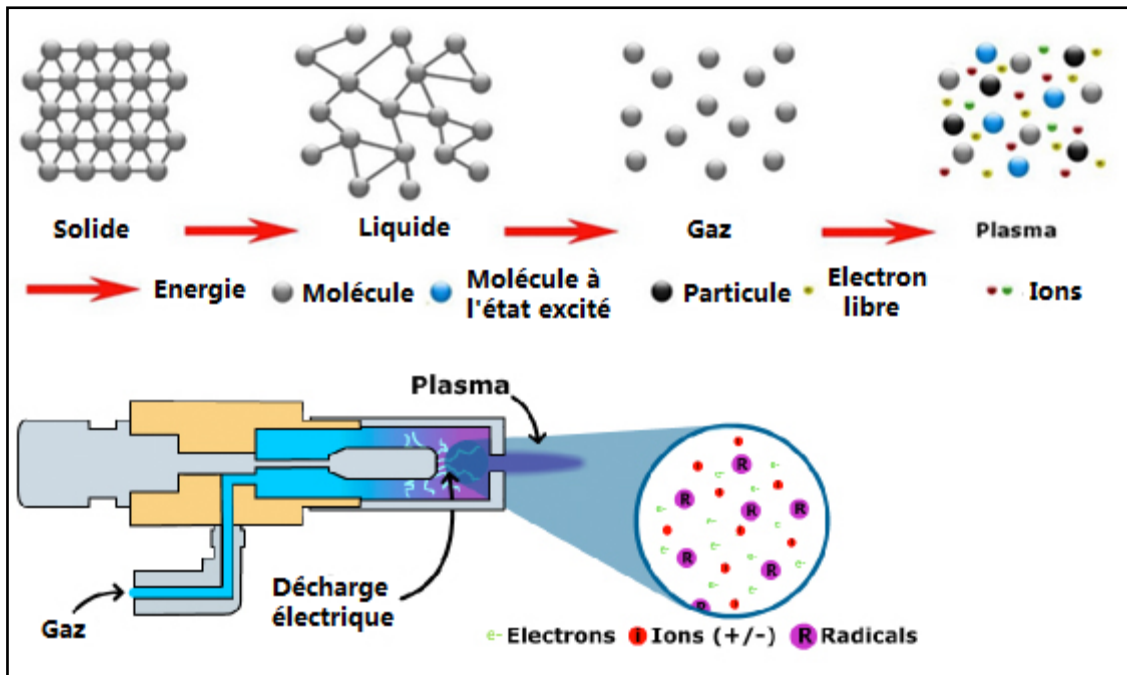
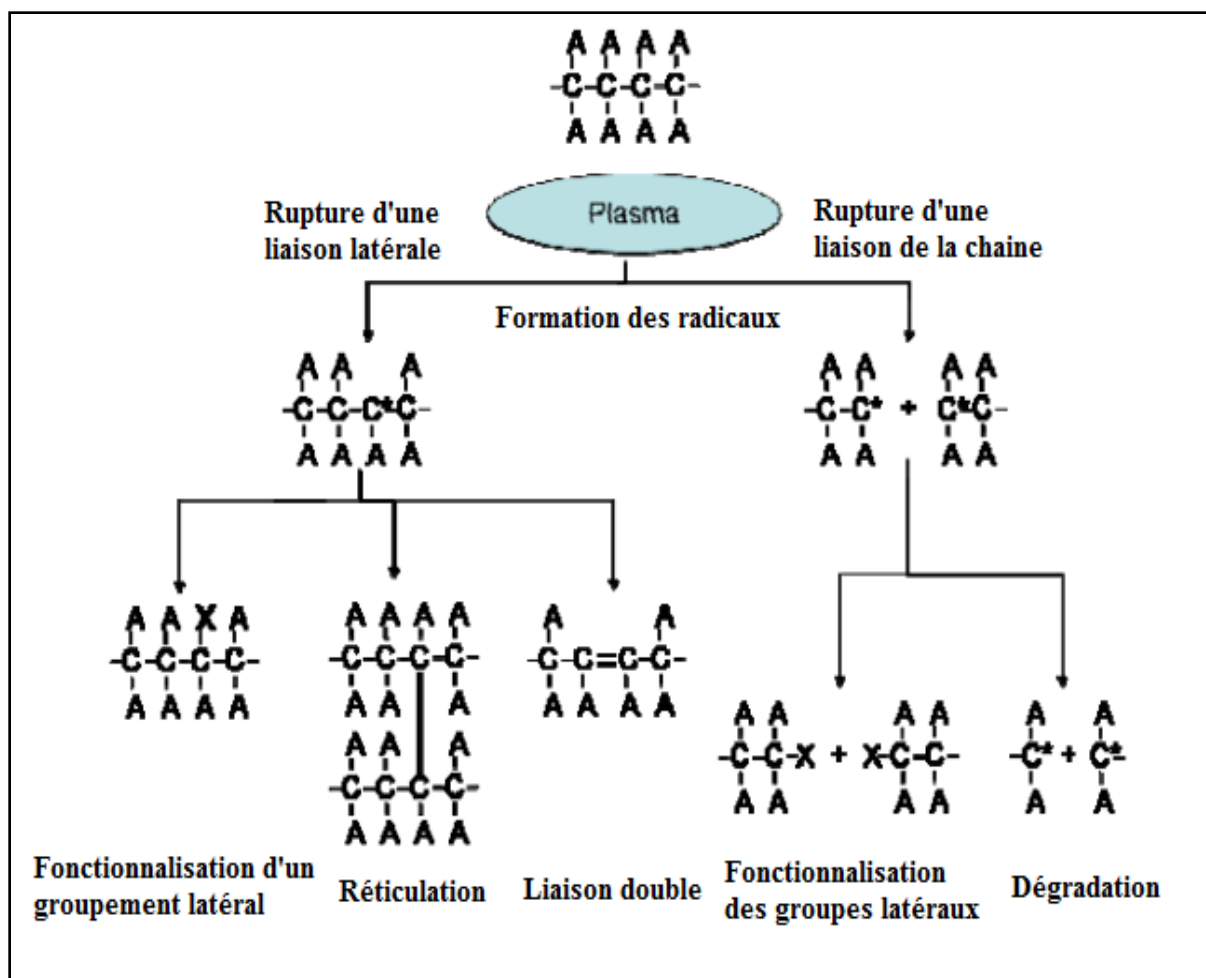


Figure II.5 : Principe de fonctionnement du plasma [59]

D'après le Schéma, les espèces excitées, ionisées ou bien fragmentées interagissent avec la surface du polymère, scindent des liens dans les chaînes polymériques et activent la surface pour permettre le greffage des groupes fonctionnels en bout de chaîne polymère ou sur un groupement latéral [6].





**Figure II.6** : Schéma des différentes modifications suite aux réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère (A : représente les groupements latéraux du polymère initial, X : représente les nouvelles fonctions chimiques) [60].

L'objectif du traitement par plasma est généralement l'augmentation de l'hydrophilicité de la membrane [61, 62] et d'améliorer sa résistance à l'encrassement [63, 64], bien que d'autres effets ont été rapportés, tels que la résistance aux composés chlorés dans les membranes polyamides composites à couche mince [13]

### II.2.6. Modification de surface par greffage :

Le greffage implique la fixation chimique des molécules sur des radicaux libres (sites réactifs), qui sont capables d'amorcer ultérieurement la polymérisation, générés préalablement lors d'un prétraitement par différentes méthodes telles que l'irradiation par UV, plasma et rayonnement ionisant.

**II.2.6.1. Greffage induit par irradiation UV :**

Le traitement UV est très utilisé dans le cadre de la polymérisation par greffage de polymère en présence de photo-initiateurs et photo-sensibilisateurs. Il s'agit d'une méthode efficace pour conférer aux membranes les propriétés de surface désirées telles que l'hydrophilie et la porosité. Les rayons UV peuvent être appliqués lorsque l'échantillon est submergé dans un gaz inerte tel que l'argon ou couvert avec une solution de monomères (technique d'immersion) pour obtenir une membrane hydrophile avec un meilleur taux de rétention [65]. Dans la plupart des cas, le photo-initiateur, comme par exemple la benzophénone [66], est pré-disposé sur le substrat ou directement présent dans la solution. Le lien entre le temps d'irradiation, le rapport molaire, les concentrations du monomère et du photo-initiateur, l'intensité du rayonnement UV et la nature du solvant déterminent le degré moyen de greffage.

**II.2.6.2. Greffage induit par irradiation plasma :**

Le chemin le plus direct du « monomère au polymère » peut être visualisé par une réaction en chaîne de polymérisation de molécules de monomère présentes sur la surface provoquée par les espèces énergétiques (radicaux libres) du plasma qui peuvent amorcer la polymérisation. Ce mécanisme prévient la perte des caractéristiques de surface attribuées après un traitement plasma et permet d'améliorer les propriétés de surfaces des membranes greffées [67]. Des liaisons covalentes sont donc établies pour une structure plus stable [68]. Les spectres ATR-FTIR sont utilisés pour évaluer l'effet du greffage sur la membrane.

**II.2.6.3. Greffage induit par rayonnement ionisant :**

L'irradiation par rayonnement ionisant est une méthode alternative pour induire le greffage par la création des sites actifs sur l'interface de la membrane sur laquelle les monomères peuvent être greffés. Cette méthode peut être appliquée pour élaborer des membranes cationiques et anioniques [69]. La membrane est activée, pour générer les radicaux libres (sites actifs), par bombardement d'ions. Ces derniers passent à travers la membrane et causent la rupture des liaisons, la réticulation et la formation des composants volatils ce qui provoque un changement de microstructure du polymère et la morphologie de la surface avec la création de sites actifs. La membrane est ainsi préparée pour un greffage de monomères en surface. Les membranes résultantes présentent des propriétés intéressantes de perméation et de séparation telles que l'amélioration du flux et l'augmentation du taux de rejet [70].

### II.2.6.4. Greffage induit par l'ozone :

Le greffage induit par l'ozone est une méthode simple et écologique qui se déroule en deux étapes : D'abord, la génération des groupements peroxydes sur la surface de la membrane en exposant cette dernière à l'ozone gazeux pendant un temps prédéterminé; puis le greffage est initié à une température douce avec une décomposition des peroxydes par une réaction d'oxydoréduction [71, 72].

### II.2.7. Polydopamine :

C'est une technique inspirée de la capacité bio-adhésive des moules marines. Elle a été développée par Lee et ses collaborateurs [73] qui ont démontré que la dopamine (DPA) peut s'auto-polymériser pour former le polydopamine (PDA) et adhère fortement à toutes sortes de surfaces de matériaux organiques et inorganiques en raison de la présence des groupements multifonctionnels (amine, catéchol et imine) [74]. Depuis, elle est devenue une approche alternative de la modification de surface (figure II.7). Les membranes modifiées avec PDA ont montré une amélioration considérable de l'hydrophilie, de la perméabilité et des performances anti-colmatage [75-77]

Due à sa forte capacité d'adhésion, le PDA peut agir comme une colle puissante pour immobiliser des nanomatériaux tels que les nanoparticules [78] et les zéolites [79] sur les surfaces des membranes sans l'endommager. Cette fonctionnalisation confère au PDA un grand intérêt pour les membranes de microfiltration (MF) [80], ultrafiltration (UF) [81], nanofiltration (NF) [82], osmose inverse (RO) [83] et osmose directe (FO) [84] utilisées dans le domaine des traitements des eaux.

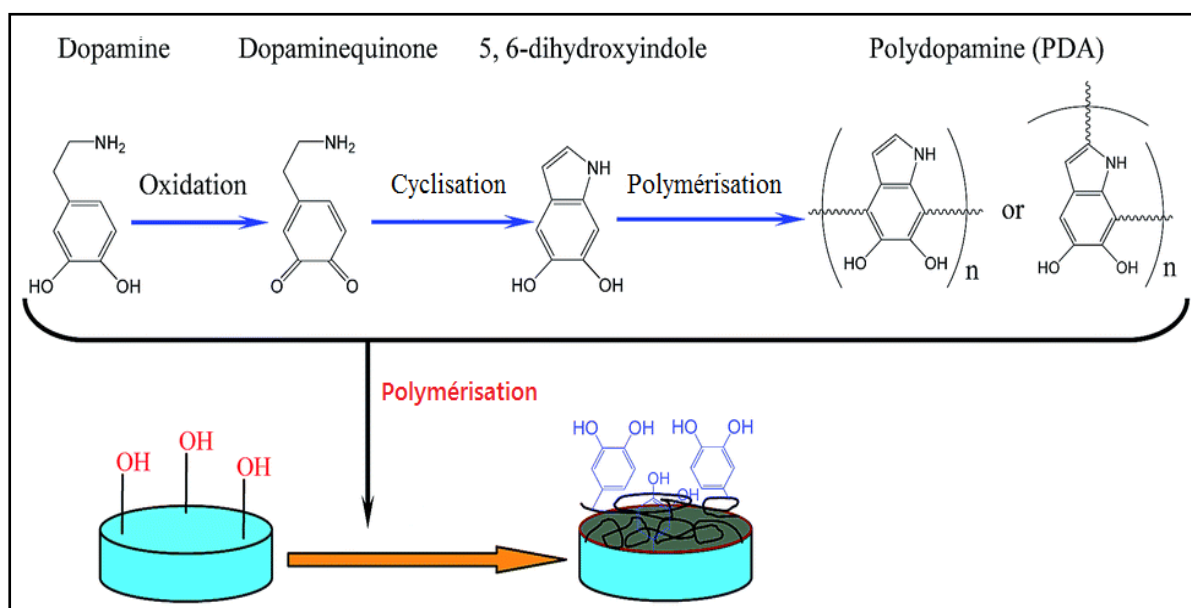


Figure II.7 : Schéma de modification de surface par PDA

**Références bibliographiques :**

- [1] B. Van der Bruggen, Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: A review, *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (2009) 630-642.
- [2] M. Peyravi, A. Rahimpour, M. Jahanshahi, A. Javadi, A. Shockravi, Tailoring the surface properties of PES ultrafiltration membranes to reduce the fouling resistance using synthesized hydrophilic copolymer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 160 (2012) 114-125.
- [3] J.F. Blanco, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel, Novel hydrophilic membrane materials: sulfonated polyethersulfone Cardo, *Journal of Membrane Science*, 186 (2001) 267-279.
- [4] J.-F. Blanco, J. Sublet, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel, Formation and morphology studies of different polysulfones-based membranes made by wet phase inversion process, *Journal of Membrane Science*, 283 (2006) 27-37.
- [5] B. Baradie, C. Poinsignon, J.Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, M. Vaujany, Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell, *Journal of Power Sources*, 74 (1998) 8-16.
- [6] R. Pedicini, A. Carbone, A. Saccà, I. Gatto, G. Di Marco, E. Passalacqua, Sulphonated polysulphone membranes for medium temperature in polymer electrolyte fuel cells (PEFC), *Polymer Testing*, 27 (2008) 248-259.
- [7] F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, A.S. Arico, V. Antonucci, Development and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells, *Desalination*, 199 (2006) 283-285.
- [8] A. Dyck, D. Fritsch, S. P. Nunes, Proton-conductive membranes of sulfonated polyphenylsulfone, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002) 2820-2827.
- [9] F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, A.S. Arico', V. Antonucci, Polymer electrolytes based on sulfonated polysulfone for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 34-41.
- [10] R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Mülhaupt, Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies, *Journal of Membrane Science*, 83 (1993) 211-220.
- [11] D. Möckel, E. Staude, M.D. Guiver, Static protein adsorption, ultrafiltration behavior and cleanability of hydrophilized polysulfone membranes, *Journal of Membrane Science*, 158 (1999) 63-75.
- [12] A. Nabe, E. Staude, G. Belfort, Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions, *Journal of Membrane Science*, 133 (1997) 57-72.
- [13] I.S. Byun, I.C. Kim, J.W. Seo, Pervaporation behavior of asymmetric sulfonated polysulfones and sulfonated poly(ether sulfone) membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (2000) 787-798.

- [14] D. Lu, H. Zou, R. Guan, H. Dai, L. Lu, Sulfonation of Polyethersulfone by Chlorosulfonic Acid, *Polymer Bulletin*, 54 (2005) 21-28.
- [15] J.F. Blanco, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel, Sulfonation of polysulfones: Suitability of the sulfonated materials for asymmetric membrane preparation, *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (2002) 2461-2473.
- [16] R. Guan, H. Dai, C. Li, J. Liu, J. Xu, Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes, *Journal of Membrane Science*, 277 (2006) 148-156.
- [17] C.I. Kim, J.G. Choi, T.M. Tak, Sulfonated polyethersulfone by heterogeneous method and its membrane performances, *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (1999) 2046-2055.
- [18] Y. Li, T.-S. Chung, Exploration of highly sulfonated polyethersulfone (SPES) as a membrane material with the aid of dual-layer hollow fiber fabrication technology for protein separation, *Journal of Membrane Science*, 309 (2008) 45-55.
- [19] C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, J.-Y. Sanchez, Mastering Sulfonation of Aromatic Polysulfones: Crucial for Membranes for Fuel Cell Application, *Fuel Cells*, 5 (2005) 344-354.
- [20] A. Dyck, D. Fritsch, S.P. Nunes, Proton-conductive membranes of sulfonated polyphenylsulfone, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002) 2820-2827.
- [21] A. Noshay, L.M. Robeson, Sulfonated polysulfone, *Journal of Applied Polymer Science*, 20 (1976) 1885-1903.
- [22] M.D. Guiver, S. Croteau, J.D. Hazlett, O. Kutowy, Synthesis and characterization of carboxylated polysulfones, *British Polymer Journal*, 23 (1990) 29-39.
- [23] C.J. Sajitha, R. Mahendran, D. Mohan, Studies on cellulose acetate-carboxylated polysulfone blend ultrafiltration membranes—Part I, *European Polymer Journal*, 38 (2002) 2507-2511.
- [24] J.E. Kilduff, S. Mattaraj, J.P. Pieracci, G. Belfort, Photochemical modification of poly(ether sulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter, *Desalination*, 132 (2000) 133-142.
- [25] L. Millesime, C. Amiel, B. Chaufer, Ultrafiltration of lysozyme and bovine serum albumin with polysulfone membranes modified with quaternized polyvinylimidazole, *Journal of Membrane Science*, 89 (1994) 223-234.
- [26] A. Dimov, M.A. Islam, Sulfonation of polyethylene membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 42 (1991) 1285-1287.
- [27] J.H. Kim, K.H. Lee, Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion, *Journal of Membrane Science*, 138 (1998) 153-163.

- [28] M. J. Han, S.T. Nam, Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane, *Journal of Membrane Science*, 202 (2002) 55–61.
- [29] G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E.M.V. Hoek, Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 3798-3817.
- [30] Y.W. Tang, J.P. Santerre, R.S. Labow, D.G. Taylor, Use of surface-modifying macromolecules to enhance the biostability of segmented polyurethanes, *Journal of Biomedical Materials Research*, 35 (1997) 371-381.
- [31] A. Hamza, V.A. Pham, T. Matsuura, J.P. Santerre, Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications, *Journal of Membrane Science*, 131 (1997) 217-227.
- [32] J.F. Hester, P. Banerjee, Y.Y. Won, A. Akthakul, M.H. Acar, A.M. Mayes, ATRP of Amphiphilic Graft Copolymers Based on PVDF and Their Use as Membrane Additives, *Macromolecules*, 35 (2002) 7652-7661.
- [33] J.E. Yoo, J.H. Kim, Y. Kim, C.K. Kim, Novel ultrafiltration membranes prepared from the new miscible blends of polysulfone with poly(1-vinylpyrrolidone-co-styrene) copolymers, *Journal of Membrane Science*, 216 (2003) 95-106.
- [34] Y.-q. Wang, T. Wang, Y.-l. Su, F.-b. Peng, H. Wu, Z.-y. Jiang, Remarkable Reduction of Irreversible Fouling and Improvement of the Permeation Properties of Poly(ether sulfone) Ultrafiltration Membranes by Blending with Pluronic F127, *Langmuir*, 21 (2005) 11856-11862.
- [35] F.H. Lawrence, Phase inversion membranes with an organized surface structure from mixtures of polysulfone and polysulfone—poly(ethylene oxide) block copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 66 (1997) 1353-1358.
- [36] K.J. Hanley, T.P. Lodge, C.-I. Huang, Phase Behavior of a Block Copolymer in Solvents of Varying Selectivity, *Macromolecules*, 33 (2000) 5918-5931.
- [37] J.-F. Li, Z.-L. Xu, H. Yang, L.-Y. Yu, M. Liu, Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4725-4732.
- [38] S.J. Oh, N. Kim, Y.T. Lee, Preparation and characterization of PVDF/TiO<sub>2</sub> organic–inorganic composite membranes for fouling resistance improvement, *Journal of Membrane Science*, 345 (2009) 13-20.
- [39] X. Liu, Y. Peng, S. Ji, A new method to prepare organic–inorganic hybrid membranes, *Desalination*, 221 (2008) 376-382.
- [40] L. Yan, Y.S. Li, C.B. Xiang, S. Xianda, Effect of nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance, *Journal of Membrane Science*, 276 (2006) 162-167.

- [41] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, Preparation and characterization of novel porous PVDF-ZrO<sub>2</sub> composite membranes, *Desalination*, 146 (2002) 35-40.
- [42] A. Yahia Cherif, O. Arous, N. Mameri, J. Zhu, A. Ammi Said, I. Vankelecom, K. Simoens, K. Bernaerts, B. Van der Bruggen, Fabrication and characterization of novel antimicrobial thin film nano-composite membranes based on copper nanoparticles, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93 (2018) 2737-2747.
- [43] M. Gholami, S. Nasserri, C.Y. Feng, T. Matsuura, K.C. Khulbe, The effect of heat-treatment on the ultrafiltration performance of polyethersulfone (PES) hollow-fiber membranes, *Desalination*, 155 (2003) 293-301.
- [44] C. Ton-That, A.G. Shard, R. Daley, R.H. Bradley, Effects of Annealing on the Surface Composition and Morphology of PS/PMMA Blend, *Macromolecules*, 33 (2000) 8453-8459.
- [45] R. Chandrasekharan, L. Zhang, V. Ostroverkhov, S. Prakash, Y. Wu, Y.-R. Shen, M.A. Shannon, High-temperature hydroxylation of alumina crystalline surfaces, *Surface Science*, 602 (2008) 1466-1474.
- [46] D. Mukherjee, A. Kulkarni, W.N. Gill, Chemical treatment for improved performance of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 104 (1996) 239-249.
- [47] K.J. Kim, A.G. Fane, C.J.D. Fell, The performance of ultrafiltration membranes pretreated by polymers, *Desalination*, 70 (1988) 229-249.
- [48] A.G. Fane, C.J.D. Fell, K.J. Kim, The effect of surfactant pretreatment on the ultrafiltration of proteins, *Desalination*, 53 (1985) 37-55.
- [49] V. Chen, A.G. Fane, C.J.D. Fell, The use of anionic surfactants for reducing fouling of ultrafiltration membranes: their effects and optimization, *Journal of Membrane Science*, 67 (1992) 249-261.
- [50] J.S. Louie, I. Pinnau, I. Ciobanu, K.P. Ishida, A. Ng, M. Reinhard, Effects of polyether-polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 280 (2006) 762-770.
- [51] A.K. Dutta, G. Belfort, Interactions between polycationic and polyanionic layers: Changes in rigidity, charge and adsorption kinetics, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136 (2009) 60-65.
- [52] J. Meier-Haack, M. Müller, Use of polyelectrolyte multilayer systems for membrane modification, *Macromolecular Symposia*, 188 (2002) 91-104.
- [53] M.-L. Luo, J.-Q. Zhao, W. Tang, C.-S. Pu, Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Applied Surface Science*, 249 (2005) 76-84.
- [54] Y. Mansourpanah, S.S. Madaeni, A. Rahimpour, A. Farhadian, A.H. Taheri, Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO<sub>2</sub> photo-catalyst:

Performance, characterization and fouling-resistant capability, *Journal of Membrane Science*, 330 (2009) 297-306.

[55] S. Zhang, M.H. Peh, Z. Thong, T.-S. Chung, Thin Film Interfacial Cross-Linking Approach To Fabricate a Chitosan Rejecting Layer over Poly(ether sulfone) Support for Heavy Metal Removal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2014) 472-479.

[56] A.K. Ghosh, B.-H. Jeong, X. Huang, E.M.V. Hoek, Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties, *Journal of Membrane Science*, 311 (2008) 34-45.

[57] S.-H. Chen, D.-J. Chang, R.-M. Liou, C.-S. Hsu, S.-S. Lin, Preparation and separation properties of polyamide nanofiltration membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 83 (2002) 1112-1118.

[58] M.J.T. Raaijmakers, N.E. Benes, Current trends in interfacial polymerization chemistry, *Progress in Polymer Science*, 63 (2016) 86-142.

[59] Business Solutions for Innovative Cleaning, Nettoyage et préparation de surface par Plasma atmosphérique, in <https://www.bs-innoclean.lu/nettoyage-plasma-pression-atmospherique.php>, 2018.

[60] E. Croquesel, Décharges contrôlées par barrière diélectrique dans l'argon et l'azote à la pression atmosphérique. Application à l'adhérence du polypropylène, *Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse*, (2001) 227.

[61] D.S. Wavhal, E.R. Fisher, Modification of polysulfone ultrafiltration membranes by CO<sub>2</sub> plasma treatment, *Desalination*, 172 (2005) 189-205.

[62] B. Jaleh, P. Parvin, P. Wanichapichart, A.P. Saffar, A. Reyhani, Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O<sub>2</sub> plasma, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 1655-1659.

[63] D. Rana, T. Matsuura, Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 2448-2471.

[64] H.-Y. Yu, L.-Q. Liu, Z.-Q. Tang, M.-G. Yan, J.-S. Gu, X.-W. Wei, Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR: Air plasma treatment, *Journal of Membrane Science*, 311 (2008) 216-224.

[65] J. Pieracci, J.V. Crivello, G. Belfort, Increasing membrane permeability of UV-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 202 (2002) 1-16.

[66] H. Kita, T. Inada, K. Tanaka, K.-i. Okamoto, Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone- containing polyimide, *Journal of Membrane Science*, 87 (1994) 139-147.

[67] D.S. Wavhal, E.R. Fisher, Membrane Surface Modification by Plasma-Induced Polymerization of Acrylamide for Improved Surface Properties and Reduced Protein Fouling, *Langmuir*, 19 (2003) 79-85.



- [68] D.S. Wavhal, E.R. Fisher, Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization, *Journal of Membrane Science*, 209 (2002) 255-269.
- [69] E.-S.A. Hegazy, H.A. AbdEl-Rehim, H. Kamal, K.A. Kandeel, Advances in radiation grafting, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 185 (2001) 235-240.
- [70] R. Chennamsetty, I. Escobar, Evolution of a Polysulfone Nanofiltration Membrane following Ion Beam Irradiation, *Langmuir*, 24 (2008) 5569-5579.
- [71] J. Xu, Y. Yuan, B. Shan, J. Shen, S. Lin, Ozone-induced grafting phosphorylcholine polymer onto silicone film grafting 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine onto silicone film to improve hemocompatibility, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 30 (2003) 215-223.
- [72] W. Li, P. Liu, H. Zou, P. Fan, W. Xu, pH sensitive microporous polypropylene membrane prepared through ozone induced surface grafting, *Polymers for Advanced Technologies*, 20 (2009) 251-257.
- [73] H. Lee, S.M. Dellatore, W.M. Miller, P.B. Messersmith, Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings, *Science*, 318 (2007) 426-430.
- [74] S.M. Kang, N.S. Hwang, J. Yeom, S.Y. Park, P.B. Messersmith, I.S. Choi, R. Langer, D.G. Anderson, H. Lee, One-Step Multipurpose Surface Functionalization by Adhesive Catecholamine, *Advanced Functional Materials*, 22 (2012) 2949-2955.
- [75] H.-C. Yang, K.-J. Liao, H. Huang, Q.-Y. Wu, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 10225-10230.
- [76] D.J. Miller, P.A. Araújo, P.B. Correia, M.M. Ramsey, J.C. Kruithof, M.C.M. van Loosdrecht, B.D. Freeman, D.R. Paul, M. Whiteley, J.S. Vrouwenvelder, Short-term adhesion and long-term biofouling testing of polydopamine and poly(ethylene glycol) surface modifications of membranes and feed spacers for biofouling control, *Water Research*, 46 (2012) 3737-3753.
- [77] Y. Li, Y. Su, X. Zhao, X. He, R. Zhang, J. Zhao, X. Fan, Z. Jiang, Antifouling, High-Flux Nanofiltration Membranes Enabled by Dual Functional Polydopamine, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 5548-5557.
- [78] H.-C. Yang, J.-K. Pi, K.-J. Liao, H. Huang, Q.-Y. Wu, X.-J. Huang, Z.-K. Xu, Silica-Decorated Polypropylene Microfiltration Membranes with a Mussel-Inspired Intermediate Layer for Oil-in-Water Emulsion Separation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 12566-12572.
- [79] C. Yuan, Q. Liu, H. Chen, A. Huang, Mussel-inspired polydopamine modification of supports for the facile synthesis of zeolite LTA molecular sieve membranes, *RSC Advances*, 4 (2014) 41982-41988.

[80] Z.-X. Wang, C.-H. Lau, N.-Q. Zhang, Y.-P. Bai, L. Shao, Mussel-inspired tailoring of membrane wettability for harsh water treatment, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 2650-2657.

[81] C. Cheng, S. Li, W. Zhao, Q. Wei, S. Nie, S. Sun, C. Zhao, The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings, *Journal of Membrane Science*, 417-418 (2012) 228-236.

[82] J. Zhao, Y. Su, X. He, X. Zhao, Y. Li, R. Zhang, Z. Jiang, Dopamine composite nanofiltration membranes prepared by self-polymerization and interfacial polymerization, *Journal of Membrane Science*, 465 (2014) 41-48.

[83] S. Kasemset, A. Lee, D.J. Miller, B.D. Freeman, M.M. Sharma, Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil/water separation, *Journal of Membrane Science*, 425-426 (2013) 208-216.

[84] G. Han, S. Zhang, X. Li, N. Widjojo, T.-S. Chung, Thin film composite forward osmosis membranes based on polydopamine modified polysulfone substrates with enhancements in both water flux and salt rejection, *Chemical Engineering Science*, 80 (2012) 219-231.

# **CHAPITRE III :**

**MATÉRIEL ET**

**MÉTHODES**

### Chapitre III : Matériel et méthodes expérimentales

Ce chapitre est réservé à la partie « matériel et méthodes expérimentales » comportant la méthode de synthèse et la modifications de surface des différentes membranes polymériques, suivie de la description des différentes techniques de caractérisation des matériaux élaborés afin de déterminer leurs morphologies, leurs structures, leurs propriétés de surface et leurs performances pour la filtration des eaux.

#### **III.1. La synthèse des supports membranaires:**

##### **III.1.1. Produits utilisés :**

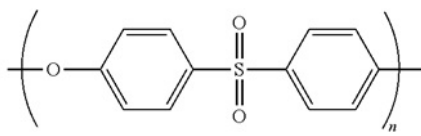
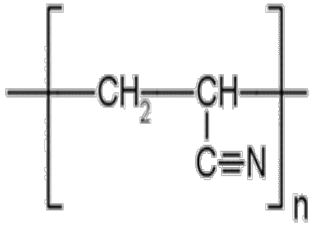
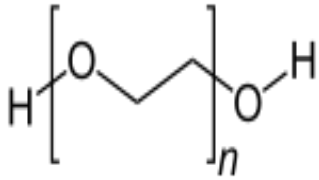
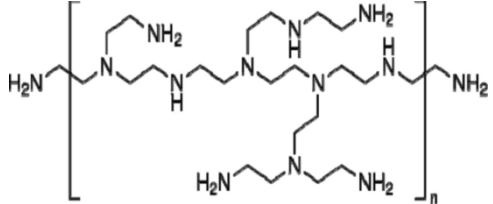
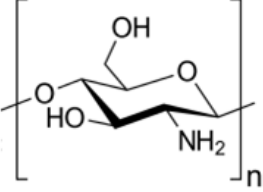
###### **III. 1.1.1. Polymères :**

Cinq polymères commerciaux de grade analytique ont été soigneusement sélectionnés pour l'élaboration des différentes membranes à cause de leurs propriétés très spécifiques :

- **Le polyethersulfone (PES)** est un polymère de haute performance car il présente une bonne stabilité thermique (thermostable), une très bonne résistance chimique et des propriétés mécaniques très appréciables.
- **Le polyacrylonitrile (PAN)** est un polymère synthétisé par polymérisation radicalaire de l'acrylonitrile. Il présente un groupement nitrile ( $-C\equiv N$ ) fortement polaire qui peut s'hydrolyser en groupement carboxylique ( $-COOH$ ) après traitement avec la soude ( $NaOH$ ) [1].
- **Le polyéthylène glycol (PEG)** est un polymère obtenu par polyaddition du monomère éthylène glycol. Sa propriété hautement hydrosoluble fait de ce polymère un très bon porogène pour les membranes organiques [2].
- **Le polyéthylèneimine (PEI)** est un polymère à chaîne ramifiée présentant un rapport 1: 2: 1 d'amines primaires: secondaires: tertiaires avec une structure de base de  $(CH_2CH_2NH)_n$ . Les atomes d'azote peuvent être protonés pour obtenir des charges positives.
- **Le chitosane (CH)** est un polymère biodégradable et biocompatible. Il est également bactériostatique et fongistatique. Le chitosane est un des composants d'une colle biosourcée avec une résistance mécanique au cisaillement qui peut atteindre jusqu'à 40 méga Pascal, elle s'avère aussi efficace que les colles industrielles. Le chitosane est également utilisé pour le traitement des eaux usées par filtration, il permet de complexer les métaux lourds et certains composés phosphorés, et réduit la turbidité de l'eau de manière plus efficace que le sable.

Les structures chimiques semi-développées ainsi que les caractéristiques des cinq polymères utilisés sont regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : structures chimiques et propriétés physiques des polymères utilisés

Polymère	Structure chimique	Tg*	Caractéristiques
<b>PES</b>		<b>220 °C</b>	Poudre blanche Mm = 230 000 Da Polymère thermoplastique de haute performance.
<b>PAN</b>		<b>105°C</b>	Poudre blanche Mm = 150 000 Da Polymère très polaire.
<b>PEG</b>		<b>-63 °C</b>	Liquide transparent Mm = 400 Da Polymère hydrosoluble.
<b>PEI</b>		-	Liquide visqueux Hydrosoluble Mm=25 000 Da
<b>Chitosane</b>		-	Poudre inodore beige Mm=20 000 Da Soluble dans le milieu acide

\*Tg : Température de transition vitreuse

### III.1.1.2. Les solvants :

Les solvants utilisés pour la préparation des différentes membranes sont le diméthyle formamide (DMF) et le Diméthylacétamide (DMAc), quelques propriétés de ces deux solvants sont regroupées dans le tableau III.2.

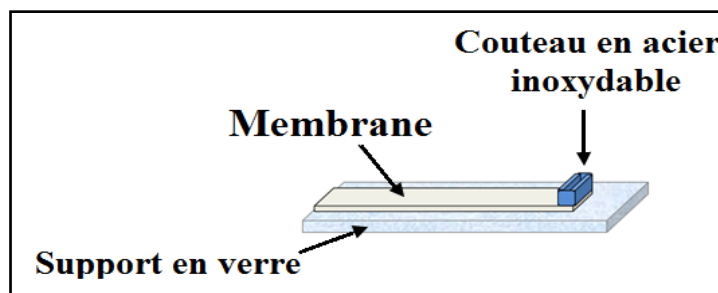
**Tableau III.2 :** propriétés physiques des différents solvants utilisés

Solvant	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Indice de réfraction à 20 °C	Viscosité (mPa.s)
<b>DMF</b>	73.99	153	0.948	1.4305	0.92
<b>DMAc</b>	87.12	164	0.937	1.3475	0.945

### III.1.2. Appareil utilisé pour la préparation des membranes:

Les membranes ont été préparées en utilisant un applicateur automatique de film constitué d'une table à base solide, facile à nettoyer et à entretenir, sur laquelle une barre mobile est fixée qui assure le déplacement automatique du couteau applicateur (figure III.1). Cet appareil garantit une application uniforme et reproductible des supports membranaires, et évite les variations souvent provoquées par une application manuelle.

L'applicateur de film fonctionne dans une chambre verrouillée manuellement, avant le démarrage du processus d'étalement de la membrane et afin de maîtriser les paramètres influençant directement la morphologie (épaisseur et porosité) et les performances de la membrane telles que la température, l'humidité, la vitesse d'étalement de la solution polymérique, ce qui garantit la formation de membranes homogènes. Le contrôle du matériel à l'intérieur de la chambre, une fois fermée, est assuré grâce à des gants intégrés dans la chambre où le manipulateur peut manipuler aisément avec ses mains d'où le nom de l'appareil « glove box ». L'épaisseur de la membrane est assurée par un couteau applicateur en acier inoxydable.



**Figure III.1 :** Appareil utilisé pour l'étalement automatique des solutions polymériques pour la préparation des membranes

### III.1.3. Méthode d'élaboration des supports membranaires d'ultrafiltration:

Les supports membranaires, utilisant le PES ou le PAN comme polymère de base, ont été préparées selon la méthode d'inversion de phase (décrite dans la section I.3.2.4) induite par le changement de concentration au contact d'un non solvant du polymère (Non Solvent Induced Phase Separation (NIPS)) [3, 4]. Les membranes à base de PES, ont été élaborées à température ambiante en dissolvant en premier lieu 6% en poids le PEG400 dans un volume de DMAc pendant 1heure sous agitation mécanique tout en condensant les vapeurs afin d'éviter l'évaporation de solvant. On rajoute par la suite de variables quantités de PES, préalablement séché dans une étuve à 90°C pendant 4 heures afin d'éliminer toute humidité résiduelle, en maintenant la solution sous agitation jusqu'à homogénéisation complète. Tandis que pour les membranes à base de PAN, on dissout directement 12 % en poids de PAN dans un volume de DMF. Les solutions obtenues sont mises sous vide primaire à 80°C pour faire échapper les bulles d'air piégées.

Elles sont ensuite étalées de manière homogène sur des supports en verre avec un couteau (réservoir rectangulaire avec une ouverture latérale) ayant une ouverture de 200  $\mu\text{m}$  dans le dispositif « glove box ». Les supports de verre sont immergés directement dans des bacs contenant 10 L d'eau ultra-pure pendant 2 h à température ambiante. On retire les membranes coagulées des supports et on les place dans d'autres bacs contenant aussi 10 L d'eau ultra-pure pendant 12 h afin d'éliminer tout le solvant résiduel. Les membranes élaborées sont ensuite stockées dans une solution de bisulfite de sodium de concentration de 0,5 % à 4°C jusqu'à utilisation antérieure, ceci évite le développement bactérien qui conduit à une perte de performances des membranes. Les compositions des différents supports membranaires élaborés sont résumées dans les tableaux III.3 et III.4.

**Tableau III. 3 :** Compositions des différents supports synthésisés à base de PES

Membrane	Support Membranaire à base de PES		
	PES (wt%)	DMAc (wt%)	PEG (wt%)
<b>PES16</b>	16	78	6
<b>PES17</b>	17	77	6
<b>PES17,5</b>	17,5	76,5	6
<b>PES18</b>	18	76	6

**Tableau III.4 :** La composition de la membrane synthétisée à base de PAN

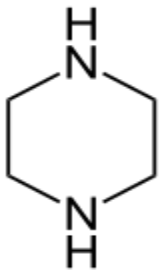
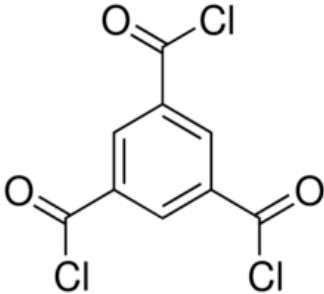
Membrane	Support Membranaire à base de PAN	
	PAN (wt%)	DMF (wt%)
PAN12	12	88

### III.2. Modification de la surface membranaire :

#### III.2.1. Modification de la surface des supports à base de PES:

La méthode utilisée pour modifier la surface des membranes à base de PES est la polymérisation inter-faciale (décrite dans la section II.2.4). Les monomères et les solvants utilisés sont représentés dans le Tableau III.5.

**Tableau III.5 :** structures chimiques et caractéristiques des monomères utilisés

Monomère	Structure chimique	Nom chimique	Caractéristiques
<b>Pipérazine (PIP)</b>		1,4-diaza-cyclohexane	Hydrosoluble Mm = 86,14 g/mole Pureté = 99%
<b>Trimesoyl chloride (TMC)</b>		benzène-1,3,5- tricarboxylique acide chlorure	Hygroscopique Soluble dans l'hexane. Mm = 265.47 g/mole Pureté = 98%

Afin d'acquies des performances de séparation souhaitées et minimiser l'effet de bio-colmatage, la couche mince a été optimisée tout en variant la quantité de PIP et en rajoutant des nanoparticules de cuivre respectivement.

#### III.2.1.1. Synthèse des nanoparticules de cuivre modifiées par PEI :

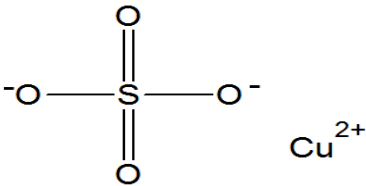
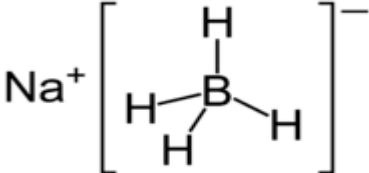
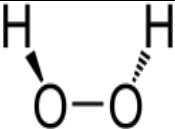
Les nanoparticules (NPs) de cuivre modifiées par le polyéthylèneimine (PEI) ont été synthétisées par voie chimique (les produits utilisés sont regroupés dans le tableau III.6). Elles sont formées par réduction d'une solution de sel de cuivre par le boro-hydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) [5]. Brièvement, 5 ml d'une solution de sulfates de cuivre  $\text{CuSO}_4$  (50 mM) ont été



rajoutés à 15 ml d'une solution de PEI (0.066 mM), préalablement préparée, sous agitation pendant 5 min. Afin de réduire les ions de cuivre, 5ml de NaBH<sub>4</sub> (100 mM) ont été rajoutés, goutte à goutte, au mélange tout en maintenant l'agitation pendant 20 min. Ensuite, 20 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont rajoutés au mélange ( $V_{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{mélange}}=0.8\%$ ). Pour une meilleure dispersion des nanoparticules formées, le mélange obtenu est soumis à une agitation sous ultrasons (Transsonic T780, Elma) pendant 20 min.

Le polymère poly-cationique PEI est utilisé comme agent complexant pour favoriser l'interaction électrostatique entre la couche mince de PA poly-anionique et les NPs de cuivre et limiter l'agrégation des particules [6].

**Tableau III.6:** Produits utilisés lors de la synthèse des nanoparticules de cuivre modifiées par le PEI

Produit	Structure chimique	Caractéristiques
Sulfates de cuivre anhydre (CuSO <sub>4</sub> )		Mm = 159,61 g/mole Hydrosoluble Pureté = 99%
Boro-hydrure de sodium (NaBH <sub>4</sub> )		Mm = 37,83 g/mole Pureté = 98%
Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		Mm = 34,01 g/mole Pureté = 30%

### III.2.1.2. Synthèse des membranes composites et nanocomposites à couche polyamide mince :

Les membranes composites à couche polyamide mince ont été préparées par polymérisation inter-faciale entre les deux monomères PIP et TMC sur la surface des membranes d'ultrafiltration préalablement synthétisées à base de PES. Ces dernières sont fixées sur un support métallique étanche en acier inoxydable (figure III.2) d'une façon à exposer uniquement la surface de la membrane. Avant la polymérisation, la suspension initiale des NPs de cuivre a été diluée à savoir deux et 5 fois pour préparer des suspensions de 50% et

20% de concentration respectivement. Ensuite, une quantité de PIP a été rajoutée aux suspensions de NPs de cuivre préparées pour avoir une solution aqueuse d'une concentration de 0,2%. Cette dernière est mise sous ultrasons pendant 30 min pour une meilleure dispersion des NPs dans la solution. La réaction de polymérisation est initiée en versant la solution aqueuse préalablement préparée sur l'interface du support en PES pendant 20 min afin de laisser déposer les particules. L'excès de la solution est aspiré délicatement avec un papier absorbant sur les parois du support sans toucher la surface. Les solutions obtenues sont laissées pour séchage sous hotte ventilée pendant 15 min. Afin de déclencher la polymérisation, les membranes chargées de particules sont alors mise en contact direct pendant 1min avec une solution organique de TMC dans l'hexane à 0,15 % de concentration. Un post traitement à 60°C pendant 10 min est nécessaire pour une polymérisation plus poussée favorisant ainsi la formation d'une couche mince plus stable. Enfin, Les membranes nanocomposites élaborées sont rincées et stockées dans de l'eau distillée pour une utilisation antérieure.

Pour une étude comparative, des membranes composites de control ont été synthétisées en suivant le même procédé de polymérisation inter-faciale tout en dissolvant le PIP à différentes concentrations dans de l'eau distillée au lieu de la suspension de NPs de cuivre. Le tableau III.7 suivant résume les compositions ainsi que la méthode de préparation des différentes membranes élaborées.



**Figure III.2 :** Les supports métalliques utilisés pour la modification de surface

**Tableau III.7 :** Composition des membranes composite à couche mince.

Membranes	PEI-CuNPs	PIP % en poids	TMC % en poids
<b>TFC</b>		0.2/ 0.25/0.3/ 0.35	0.15
<b>TFN1</b>	Suspension originale	0.2	
<b>TFN2</b>	2 fois diluée		
<b>TFN3</b>	5 fois diluée		

### III.2.2. Modification de la surface des supports à base de PAN:

La méthode utilisée pour modifier la surface des supports membranaires à base du PAN est le revêtement inter-facial (décrit dans la section II.2.3.1).

#### III.2.2.1. Hydrolyse du support membranaire à base de PAN :

Le support membranaire à base du PAN a été hydrolysé par immersion dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 2N à une température de 60°C pendant 2h. Les membranes hydrolysées ont été rincées avec de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que le pH de l'eau de rinçage soit proche de 7. Enfin, elles sont mises dans de l'eau distillée pour une utilisation antérieure.

#### III.2.2.2. Synthèse des membranes composites à couche mince de chitosane :

Une solution de chitosane a été préparée en premier lieu en dissolvant la poudre du chitosane dans 1% d'acide acétique pour former des solutions à différentes concentrations (Tableau III.8).

Le support membranaire hydrolysé est placé sur un support métallique de telle sorte que seule la surface supérieure est exposée (figure III.2). La solution de chitosane préparée est versée alors sur la surface de la membrane et laisser réagir pendant 20min. L'excès est absorbé avec un papier sur les parois du support sans toucher la surface, la membrane est laissée sous la hotte pour séchage pendant 3h. Par la suite, 0,15 % en poids de TMC dans l'hexane est versée sur la surface de la membrane et laissé réagir pendant 1 minute, ce qui entraîne la réticulation du film mince de chitosane sur le support membranaire PAN pour une meilleure stabilisation de la couche mince. Les membranes ont été lavées et stockées dans de l'eau distillée jusqu'à leur utilisation. Les compositions des différentes membranes synthétisées sont regroupées dans le tableau III.8.

**Tableau III.8 :** Composition des différentes membranes synthétisées

Membranes	Chitosane (%) en poids dans 1% d'acide acétique	TMC % en poids
M1	0.5	0.15
M2	1	0.15
M3	1.5	0.15

### III.3. Techniques de caractérisation et d'analyse :

Les techniques d'analyses effectuées au cours de cette thèse nous ont permis de caractériser les différents matériaux élaborés et de déterminer leurs propriétés physico-chimiques et structurales.

#### III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (modes ATR-FTIR):

##### III.3.1.1. Introduction :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transform Infra Red spectroscopy) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer les différentes interactions et la nature de liaison chimique des différents constituants d'un matériau. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupements », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule de la substance analysée. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un moyen de caractérisation très puissant pour l'identification des groupements moléculaires.

##### III.3.1.2. Principe :

La spectroscopie infrarouge (IR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du moyen infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ) c'est-à-dire un nombre d'onde entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde du champ coïncide avec celle d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante.

La longueur d'onde à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres IR obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

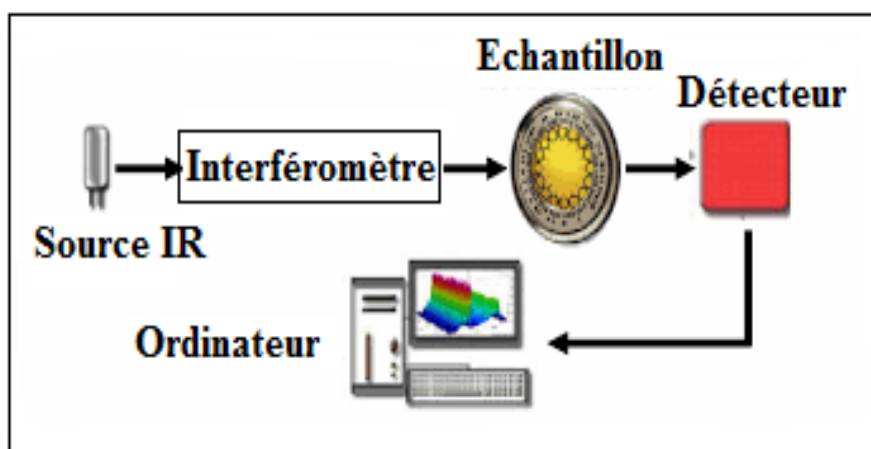
En mode ATR (Attenuated Total Reflexion), l'échantillon est placé au contact d'un cristal dans lequel le signal IR se réfléchit. Ce dernier est atténué après chaque réflexion sur la face du cristal en contact avec l'échantillon par création d'une onde évanescente. La diminution du signal IR est fonction des liaisons chimiques du matériau sur une certaine profondeur d'analyse. On obtient, par traitement du signal IR en sortie du cristal, un spectre ATR représentant l'intensité du signal en fonction du nombre d'onde afin de tirer deux sortes d'informations :

- **Qualitatives** : représentés par des pics à des nombres d'onde auxquelles l'échantillon absorbe au maximum selon les groupements chimiques présents dans le matériau.
- **Quantitatives** : représenté par l'intensité du pic à un nombre d'onde donné qui est reliée directement à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. La proportion d'un groupement chimique est mesurée par l'air du signal caractéristique.

### III.3.1.3. Appareillage :

Un spectromètre FTIR comporte essentiellement cinq parties (figure III.3) :

- Une source lumineuse (Source IR).
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesure utilisé (réflexion ou transmission).
- Un capteur photosensible (détecteur).
- Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.



*Figure III.3* : Schéma de principe de la FTIR

Au cours de ce travail, nous avons effectué des analyses de spectroscopie ATR-FTIR sur des membranes sèches à l'air libre en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer de type Spectrum 100. Tous les spectres ont été acquis avec un balayage égal à 60 scans et une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Chaque échantillon de membrane a été analysé en 3 endroits différents.

### III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

#### III.3.2.1. Introduction :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique électronique basée sur le principe des interactions électrons – matière capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Pour cela, les matériaux sont placés dans la chambre à vide des microscopes et soumis à un faisceau d'électrons accélérés.

#### III.3.2.2. Principe :

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse réémet certaines particules. Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont sélectivement analysés par différents détecteurs (figure III.4). Un signal est alors transmis à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet permettant ainsi la reconstitution d'une image de la surface en trois dimensions. Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille, la morphologie, l'homogénéité et l'épaisseur des matériaux préparés.

#### III.3.2.3. Appareillage :

Le MEB (figure III.4) est principalement constitué de :

- Un canon à électron produisant le faisceau électronique.
- Un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages qui dirige et focalise le faisceau d'électron appelé colonne électronique.
- Différents détecteurs d'électrons.
- Une pompe à vide.
- Un tableau de contrôle.

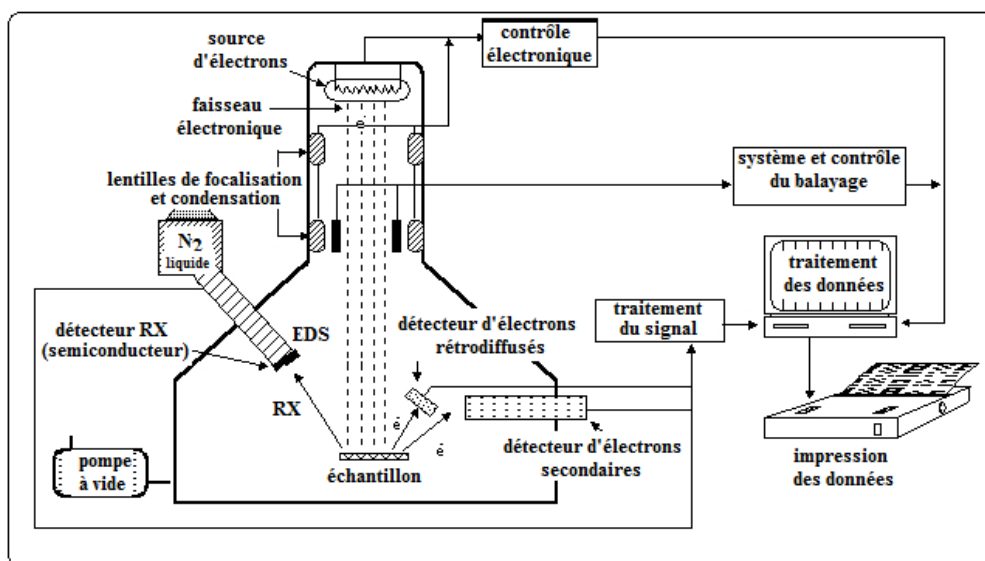


Figure III.4: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDX »

Au cours de cette thèse, les morphologies de surface et les sections transversales des différentes membranes élaborées ont été observées en utilisant un microscope électronique à balayage de type Philips XL30 FEG (Pays-Bas) fonctionnant à 20 keV équipé d'un détecteur à rayons X (EDX) qui est également utilisé pour effectuer une analyse cartographique afin de détecter la dispersion des nanoparticules de cuivre dans le cas des membranes nanocomposites. L'azote liquide a été utilisé pour fracturer les membranes afin d'obtenir une coupe verticale. Chaque échantillon est préalablement séché dans une étuve sous vide à faible température puis revêtu d'une couche mince de platine de 5 nm.

### III.3.3. Microscopie à force atomique (AFM) :

#### III.3.3.1. Introduction :

Le principe de la microscopie à force atomique trouve ses racines dans le travail de Tabor et collaborateurs [7]. L'AFM est une analyse complémentaire au MEB. En plus d'une analyse morphologique de la surface analysée, des informations topographiques sont obtenues en particulier la rugosité et la surface réelle développée.

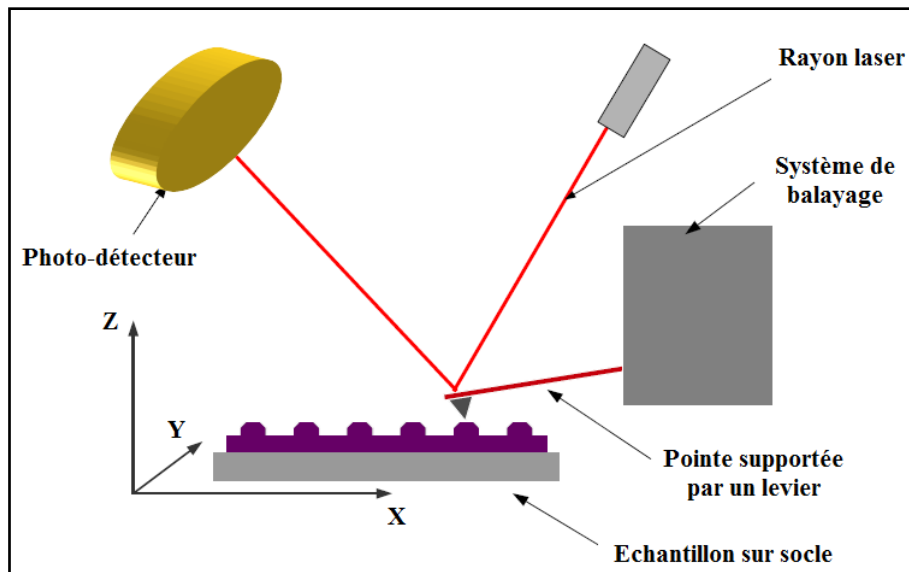
#### III.3.3.2. Principe :

L'analyse d'un matériau par AFM consiste à balayer sa surface non conductrice de courant à l'aide d'un rayon laser réfléchi sur le levier qui supporte la pointe mesurant ainsi les forces d'interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon.

#### III.3.3.3. Appareillage :

L'AFM est principalement constitué de (figure III.5):

- **Un support pour l'échantillon (socle) :** souvent fabriqué en mica qui permet d'obtenir une surface plane pour une bonne analyse.
- **Un levier :** généralement en silicium, qui se déplace au-dessus de l'échantillon à analyser.
- **Un rayon laser :** envoyé sur l'extrémité du levier est réfléchi vers une photodiode qui détecte la variation de flexion du levier.
- **La pointe :** est l'élément clé du microscope à force atomique. Fabriquée généralement en silicium, cette dernière est attachée au levier.
- **Système de déplacement ou de balayage :** qui permet le déplacement du support d'échantillon dans les directions x et y pour sonder la surface.
- **Photo-détecteur :** enregistre les déplacements et transmis au système informatique pour permettre une analyse et une représentation en trois dimensions de la surface analysée.



**Figure III.5 :** Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

L'analyse de la topographie de surface est effectuée par un microscope de sonde à balayage de Type 3100D (Bruker, USA) sous conditions ambiantes (humidité relative ~30%). Les profils de topographie sont déterminés par une fréquence résonnante à 69 KHz avec une vitesse de  $0,5 \text{ nm}^{-1}$  en équipant un cantilever commercial en silicone. Les échantillons sont coupés en morceaux de  $2 \times 2 \text{ cm}$  sans traitement particulier. Les rugosités des surfaces ( $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$ ) des films sélectionnés sont calculées par la norme ISO 25178-2. Deux types de rugosité sont pris en compte : rugosité arithmétique ( $R_a$ ) et quadratique moyenne ( $R_{rms}$ ).

### III.3.4. Angle de contact :

#### III.3.4.1. Introduction :

Des mesures des angles de contact ont été réalisées sur des échantillons de membranes planes dans le but d'estimer les tensions interfaciales et les énergies d'interaction entre le solvant et la surface membranaire.

#### III.3.4.2. Principe :

Cette technique consiste à mesurer l'angle que forme une goutte d'un liquide (généralement l'eau ultra-pure) en son point de contact avec la surface d'un solide (l'échantillon) et la phase gazeuse qui dépend de trois tensions interfaciales solide-liquide ( $\gamma_{sl}$ ), solide-vapeur ( $\gamma_{sv}$ ) et liquide-vapeur ( $\gamma_{lv}$ ) représentées par l'équation de Young [8]:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \dots\dots\dots(III.1)$$



### III.3.4.3. Appareillage :

Les mesures sont effectuées par la méthode de la goutte posée, une microgoutte d'un solvant donné est déposée sur la surface d'une membrane sèche en utilisant une micro-seringue. L'angle formé entre la surface de la goutte en contact avec la membrane et la tangente à cette goutte est déterminé à l'aide d'un goniomètre (figure III.6).

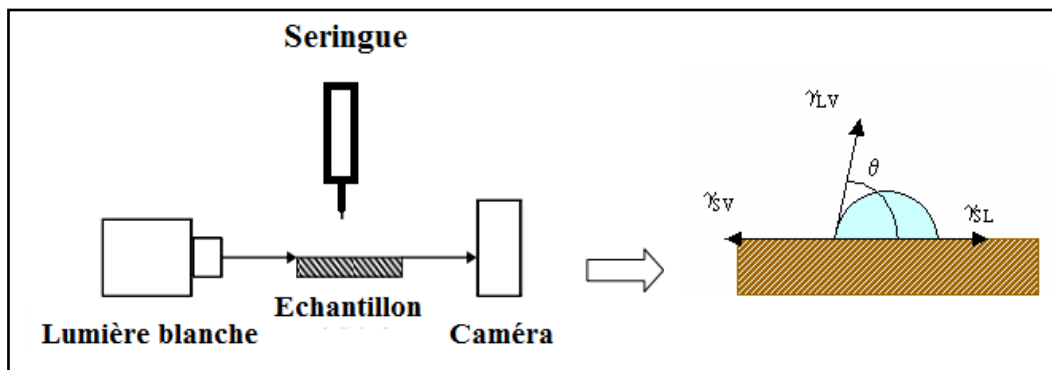


Figure III.6 : Principe de fonctionnement d'un goniomètre

Une surface est considérée hydrophile pour un angle de contact inférieur à  $90^\circ$  et hydrophobe pour des valeurs supérieures à  $90^\circ$ . Le caractère super-hydrophobe est obtenu pour des angles de contact supérieurs à  $150^\circ$  (Figure III.7).

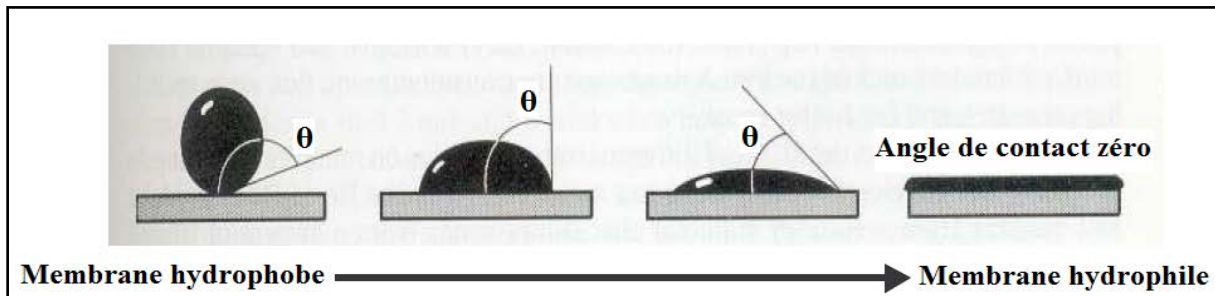


Figure III.7 : Evolution de l'angle de contact en fonction du degré d'hydrophobicité

L'appareil utilisé pour les mesures des angles de contact est un goniomètre de type OCA20 Data-Physics. La moyenne de dix mesures dans des emplacements aléatoires de la surface membranaire a été calculée pour chaque échantillon.

### III.3.5. La Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS):

#### III.3.5.1. Introduction :

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif, ou **ICP-MS** (en anglais : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), est un type de spectrométrie de masse capable de détecter les métaux et plusieurs non-métaux à des concentrations très faibles à l'état de traces et ultra-traces ( $\text{mg.L}^{-1}$  et  $\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivement) en fonction de leur masse.

### III.3.5.2. Principe :

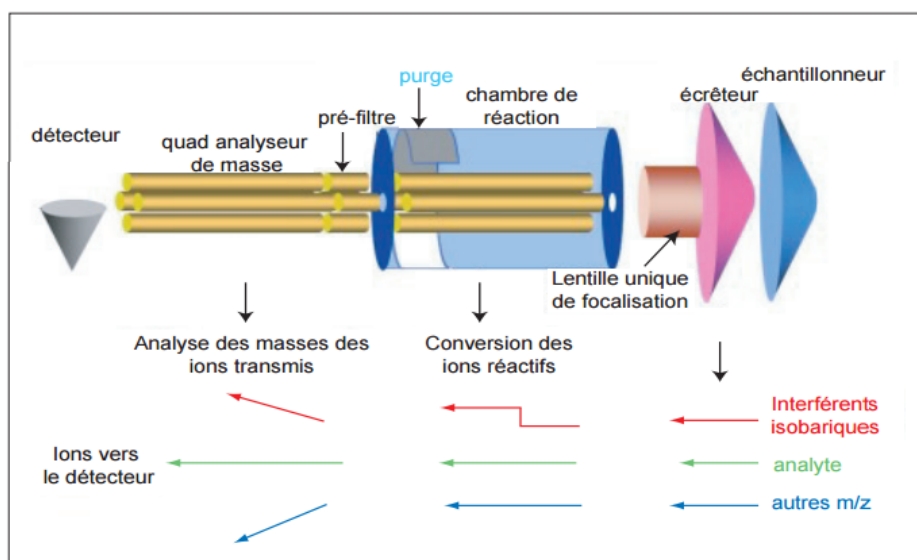
Cette technique d'analyse est basée sur le couplage d'une torche à plasma et d'un spectromètre de masse quadripolaire. Cette analyse est effectuée en ionisant l'échantillon au moyen d'une torche à plasma, puis en analysant le plasma résultant par spectrométrie de masse pour séparer et quantifier ces ions. Comparée à la spectrométrie d'absorption atomique, l'ICP-MS est plus rapide, plus précise et plus sensible.

Une torche à plasma par induction ionise un gaz en le chauffant par induction à l'aide d'une bobine électromagnétique. Le plasma résultant comporte une proportion suffisante d'ions et d'électrons pour être conducteur. Les plasmas utilisés en spectroscopie sont globalement neutres, avec chaque charge positive portée par un ion compensée par un électron libre. Dans ces plasmas, les ions positifs sont presque tous porteurs d'une charge simple, et il n'y a que peu d'anions, si bien que les nombres d'ions et d'électrons par unité de volume de plasma sont à peu près égaux.

### III.3.5.3. Appareillage :

Un ICP-MS se compose principalement de cinq parties importantes (figure III.8) :

- Un système d'introduction d'échantillon couplé à une torche à plasma d'argon.
- Une interface associée à un système de focalisation des ions,
- Une chambre de collision/réaction,
- Un séparateur de masse quadripôle.
- Un détecteur.



**Figure III.8 :** Principe de fonctionnement du système ICP-MS

La concentration des ions métalliques étudiés a été quantifiée par un spectromètre de masse type ICP-MS OPTIMA 8000 de Perkin-Elmer. Un coupon de membrane d'une surface de 1,54

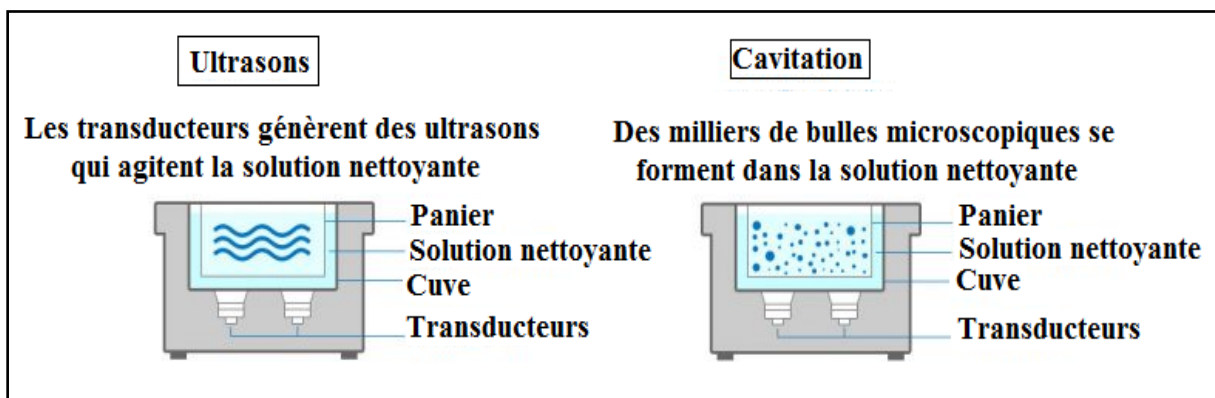
cm<sup>2</sup> a été découpé puis immergé dans 10 ml de solution (1% de HNO<sub>3</sub> et 0,5% de HCl). La quantité totale des ions métalliques libérés dans la solution acide a été mesurée. Trois coupons ont été quantifiés séparément pour chaque membrane et la moyenne des trois mesures a été rapportée.

### III.3.6. Technique d'agitation sous ultrasons:

La technique des ultrasons est une procédure accélérée de dispersion des particules contenues dans une solution par l'effet mécanique issu d'ondes ultrasonores de fréquence généralement comprises entre 20 kHz et 400 kHz.

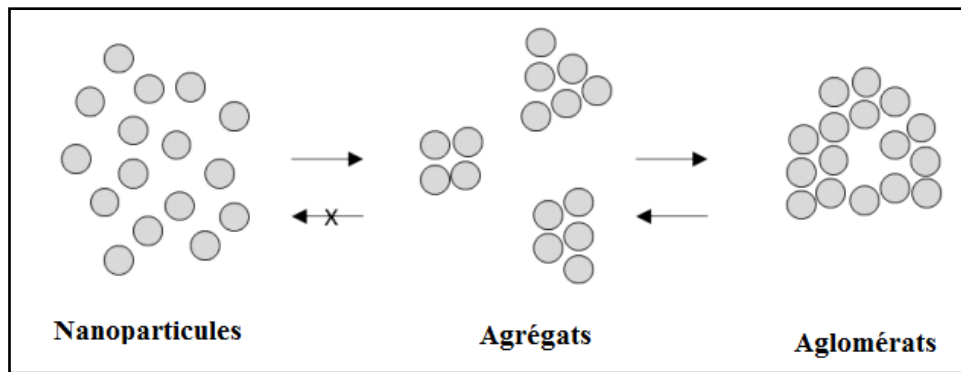
Un bain à ultrasons est constitué de trois parties importantes (figure III.9) :

- Deux transducteurs qui ont un rôle dans la génération des ultrasons.
- La cuve : qui contient la solution nettoyante.
- Le panier qui est un support pour le matériel à traiter par ultrasons.



*Figure III.9* : Principe de fonctionnement d'un sonicateur

Dans notre étude, l'utilisation des ultrasons a été utilisée pour faciliter la dispersion des nanoparticules de cuivre dans la matrice polymérique et afin d'éviter la formation d'agglomérats et d'agrégats (Figure III.10). On désigne généralement par agglomérat un groupe de particules dont la cohésion relève des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques ou des forces développées par les tensions de surface, par opposition à un agrégat où les particules sont plus fortement liées et ne peuvent plus se séparer [9]. L'utilisation d'un bain ultrasons favorise donc une meilleure dispersion des nanoparticules dans la solution.



*Figure III.10* : Formation d'agrégats et agglomérats depuis des nanoparticules

#### III.4. Activité antimicrobienne des membranes nanocomposites :

Un test microbiologique par la méthode de dilution liquide est effectué afin de déterminer l'activité antimicrobienne des membranes TFN synthétisées. Une souche de bactéries *Escherichia coli* notée (*E. coli*) K12 MG1655 issue de la collection allemande de micro-organismes et de cultures cellulaires (DSMZ) a été sélectionnée pour effectuer ce test. Ces dernières sont conservées à  $-80^{\circ}\text{C}$  dans 15% de glycérol. Avant chaque expérience, les bactéries sont décongelées et cultivées sur une gélose Luria Bertani (LB) ensuite inoculées sur un milieu LB liquide et mises à incubation pendant 24h à  $37^{\circ}\text{C}$ .

Des coupons de membranes de  $4\text{ cm}^2$  ont été désinfectés avec l'éthanol et placés séparément dans des tubes stériles contenant une suspension de *E. coli* à  $2.10^6\text{ UFC ml}^{-1}$ .

Les tubes ont été incubés sous agitation en utilisant un agitateur rotatif (200 tr/min) à  $30^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures afin de favoriser un maximum de contact direct entre les bactéries et les surfaces membranaires.

Enfin, 100  $\mu\text{l}$  de chaque tube sont prélevés etensemencés sur gélose LB après dilutions en série pour obtenir un nombre de colonies compris entre 30 et 300 pour permettre le comptage. Les résultats ont été exprimés en unités de formation de colonies (UFC).

#### III.5. Pilotes et protocoles expérimentaux de filtration :

##### III.5.1. Cellule de filtration membranaire :

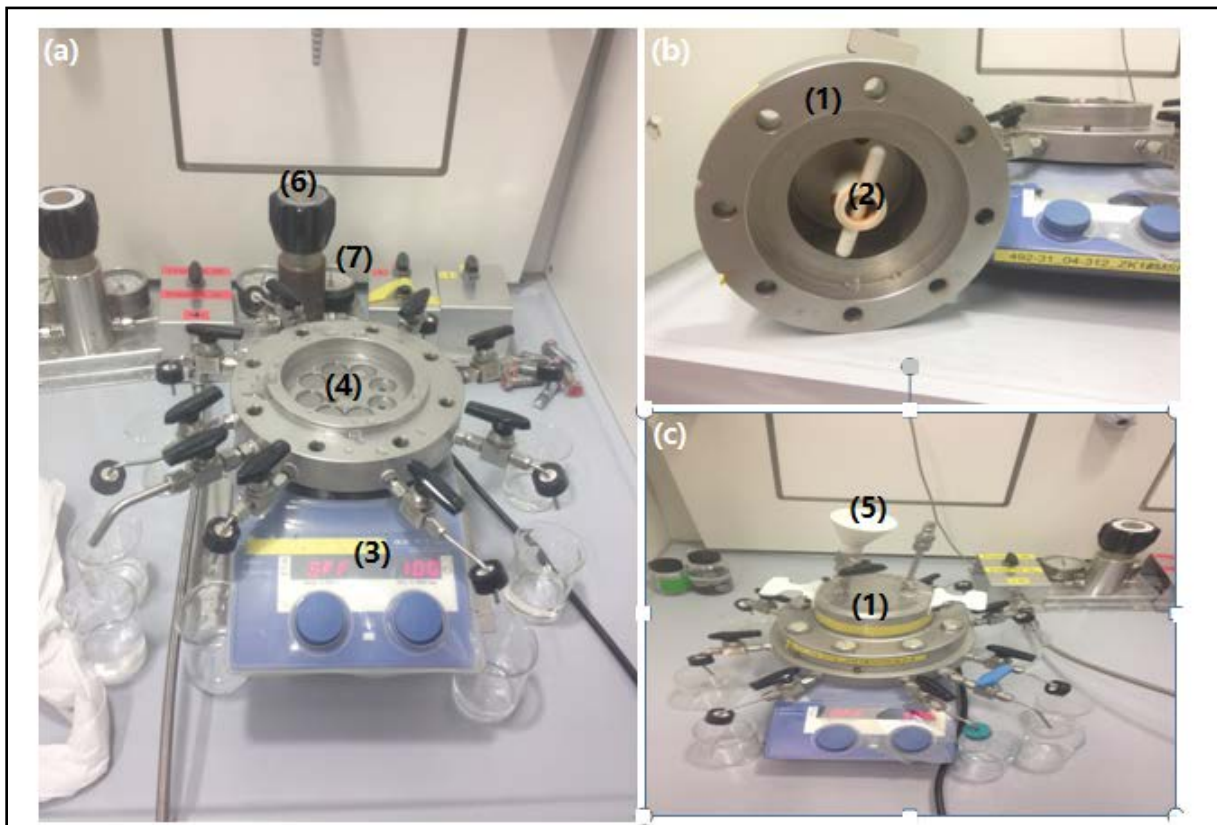
Au cours de cette thèse, deux modes de filtration ont été utilisés : la filtration frontale pour évaluer les performances intrinsèques de séparation et de perméation des membranes synthétisées et la filtration tangentielle pour étudier l'effet de colmatage et la stabilité membranaire.

### III.5.1.1. Module de filtration frontale :

L'étude des performances de séparation et de perméation des membranes synthétisées a été effectuée en utilisant un pilote de filtration frontale conçu par le groupe de Ivo Vankelecom à l'université de KU Leuven [10] représenté sur la Figure III.11.

Le montage est constitué d'un bac d'alimentation en acier inoxydable (1) menée d'un barreau aimanté central (2) placé au-dessous d'un agitateur magnétique avec un régulateur de vitesse 0-2000 tr/min (3) qui permet d'agiter le contenu du réservoir afin de diminuer l'effet de polarisation de concentration. La cellule est conçue pour accueillir 8 membranes planes à la fois (4) d'une surface effective de  $1,54 \text{ cm}^2$  (diamètre effectif : 1,4 cm, diamètre de la membrane : 1,9 cm) placés sur des disques en acier inoxydable poreux et scellés avec des joints toriques en Viton®. La solution d'alimentation est versée à travers l'entonnoir dans la cuve (5).

La cellule est mise sous pression qui est réglée par une vanne installée sur l'arrivée d'air (6). Elle est mesurée à l'aide d'un manomètre de pression (plage de mesure entre 0 et 40 bars) (7).

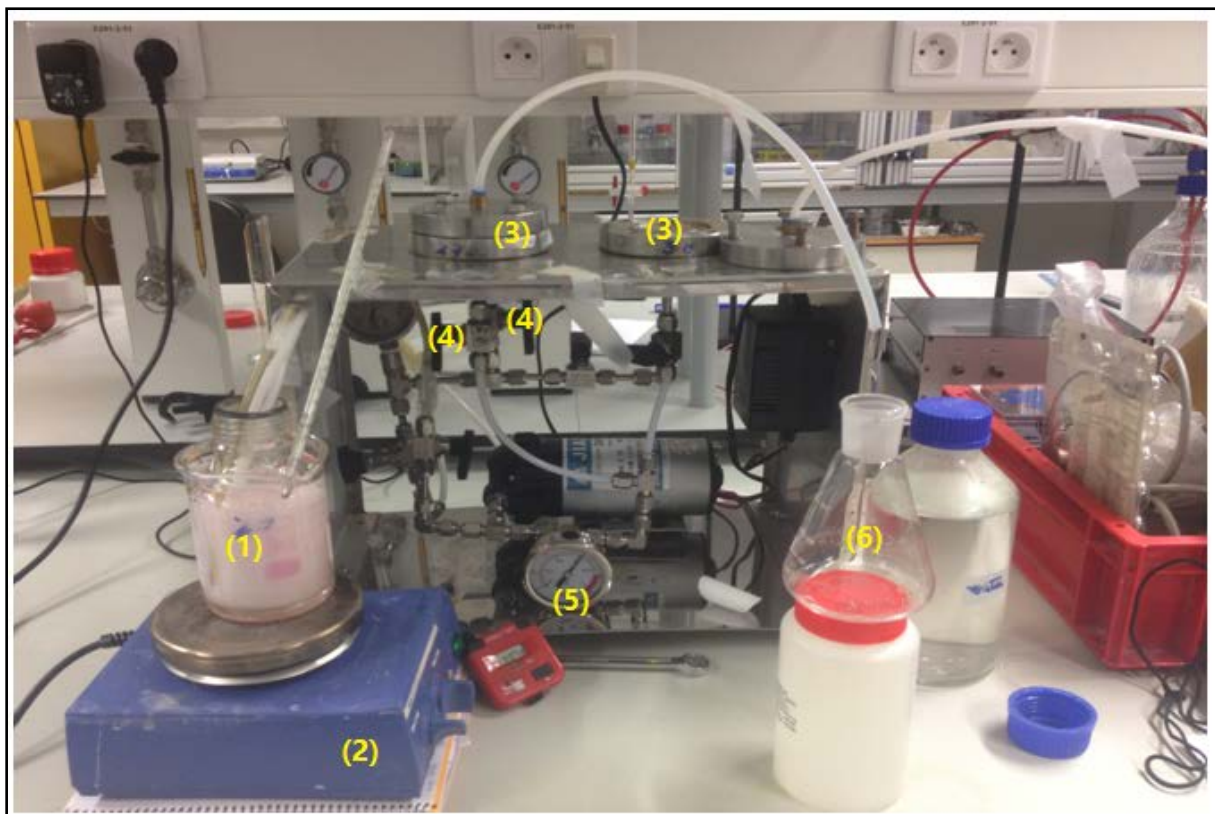


**Figure III.11 :** Cellule de filtration frontale : (a) la cellule ouverte, (b) bac d'alimentation vue de bas, (c) la cellule fermée.

### III.5.1.2. Module de filtration tangentielle :

La Figure III.12 représente la photo du pilote. Il est constitué principalement d'une pompe de circulation et d'un module de filtration membranaire en acier inoxydable.

La solution à filtrer (alimentation) contenue dans le bac (1), maintenue à une température constante, est placée au-dessus d'un agitateur magnétique avec un régulateur de vitesse 0-2000 tr / min (2) qui permet d'agiter le contenu du bac afin de diminuer l'effet de polarisation de concentration en même temps est refoulée vers les deux cellules de filtration (3) où les membranes d'une surface effective de  $14,6 \text{ cm}^2$  sont placées et fixées avec des joints toriques en Viton® pour éviter les fuites. La cellule est mise sous pression qui est régulée par des vannes (4). Elle est mesurée à l'aide d'un manomètre de pression (plage de mesure entre 1 et 8 bars) (5). Une fois en marche, la solution à filtrer est en circulation continue allant du bac d'alimentation passant par la membrane puis séparée en deux entités : perméat récolté dans un récipient pour la mesure (6) et le concentrât qui retourne au bac d'alimentation.



*Figure III.12* : Cellule de filtration tangentielle.

### III.5.2. Protocoles de filtration :

Plusieurs expériences de filtration ont été réalisées au cours de cette étude : Filtration de l'eau et filtration de solutions salines. Avant chaque expérience, le pilote est rincé avec de l'eau ultra-pure dont la conductivité est inférieure à  $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### III.5.2.1. Filtration de l'eau :

La filtration de l'eau déminéralisée ou Milli-Q (conductivité  $< 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a été réalisée à une pression transmembranaire  $\Delta P = 6$  bars maintenue constante tout au long de la filtration. Une étape de compactage des membranes à 8 bars pendant 20 min est effectuée avant chaque filtration (étape de stabilisation de flux). Des mesures du flux de perméation,  $J_v$  (équation 1) ont été ensuite réalisées en prélevant une quantité de perméat au bout d'une durée déterminée  $\Delta t$ , la température étant maintenue constante (environ  $25^\circ\text{C}$ ). Les données ainsi obtenues permettent de calculer la perméabilité membranaire,  $L_p$  en appliquant la loi de Darcy présentée dans l'équation 2. Ensuite, des courbes d'évolution de la perméabilité hydraulique en fonction de la membrane sont représentées pour chaque membrane. La fin de la filtration de l'eau est repérée par la stabilisation de la perméabilité hydraulique.

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \dots\dots\dots(III.2)$$

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} \dots\dots\dots(III.3)$$

Où:  $V$  est le volume du perméat,  $A$  est la surface active de la membrane,  $\Delta t$  est l'intervalle de temps,  $L_p$  est la perméabilité membranaire,  $J$  représente le flux et  $\Delta P$  est la pression transmembranaire.

#### III.5.2.2. Filtration des solutions :

Plusieurs solutions (neutres ou ioniques) ont été utilisées au cours de cette étude pour la réalisation des tests de filtration, dans le but d'étudier l'évolution des performances de rétention et de sélectivité des membranes élaborées. Le tableau III.9 présente les différents produits utilisés pour la préparation de ces solutions. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée avec une conductivité inférieure à  $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La concentration de tous les sels utilisés est de 1g/l.

Dans notre travail, toutes les membranes ont été compactées sous une pression opérationnelle de 8 bars pendant 20 minutes avant de commencer toute mesure; après cela, le flux des

solutions salines et le taux de rétention des trois sels ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) ont été calculés à température ambiante sous une pression opérationnelle de 6 bars.

**Tableau III.9** : Produits utilisés pour la préparation de ces solutions salines.

Produit	Structure chimique	Caractéristiques
Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	$2\text{Na}^+ \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{S} - \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$	Mm= 142,04 g/mole Pureté = 99%
Chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ )	$:\ddot{\text{Cl}}: \text{Mg}^{2+} :\ddot{\text{Cl}}:$	Mm= 95,21 g/mole Pureté = 99%
Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ )	$\text{Na}^+ :\ddot{\text{Cl}}:$	Mm = 58,44 g/mole Pureté= 99%

### III.5.2.3. Tests de stabilité des membranes :

Les Tests de la stabilité des membranes composites ont été réalisés dans la cellule de filtration tangentielle sous une pression de fonctionnement de 6 bars avec une solution à 1000 ppm de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durant 60h, afin d'étudier la stabilité des performances de filtration et de séparations des membranes composites. Des mesures périodiques ont été effectuées pour vérifier la perméabilité et le rejet de sel de la membrane.



**Référence bibliographiques**

- [1] X. Min Hu, C. Fa Xiao, Characterization and Hydrolization of PAN by Sodium Hydroxide, 2011.
- [2] J.H. Kim, K.H. Lee, Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion, *Journal of Membrane Science*, 138 (1998) 153-163.
- [3] J.G. Wijmans, Smolders, C.A, Preparation of Asymmetric Membranes by the Phase Inversion Process, in: E.a.A. P.M. Bungay (Ed.) *Synthetic membranes: science*, D. Reidel, Dordrecht (Ed.), 1986, pp. 39-56.
- [4] G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E.M.V. Hoek, Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 3798-3817.
- [5] M. Ben-Sasson, K.R. Zodrow, Q. Genggeng, Y. Kang, E.P. Giannelis, M. Elimelech, Surface Functionalization of Thin-Film Composite Membranes with Copper Nanoparticles for Antimicrobial Surface Properties, *Environmental Science & Technology*, 48 (2014) 384-393.
- [6] W. Ma, A. Soroush, T. Van Anh Luong, G. Brennan, M.S. Rahaman, B. Asadishad, N. Tufenkji, Spray- and spin-assisted layer-by-layer assembly of copper nanoparticles on thin-film composite reverse osmosis membrane for biofouling mitigation, *Water Research*, 99 (2016) 188-199.
- [7] J.N. Israelachvili, D. Tabor, Van der Waals Forces: Theory and Experiment, in: J.F. Danielli, M.D. Rosenberg, D.A. Cadenhead (Eds.) *Progress in Surface and Membrane Science*, Elsevier, 1973, pp. 1-55.
- [8] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 (1805) 65-87.
- [9] J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswas, Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies, *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (2009) 77-89.
- [10] P. Vandezande, L.E.M. Gevers, J.S. Paul, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, High throughput screening for rapid development of membranes and membrane processes, *Journal of Membrane Science*, 250 (2005) 305-310.

**CHAPITRE IV :**

**RÉSULTATS ET**

**DISCUSSION**

## Chapitre VI : Résultats et discussion

### VI.1. Optimisation du choix des couples polymère/solvant et polymère/polymère pour la synthèse des supports membranaires:

Dans la méthode de synthèse des membranes par inversion de phase, le choix du couple polymère/solvant a un effet très important sur la morphologie, les propriétés mécaniques et les performances de séparation des matériaux asymétriques élaborés [1, 2]. Les paramètres de solubilité de Hansen (HSP) sont connus d'être les mesures les plus adaptées pour estimer la solubilité d'un polymère dans un solvant et la miscibilité entre les polymères (dans le cas d'un mélange de polymères) [3].

Sur la base d'une étude thermodynamique, les paramètres de solubilité de Hansen sont définis par les trois composantes principales : les forces dites de « dispersion » de London  $\delta_d$ , les forces de polarité de Keesom  $\delta_p$  (entre dipôles permanents) et les forces des liaisons hydrogène  $\delta_h$  [4]. Le paramètre de solubilité totale  $\delta_t$  est la résultante de la contribution de  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$  selon l'équation (IV.1) :

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (\text{IV.1})$$

La sélection du solvant approprié pour chaque polymère est basé sur la détermination des paramètres théoriques de Hansen par la méthode de contribution des groupes [5]. La théorie de Hansen stipule que tout solvant d'un soluté doit être contenu dans la sphère de solubilité du soluté. Comme il est impossible de déterminer le rayon de la sphère par la méthode théorique (contribution des groupes), il est intéressant d'utiliser une autre approche basée sur le calcul des distances  $D_{S-P}$  moléculaire entre les centres des sphères des solvants et des polymères par la formule (IV.2):

$$D_{S-P} = \sqrt{4 * (\delta_{d,P} - \delta_{d,S})^2 + (\delta_{p,P} - \delta_{p,S})^2 + (\delta_{h,P} - \delta_{h,S})^2} \quad (\text{IV.2})$$

Où  $\delta_{i,P}$  et  $\delta_{i,S}$  sont les composantes  $i$  des paramètres de solubilité pour le polymère et le solvant respectivement.

Selon la théorie d'Hildebrand et de Hansen [4, 6], la miscibilité des polymères est fortement liée aux différents paramètres de solubilité des solvants, plus ils sont proches, plus les composés sont miscibles.

Cependant, la distance moléculaire peut être considérée comme l'une des meilleures approches pour choisir le couple polymère/solvant le plus adéquat. Plus la distance est faible, plus la solubilité du polymère dans le solvant est élevée.

Le tableau VI.1 regroupe les paramètres de solubilité de Hansen des polymères utilisés dans notre étude. Il est à noter que les paramètres de solubilité totaux sont calculés séparément pour chaque polymère par l'équation (IV.1)

Les distances  $D_{S,P}$  calculées entre les polymères et les molécules des différents solvants par l'équation (IV.2) ainsi que les valeurs HSP des solvants utilisés sont représentées dans le tableau VI.2

La raison majeure qui a amené à choisir ces polymères et ces solvants est liée à leur aptitude à former fréquemment de bonnes membranes composites pour la nanofiltration [7-11] .

**Tableau VI.1** : Paramètres de solubilité de Hansen (partiels et totaux) des polymères utilisés.

Polymère	HSP (MPa <sup>1/2</sup> )			$\delta_t$	Référence
	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$		
PAN	21.7	14.1	9.1	27.43	[12]
PES	17.6	10.4	7.8	21.9	[12]
PEG	16.6	6.3	12.3	21.6	[13]

**Tableau VI.2 :** Paramètres partiels de solubilité de Hansen des solvants utilisés et leurs distances moléculaires avec les polymères utilisés.

Solvant	HSP (MPa <sup>1/2</sup> )			D <sub>S-P</sub>		
	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	PAN	PES	PEG
<b>DMAc</b>	16.8	11.5	10.2	10.20	5.73	1.45
<b>DMF</b>	17.4	13.7	11.3	8.88	5.67	3.70

En se basant sur les résultats du tableau VI.1, nous constatons que le PEG présente un  $\delta_t$  similaire au PES ce qui signifie qu'ils sont fortement miscibles. Donc, leurs présences dans la même solution résulte à un mélange parfaitement homogène.

Les résultats du tableau VI.2, montrent que la  $D_{DMAc/PEG}$  est la plus faible ce qui explique que la solubilité du PEG dans le DMAc est très élevée. Aussi, la  $D_{DMAc/PES}$  est petite mais semble être similaire à la  $D_{DMF/PES}$  ce qui signifie que le PES est soluble dans les deux solvants mais une préférence est plus visible pour le DMAc vu sa miscibilité élevée avec l'eau (non solvant) ce qui favorise une démixtion rapide dans le système eau/DMAc/PES et inhibe la croissance des macro-vides dans ce système d'un côté [14] et de l'autre côté sa présence dans un mélange avec le PEG qui est parfaitement soluble dans le DMAc, ce qui donne un bon choix pour le mélange DMAc/PES/PEG [13].

Tandis que pour le PAN, la  $D_{DMF/PAN}$  semble être plus proche que la  $D_{DMAc/PAN}$  ce qui explique une meilleure stabilité du système PAN/DMF [15, 16]

### VI.2. La modification des membranes:

Deux processus de modification ont été utilisés au cours de cette thèse : une modification en masse par le mélange avec des polymères hydrophiles (décrite dans la section II.1.3.1) et deux modifications de surface soit par revêtement permanent en surface (décrite dans la section II.2.3.2), soit par polymérisation interfaciale (décrite dans la section II.2.4.). Leur mécanisme selon les produits utilisés dans cette étude est détaillé ci-dessous.

### VI.2.1. Mélanges avec des polymères hydrophiles :

Dans la présente étude, des membranes plates à base de PES ont été préparées par inversion de phase tout en ajoutant le polymère hydrophile PEG comme additif à la solution de préparation.

Ma et al. [17] ont étudié l'effet de l'ajout du PEG, comme polymère hydrophile dans un mélange avec le polymère de base, sur la morphologie, la porosité, l'angle de contact et sur les propriétés mécaniques et les performances de filtration des membranes. Les résultats obtenus ont démontré que tous les paramètres étudiés sont améliorés d'une façon significative pour toutes les membranes élaborées ce qui confirme le rôle du PEG comme agent porogène.

### VI.2.2. Polymérisation interfaciale :

La polymérisation inter-faciale s'est déroulée entre deux monomères PIP mélangé à des CuNPs modifiées par PEI et le TMC sur la surface des supports membranaires d'ultrafiltration préalablement synthétisés à base de PES selon les étapes et le mécanisme suivant :

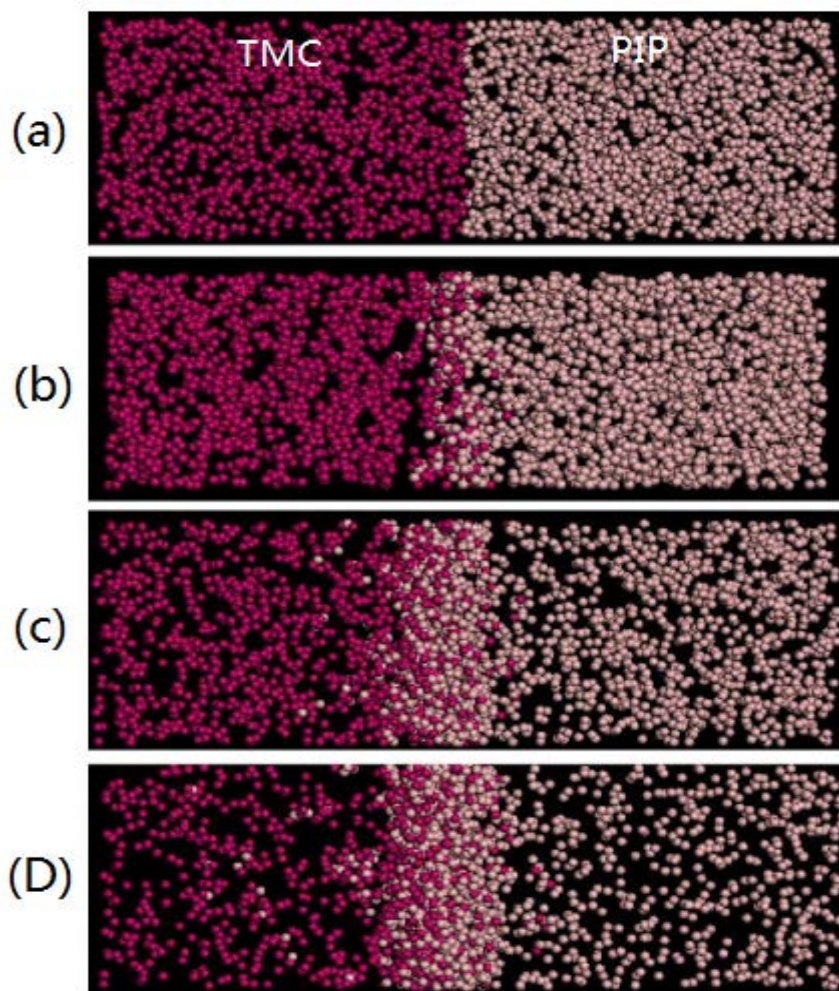
#### VI.2.2.1. Formation de la couche polyamide :

Selon les travaux de Freger [18] sur la cinétique de la formation de la couche polyamide (PA) et de Nadler et Srebnik [19] sur la simulation moléculaire de la synthèse de la couche PA, la formation de cette couche mince de PA se déroule en trois étapes (figure VI.1) :

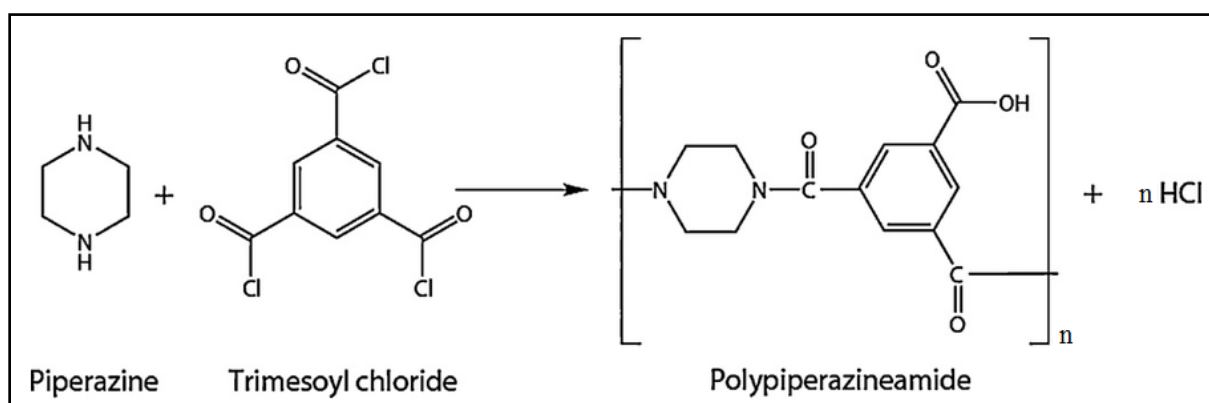
**1. La formation de la couche initiale :** c'est l'étape de polymérisation la plus rapide qui se déroule principalement du côté de la phase organique entre le TMC et le PIP selon la réaction de la figure VI.2. La couche formée sera répartie en deux régions, chaque région est riche en un type de monomère qui porte des groupements fonctionnels terminaux. Cette couche initialement formée est celle qui contrôle les propriétés de séparation de la membrane.

**2. Ralentissement de la polymérisation :** au cours de cette étape, la formation de la couche continue à se renforcer selon une cinétique très lente ce qui résulte une couche plus mature.

**3. Croissance à diffusion limitée :** la polymérisation dans cette étape est contrôlée par la diffusion limitée des derniers monomères libres à travers la couche pour réagir avec les particules libres de l'autre monomère.



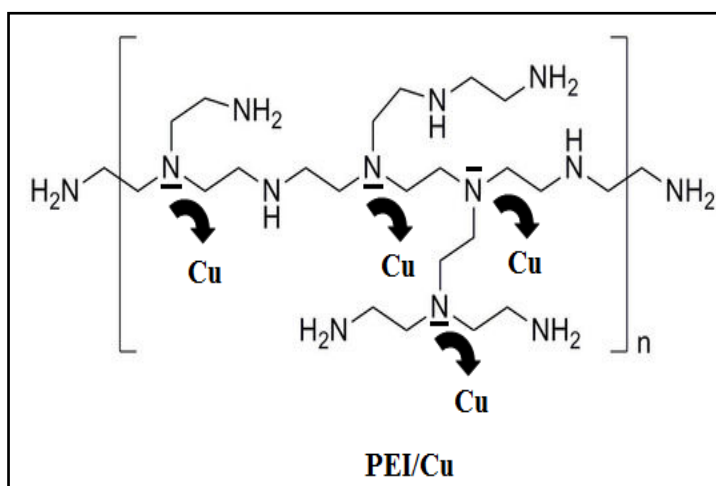
**Figure VI.1 :** Les différentes étapes de la formation de la couche mince [19] : **(a)** mise en contact des deux monomères, **(b)** La formation de la couche initiale, **(c)** Ralentissement de la polymérisation **(d)** Croissance à diffusion limitée.



**Figure VI.2 :** Réaction de polymérisation interfaciale entre PIP et TMC

### VI.2.2.2. Formation des nanoparticules de cuivre modifiées par le PEI :

Fujimori [20] a décrit la possibilité de former des complexes stable de cuivre-PEI en raison de la géométrie plane carrée du complexe, qui est plus stable que les autres complexes PEI:  $M^{2+}$ . L'addition de  $NaBH_4$  à la solution de PEI-cuivre induit à la réduction des ions cuivre en CuNPs, qui sont piégés dans la matrice de PEI (figure VI.3).

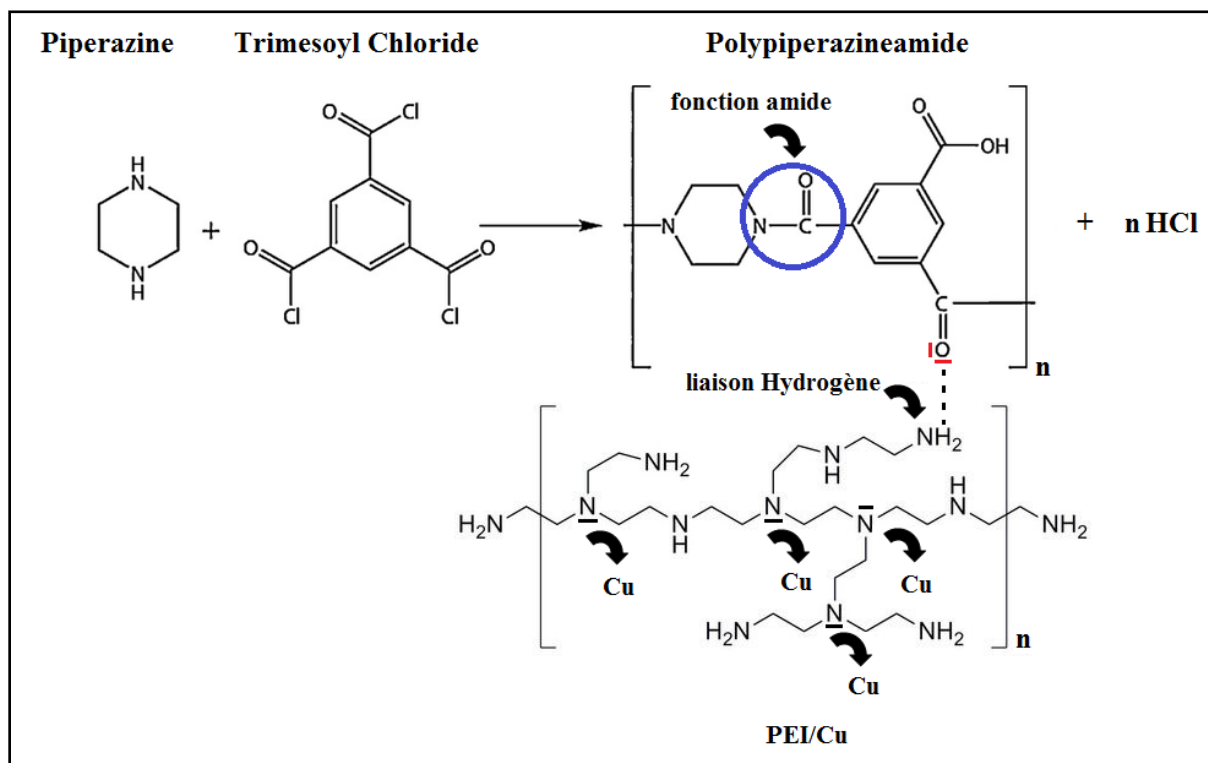


*Figure VI.3* : Mécanisme de formation du complexe PEI/CuNPs

### VI.2.2.3. L'interaction polyamide/CuNPs :

La polymérisation interfaciale se produit entre le PEI et le TMC selon le mécanisme décrit dans la section VI.2.2. Étant donné que les nanoparticules de cuivre modifiées par le PEI sont présentes dans la phase aqueuse, ces dernières vont interagir dans la formation de la couche polyamide en développant des interactions physiques secondaires telles que les liaisons hydrogène et les liaisons de Van der Waals (figure VI.4).

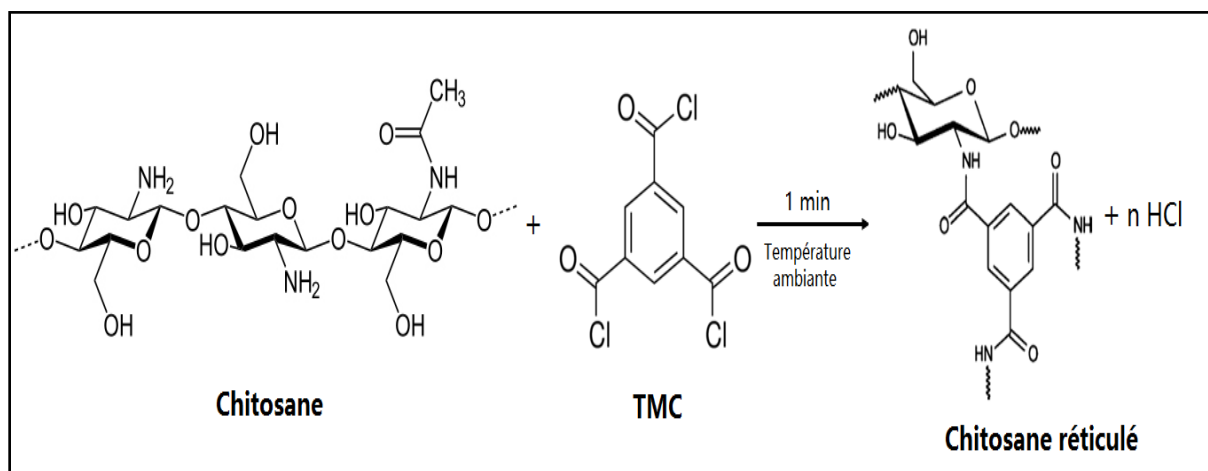




*Figure VI.4* : Mécanisme de l'interaction polyamide/CuNPs

### VI.2.3. Revêtement interfacial :

Lors de l'ajout de la solution de TMC / hexane sur la membrane chitosane-HPAN, la réaction de réticulation se produit instantanément entre les groupements amine abondants du polymère chitosane et les groupements de chlorure d'acyle de TMC selon la figure VI.5 [21]. Les molécules de TMC peuvent lier différentes chaînes de chitosane ou réagir avec les groupes amine de la même chaîne polymérique.



*Figure VI.5* : Réaction de réticulation interfaciale entre chitosane et TMC

### VI.3. Caractérisation physico-chimiques des membranes élaborées :

#### VI.3.1. Caractérisation des membranes élaborées par FTIR :

Les différentes membranes élaborées ont été caractérisées par spectroscopie FTIR afin de confirmer leurs compositions chimiques et de déterminer les différentes interactions et la nature des liaisons chimiques des différents constituants de chaque membrane.

##### VI.3.1.1. Caractérisation des polymères utilisés :

Des quantités appropriées de polymères PES et PAN dissoutes dans le DMAc et le DMF respectivement à la concentration de 12% (poids/volume) ont été préparées par inversion de phase. Les films obtenus ont été séchés à température ambiante à l'abri de la poussière pendant plusieurs jours pour éliminer toute trace d'humidité.

Le spectre FTIR du polymère PES, représenté dans la figure VI.6, affiche principalement plusieurs bandes d'absorption caractéristiques aux vibrations d'élongation et des déformations angulaires des groupements fonctionnels de ce polymère [22, 23]:

- Deux bandes situées aux alentours de 1578 et 1485  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle benzénique.
- Une bande relative à la déformation angulaire des groupements  $\text{SO}_2$  localisée à 1310  $\text{cm}^{-1}$ .
- Une bande autour de 1240  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction éther (C-O-C).
- Une bande située aux alentours de 1150  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la vibration d'élongation de la liaison S=O.

La figure IV.7 représente le spectre FTIR du polymère PAN. L'examen du spectre a révélé l'existence de plusieurs bandes caractéristiques relatives aux groupements fonctionnels de ce polymère :

- Deux bandes situées à 2243 et 1451  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la vibration d'élongation et de la déformation angulaire respectivement de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$ .
- Une bande relative aux vibrations d'élongation de la liaison C-H est repérée à 2937  $\text{cm}^{-1}$ .

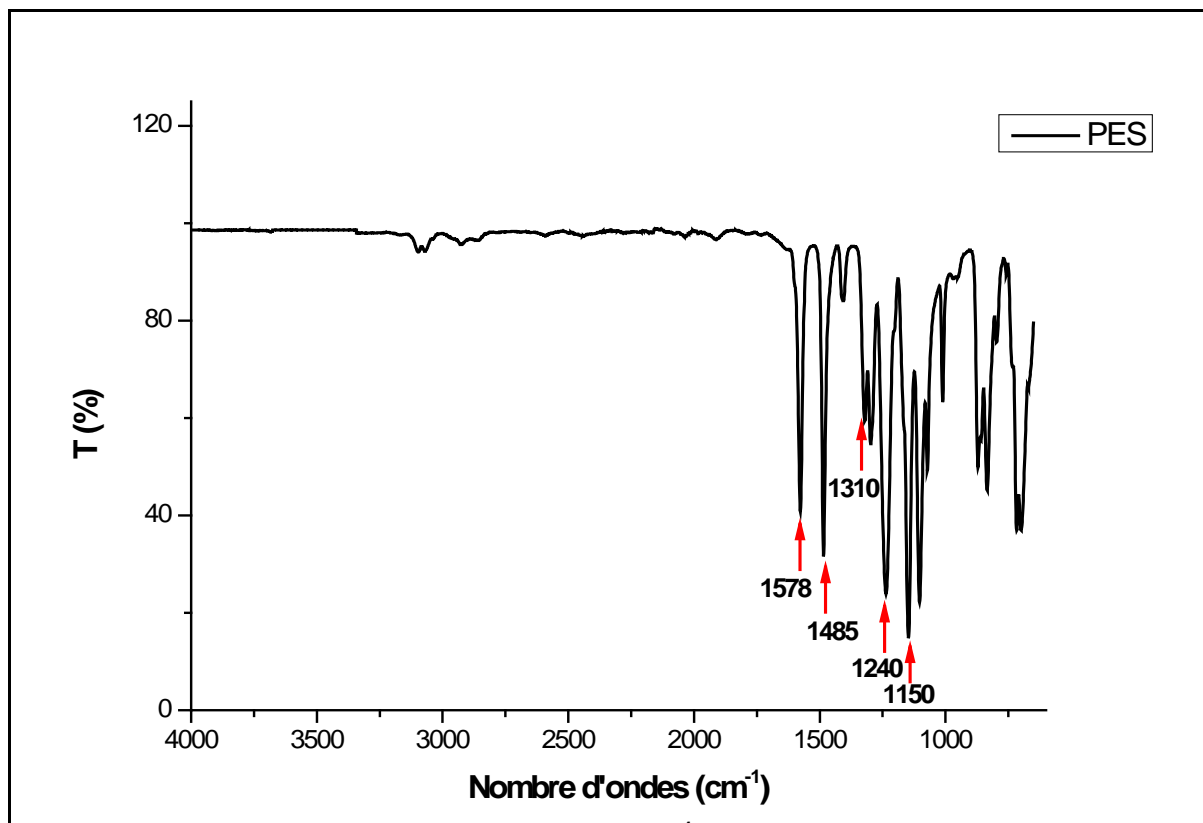


Figure VI.6 : Spectre FTIR du polymère polyéthersulfone (PES)

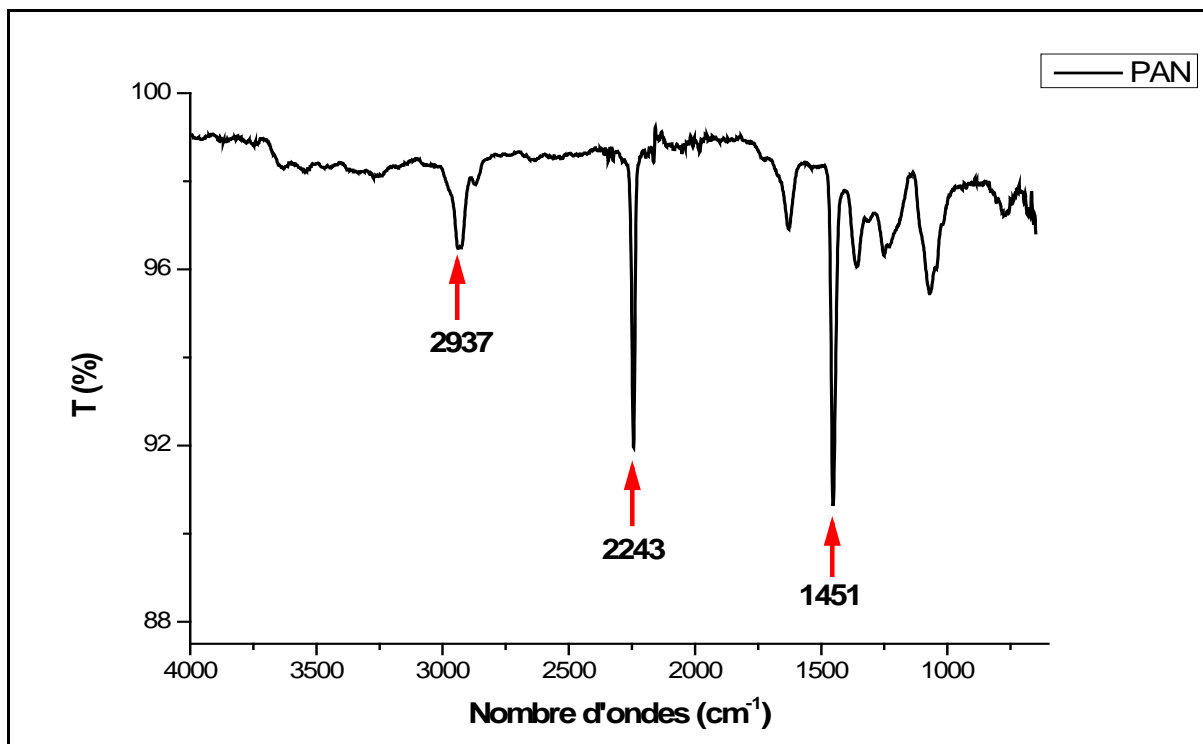
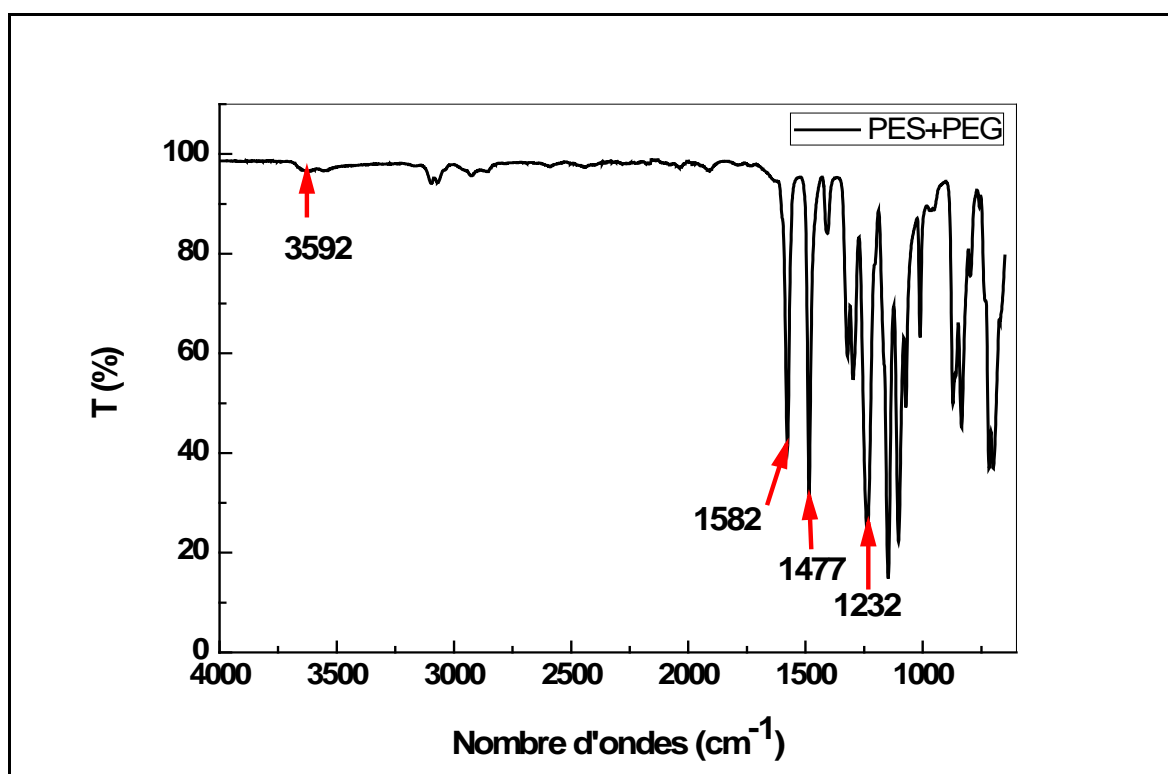


Figure VI.7 : Spectre FTIR du polymère poly acrylonitrile (PAN)

**VI.3.1.2. Caractérisation des membranes modifiées en surface :****VI.3.1.2.1. Caractérisation des membranes PES/PEG :**

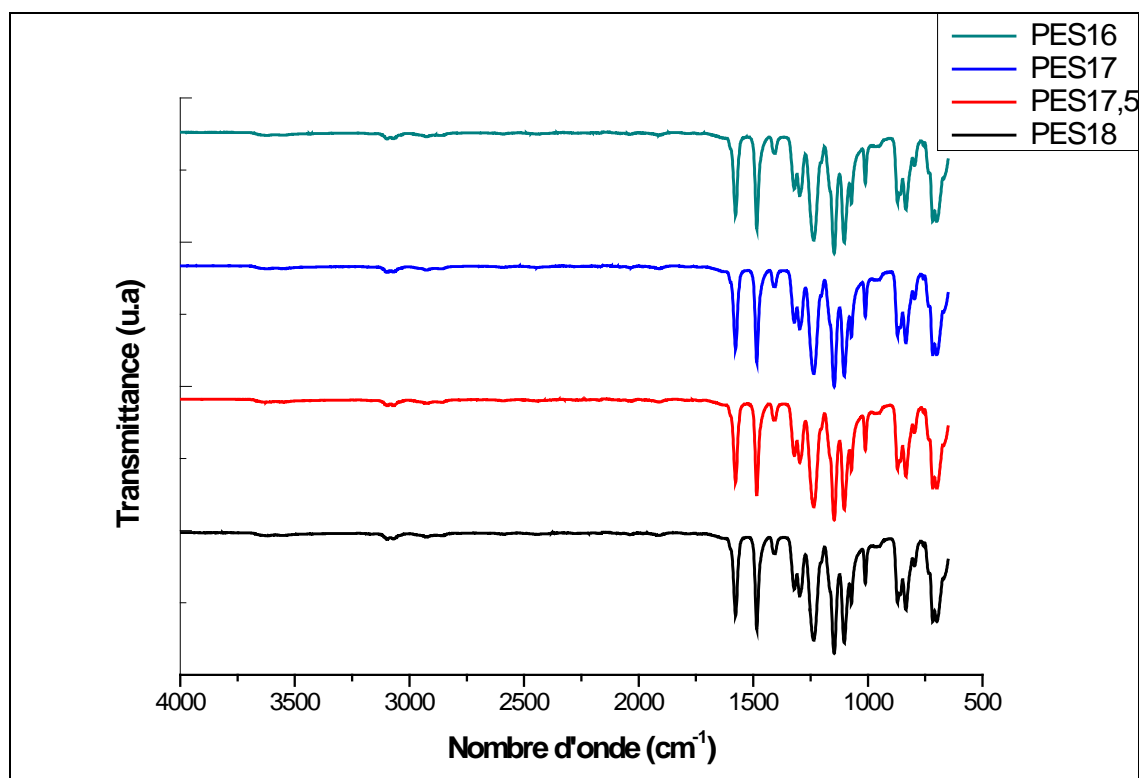
La figure VI.8 représente le spectre FTIR-ATR de la membrane (PES + PEG). Il est à noter qu'il est très difficile de discerner les bandes caractéristiques de chaque constituant, à partir des spectres FTIR globaux des membranes, à cause de la similitude de leurs groupements fonctionnels. Néanmoins, la présence de quelques pics spécifiques à certains groupements fonctionnels de chaque polymère est relevée dans chaque cas.



*Figure VI.8 :* Les spectres FTIR-ATR des membranes en (PES+PEG)

Nous constatons que cette membrane présente pratiquement les mêmes pics déjà détectés dans le spectre FTIR du polymère PES seul. En revanche, nous avons enregistré l'apparition d'une nouvelle bande à  $3592\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-H du PEG et le déplacement de la bande à  $1578\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'ondes les plus grands ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ) témoignant ainsi que le cycle aromatique du PES a été influencé. Le déplacement des bandes caractéristiques des groupements C=C et C-O-C localisées respectivement à  $1485\text{ cm}^{-1}$  et  $1240\text{ cm}^{-1}$  du PES vers les nombres d'ondes les plus bas à savoir  $1477\text{ cm}^{-1}$  et  $1232\text{ cm}^{-1}$  confirme que ces groupements ont été stabilisés après l'ajout du PEG.

La figure VI.9 représente les spectres FTIR-ATR des quatre supports membranaires synthétisés à base de PES à différentes concentrations tout en fixant la concentration de l'additif PEG constante à 6% en poids. Nous remarquons que les spectres FTIR des différentes membranes ne présente aucune différence apparente ce qui signifie que les propriétés chimiques de tous les supports synthétisés restent identiques quelle que soit la concentration du polymère utilisée.



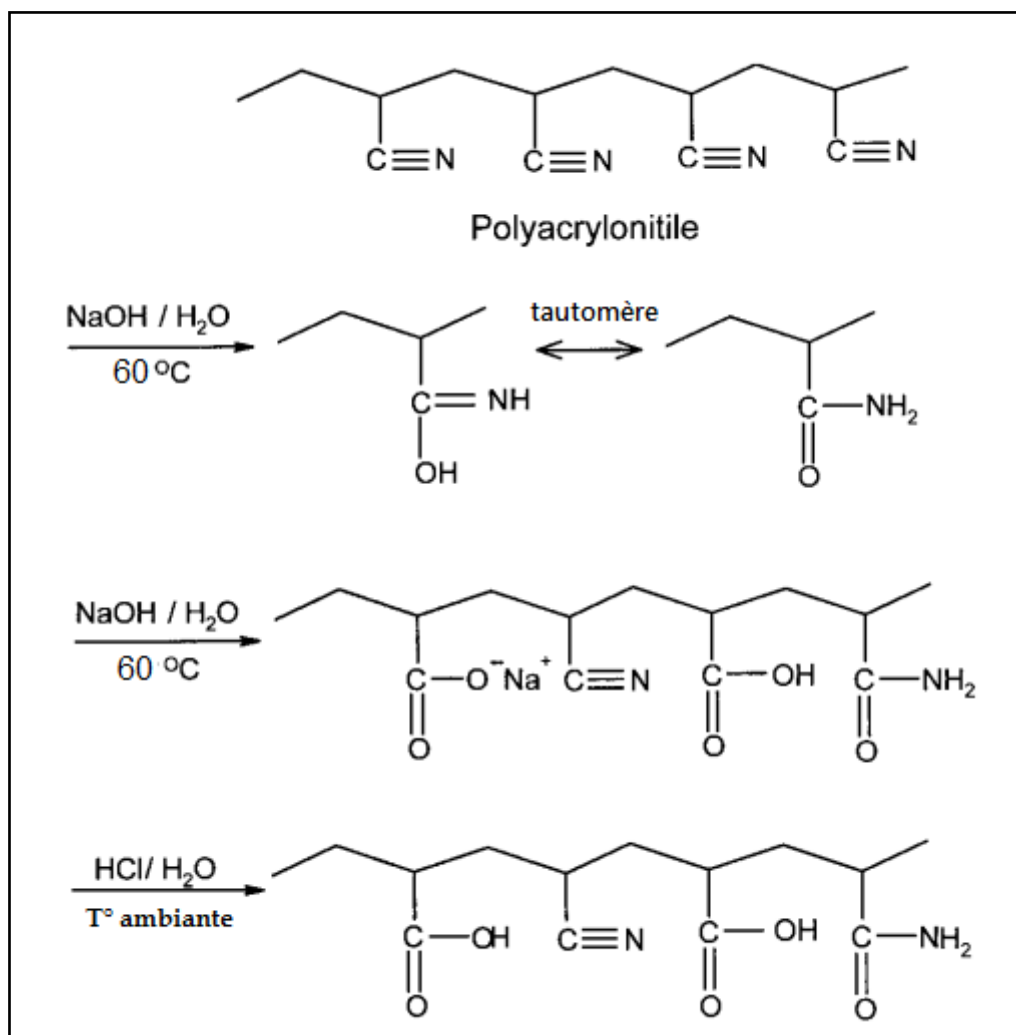
**Figure VI.9 :** Spectres FTIR-ATR des membranes en (PES+PEG) à différentes concentration du PES. PEG (poids %) = 6%.

#### VI.3.1.2.2. Caractérisation des membranes PAN et PAN hydrolysées (HPAN):

Les membranes à base du polyacrylonitrile (PAN) ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs excellentes caractéristiques (thermiques, physico-chimiques et mécaniques). De plus, les membranes d'ultrafiltration utilisant le PAN présentent un grand intérêt en tant que support pour les membranes composites de nanofiltration en raison de leur surface relativement active due à la présence des groupements nitriles [24-26].

Afin de favoriser l'adsorption du chitosane (positivement chargé) sur la surface du support membranaire, le PAN est hydrolysé par solution alcaline (NaOH) afin de créer des groupements carboxyliques de charge négative sur la surface.

L'hydrolyse a pour but la conversion des groupements nitrile  $-C\equiv N$  sur la surface des membranes PAN en groupement  $-COO^-$  selon le mécanisme dans la figure VI.10.

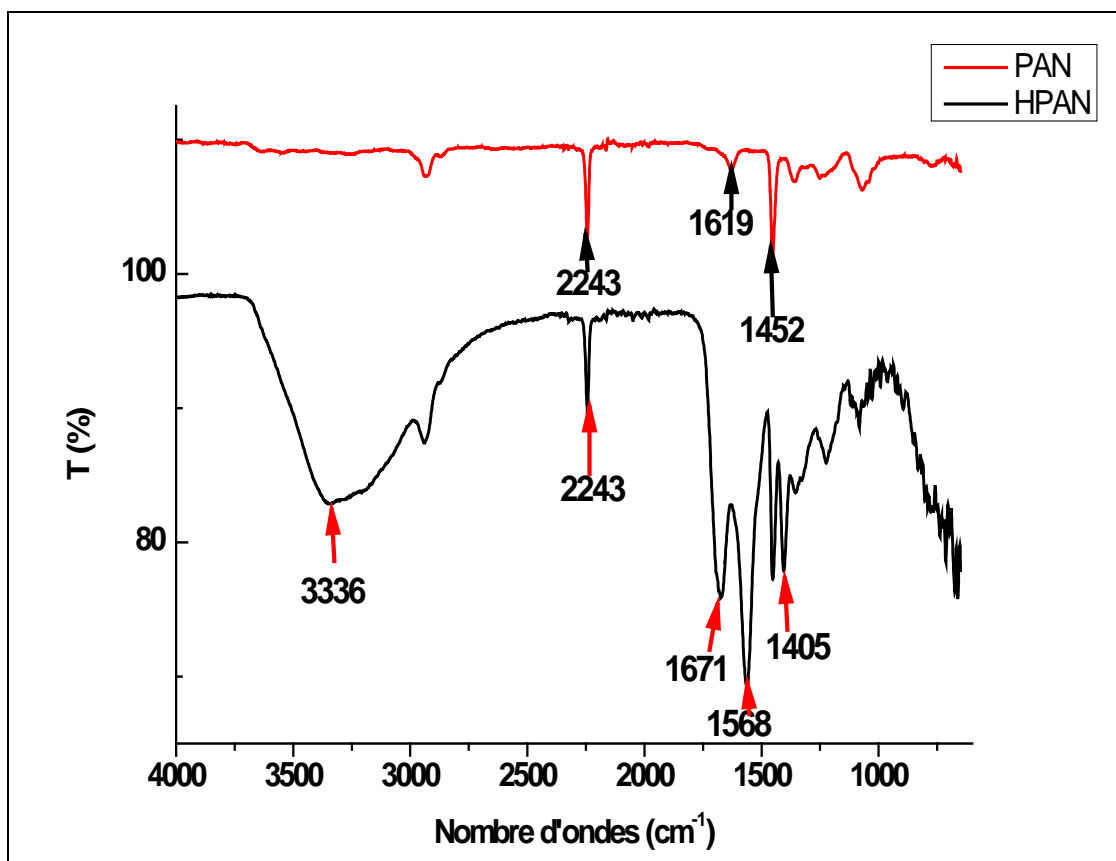


**Figure VI.10 :** Mécanisme de l'hydrolyse de la surface du PAN par NaOH

La figure VI.11 regroupe les spectres FTIR du PAN avant et après hydrolyse.

Après hydrolyse, l'examen du spectre a révélé l'existence de nouvelles bandes relatives aux nouveaux groupements fonctionnels:

- Une nouvelle bande située à  $3336\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison N-H.
- Deux bandes spécifiques confirmant la présence de nouveaux groupements autour de  $1671\text{ cm}^{-1}$  et  $1568\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les vibrations d'élongation des liaisons  $C=O$  et  $COO^-$  respectivement.



*Figure VI.11* : Les spectres FTIR -ATR des membranes du polymère PAN avant et après hydrolyse

### VI.3.1.2.3. Caractérisation des membranes composites à couche polyamide mince :

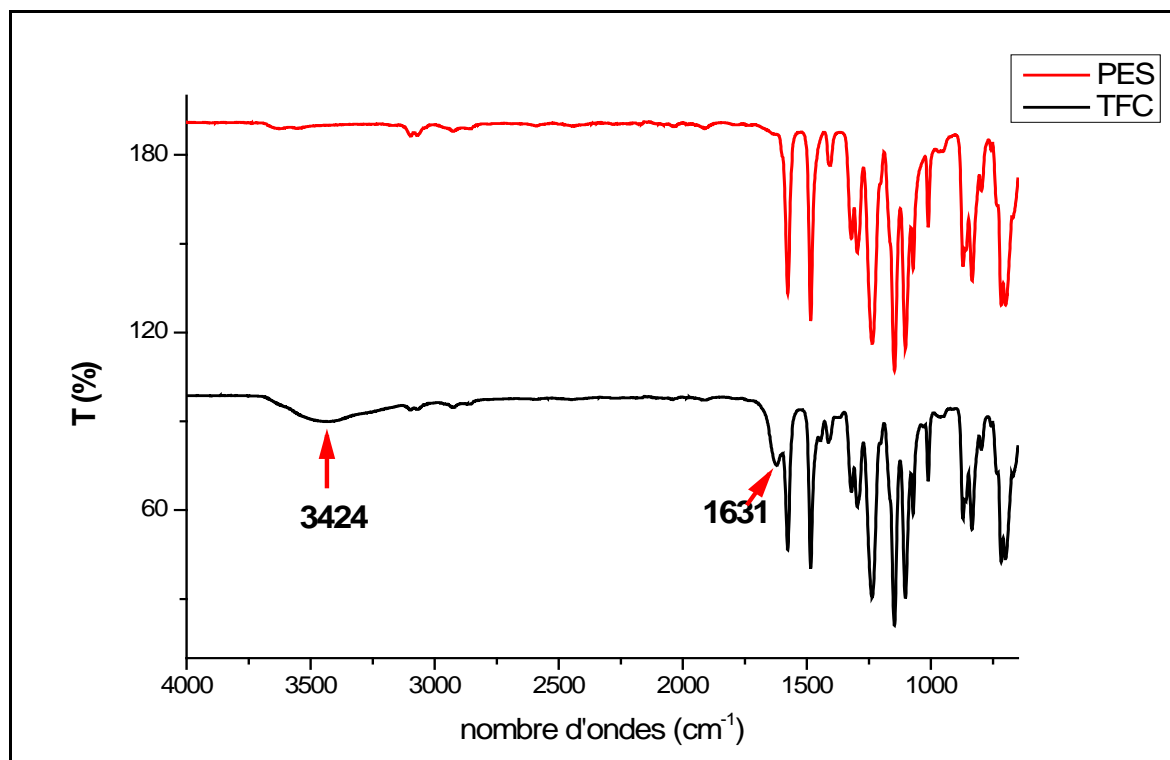
Les membranes composites synthétisées par modification de surface des supports membranaires à base du polymère PES ont été caractérisées par FTIR, les spectres sont représentés dans la figure VI.12.

En comparant les spectres des membranes composites avec celui du support membranaire à base de PES, nous avons repéré l'apparition de deux nouveaux pics caractéristiques [27, 28] :

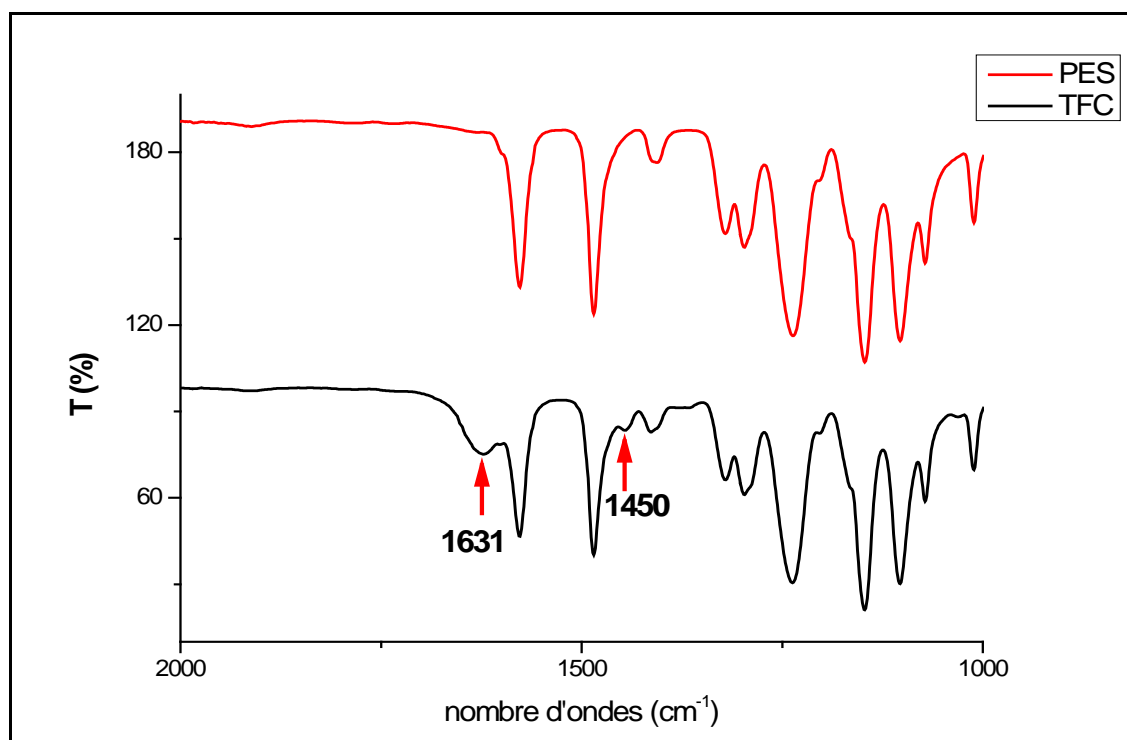
- Le premier situé à  $3424\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison N-H,
- Un deuxième pic aux alentours de  $1631\text{ cm}^{-1}$  révèle la présence de la liaison C=O du groupement amide.

Ceci montre clairement qu'un film de polyamide a été formé par polymérisation interfaciale sur la surface supérieure des membranes support PES.

(a)



(b)



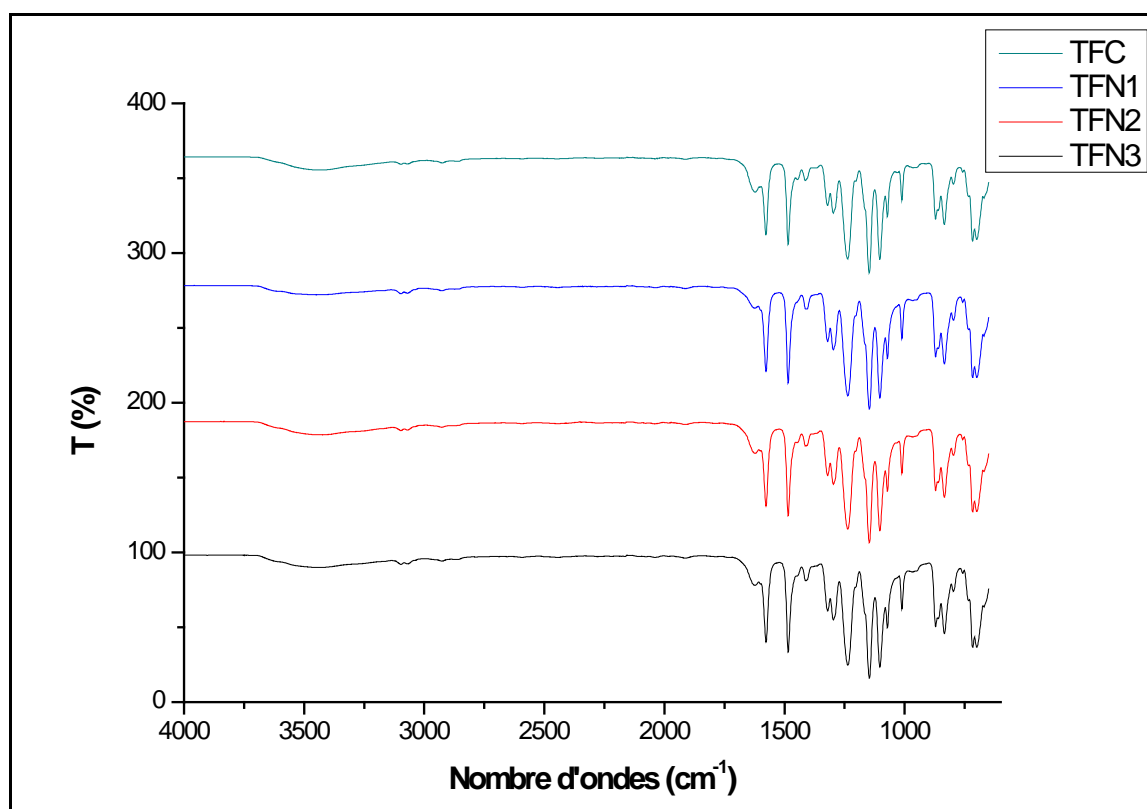
**Figure VI.12** : Spectres FTIR -ATR des membranes support à base de PES et membrane composite (TFC) : (a) dans la région  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $650 \text{ cm}^{-1}$  (b) dans la région  $2000 \text{ cm}^{-1}$  à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Concentration de PIP est 0,2 % en poids.



**VI.3.1.2.4. Caractérisation des membranes nanocomposites à couche polyamide mince :**

Les spectres FTIR-ATR des différentes membranes nanocomposites élaborées sont représentés dans la figure V.13.

L'analyse de ces spectres relatifs aux membranes nanocomposites TFN1, TFN2 et TFN3 en comparaison avec le spectre de la membrane composite (TFC) n'a révélé aucune différence observée, ce qui indique que l'incorporation des nanoparticules dans la couche polyamide n'altère pas la structure de la couche mince de polyamide formée [29].



*Figure VI.13* : Spectres FTIR -ATR de la membrane composite (TFC) et des membranes nanocomposites (TFN1, TFN2 et TFN3)

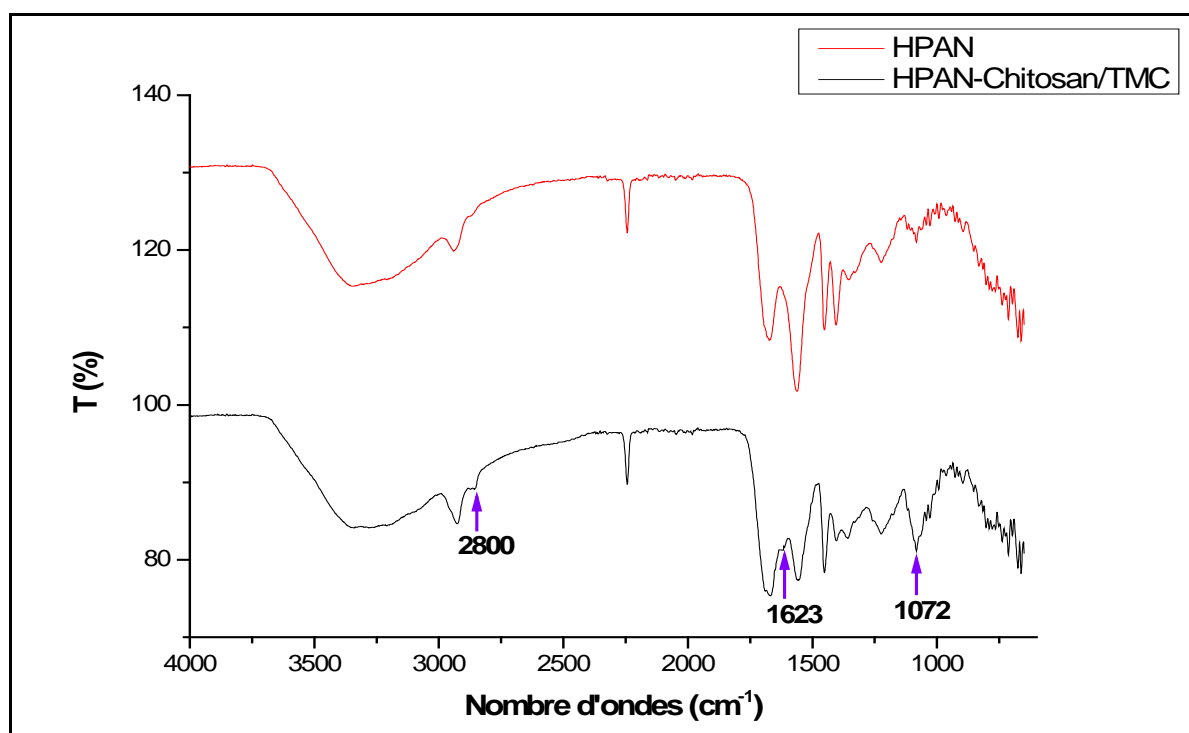
**VI.3.1.2.5. Caractérisation des membranes composites à couche réticulée :**

La figure VI.14 montre respectivement les spectres FTIR des membranes HPAN et HPAN-chitosane/TMC, dont les caractéristiques principales sont :

La bande d'absorption située autour de  $2800\text{ cm}^{-1}$  et qui est attribuée aux vibrations d'élongations des groupements N-H.

- Une bande plus intense située à  $1072\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C–O.

L'apparition de toutes les bandes dessus confirme la présence du chitosane sur la surface. Tandis que la réticulation du chitosane avec le TMC est mise en évidence, par spectroscopie FTIR, à partir de l'apparition de la bande spécifique détectée à  $1623\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de vibration l'élongation du groupement amide (C=O) mettant en évidence l'interaction entre le chitosane et le TMC.



*Figure VI.14* : Spectres FTIR-ATR des membranes HPAN et HPAN-Chitosane/TMC.

Concentration de chitosane est 1% en poids.

### VI.3.2. Caractérisation des propriétés de surface :

#### VI.3.2.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

##### VI.3.2.1.1. Caractérisation des membranes composites et nanocomposites à couche polyamide mince :

Les figures VI.15 et VI.16 montrent les morphologies des surfaces et des sections transversales des membranes composites et nanocomposites à couche polyamide mince élaborées à base du polymère PES.

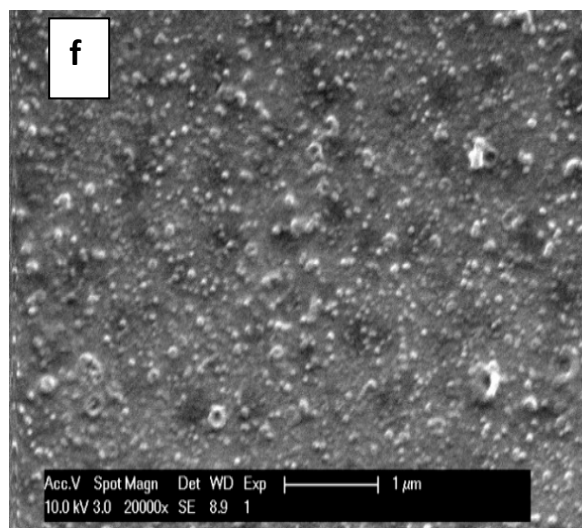
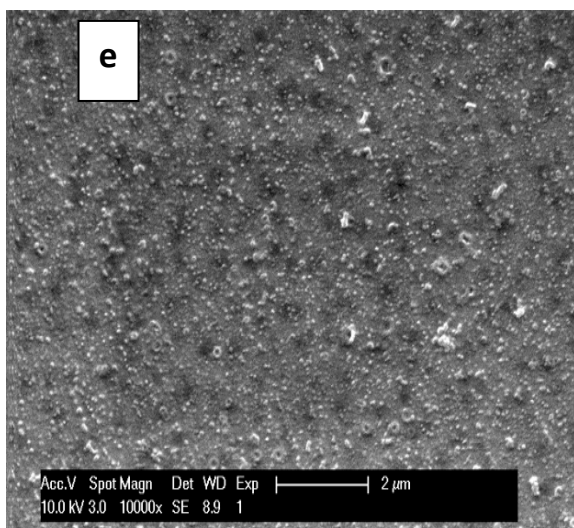
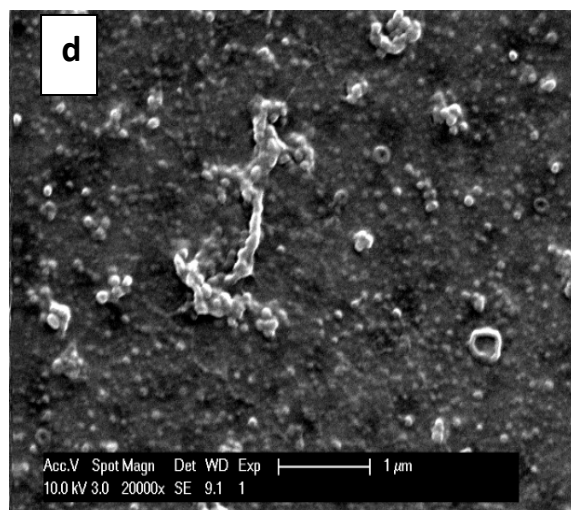
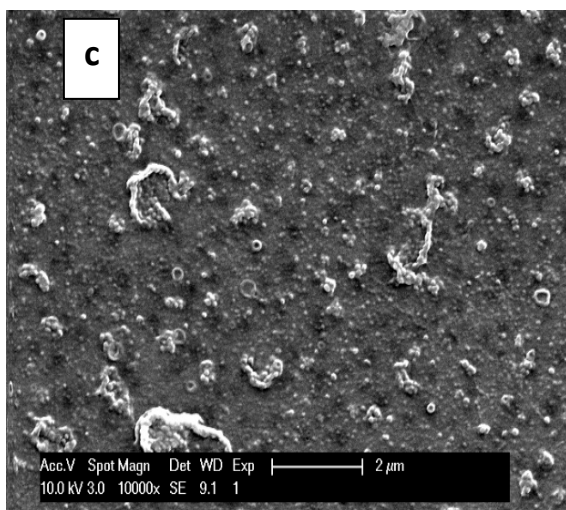
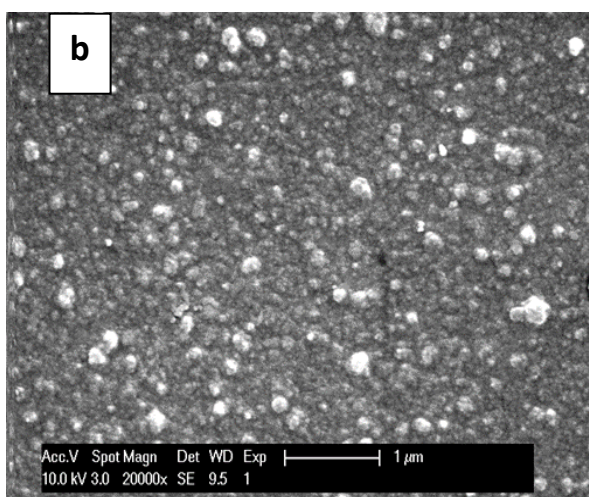
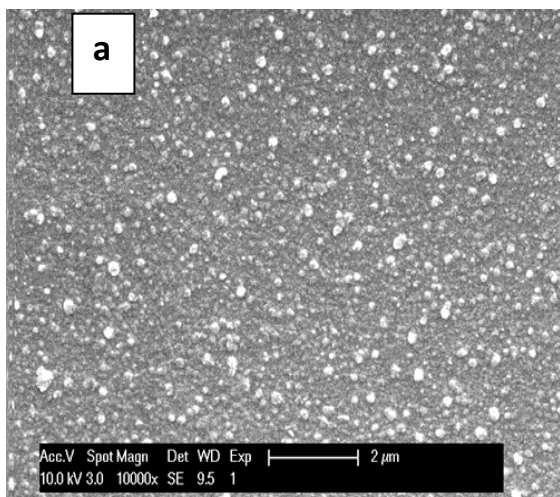
Nous remarquons que la morphologie de surface de la membrane TFC, sans ajout de nanoparticules, présente une structure nodulaire typique de la polymérisation interfaciale; les

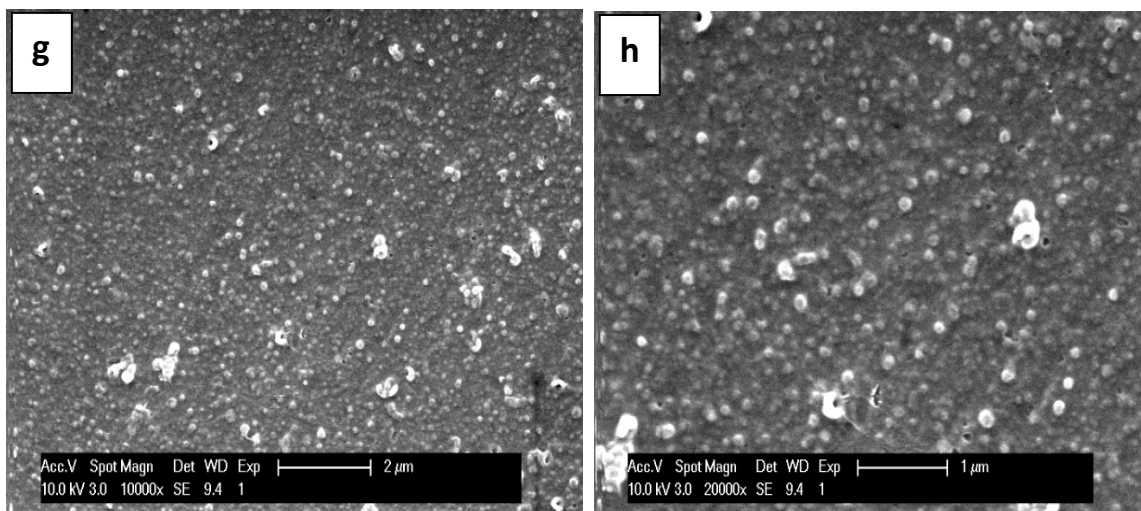
pics et les vallées étaient respectivement représentés par les zones blanches et les zones sombres [30]. Cette structure principalement attribuée à la polymérisation des monomères actifs (PIP et TMC) est étroitement liée à la position initiale, la vitesse de diffusion des monomères PIP et les propriétés physico-chimiques du support [31]. Tandis que, les membranes nanocomposites, après l'ajout des nanoparticules du cuivre dans la couche polyamide, présente une morphologie de surface visiblement modifiée. Des nanoparticules de taille allant de 20 à 50 nm sont clairement observées sur la surface de ces membranes. Ces résultats sont très conformes à ceux rapportées par Ben-Sasson et al [32]. Cependant, la morphologie de la surface est devenue beaucoup plus rugueuse que celles des autres membranes TFC, ce qui augmente potentiellement la surface spécifique de la membrane et améliore ainsi le flux de l'eau. La membrane TFN1 a montré la morphologie la plus rugueuse par rapport à TFN2 et TFN3, cela est dû à la teneur élevée en CuNPs dans la couche polyamide.

Les nanoparticules modifiées par le PEI présentent une capacité de dispersion supérieure contrairement à celles conçues sans cet agent chargé [33].

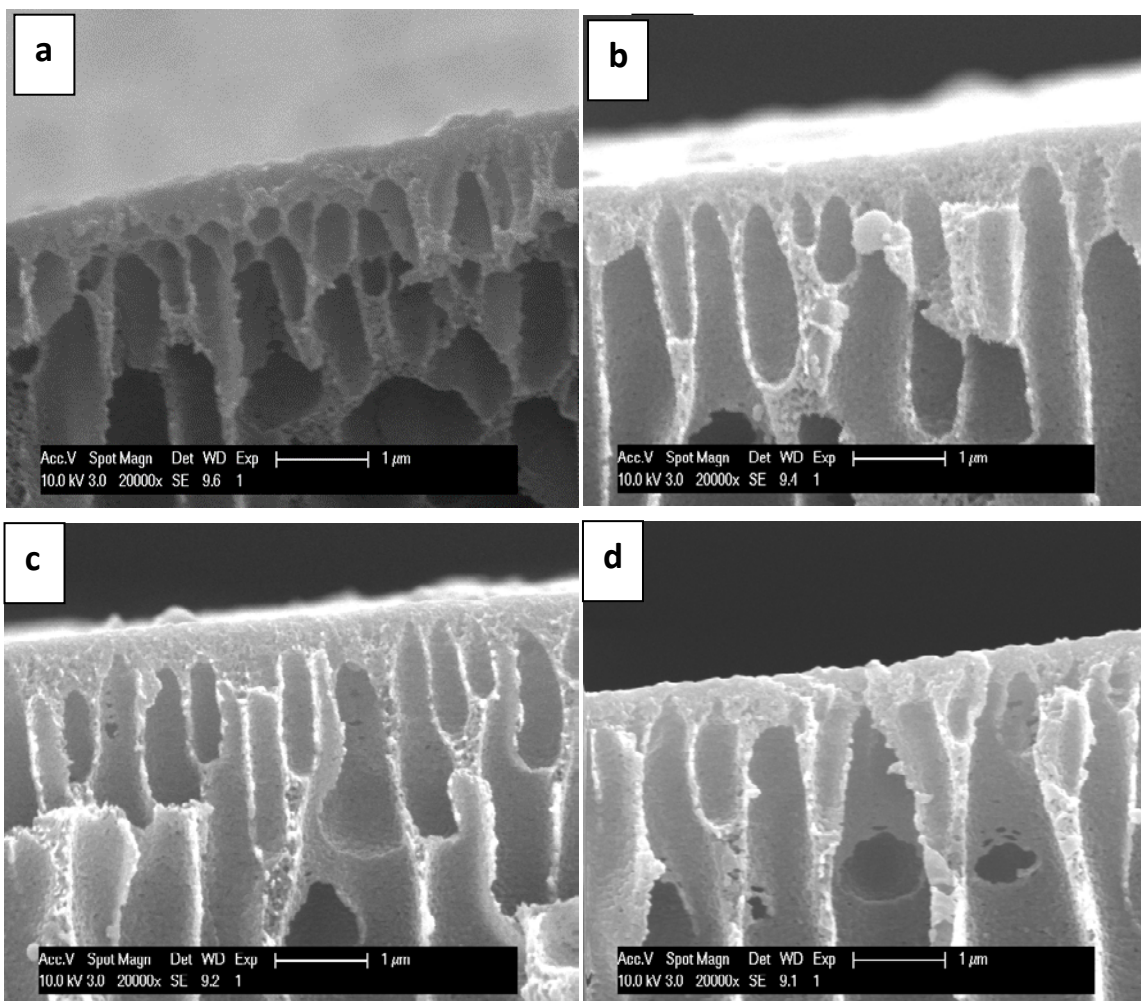
Alors que les coupes transversales de ces mêmes membranes composites et nanocomposites montrent clairement une couche active d'environ 300 nm d'épaisseur. Ces résultats confirment que l'introduction des nanoparticules de cuivre n'a pas altéré la formation de la couche active de polyamide.

Une analyse complémentaire de la microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée par microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) sur la membrane TFN1 qui semble avoir la surface la plus chargée en CuNPs selon les images du MEB afin de pouvoir détecter la dispersion de ces nanoparticules sur la surface membranaire. La Figure VI.17 montre une dispersion homogène sur la totalité de la membrane avec une détection de 1% de Cu en surface.

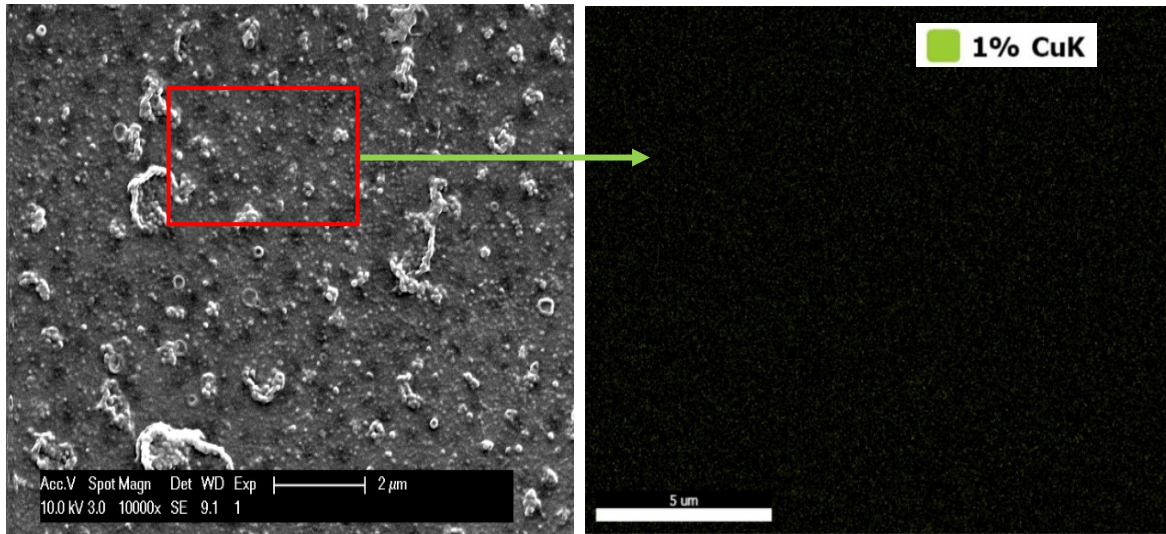




*Figure VI.15* : Morphologie de surface des membranes : (a, b) : TFC, (c, d) : TFN1, (e, f) : TFN2 et (g, h) TFN3.



*Figure VI.16* : Morphologie de la coupe transversale des membranes : (a) TFC, (b) TFN1, (c) TFN2 et (d) TFN3.

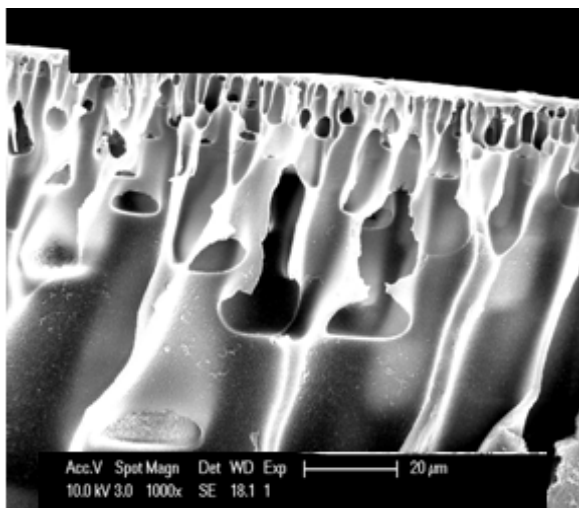


*Figure VI.17* : Cartographie EDX de la membrane TFN1

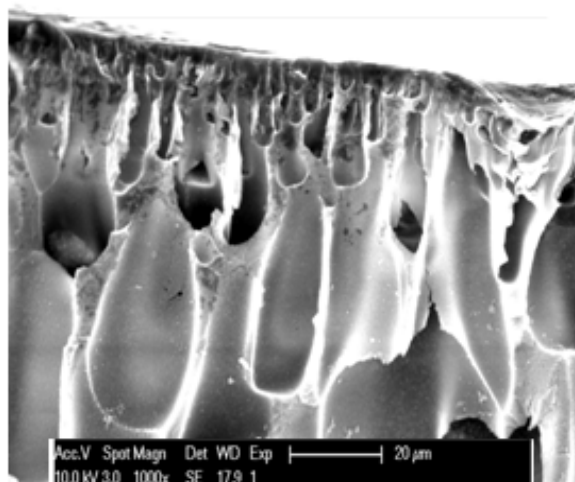
#### VI.3.2.1.2. Caractérisation des membranes composites à couche mince réticulée :

La figure VI.18 compare la morphologie de la section transversale des membranes à différentes concentrations du chitosane. Nous observons la couche mince réticulée formée sur la surface des membranes comme il a été déjà confirmé par l'FTIR dans la section VI.3.1.2.4. L'épaisseur de la couche réticulée change visiblement avec la concentration du polymère chitosane, ceci est peut être expliqué par la diffusion rapide des molécules de TMC dans la phase aqueuse de la couche du chitosane ce qui provoque une réticulation immédiate entre les deux molécules à l'interface de la membrane. Le degré de réticulation est plus important lorsque la concentration du chitosane est plus grande et par conséquent la formation d'une couche plus épaisse.

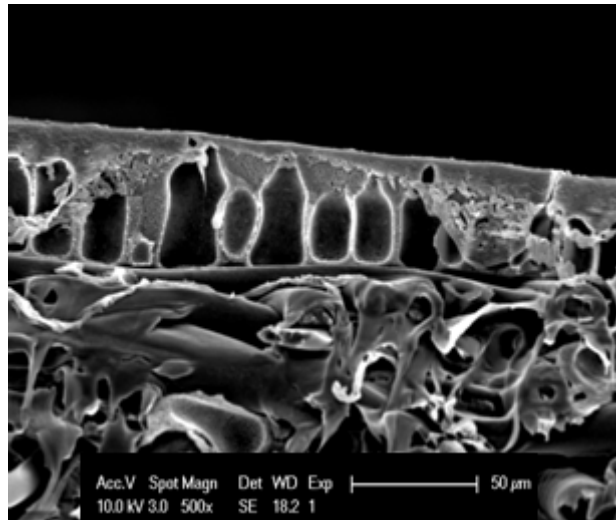
(a)



(b)



(c)



*Figure VI.18* : Morphologie de la coupe transversale des membranes : (a) M1, (b) M2 et (c) M3.

#### VI.3.2.2. Caractérisation des membranes élaborées par microscopie à force atomique (AFM) :

Des informations topographiques telles que la rugosité et la surface réelle développée ont été déterminées, par microscopie à force atomique, pour toutes les membranes composites et nanocomposites à couche mince en polyamide.

Les paramètres permettant de caractériser la rugosité (moyennes arithmétiques ou quadratiques) sont regroupés dans le tableau VI.3. Ces paramètres sont calculés à partir du relevé topographique de la surface membranaire. Cependant, les topographies de surface des membranes composites (TFC) et nanocomposites (TFN) ont pu être évaluées (figure VI.19).

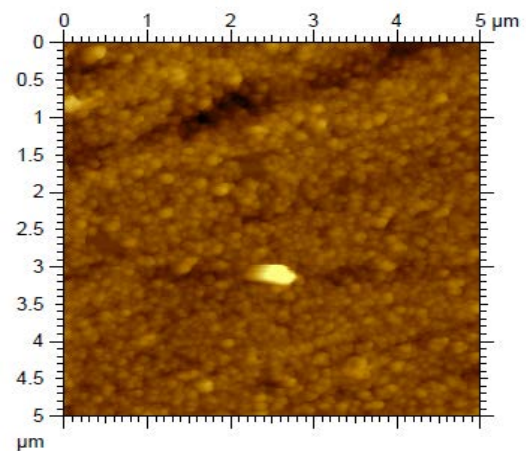
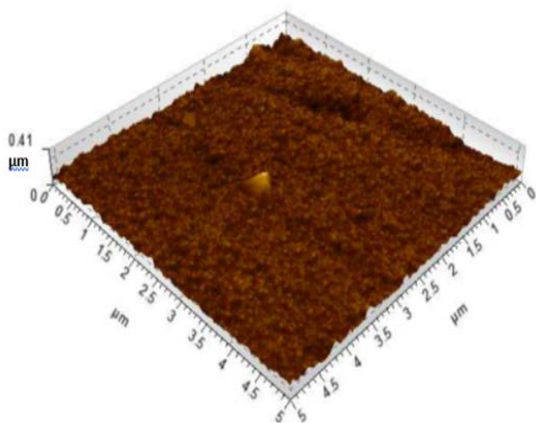
Nous constatons que les membranes TFC révèlent une rugosité quadratique moyenne ( $R_{rms}$ ) de 28,2 nm et une rugosité arithmétique ( $R_a$ ) de 19,8 nm. Ces valeurs sont en accord avec la littérature [34]. Après l'ajout des nanoparticules de cuivre (CuNPs) dans la couche de polyamide, la topographie des surfaces des membranes TFN a montré une augmentation considérable de la rugosité par rapport à la membrane TFC. La rugosité la plus importante est observée pour les membranes TFN1 qui révèlent une valeur  $R_{rms}$  la plus élevée (52,3 nm) par rapport à celle de TFN2 (50,5 nm). Néanmoins la rugosité de la membrane TFN3 (29,6 nm) est pratiquement identique à celle de la membrane TFC.

L'amélioration de la surface spécifique induite par une telle morphologie est en faveur d'un flux d'eau plus élevé [35]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par microscopie électronique à balayage.

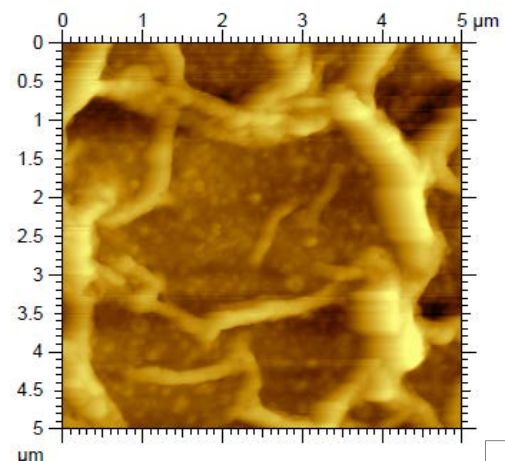
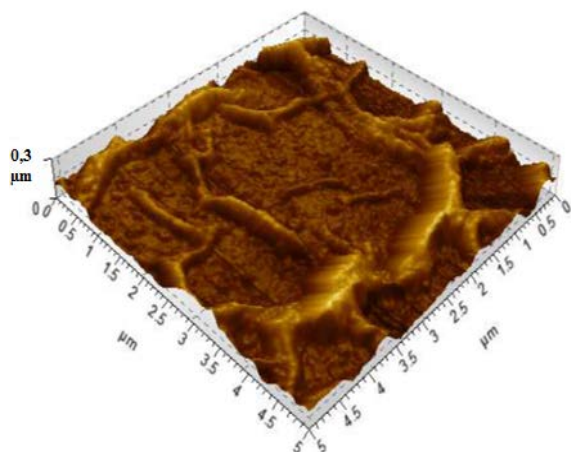
Tableau VI.3 : Paramètres de la rugosité de surface des membranes TFC et TFN

Membranes	Rugosité arithmétique ( $R_a$ ) (nm)	Rugosité quadratique moyenne ( $R_{rms}$ ) (nm)
TFC	19.8	28.2
TFN1	42.3	52.3
TFN2	35.2	50.5
TFN3	20.2	29.6

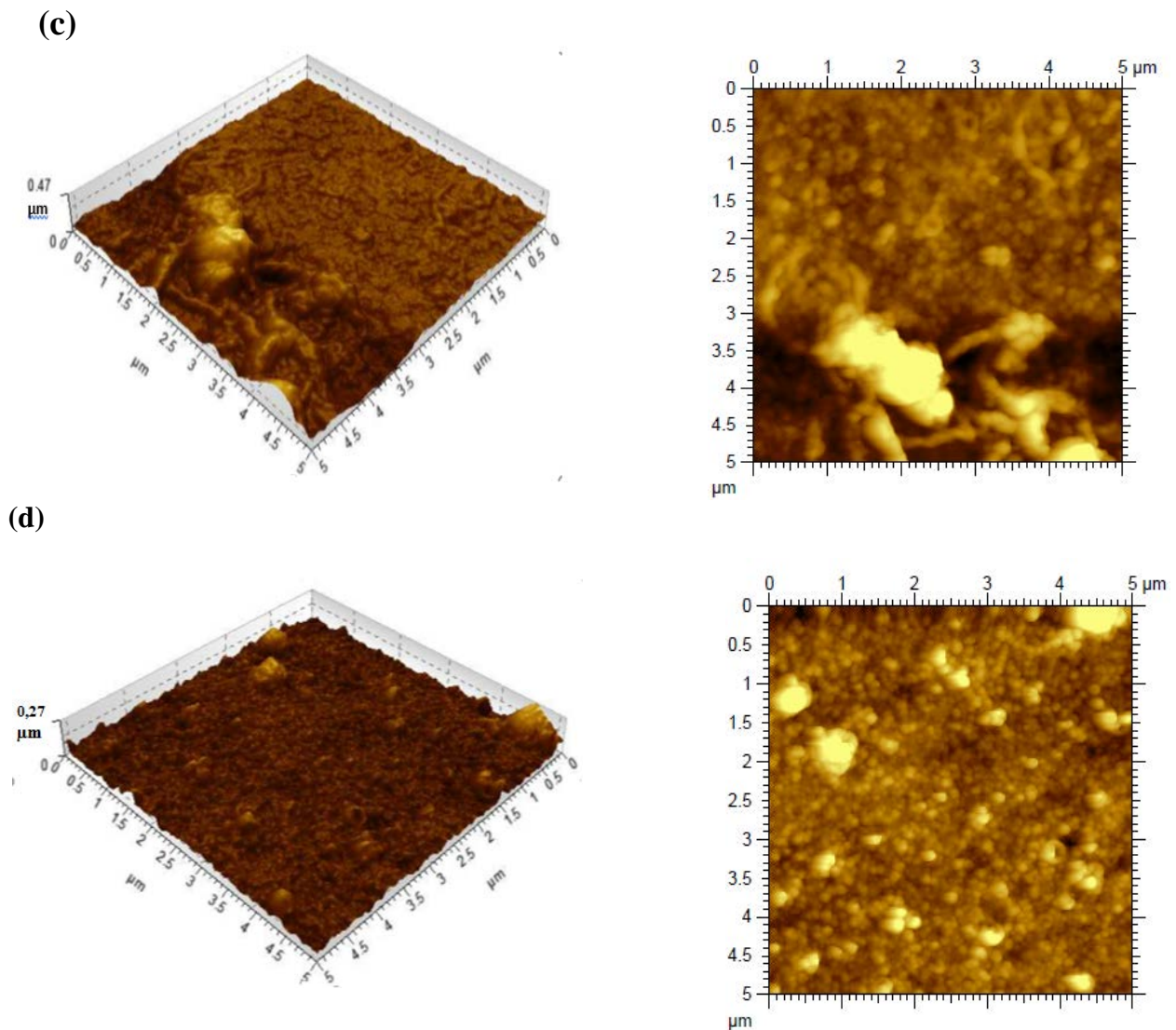
(a)



(b)







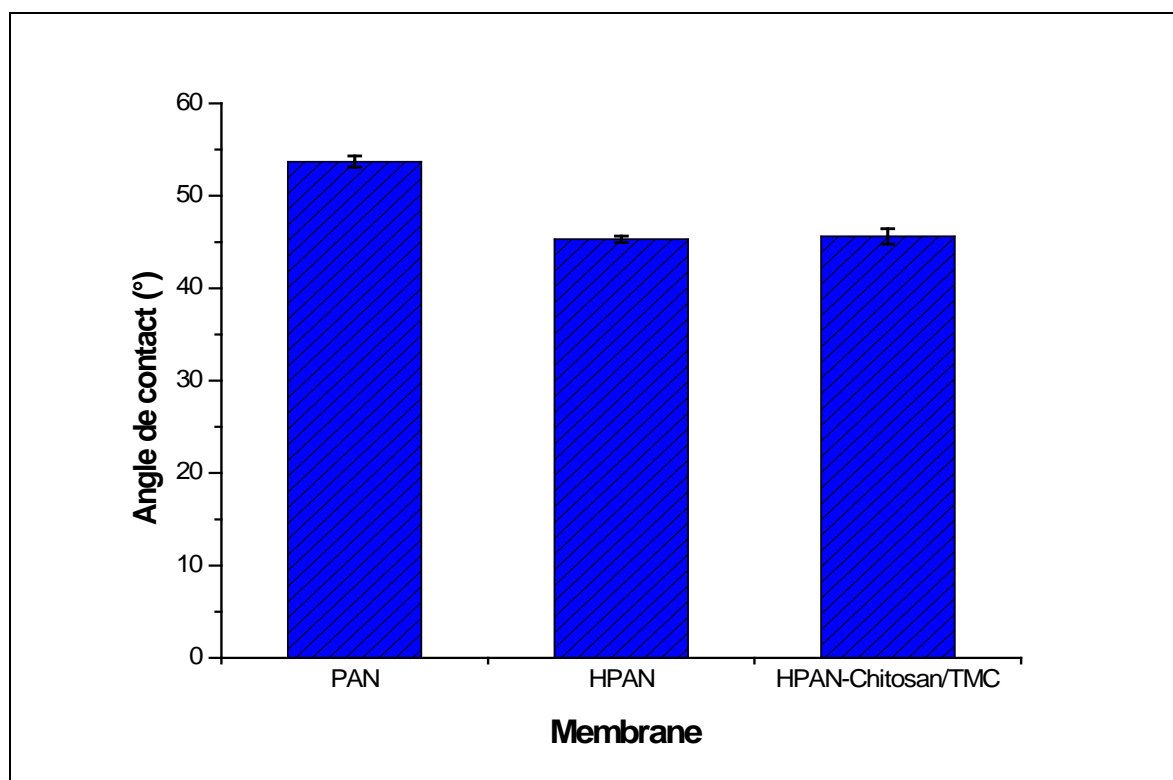
**Figure VI.19** : Topographies en microscopie AFM des membranes: (a) TFC, (b) TFN1, (c) TFN2, et (d) TFN3

### VI.3.2.3. Caractérisation des membranes élaborées par la mesure des angles de contact :

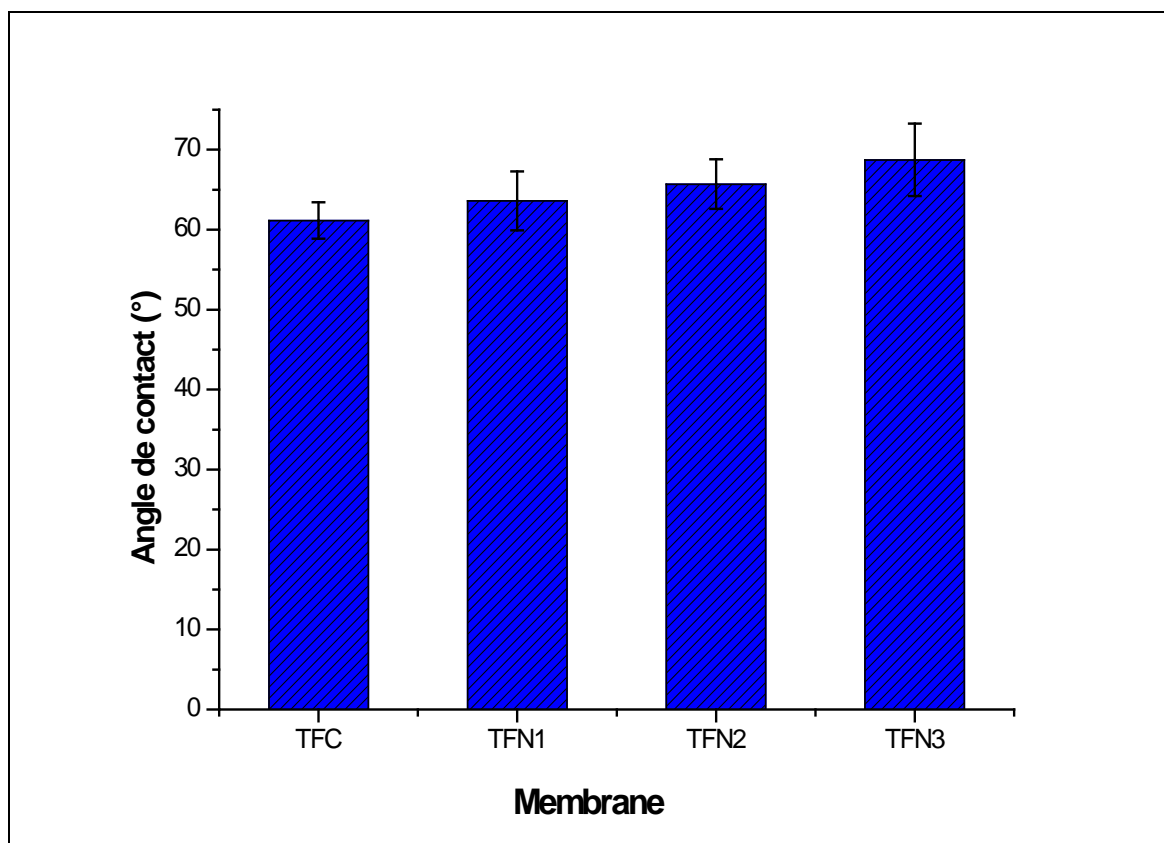
La détermination des angles de contact des différentes membranes élaborées s'avère particulièrement très intéressante. Elle permet d'avoir une idée assez claire sur les caractéristiques de surface et sur les tensions superficielles des différents matériaux polymériques. En effet, cette caractérisation fournit des informations très précieuses, de façon globale et à l'échelle macroscopique, sur le caractère hydrophobe/hydrophile des surfaces membranaires, ainsi que sur la conversion de polarité (changement dans la balance polaire/non polaire) ce qui aide à prédire et optimiser les performances technologiques de ces membranes.

Les figures VI.20 et IV.21 représentent les mesures de différents angles de contact des supports membranaires à base de PAN et PES respectivement.

Dans le cas des membranes à base de PAN, nous observons une diminution apparente de l'angle de contact pour les membranes HPAN (de 54° à 46°), mettant ainsi en évidence une augmentation de l'hydrophilicité de la surface membranaire, ceci est peut être attribuée à la formation des groupements carboxyle sur la surface après hydrolyse des membranes PAN (confirmé par FTIR dans la section VI.3.1.2.2). Ces derniers étant hydrophiles, peuvent changer la balance polaire/non polaire en diminuant ainsi la polarité de la surface. Par ailleurs, après revêtement de la surface par le chitosane et sa réticulation avec le TMC, nous constatons que l'angle de contact mesuré avec l'eau comme solvant reste inchangée. Ceci est peut être du à la densité des groupements carboxyle sur la surface qui proviennent de l'agent réticulant TMC [36].



*Figure VI.20* : Angles de contact des membranes à base de PAN



*Figure VI.21* : Angles de contact des membranes à base de PES

Concernant les membranes TFN à base du PES, nous constatons une légère augmentation de l'angle de contact (avec l'eau comme solvant), lors de l'ajout des nanoparticules, jusqu'à la valeur de  $69^\circ$  par rapport aux membranes TFC qui a donné une valeur de  $61^\circ$  dans le cas des membranes à base du polymère PES. Ceci confirme que l'addition des nanoparticules à la surface augmente l'hydrophobicité de la surface membranaire ce qui est principalement attribuée à la nature hydrophobe des nanoparticules de cuivre. Toute fois, les valeurs obtenues sont atténuées par la présence du polymère hydrophile PEI.

En ce qui concerne la différence entre les différentes membranes TFN, nous constatons que l'angle de contact mesuré avec l'eau augmente très légèrement de  $64^\circ$  à  $69^\circ$  pour TFN1 et TFN3 respectivement. Ceci est dû à la diminution de la concentration des CuNPs, lors des dilutions, dans la membrane. Ce qui provoque aussi une diminution de la densité des chaînes polymériques principalement sur la surface des CuNPs.

#### VI.4. Application des supports membranaires élaborés en ultrafiltration :

Les différentes membranes élaborées ont été testées dans une cellule de filtration frontale décrite dans la section III.4.1.1 sous une pression de 1 bar afin d'étudier et d'évaluer leur performances de filtration.

##### VI.4.1. Effet de la concentration initiale du polymère PES :

Il a été démontré que la morphologie (la structure, l'épaisseur et la charge de la surface) ainsi que les performances d'une membrane TFC (la perméabilité et la sélectivité) peuvent être modifiées selon les propriétés du substrat [37-39]. En particulier, la concentration du polymère de base utilisé pour la préparation du support membranaire est l'un des principaux facteurs influençant directement les caractéristiques physiques du matériau. En outre, les concentrations du polymère dans la solution de préparation du support varie entre 12% et 20% en poids, et elle se situe généralement dans la gamme de 15 à 18% en poids dans le but d'atteindre un flux moyen de l'ordre de 250 L/m<sup>2</sup>h qui semble être le plus convenable pour un meilleur support modifié en surface [40-42]. Par conséquent, nous avons synthétisé des supports membranaires à différentes concentrations du polymère PES. Les performances de ces membranes ont été évaluées par la mesure du flux d'eau. La figure VI.22 représente l'effet de la concentration initiale du polymère PES sur le flux de l'eau des différentes membranes élaborées.

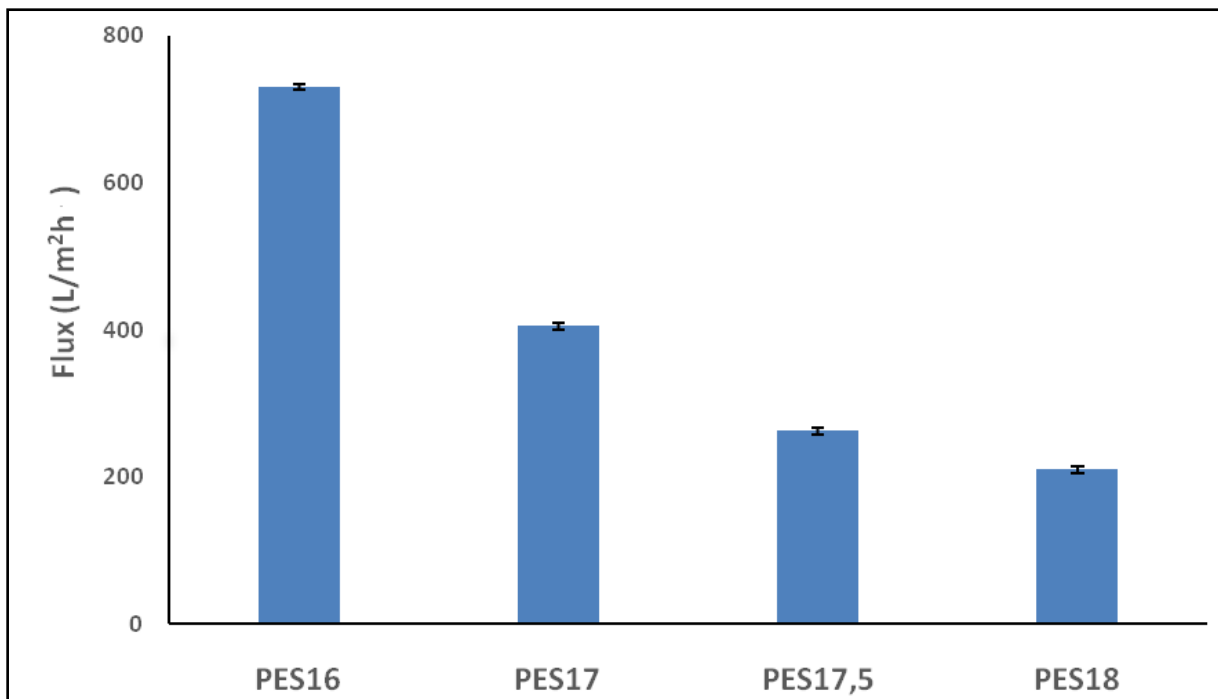


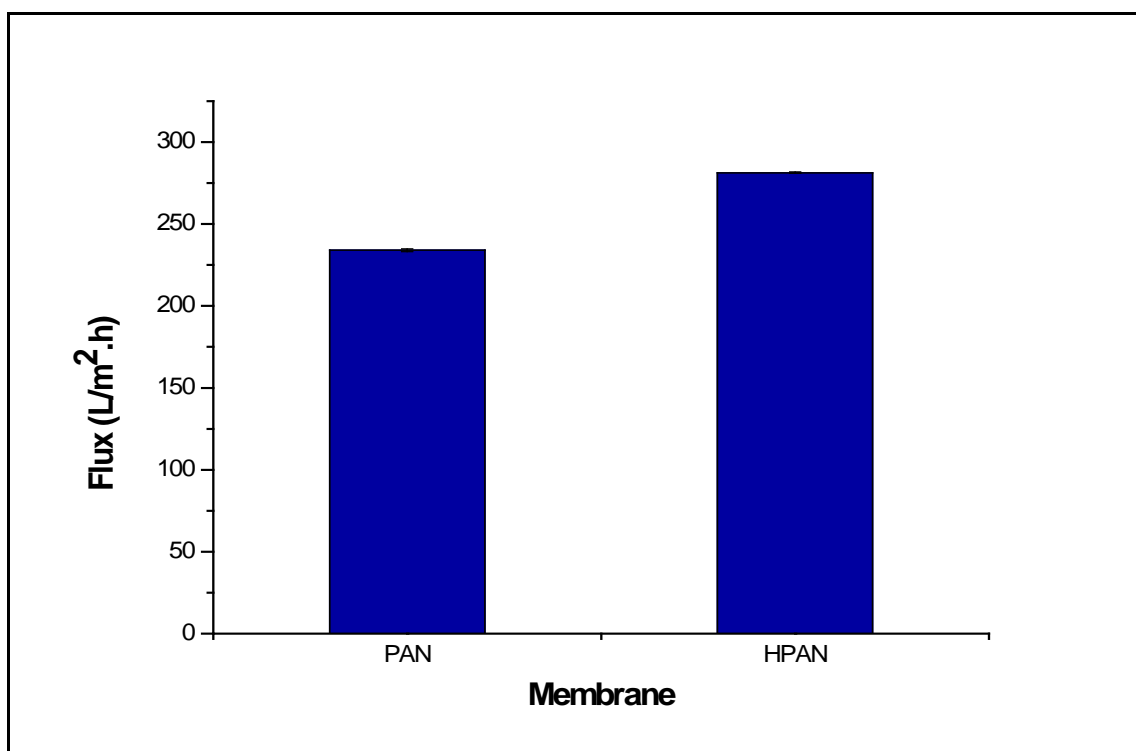
Figure VI.22 : Effet de la concentration initiale du polymère PES sur le flux de l'eau.

Une nette diminution du flux est observée tout en augmentant la concentration du polymère PES ce qui est probablement lié à la diminution de la dimension des pores causée par une lente démixtion pendant le processus d'inversion de phase due à la viscosité élevée de la solution polymérique [43].

Le choix de la membrane support a été porté sur la membrane PES17.5 qui présente un flux moyen convenable pour une membrane support de 262 L/m<sup>2</sup>h.

#### VI.4.2. Effet de l'hydrolyse de la membrane support en PAN :

Les flux de l'eau des membranes à base du polymère PAN avant et après hydrolyse sont représentés dans la figure VI.23.



*Figure VI.23* : Effet de l'hydrolyse des membranes à base du PAN sur le flux de l'eau

Nous constatons clairement que l'hydrolyse du PAN a un effet considérable sur les performances de la membrane, où une augmentation significative du flux allant de 234 L/m<sup>2</sup>h à 281,2 L/m<sup>2</sup>h est observée. Ces résultats corroborent parfaitement avec les mesures des angles de contact (section VI.3.2.3), le fait que l'augmentation du flux n'est qu'un résultat de l'augmentation de l'hydrophilicité de la surface exprimée par la diminution de l'angle de contact. Cela est expliqué par la présence des groupements carboxyles sur la surface de la

membrane, ces derniers attirent les molécules d'eau ce qui provoque un gonflement de la membrane et une diminution de la taille des pores tout en maintenant la porosité de la membrane ce qui engendre une augmentation du flux [44, 45].

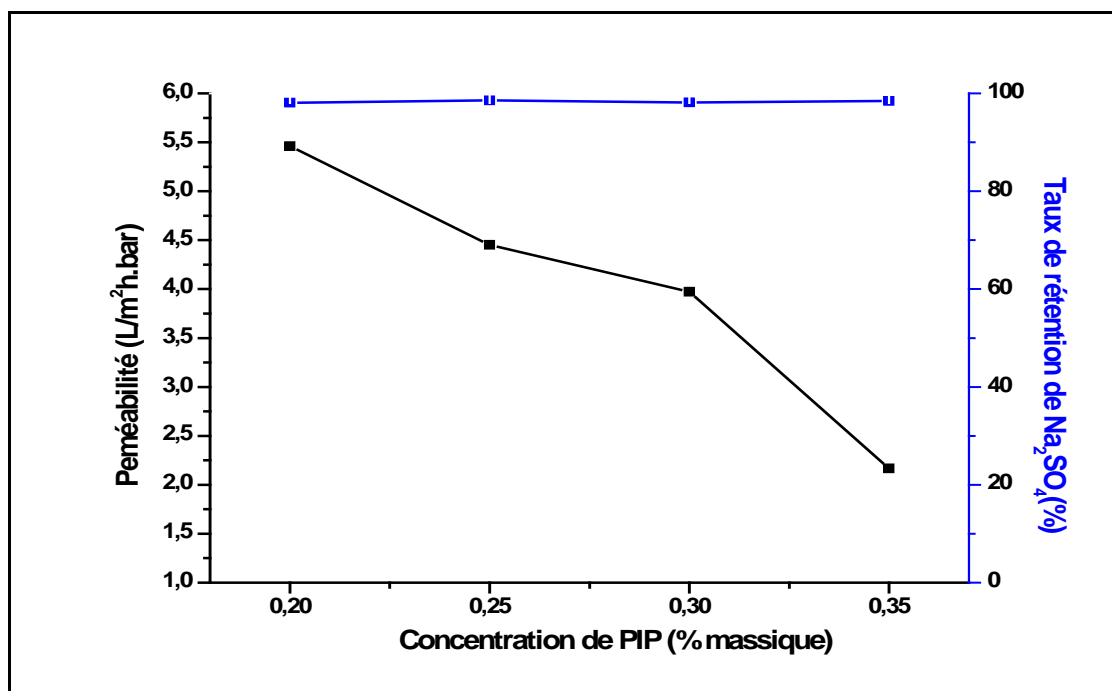
#### **VI.5. Application des membranes composites en Nanofiltration :**

Les membranes composites élaborées sont placées dans une cellule de filtration frontale sous pression transmembranaire primaire de 8 bars pendant 20 minutes pour une étape de stabilisation suivie d'une étape de filtration proprement dite à  $\Delta P = 6$  bar qui est maintenue constante le long de la filtration. Des mesures du flux de perméation ( $J_v$ ) pour l'eau et pour des solutions salines ainsi que le taux de rétention ont été déterminées.

##### **VI.5.1. Effet de la concentration du monomère PIP sur les performances des membranes composites à base du PES :**

Il faut rappeler que la couche mince de polyamide (PA) a été formée par la polymérisation entre deux monomères, le trimesoyl chloride (TMC) et la pipérazine (PIP). La concentration du TMC est maintenue constante à 0,15 % (poids/volume) pour toutes les membranes préparées, tandis que la concentration de PIP varie entre 0,2 et 0,35 % (poids/volume). Une solution de sulfate de sodium (1000 ppm) est utilisée pour étudier le taux de rétention de ces membranes. L'effet de la concentration de PIP sur les propriétés de filtration et de séparation de la membrane composite à base du PES est illustré dans la Figure VI.24.

Nous remarquons que les résultats obtenus montrent un flux membranaire maximal (32,76 L/m<sup>2</sup>h) à une concentration de PIP de 0,2 %. Le flux de la membrane a tendance à diminuer lorsque la concentration en PIP augmente avec la plus faible valeur du flux (13 L/m<sup>2</sup>h) est observé pour une concentration en PIP de 0,35 %. Cependant le taux de rejet est pratiquement stable ( $\approx 98\%$ ). Cette observation est expliquée par le mécanisme de formation de la couche polyamide (section VI.2.1.a), une augmentation de la concentration de PIP entraîne une accumulation importante du monomère sur la surface, ce qui favorise la formation de la couche initiale due au contact plus élevé entre les deux monomères (PIP et TMC) et par conséquent, un degré de polymérisation plus important induisant une couche polyamide plus dense [40]. En se basant sur ce résultat, la concentration appropriée de PIP choisi dans notre étude pour la formation d'une couche polyamide mince avec d'intéressantes propriétés de filtration et de séparation est de 0,2 %.



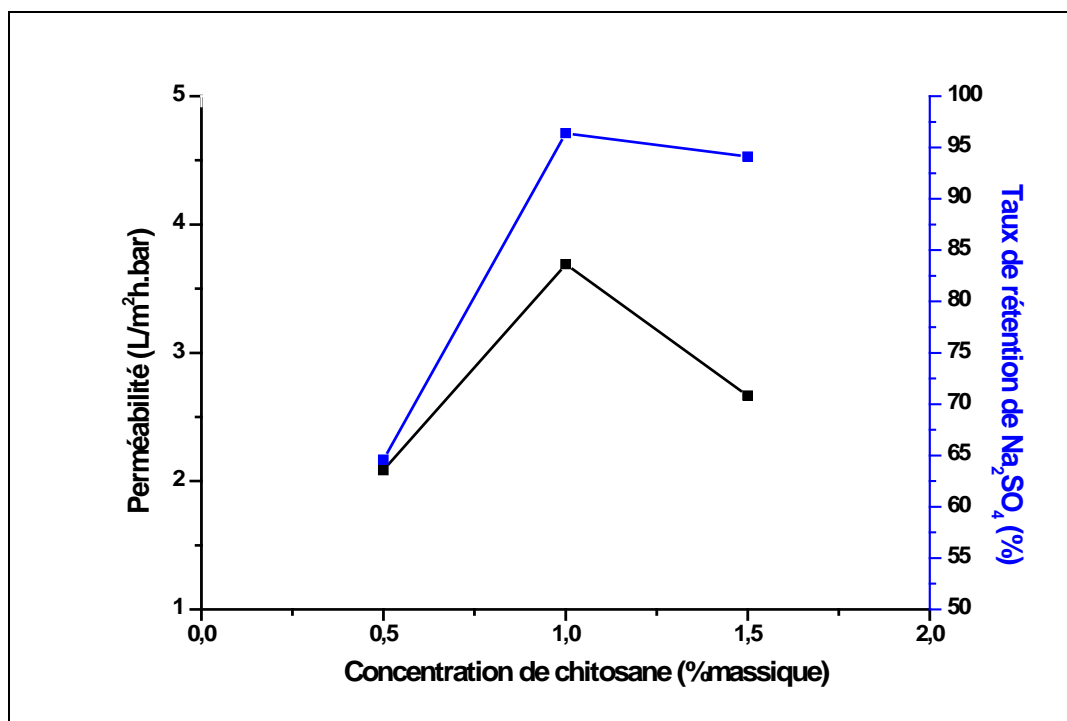
*Figure VI.24* : Effet de la concentration du monomère PIP sur les propriétés des membranes composites à base de PES

#### VI.5.2. Effet de la concentration du chitosane sur les propriétés des membranes composites à base de PAN :

La formation de la couche mince résulte de la réticulation interfaciale entre le chitosane et le TMC selon le mécanisme décrit dans la section VI.2.2. Il est à noter que la concentration de TMC est maintenue constante à 0.15 % (poids /volume) pour toutes les membranes préparées, tandis que celle du chitosane varie entre 0.5 et 1.5 % en poids. Une solution de sulfate de sodium (1000 ppm) est utilisée pour étudier le taux de rétention de ces membranes.

La figure VI.25 représente l'effet de la concentration du chitosane sur les propriétés de filtration et de séparation des membranes composites à base de PAN. Nous remarquons qu'une faible concentration de 0.5% en poids de chitosane est défavorable à la fois pour le flux et pour la rétention, cela est peut être dû aux défauts qui peuvent exister si la couche de chitosane est trop mince. De plus, étant donné que la couche apparente de chitosane est très mince, le TMC peut diffuser à l'intérieur des pores de la surface du PAN et réticule le chitosane ce qui bloque la voie pour le transport de l'eau et résulte un flux faible. D'autre part, lorsque la concentration de chitosane a augmenté jusqu'à 1,5% en poids, la couche réticulée du chitosane devient plus épaisse ce qui provoque une chute de flux de l'eau en dessous de 14,0 L/m<sup>2</sup>.h. Par conséquent, une concentration intermédiaire de 1.0% en poids est largement

suffisante pour un flux optimal et une rétention de sel importante. Ces résultats confirment les images MEB des coupes transversales dans la section VI.3.2.1.2.



**Figure VI.25:** Effet de la concentration du chitosane sur les propriétés des membranes composite à base de PAN

### VI.5.3. Effet de la concentration des nanoparticules sur les performances des membranes nanocomposites à base de PES :

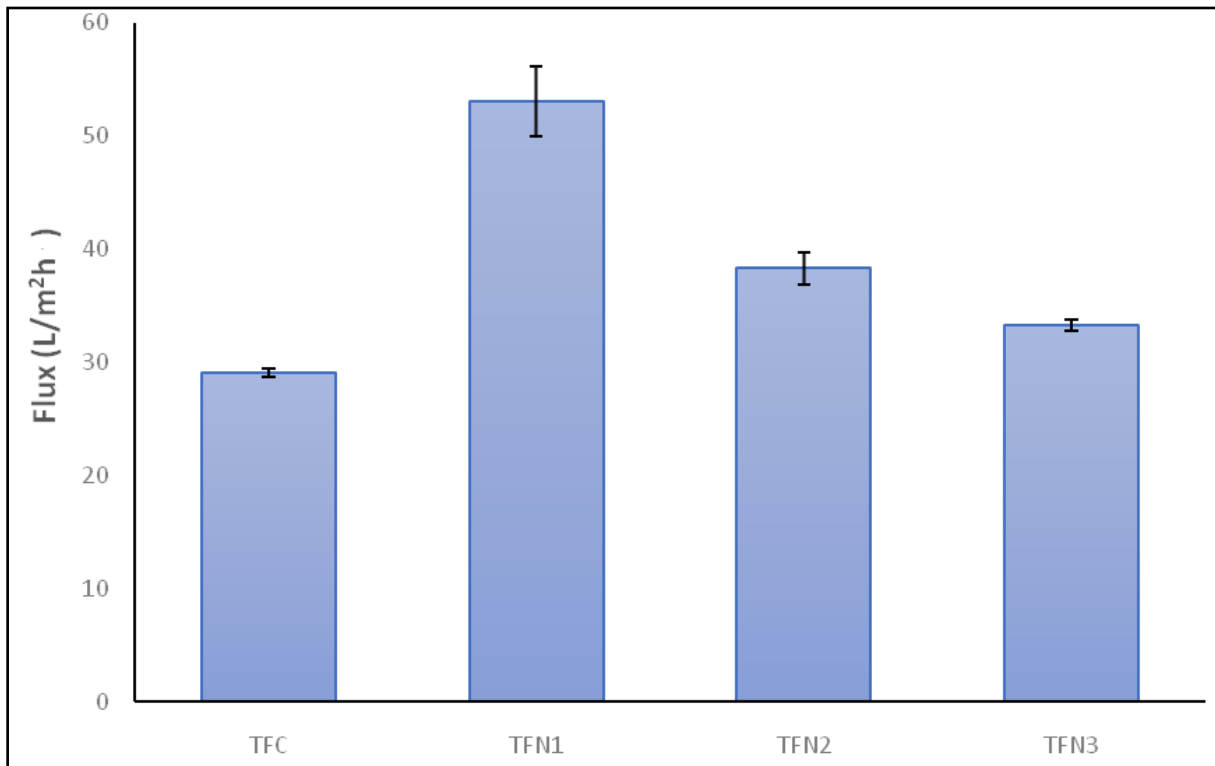
Les performances de filtration et de séparation des membranes nanocomposites (TFN) à base du PES, contenant des teneurs variables en CuNPs, ont été évaluées en mesurant le flux de perméation et les taux de rétention respectivement dans une cellule de filtration frontale sous pression de 6 bars.

Les figures IV.26, IV.27 et IV.28 représentent respectivement les flux de l'eau et des trois types de solutions salines ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{NaCl}$ ) et le taux de rétention de ces trois sels en utilisant les différentes membranes nanocomposites élaborées.

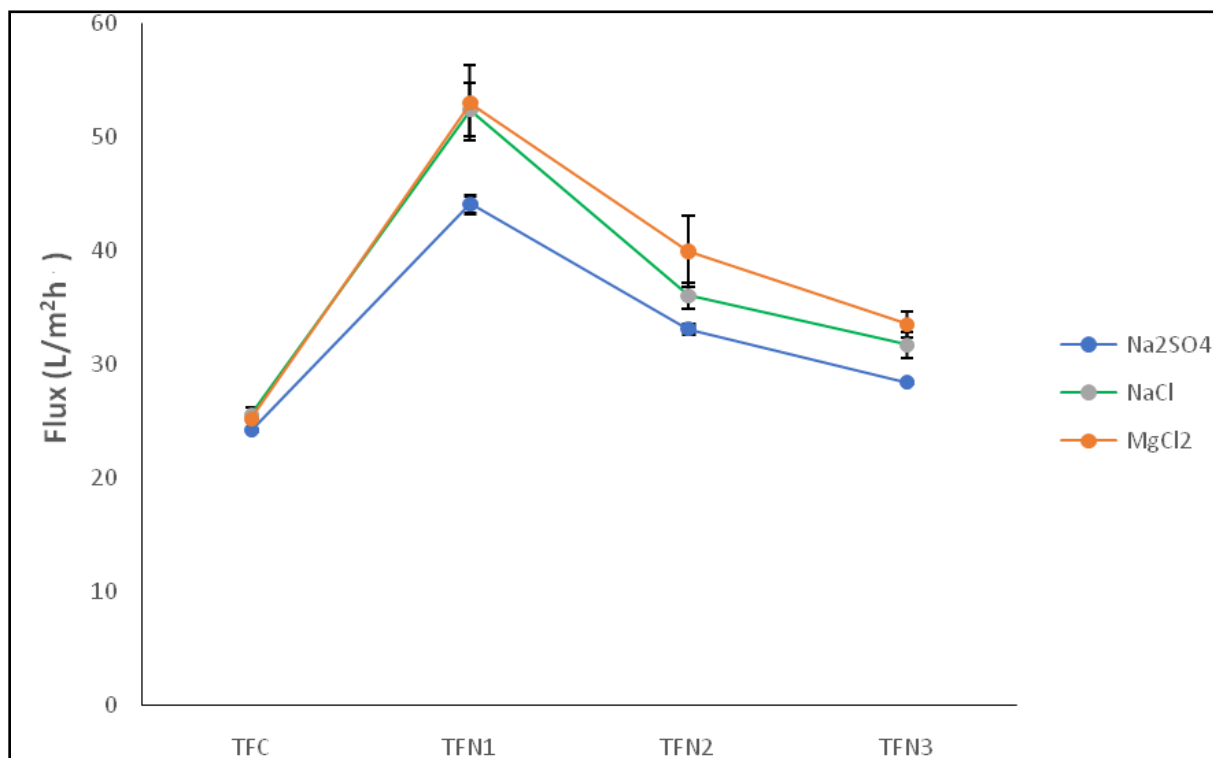
Nous remarquons que toutes les membranes TFN présentent des flux de l'eau et des trois types de solutions salines plus élevés par rapport à la membrane (TFC) sans CuNPs. Plus précisément, la membrane préparée avec une concentration élevée de CuNPs présente une augmentation significative du flux de l'eau d'une valeur de 53 l/m<sup>2</sup>.h soit 45% de plus que la membrane référence TFC, tandis que TFN2 et TFN3 atteignent une augmentation de 24% et



13% du flux d'eau, respectivement. Tandis que les flux des solutions salines diminuent faiblement par rapport au flux de l'eau, cela est dû à l'accumulation de la matière au voisinage de la surface de la membrane ce qui engendre le phénomène de polarisation de concentration qui limite le transfert de matière et diminue le flux de perméat. L'amélioration des performances de filtration des membranes TFN est probablement liée à la surface rugueuse induite par la structure réticulée du réseau confirmé par les topographies AFM (section VI.3.2.2). De plus, la faible affinité entre le polymère organique de la couche polyamide et les nanoparticules inorganiques CuNPs entrave physiquement la formation d'une couche dense de polyamide ce qui la rend relativement détendue, favorisant ainsi un flux d'eau plus élevé.



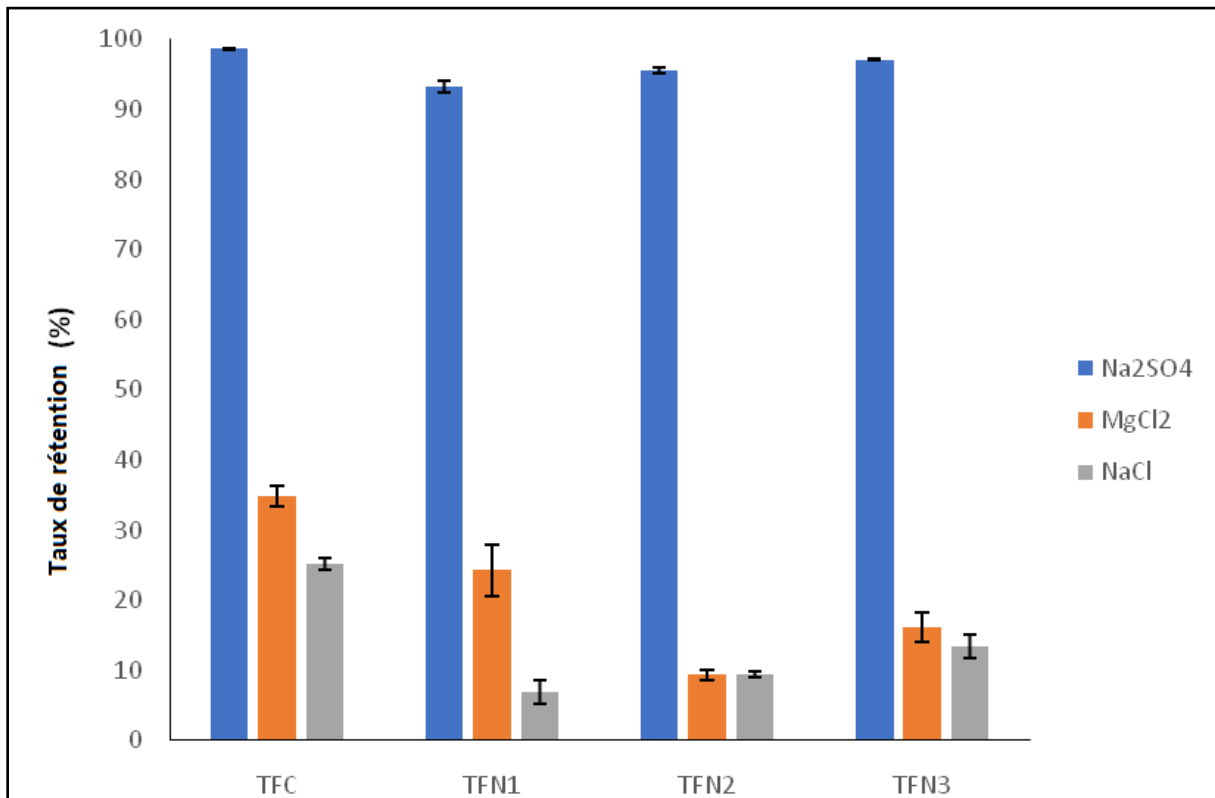
**Figure VI.26 :** Effet de la concentration des nanoparticules sur le Flux de l'eau des différentes membranes : TFC, TFN1, TFN2 et TFN3.



**Figure VI.27 :** Effet de la concentration des nanoparticules sur le flux des sels pour les différentes membranes : TFC, TFN1, TFN2, TFN3. [Sels] = 1.0 g L<sup>-1</sup>

En se référant à la littérature [36], les membranes de TFC préparées par polymérisation interfaciale entre les monomères PIP et TMC englobent une surface chargée négativement due à la forte densité des groupements carboxyles. Par conséquent, ceci mène à un taux de rétention élevé du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contre un taux faible pour le sel MgCl<sub>2</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > MgCl<sub>2</sub>), qui est causé essentiellement par la répulsion électrostatique combinée à l'effet stérique. Tandis que l'exclusion de taille joue un rôle très important dans le faible taux de rétention du sel NaCl. Après l'introduction des nanoparticules de cuivre, enrobées dans un réseau polymérique du PEI positivement chargé, dans la couche de polyamide, on constate une légère diminution du taux de rétention de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui est de 93% pour TFN1, 95,5% pour TFN2 et 97% pour et TFN3 ce qui est relativement lié à la concentration de CuNPs introduite dans la couche superficielle. Ceci est probablement dû à la réduction de l'effet répulsif électrostatique entre les co-ions négatifs (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) de la solution saline et la surface de la membrane TFN, qui devient moins négative en raison de la densité de charge positive fournie par le PEI sur les nanoparticules CuNPs.

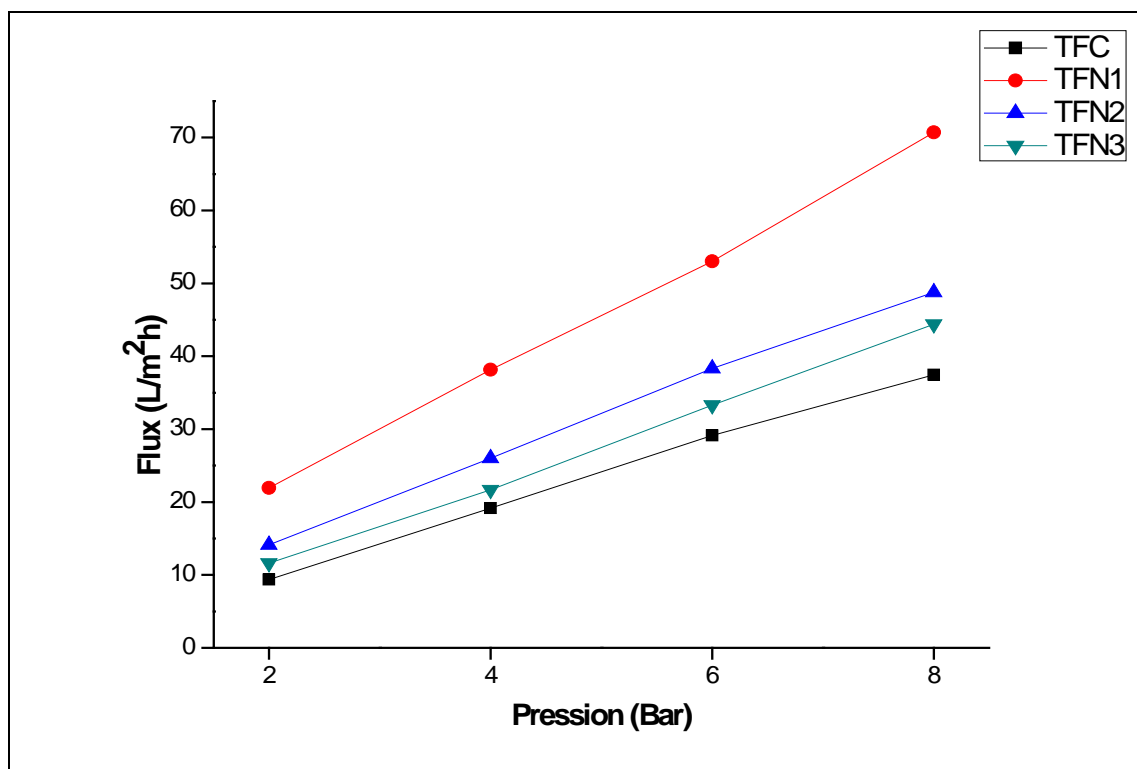
Selon les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'introduction de CuNPs dans la couche de polyamide permet d'améliorer le flux de perméation tout en maintenant un taux de rétention élevé. En revanche, la rétention de NaCl diminue en raison des chemins interfaciaux assemblés ce qui permet la pénétration de petits ions chlorure, permettant ainsi une perméation plus élevée de ce sel.



*Figure VI.28:* Effet de la concentration des nanoparticules sur les taux de rétention des différentes membranes composites : TFC, TFN1, TFN2, TFN3

#### VI.5.4. Effet de la pression transmembranaire sur les performances des membranes composites à base de PES :

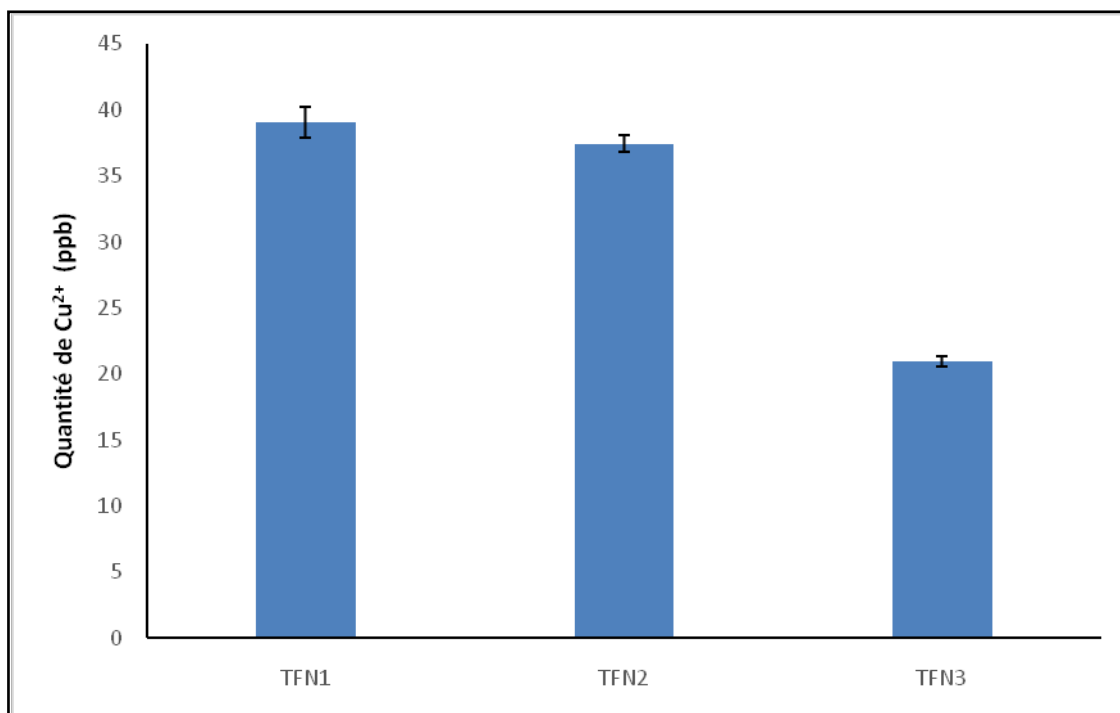
La figure VI.29 présente le flux d'eau des membranes TFC et TFN contenant différentes concentrations de CuNPs à différentes pressions transmembranaires. Nous constatons que les flux de perméat augmentent d'une façon linéaire avec la pression transmembranaire appliquée, ce qui confirme la stabilité du système de nanofiltration (NF).



*Figure VI.29:* Effet de la pression transmembranaire sur les performances des différentes membranes composites : TFC, TFN1, TFN2, TFN3

#### VI.6. Mesure de la quantité de cuivre chargé dans les différentes membranes nanocomposites :

La figure VI.30 montre la quantité de CuNPs chargée sur les différentes surfaces de la membrane TFN. Les teneurs de 50 et 20% de CuNPs ont été préparées en diluant dans de l'eau déminéralisée deux ou cinq fois, respectivement, la suspension initiale de CuNPs pour élaborer les membranes TFN2 et TFN3 tandis que les membranes TFN1 ont été élaborées sans dilution. Nous remarquons que la quantité de cuivre maximale est de  $39 \pm 1$  ppb observés pour TFN1. Un épuisement de la quantité chargée augmente avec la diminution de la concentration de CuNPs en suspension. Ceci est probablement à la diffusion des CuNPs dans la membrane selon le processus de transfert de masse. Ces résultats confirment ceux obtenus pour les caractérisations de surfaces et corroborent avec les propriétés de filtrations et de séparation des membranes nanocomposites.



**Figure VI.30 :** Quantité de cuivre chargé en fonction des différentes membranes nanocomposites

#### **VI.7. Etude de l'activité antimicrobienne des membranes nanocomposites :**

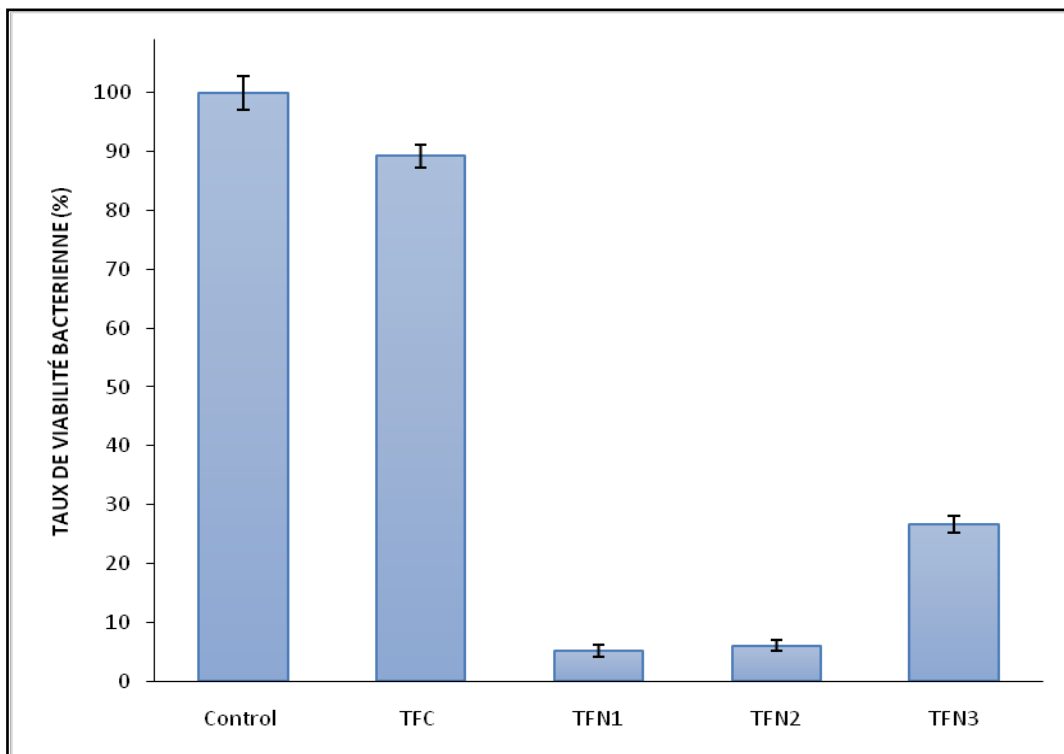
L'activité antibactérienne des membranes nanocomposites à base de PES a été démontrée par une culture bactérienne à gram négative (*E.Coli*) utilisée comme modèle de bactérie de bio-colmatage. En premier lieu, les bactéries sont mises en culture en milieu liquide afin d'obtenir un deuxième repiquage qui constituera la culture de travail. Les membranes ont été mise en contact avec les suspensions bactériennes à 30°C sous agitation pendant 2h. Les résultats de l'activité antibactérienne sont représentés dans les figures VI.31(a) et VI.31 (b).

Une réduction significative du nombre de bactéries a été clairement détectée pour les membranes nanocomposites par rapport à la membrane composite (TFC). En effet, les membranes fonctionnalisées par les nanoparticules CuNPs (TFN1 et TFN2) ont réduit le taux des bactéries d'*E.Coli* de 94% tandis que pour TFN3 la réduction était à 75%. L'effet antibactérien s'est avéré clairement très élevé en raison de la réduction significative d'*E.Coli* sur les surfaces membranaires de TFN.

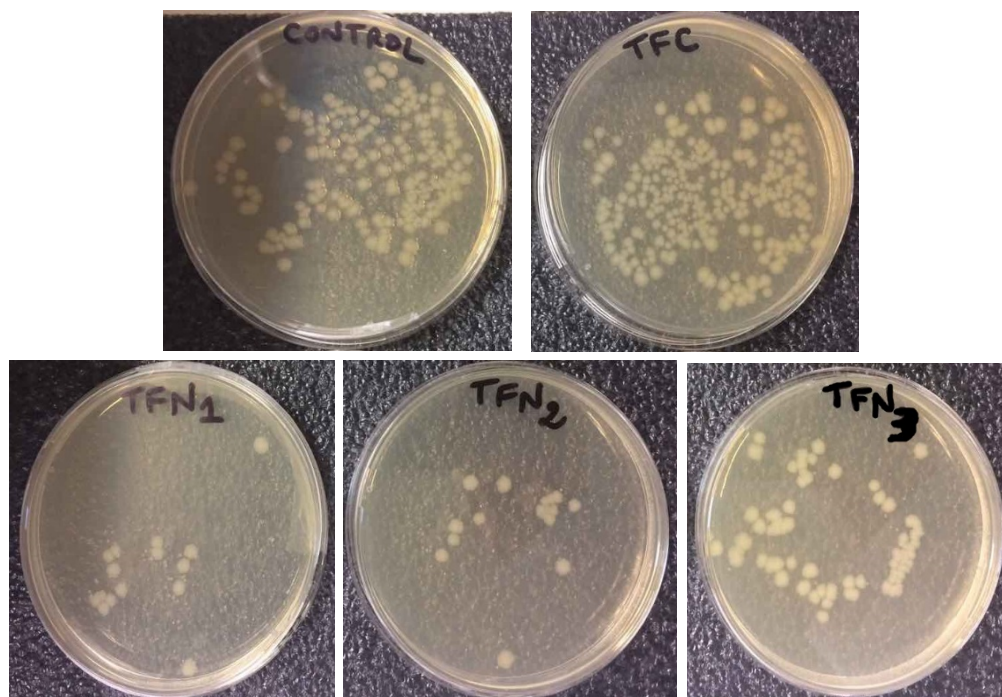
L'activité antibactérienne des nanoparticules de cuivre est aujourd'hui bien appréhendée vis-à-vis des bactéries et des virus [32], même si leur mécanisme n'est toujours pas clair et très

peu évalué [33]. Des études antérieures ont rapporté que les propriétés antibactériennes très élevées des CuNPs peuvent résulter du contact direct entre les surfaces de la membrane avec la structure des nanoparticules, qui a un effet létal sur les bactéries [34]. Cependant, cet effet est influencé par plusieurs facteurs, dont la quantité de nanoparticules, la concentration des cellules bactériennes, la température de fonctionnement, le pH et l'aération [35]. D'autres études soulignent la destruction de l'ADN des cellules bactériennes en raison du stress oxydatif causé par la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) sur la surface de la membrane. [36], et d'autres encore se réfèrent à la lixiviation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  biocides des CuNPs [37, 38].

(a)



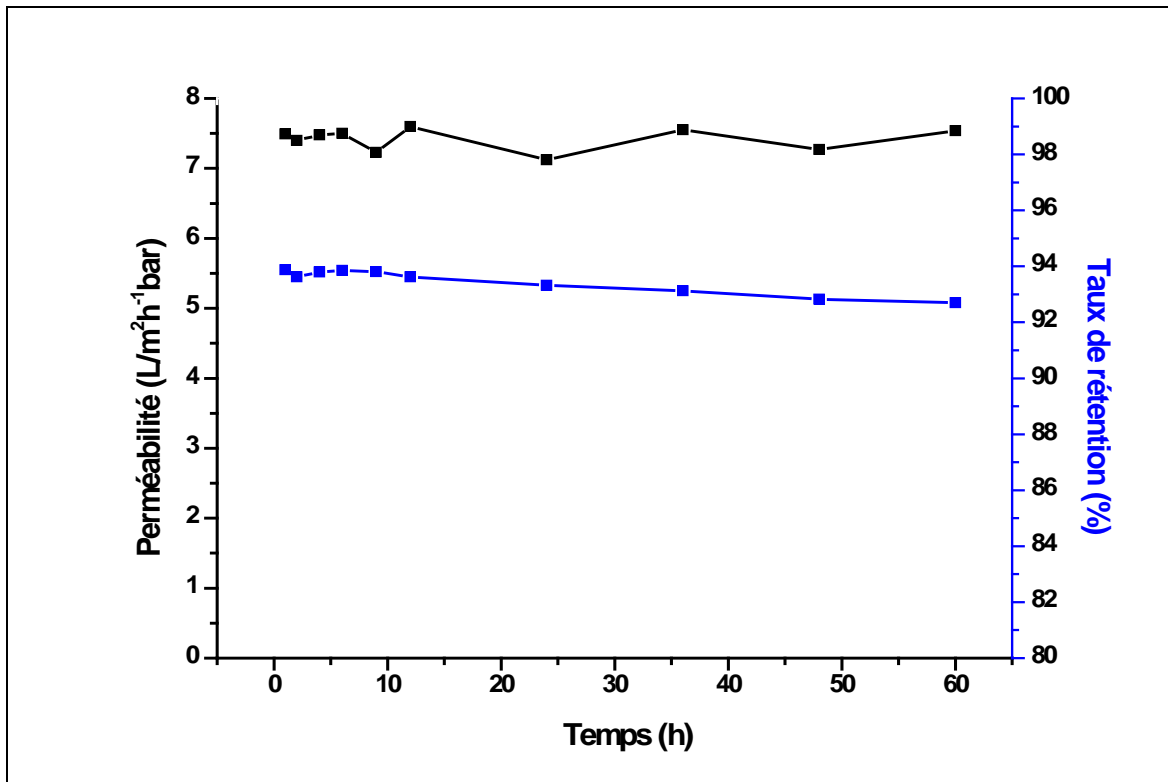
(b)



**Figure VI.31 :** Activité antibactérienne des membranes élaborées (a) Taux de viabilité des bactéries sur les membranes TFC, TFN1, TFN2 et TFN3 (b) Taux de croissance de *E. coli* sur les membranes par la méthode de numération sur plaque de culture.

#### **VI.8. Stabilité dans le temps des membranes nanocomposites :**

Des tests de stabilité des performances de la membrane nanocomposite (TFN1) ont été réalisés en continu dans une cellule de filtration tangentielle (décrite dans la section III.5.1.2) en utilisant une solution saline  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 1000 ppm, sous une pression de 6 bars. La figure VI.32 montre la variation de la perméabilité et du taux de rétention de la membrane nanocomposite (TFN1) déterminés durant 60h de nanofiltration. Nous remarquons une légère fluctuation du flux, tandis que le taux de rejet diminue faiblement au delà de 12h mais il reste toujours aux alentours de 93%. Ces résultats indiquent que la membrane nanocomposite (TFN1) a maintenu sa permselectivité après plus de 60h de nanofiltration ce qui assure une stabilité prometteuse pour l'application de ces membranes à l'échelle pilote préindustrielle.



*Figure VI.32:* Tests de stabilité dans le temps de la membrane nanocomposite (TFN1)



**Références bibliographiques :**

- [1] N. Hilal, Ismail, A, Wright, Ch, Membrane fabrication, in: C. Press (Ed.), 2015.
- [2] H. Strathmann., Synthetic membranes and their preparation, in: P.M. Bungay (ed) Synthetic membranes: science, Engineering and Applications, D. Reidel, Dordrecht Springer Netherlands, 1986, pp. 1-37.
- [3] C.M. hansen, the three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient, their importance in surface coating formulation., Copenhagen danish technical press, (1967).
- [4] C.M. HANSEN, Hansen solubility parameters: a user's handbook, CRC press (2007).
- [5] D.W. Van Krevelen, Te Nijenhuis,k, Properties of Polymers : Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, in: t. Edition (Ed.), 2009, pp. 1030.
- [6] J.H. Hildebrand, Scott,R. L, Solutions of Nonelectrolytes, Annual Review of Physical Chemistry, 1 (1950) 75-92.
- [7] L. Pérez-Manríquez, J. Aburabi'e, P. Neelakanda, K.-V. Peinemann, Cross-linked PAN-based thin-film composite membranes for non-aqueous nanofiltration, Reactive and Functional Polymers, 86 (2015) 243-247.
- [8] C. Klaysom, S. Hermans, A. Gahlaut, S. Van Craenenbroeck, I.F.J. Vankelecom, Polyamide/Polyacrylonitrile (PA/PAN) thin film composite osmosis membranes: Film optimization, characterization and performance evaluation, Journal of Membrane Science, 445 (2013) 25-33.
- [9] K. Yoon, B.S. Hsiao, B. Chu, High flux nanofiltration membranes based on interfacially polymerized polyamide barrier layer on polyacrylonitrile nanofibrous scaffolds, Journal of Membrane Science, 326 (2009) 484-492.
- [10] Y. Li, Y. Su, J. Li, X. Zhao, R. Zhang, X. Fan, J. Zhu, Y. Ma, Y. Liu, Z. Jiang, Preparation of thin film composite nanofiltration membrane with improved structural stability through the mediation of polydopamine, Journal of Membrane Science, 476 (2015) 10-19.
- [11] Y. Li, Y. Su, Y. Dong, X. Zhao, Z. Jiang, R. Zhang, J. Zhao, Separation performance of thin-film composite nanofiltration membrane through interfacial polymerization using different amine monomers, Desalination, 333 (2014) 59-65.
- [12] J. Brandrup, Immergut, EH,, Polymer handbook, in, Wiley: New York, 1989.
- [13] J.-F. Li, Z.-L. Xu, H. Yang, C.-P. Feng, J.-H. Shi, Hydrophilic microporous PES membranes prepared by PES/PEG/DMAc casting solutions, Journal of Applied Polymer Science, 107 (2008) 4100-4108.

- [14] J. Barzin, B. Sadatnia, Correlation between macrovoid formation and the ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents, *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 92-97.
- [15] Y. Eom, B.C. Kim, Solubility parameter-based analysis of polyacrylonitrile solutions in N,N-dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide, *Polymer*, 55 (2014) 2570-2577.
- [16] Y. Eom, Y. Park, Y.M. Jung, B.C. Kim, Effects of conformational change of polyacrylonitrile on the aging behavior of the solutions in N,N-dimethyl formamide, *Polymer*, 108 (2017) 193-205.
- [17] Y. Ma, F. Shi, J. Ma, M. Wu, J. Zhang, C. Gao, Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes, *Desalination*, 272 (2011) 51-58.
- [18] V. Freger, Kinetics of Film Formation by Interfacial Polycondensation, *Langmuir*, 21 (2005) 1884-1894.
- [19] R. Nadler, S. Srebnik, Molecular simulation of polyamide synthesis by interfacial polymerization, *Journal of Membrane Science*, 315 (2008) 100-105.
- [20] K. Fujimori, Complexation of poly(ethyleneimine) with copper(II) and nickel(II) ions in 0.5 M KNO<sub>3</sub> solution, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23 (1985) 169-174.
- [21] S. Xiao, X. Feng, R.Y.M. Huang, Trimesoyl chloride crosslinked chitosan membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation and pervaporation dehydration of isopropanol, *Journal of Membrane Science*, 306 (2007) 36-46.
- [22] H. Susanto, M. Ulbricht, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *Journal of Membrane Science*, 327 (2009) 125-135.
- [23] Y. Wang, Y. Su, Q. Sun, X. Ma, X. Ma, Z. Jiang, Improved permeation performance of Pluronic F127–polyethersulfone blend ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 282 (2006) 44-51.
- [24] G. Zhang, H. Yan, S. Ji, Z. Liu, Self-assembly of polyelectrolyte multilayer pervaporation membranes by a dynamic layer-by-layer technique on a hydrolyzed polyacrylonitrile ultrafiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 292 (2007) 1-8.
- [25] C. Feng, J. Xu, M. Li, Y. Tang, C. Gao, Studies on a novel nanofiltration membrane prepared by cross-linking of polyethyleneimine on polyacrylonitrile substrate, *Journal of Membrane Science*, 451 (2014) 103-110.
- [26] A.U. Junyong Zhu, ab Jing Wang,ac Shushan Yuan,a Jian Li,a Miaomiao Tian, Kenneth Simoens, Alexander Volodin, Jiuyang Lin, Kristel Bernaerts, , Y.Z.a.B.V.d. Bruggen, Elevated salt transport of antimicrobial loose nanofiltration membranes enabled by copper

- nanoparticles via fast bioinspired deposition, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 13211.
- [27] J. Zhu, L. Qin, A. Uliana, J. Hou, J. Wang, Y. Zhang, X. Li, S. Yuan, J. Li, M. Tian, J. Lin, B. Van der Bruggen, Elevated Performance of Thin Film Nanocomposite Membranes Enabled by Modified Hydrophilic MOFs for Nanofiltration, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 1975-1986.
- [28] J. Yin, G. Zhu, B. Deng, Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification, *Desalination*, 379 (2016) 93-101.
- [29] Z.L. J.Chen, C.Wang, H.Wuc, G.Liub, Synthesis and characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet modified polyamide nanofiltration membranes with good permeation and antifouling properties, *RSC Advances*, 6 (2016) 112148–112157.
- [30] M. Ghanbari, D. Emadzadeh, W.J. Lau, S.O. Lai, T. Matsuura, A.F. Ismail, Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite (TFN) membranes embedded with halloysite nanotubes (HNTs) for water desalination, *Desalination*, 358 (2015) 33-41.
- [31] M.F. Jimenez Solomon, Y. Bhole, A.G. Livingston, High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)—Interfacial polymerization with solvent activation, *Journal of Membrane Science*, 423–424 (2012) 371-382.
- [32] M. Ben-Sasson, K.R. Zodrow, Q. Genggeng, Y. Kang, E.P. Giannelis, M. Elimelech, Surface Functionalization of Thin-Film Composite Membranes with Copper Nanoparticles for Antimicrobial Surface Properties, *Environmental Science & Technology*, 48 (2014) 384-393.
- [33] C.M. Phan, H.M. Nguyen, Role of Capping Agent in Wet Synthesis of Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry A*, 121 (2017) 3213-3219.
- [34] G.N.B. Baroña, J. Lim, M. Choi, B. Jung, Interfacial polymerization of polyamide-aluminosilicate SWNT nanocomposite membranes for reverse osmosis, *Desalination*, 325 (2013) 138-147.
- [35] J.R. Werber, C.O. Osuji, M. Elimelech, Materials for next-generation desalination and water purification membranes, *Nature Review Materials*, 1 (2016) 16018.
- [36] Y. Mo, A. Tiraferri, N.Y. Yip, A. Adout, X. Huang, M. Elimelech, Improved Antifouling Properties of Polyamide Nanofiltration Membranes by Reducing the Density of Surface Carboxyl Groups, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 13253-13261.
- [37] A.K. Ghosh, E.M.V. Hoek, Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide–polysulfone interfacial composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 336 (2009) 140-148.
- [38] G.Z. Ramon, M.C.Y. Wong, E.M.V. Hoek, Transport through composite membrane, part 1: Is there an optimal support membrane?, *Journal of Membrane Science*, 415-416 (2012) 298-305.

- [39] A. Tiraferri, N.Y. Yip, W.A. Phillip, J.D. Schiffman, M. Elimelech, Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure, *Journal of Membrane Science*, 367 (2011) 340-352.
- [40] N.K. Saha, S.V. Joshi, Performance evaluation of thin film composite polyamide nanofiltration membrane with variation in monomer type, *Journal of Membrane Science*, 342 (2009) 60-69.
- [41] L. Hu, S. Zhang, R. Han, X. Jian, Preparation and performance of novel thermally stable polyamide/PPENK composite nanofiltration membranes, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 9047-9053.
- [42] A. Yahia Cherif, O. Arous, N. Mameri, J. Zhu, A. Ammi Said, I. Vankelecom, K. Simoens, K. Bernaerts, B. Van der Bruggen, Fabrication and characterization of novel antimicrobial thin film nano-composite membranes based on copper nanoparticles, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93 (2018) 2737-2747.
- [43] N. Misdan, W.J. Lau, A.F. Ismail, T. Matsuura, Formation of thin film composite nanofiltration membrane: Effect of polysulfone substrate characteristics, *Desalination*, 329 (2013) 9-18.
- [44] R.E. Kesting, *Synthetic polymeric membranes: a structural perspective*, Wiley NY etc., 1985.
- [45] N.-W. Oh, J. Jegal, K.-H. Lee, Preparation and characterization of nanofiltration composite membranes using polyacrylonitrile (PAN). I. preparation and modification of PAN supports, *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (2001) 1854-1862.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

### CONCLUSION GENERALE

Cette Thèse de Doctorat s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre deux laboratoires : *Laboratoire d'hydrométallurgie et de chimie inorganique moléculaire* de l'USTHB et *Laboratoire de biotechnologie environnementale et génie des procédés* de l'ENP. Une grande partie de cette thèse a été réalisée à l'université de KU Leuven au sein de l'équipe ProcESS (Process Engineering for Sustainable Systems). Le but principal de cette étude est l'élaboration et/ou la modification de surfaces des membranes composites et nanocomposites pour la purification des solutions aqueuses par nanofiltration.

La première étape de ce travail a été consacrée à la synthèse de nouveaux supports membranaires en utilisant le polyéthersulfone (PES) et le polyacrylonitrile (PAN) comme matrices polymériques. Les membranes élaborées ont été modifiées en surface par des poly-électrolytes chargés (le polyéthylène imine et le chitosane) en utilisant deux différentes méthodes à savoir la polymérisation interfaciale et la réticulation interfaciale respectivement pour former de nouvelles membranes composites à couche mince fonctionnalisées. Toutes les membranes synthétisées ont été caractérisées par FTIR, MEB couplé à EDX, AFM et angles de contact.

La spectroscopie ATR-FTIR a confirmé la formation de la couche mince en surface des membranes par l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques des groupements fonctionnels existant dans les différents constituants de chaque membrane. La présence d'interactions spécifiques entre les différents constituants a été également mise en évidence par les perturbations des bandes caractéristiques (disparition, apparition, rétrécissement et élargissement des bandes).

L'étude des propriétés de surface des différentes membranes par MEB et AFM a démontré un changement visible de la morphologie de la surface des membranes après l'ajout des poly-électrolytes qui devient plus rugueuse. Une couche mince est nettement observée sur les images des coupes transversales. L'EDX a révélé une dispersion homogène des nanoparticules sur toute la surface des membranes nanocomposites.

L'analyse de l'hydrophilie des surfaces membranaires effectuée au moyen de mesure des angles de contact a permis de montrer l'effet de la formation de la couche mince sur les propriétés de surface de chaque membrane.

Dans une deuxième partie de ce travail, les supports membranaires synthétisés ont été testés en ultrafiltration et les différentes membranes nanocomposites fonctionnalisées ont été utilisées en nanofiltration afin d'étudier leurs performances de filtration et de séparation. Enfin, des tests de bio-colmatage et la durabilité des membranes élaborées ont été également réalisés.

Les résultats obtenus révèlent que les performances, des membranes optimales, en termes de perméabilité à l'eau, de rejet de sel et d'activité antimicrobienne sont significativement améliorées par rapport à la membrane de référence.

Dans l'ensemble, l'approche de modification des membranes organique par des polymères chargés et par des nanoparticules de cuivre montre à la fois une performance assez stable à long terme et des résultats antibactériens très prometteurs.

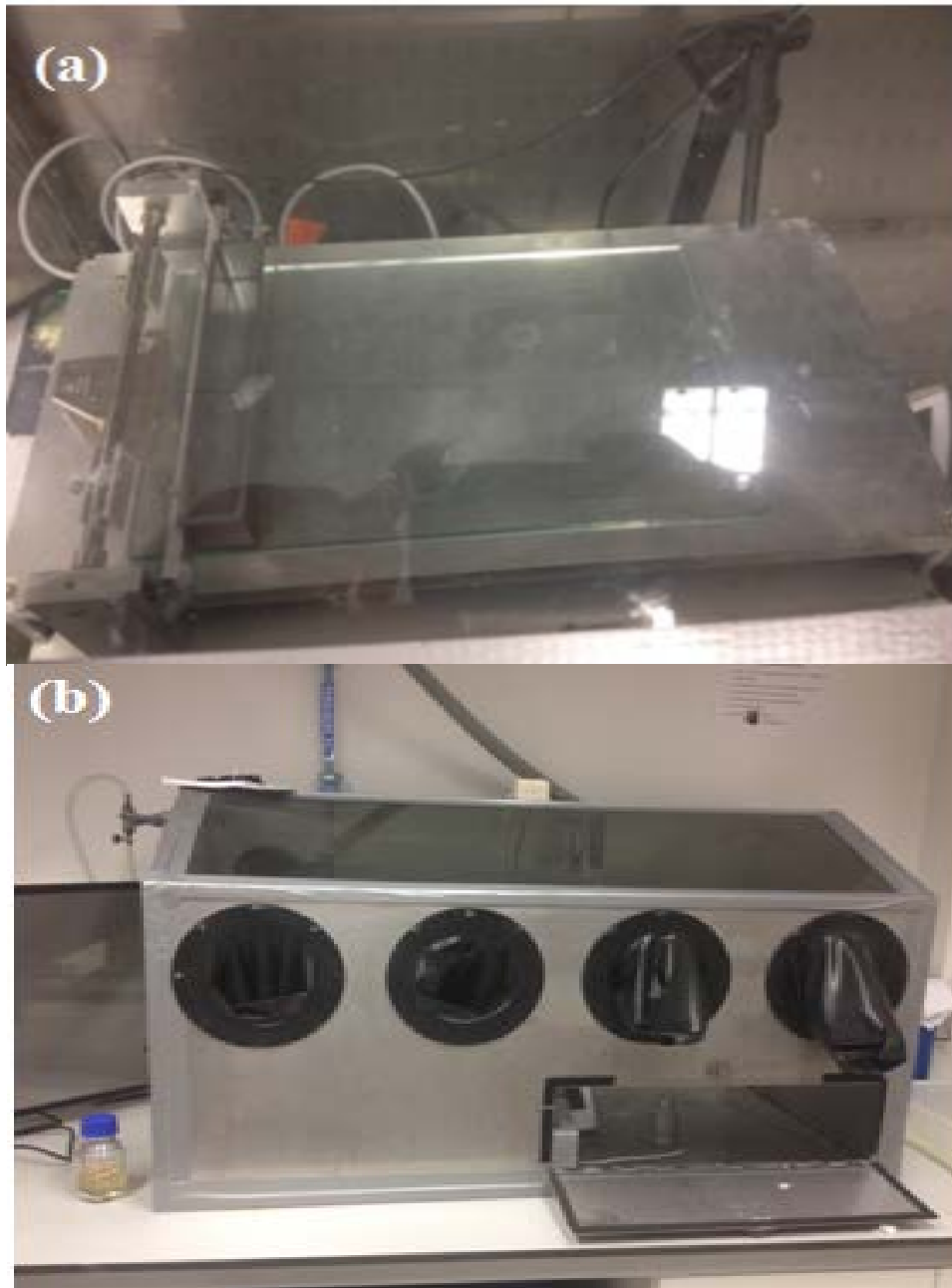
Les perspectives à ces travaux de recherche sont nombreuses, pouvant soulever de nouvelles interrogations et donc autant de pistes à explorer. La première est relative à la possibilité d'utiliser de nouveaux poly-électrolytes dotés de propriétés intéressantes pour une meilleure efficacité des membranes. Il serait aussi intéressant de réaliser une étude d'évaluation technico-économique pour avoir une estimation du prix de revient au mètre cube des membranes synthétisées en vue de les comparer avec les commerciales.

Une autre étude envisageable pourrait être orientée vers l'utilisation des membranes synthétisées dans le traitement des effluents réel pour mieux évaluer l'ampleur des interactions entre solutés et surface membranaire au travers notamment du suivi des perméabilités hydrauliques des membranes et pour estimer l'impact des modifications de surface sur la sélectivité des membranes. Il paraît également intéressant d'étudier les éventuelles méthodes de modifications pour conférer aux membranes de nouvelles propriétés de filtration et de séparation.

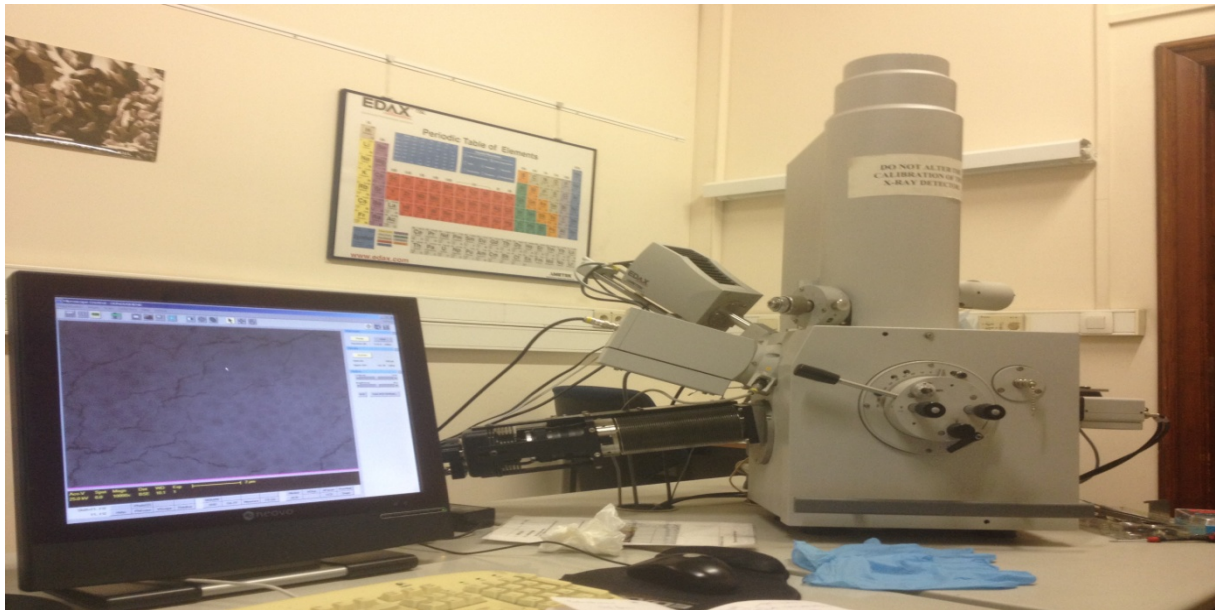
# **ANNEXES**



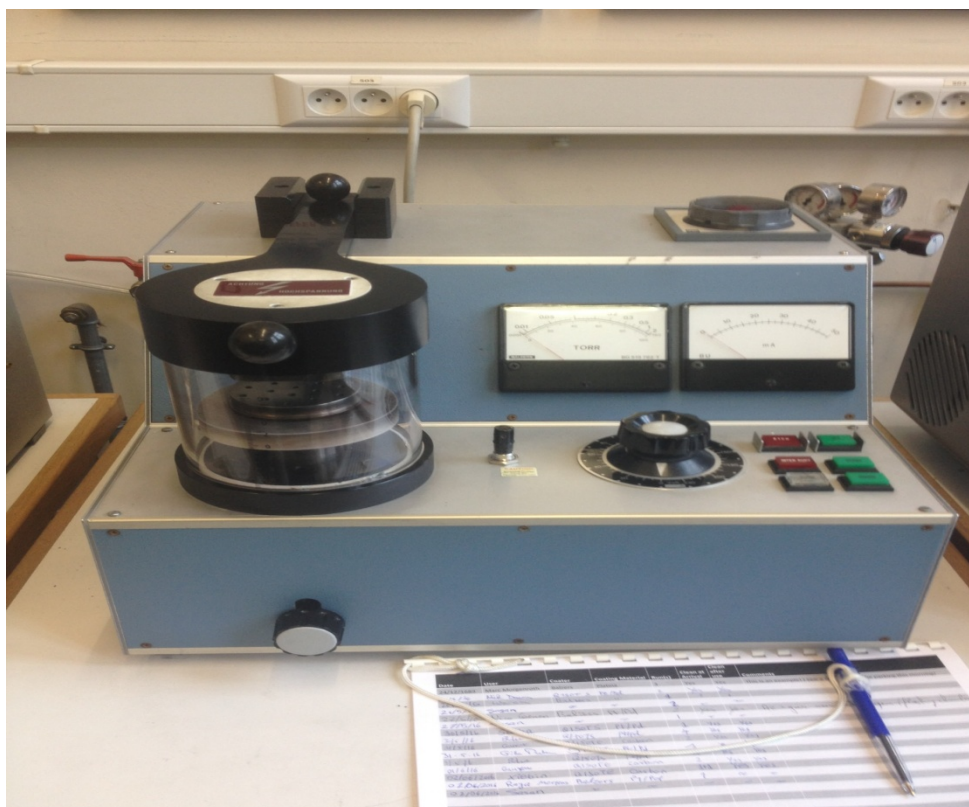
# Annexes



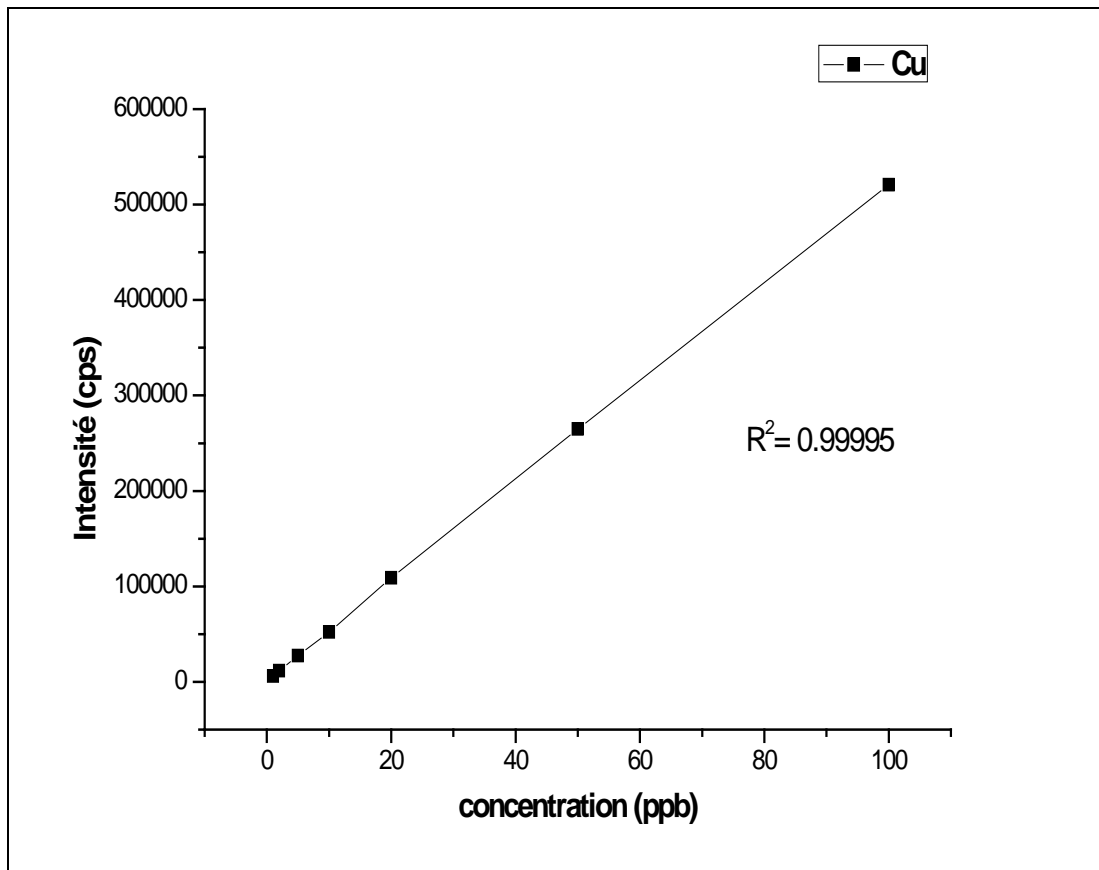
**Figure 1** : L'appareil utilisée pour la préparation des membranes : (a) applicateur de film automatique, (b) la chambre glove box



**Figure 2 :** Microscopie électronique à balayage utilisée dans notre étude



**Figure 3 :** Appareil de préparation de l'échantillon pour le MEB par un revêtement de surface



**Figure 4:** Courbe d'étalonnage ICP-MS pour le cuivre