

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

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire de Biotechnologies Environnementale et Génie des Procédés

Thèse de Doctorat en Sciences en Génie de l'environnement

Présenté par :

SEDKAOUI Youcef

Intitulé

Procédés membranaires. De la synthèse à l'application

Soutenu publiquement le **02 / 07 / 2017** devant le jury composé de :

Président	Mr BOUARAB Rabah	Professeur	ENP–Alger
Rapporteurs	Mr LOUNICI Hakim	Professeur	ENP/U. BOUIRA
	Mr AROUS Omar	M.C.A.	USTHB–Alger
Examineurs	Mr CHERGUI Abdelmalek	Professeur	ENP–Alger
	Mr DROUCHE Madani	Professeur	ENP–Alger
	Mr BELOUATEK Aissa	Professeur	U. Mostaganem
	Mr DJAIDJA Abdelhamid	M.C.A.	U. Bouira
Invité	Mr SZYMCZYK Anthony	Professeur	U. de Rennes 1

ENP 2017

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

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire de Biotechnologies Environnementale et Génie des Procédés

Thèse de Doctorat en Sciences en Génie de l'environnement

Présenté par :

SEDKAOUI Youcef

Intitulé

Procédés membranaires. De la synthèse à l'application

Soutenu publiquement le **02 / 07 / 2017** devant le jury composé de :

Président	Mr BOUARAB Rabah	Professeur	ENP–Alger
Rapporteurs	Mr LOUNICI Hakim	Professeur	ENP/U. BOUIRA
	Mr AROUS Omar	M.C.A.	USTHB–Alger
Examineurs	Mr CHERGUI Abdelmalek	Professeur	ENP–Alger
	Mr DROUCHE Madani	Professeur	ENP–Alger
	Mr BELOUATEK Aissa	Professeur	U. Mostaganem
	Mr DJAIDJA Abdelhamid	M.C.A.	U. Bouira
Invité	Mr SZYMCZYK Anthony	Professeur	U. de Rennes 1

ENP 2017

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué en collaboration entre deux laboratoires ; le Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés de l'ENP et le Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire à la faculté de Chimie de l'USTHB sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur Hakim LOUNICI et de Monsieur Omar AROUS. Je tiens à remercier, Hakim LOUNICI et Omar AROUS, dont l'aide sur le plan scientifique et les qualités humaines ont permis de mener à bout cette thèse. Je tiens également à les remercier pour la confiance, la sympathie qu'ils m'ont témoignée au cours des années de préparation de cette modeste thèse.

Merci à Omar pour son attention, ses recommandations mesurées, sa gentillesse et ses encouragements ont été les clés de la construction de cette thèse.

Une grande partie de ce travail de thèse a été réalisée au sein de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés de l'Institut des Sciences Chimique de l'Université de Rennes 1 sous la direction de Monsieur le Professeur Anthony SZYMCZYK. Je tiens à remercier Anthony de m'avoir accueilli dans son équipe, j'ai particulièrement apprécié sa rigueur et sa passion dans le domaine de la recherche. Sa gentillesse et ses conseils m'ont permis de mener à bien ces recherches.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci à Mr. Rabah BOUARAB, Professeur à l'ENP, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Merci également à Mr. Madani DROUCHE, Professeur à l'ENP, Mr. Abdelmalek CHERGUI, Professeur à l'ENP, Mr. Aissa BELOUATEK, Professeur à l'Université de Mostaganem, Mr. Abdelhamid DJAIDJA, Maître de Conférences à l'Université de Bouira, d'avoir accepté d'examiner mon mémoire et de faire partie de mon jury de thèse.

Que les membres du Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des Procédés de l'ENP soient assurés de toute ma reconnaissance.

Je remercie chaleureusement tous les membres du Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire, pour leur sympathie et pour l'agréable cadre de travail qu'ils ont su créer, en particulier Sofiane, Yassine, Samia, Fairouz, Djamila, Asma, Raouf et Raouf. Toutes mes gratitudes vont aux professeurs Hacene Kerdjoudj et Mourad Amara.

Merci également à tous les membres de l'équipe CIP, qui m'ont ouvert leur porte. Je tiens à les remercier de leur sympathie, leur bonne humeur et à l'aide qu'ils m'ont apporté durant mon stage de formation. Un merci tout particulier à Murielle Rabiller-Baudry, Lydie PAUGAM, Patrick LOULERGUE, Thierry RENOUARD, Marina DE MOREL, Patrick THOMAS. Sans oublier les amis du bureau Hiba, Idil, Antoine, Amadou, Ti Vi Na et Yamina ; Merci pour votre soutien et encouragements.

Que tous ceux qui m'ont ouvert leur porte et offert leur amitié soient assurés de ma reconnaissance.

Je terminerai mes remerciements en exprimant toute ma reconnaissance en particulier à ma femme qui m'a toujours soutenu. A mes très chers parents, à ma sœur et mes frères qui m'ont encouragé durant mes études. Ce manuscrit leur est dédié et bien sûr à mon très cher Wassim.

ملخص:

الأغشية في معالجة النفايات السائلة في تزايد مستمر. في الواقع، من أجل إعادة تدوير وإعادة استخدام مياه الصرف الصحي، الحل الوحيد الذي يبدو واعدا جدا هو تطوير نظم غشاء الترشيح قادرة على معالجة هذه النفايات السائلة.

أغشية عضوية متعددة الطبقات جديدة تم تركيبها باستخدام ثلاثي أسيتات السليلوز (TAC)، بولي ميثاكريلات الميثيل (PMMA) والبولي فينيل كلورايد (PVC)، كمصفوفة البوليمر. كل الأغشية تم تحليلها بواسطة الأشعة تحت الحمراء، التحليل الوزني الحراري، المجهر الإلكتروني، حيود الأشعة السينية، والقياسات كهرو حركية وتم تحديد زوايا الاتصال.

أجريت تجارب الميز الغشائي والميز الغشائي الكهربي بنجاح لمعالجة محاليل ملوثة بالرصاص (الرصاص +2) وصيغ عضوي أزرق الميثيلين. وبالإضافة إلى ذلك، تم استخدام الغشاء الذي أظهر بنية هيكلية كثيفة بنجاح لفصل خليط الماء / الإيثانول بواسطة تقنية فوق التبخر بحيث لوحظ تدفق وعامل الفصل جيدين.

وخصص جزء من هذا العمل لدراسة أغشية التبادل الأيوني التجارية. واحدة من الخصائص الهامة هي الناقلية الكهربائية للغشاء، والتي تعد حدة هامة من حيث متطلبات الطاقة لتشغيل العملية. تم قياس الناقلية الكهربائية للغشاء من خلال طريقة جديدة تعتمد على قياسات المقاومة الكهربائية الجانبية دون اتصال مباشر بين الأقطاب والأغشية.

الكلمات الرئيسية: غشاء، بوليمر، تركيب، إزالة التلوث، الميز الغشائي، الميز الغشائي الكهربي، فوق التبخر، النفايات السائلة

Abstract:

The aim of this work is to show the interest of the synthesis of new polymeric membranes used for the elimination of various toxic species such as dyes and lead. In order to recycle and reuse wastewater, one of the solutions that seem very promising is the installation of membrane filtration systems able to disinfect different effluents.

In this work, a development of a novel class of multilayer membrane for performing ions separation is reported. The membranes are synthesized using a mixture of polymers: cellulose triacetate (CTA), polymethyl methacrylate (PMMA) and polyvinyl chloride (PVC) and plasticized by 2-Nitrophenyl octyle-ether (NPOE) or 2-Nitrophenyl pentyle-ether (NPPE) incorporated into the polymer to increase a specific interactions between the different polymers. The membranes Polymer1–Polymer2–Plasticizer were synthesized using a new method and characterized by some chemical techniques as well as Fourier Transform Infra-red (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), electrokinetic measurements and contact angles.

Dialysis and photo-electrodialysis experiments have been successfully carried out for the treatment of solutions polluted with lead (Pb^{2+}) and with methylene blue. In addition, the nonporous membrane was successfully used in pervaporation for the separation of a water/ethanol mixture.

Part of this work has been devoted to the study of commercial ion exchange membranes (IEMs). One of the properties studied is the electrical conductivity of the membrane, which is a decisive quantity in terms of the operating energy requirement of the process. The electrical conductivity of four MEIs (AMX, CMX, MK-40 and MA-41) was determined by a new method based on lateral resistance measurements without direct contact between electrodes and membranes.

Key words: Membrane, polymer, synthesis, depollution, dialysis, photo-electrodialysis, pervaporation, effluents.

Résumé :

Le but de ce travail est de montrer l'intérêt de la synthèse de nouvelles membranes polymériques pour l'élimination de diverses substances toxiques telles que les colorants et le plomb. Dans le but de recycler et de réutiliser les eaux usées, une des solutions qui semble très prometteuse est la mise en place de systèmes de filtration membranaire capable d'assurer la purification des effluents.

Au cours de ce travail, le développement d'une nouvelle classe de membranes organiques multicouches pour la séparation d'ions a été réalisé. Les membranes ont été synthétisées en utilisant un mélange de polymères : le triacétate de cellulose (TAC), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polychlorure de vinyle (PVC) comme matrice polymérique, le 2-nitrophenyle octyléther (NPOE) et le 2-nitrophenyle pentyléther (NPPE) comme plastifiants. Toutes les membranes ont été synthétisées par une nouvelle méthode et caractérisées par FTIR, ATG, MEB, DRX, mesures électrocinétiques et angles de contact.

Des expériences de dialyse et de photoélectrodialyse ont été menées avec succès pour le traitement de solutions polluées par le plomb (Pb^{2+}) et par un colorant organique le bleu de méthylène. En plus, la membrane qui a révélé la structure non poreuse a été utilisée avec succès en pervaporation pour la séparation d'un mélange eau/éthanol.

Une partie de ce travail a été consacrée à l'étude des membranes échangeuses d'ions (MEIs) commerciales. L'une des propriétés étudiée est la conductivité électrique de la membrane, qui est une grandeur déterminante en termes de besoin énergétique de fonctionnement du procédé. La conductivité électrique a été déterminée par une nouvelle méthode basée sur des mesures de résistance latérale sans contact direct entre les électrodes et les membranes.

Mots clés : Membrane, polymère, synthèse, dépollution, dialyse, photo-électrodialyse, pervaporation, effluents.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviations

Introduction générale	17
Chapitre I : Les polymères et leur utilisation dans l'élaboration des membranes	21
I.1. Introduction	21
I.2. Structure des polymères	22
I.2.1. Les polymères linéaires	22
I.2.2. Polymères ramifiés	23
I.2.3. Polymères réticulés	23
I.3. Propriétés des polymères	23
I.3.1. Propriétés mécaniques	23
I.3.1.1. Polymère Thermoplastique	24
I.3.1.2. Polymère Thermodurcissable	24
I.3.2. Propriétés physiques	24
I.4. Tacticité des polymères	24
I.4.1. Polymère Atactique	25
I.4.2. Polymère Isotactique	25
I.4.3. Polymère Syndiotactique	25
I.5. Techniques de fabrication des membranes	27
I.6. Les polymères utilisés dans la fabrication des membranes	27
I.6.1. Cellulose et ses dérivées	29
I.6.2. Polyamides et polyimides	29
I.6.3. Polysulfones	30
I.6.4. Polyoléfines et polymères fluorés	30
I.6.5. Dérivés acryliques	32
I.6.6. Autres polymères	32
I.7. Les procédés membranaires et la chimie verte	33
Références bibliographiques	36

Chapitre II : Généralités sur les procédés membranaires	48
II.1. Introduction	48
II.2. Définition d'une membrane	48
II.3. Caractéristiques des membranes	49
II.4. Classification des membranes	49
II.4.1. Classification des membranes selon leur nature chimique	49
II.4.1.1. Les membranes minérales	50
II.4.1.2. Les membranes organiques	50
II.4.1.3. Les membranes composites ou hybrides	50
II.4.2. Classification des membranes selon leur porosité	50
II.4.2.1. Membranes poreuses	51
II.4.2.2. Membranes denses	51
II.4.3. Classification des membranes selon leur morphologie	51
II.4.3.1. Membranes symétriques (isotropes)	51
II.4.3.2. Membranes asymétriques (anisotropes)	51
II.4.4. Classification des membranes selon leur géométrie	52
II.4.4.1. Membranes planes	52
II.4.4.2. Membranes tubulaires	52
II.4.4.3. Membranes creuses	52
II.4.4.4. Membranes spirales	52
II.4.5. Membranes chargées	53
II.5. Les procédés membranaires	54
II.5.1. Différents types de procédés membranaires	54
II.5.1.1. Procédés membranaires utilisant un gradient de pression	55
II.5.1.2. Paramètres caractérisant la filtration	56
a) Flux de perméat	56
b) La perméabilité de la membrane	57
c) Facteur de réduction volumique	57
d) Taux de rétention ou de rejet	58
II.5.1.3. Phénomènes limitant le transfert de masse	58
a) Colmatage	58
b) Polarisation de concentration	59
II.5.1.4. Différents types de procédés presso-membranaires	60

a) La microfiltration	60
b) L'ultrafiltration	61
c) La nanofiltration	61
d) L'osmose inverse	61
e) La pervaporation	62
II.5.1.5. Procédés utilisant un gradient de concentration	63
II.5.1.5.1. La dialyse	63
II.5.1.5.2. Différents types de transport	63
a) Le transport passif	64
b) Le transport facilité	64
b.1) Le transport facilité simple	65
b.2) Le transport couplé	65
b.2.1) Le co-transport	65
b.2.2) Le contre-transport	66
II.5.1.6. Procédés membranaires utilisant un gradient de température	66
II.5.1.7. Procédés électro-membranaires	66
II.5.1.7.1. Propriétés physicochimiques des membranes échangeuses d'ions	67
a) Capacité d'échange des membranes	68
b) Gonflement des membranes	68
c) Le nombre de transport du contre-ion	69
d) Permselectivité des membranes	69
e) L'exclusion de Donnan des co-ions	70
f) Diffusion à travers les membranes	70
g) Résistance électrique des membranes	70
h) Stabilités mécanique et chimique des membranes	71
II.5.1.7.2 Equation de transport membranaire	71
II.5.1.7.3. Les techniques de mesure de la résistance électrique	71
II.5.2. Travaux antérieurs	76
Références bibliographiques	77
Chapitre III : Matériel et méthodes expérimentales	83
III.1. Membranes polymériques plastifiées élaborées	83
III.2. Membranes échangeuses d'ions commerciales	84
III.3. Solutions électrolytiques	85

III.4. Méthodes de caractérisation et d'analyse	85
III.4.1. Courant (Potentiel) d'écoulement tangentiel	85
III.4.1.1. Principe de mesure	86
III.4.1.2. Dispositif expérimental	87
III.4.1.3. Mode opératoire	89
III.4.2. Potentiel zêta	90
III.4.3. La résistance électrique	91
III.4.3.1. Principe de la mesure	91
III.4.3.2. Mode opératoire	92
a) Epaisseur de la membrane	92
b) La résistance électrique	93
III.4.4. Mesure de l'angle de contact	95
III.4.5. Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier IRTF	96
III.4.5.1. Principe	97
III.4.5.2. Appareillage	97
III.4.6. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	99
III.4.6.1. Principe	99
III.4.6.2. Appareillage	99
III.4.7. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)	100
III.4.7.1. Principe	100
III.4.7.2. Appareillage	101
III.4.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)	101
III.4.8.1. Principe	101
III.4.8.2. Appareillage	102
III.4.9. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	102
III.4.9.1. Principe	102
III.4.9.2. Appareillage	103
III.5. Application des membranes élaborées en électrodialyse couplée avec la photo-catalyse	104
III.6. Application des membranes synthétisées en dialyse	105
III.7. Application des membranes synthétisées en pervaporation	105
Référence bibliographiques	107

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1. Caractérisations physico-chimiques des membranes polymères plastifiées	110
IV.1.1. Caractérisation par IRTF	110
IV.1.1.1. Caractérisation des polymères utilisés	110
IV.1.1.2. Caractérisation des plastifiants utilisés NPOE et NPPE	112
IV.1.1.3. Caractérisation des membranes élaborées	114
IV.1.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)	117
IV.1.2.1. Etude de la stabilité thermique des différents polymères commerciaux	118
IV.1.2.2. Etude de la stabilité thermique des membranes élaborées	120
IV.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	125
IV.1.4. Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB)	129
IV.1.5. Le potentiel zêta ζ	130
IV.1.6. Angles de contact	136
IV.2. Caractérisations des membranes échangeuses d'ions commerciales	138
IV.2.1. Mesures électriques des membranes échangeuses d'ions	138
IV.2.1.1. Validation de la technique de mesure	138
IV.2.1.2. Conductivité électrique des membranes	139
IV.2.2. Structure de la membrane et propriétés de transport	142
IV.3. Application des membranes élaborées	152
IV.3.1. La dialyse	152
IV.3.1.1. La solution contenant des ions Pb^{2+}	152
IV.3.1.2. La solution contenant le colorant bleu de méthylène	154
IV.3.2. Application de photo-électrodéposition du plomb	155
IV.3.2.1. Photo-réduction de Pb^{2+} par une source artificielle (une lampe LED)	156
IV.3.2.2. Photo-réduction de Pb^{2+} par une source naturelle (la lumière solaire)	158
IV.3.2. Extraction d'alcool par la technique de pervaporation	160
IV.3.2.1. Variation du flux en fonction de la température	160
IV.3.2.2. Variation du flux en fonction du temps	161
IV.3.2.3. Variation du facteur de séparation en fonction de la température	162
IV.4. Conclusion	163
Références bibliographiques	164
Conclusion Générale	168

Liste des tableaux

Chapitre I

- Tableau I.1 : Différentes fonctions greffées sur un polyéthylène
- Tableau I.2 : Température de transition vitreuse (Tg) de quelques polymères usuels
- Tableau I.3 : Avantages et inconvénients des différentes familles de polymères
- Tableau I.4 : Liste de quelques biopolymères utilisés dans la fabrication de membranes
- Tableau I.5 : Liste de quelques solvants verts (non toxiques) utilisés dans la fabrication de membranes

Chapitre II

- Tableau II.1 : Différentes expressions des flux de transfert

Chapitre III

- Tableau III.1 : Structures chimiques semi-développées des produits utilisés
- Tableau III.2 : Propriétés des membranes échangeuses d'ions utilisées
- Tableau III.3 : Composantes de tension superficielle des liquides utilisés pour le calcul des angles de contact
- Tableau III.4 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

Chapitre IV

- Tableau IV.1 : Points isoélectriques des différentes membranes élaborées
- Tableau IV.2 : Angles de contact et composantes de tension de surface des membranes élaborées
- Tableau IV.3 : Résistances spécifiques des membranes AMX, CMX, MK-40 et MA-41 dans une solution de NaCl 0.5 M
- Tableau IV.4 : Résistance de la membrane AMX mesurée dans KCl 0,5 M avec la méthode à écart constant et la méthode d'extrapolation
- Tableau IV.5 : Paramètres des membranes échangeuses d'ions déterminés à partir de mesures latérales de la résistance en mode AC
- Tableau IV.6 : Paramètres structuraux des membranes échangeuses d'ions obtenus à partir des mesures normales
- Tableau IV.7 : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments
- Tableau IV.8 : Concentration du (BM) (en ppm) dans les différents compartiments
- Tableau IV.9 : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments
- Tableau IV.10 : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments

Listes des figures

Chapitre I

- Figure I.1 : Polymères linéaires
Figure I.2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)
Figure I.3 : Polymère réticulé avec pont di-sulfure reliant deux chaînes
Figure I.4 : Chaînes de polyéthylène étendues en forme de zig-zag
Figure I.5 : Différentes tacticités du polystyrène
Figure I.6 : Mécanisme d'oxydation/coupeure radicalaire proposé pour le PSU au niveau du groupement isopropyle
Figure I.7 : Structure chimique du Nafion®
Figure I.8 : Structure chimique de l'Hyflon®

Chapitre II

- Figure II.1 : Transport à travers une membrane
Figure II.2 : Schéma des différentes structures membranaires
Figure II.3 : Différentes géométries des membranes assimilées à leur module
Figure II.4 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations
Figure II.5 : Principe de la séparation membranaire
Figure II.6 : Différents modes de filtration par membrane
Figure II.7 : Flux du solvant pur dans le cas d'une membrane à gonflement constant ou variable avec la PTM
Figure II.8 : Polarisation de concentration
Figure II.9 : Procédés de filtration et nature des particules filtrées
Figure II.10 : Schéma représentatif de la pervaporation
Figure II.11 : Schéma représentatif de la dialyse
Figure II.12 : Transport facilité simple
Figure II.13 : Co-transport
Figure II.14 : Contre-transport
Figure II.15 : Schéma représentatif de la distillation par membrane utilisée dans le dessalement d'une eau de mer
Figure II.16 : Schéma représentatif de l'électrodialyse
Figure II.17 : Schéma de la pince de mesure
Figure II.18 : Schéma de la cellule à mercure
Figure II.19 : Schéma de la cellule de Guillou
Figure II.20 : Schéma de la cellule à six compartiments
Figure II.21 : Schéma de la cellule à deux compartiments
Figure II.22 : Cellule utilisée pour déterminer la résistance électrique de la membrane en mode latéral

Chapitre III

- Figure III.1 : Représentation schématique d'un canal d'écoulement
Figure III.2 : Analyseur électrocinétique ; SurPASS (Anton Paar)
Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental de mesure du courant d'écoulement tangentiel et de la conductance totale du système
Figure III.4 : Cellule de mesure à hauteur de canal ajustable
Figure III.5 : (a) Les différents courants électriques traversant la cellule de mesure ; (b) circuit électrique équivalent

- Figure III.6 : Epaisseur de la membrane pour les différentes configurations de cellules
- Figure III.7 : Schéma de principe de la FTIR
- Figure III.8 : Principe de fonctionnement de la DRX
- Figure III.9 : Schéma de principe de l'ATG
- Figure III.10 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS »
- Figure III.11 : Principe d'un spectrophotomètre d'absorption atomique
- Figure III.12 : Schéma général de la cellule de l'électrodialyse
- Figure III.13 : Schéma général de la cellule de dialyse
- Figure III.14 : Schéma général de l'installation de pervaporation

Chapitre IV

- Figure IV.1 : Spectre FTIR du polymère triacétate de cellulose (TAC)
- Figure IV.2 : Spectre FTIR du polymère poly-méthacrylate de méthyle (PMMA)
- Figure IV.3 : Spectre FTIR du polymère polyvinyle chlorure (PVC)
- Figure IV.4 : Spectre FTIR du plastifiant NPOE
- Figure IV.5 : Spectre FTIR du plastifiant NPPE
- Figure IV.6 : Spectres FTIR des membranes en TAC, le (TAC + NPOE) et le (TAC + NPPE)
- Figure IV.7 : Spectre FTIR des membranes (TAC + NPOE + PMMA), (PMMA + TAC + NPOE), (TAC + NPOE + PMMA) chauffée à 60°C et la membrane (PMMA + TAC + NPOE) chauffée à 60°C
- Figure IV.8 : Spectre FTIR de la membrane (TAC + NPOE + PMMA)
- Figure IV.9 : Spectre FTIR de la membrane (PMMA + NPOE + PVC)
- Figure IV.10 : Spectre FTIR de la membrane (TAC + NPOE + PVC)
- Figure IV.11 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, du polymère commercial TAC
- Figure IV.12 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, du polymère commercial PMMA
- Figure IV.13 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, du polymère commercial PVC
- Figure IV.14 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (TAC + NPOE)
- Figure IV.15 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (TAC + NPPE)
- Figure IV.16 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (TAC + NPOE + PMMA)
- Figure IV.17 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (TAC + NPOE + PVC)
- Figure IV.18 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (PMMA + NPOE + PVC)
- Figure III.19 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC)
- Figure III.20 : Diffractogramme DRX de la membrane (PMMA)
- Figure IV.21 : Diffractogramme DRX de la membrane (PVC)
- Figure IV.22 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC + NPOE)
- Figure IV.23 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC + NPPE)
- Figure IV.24 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC + NPOE + PMMA)
- Figure IV.25 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC + NPOE + PVC)
- Figure IV.26 : Diffractogramme DRX de la membrane (PMMA + NPOE + PVC)
- Figure IV.27 : Morphologie de a) membrane (TAC), b) membrane (TAC + NPOE), c) membrane (TAC + NPOE + PMMA) et d) de la membrane (TAC + NPOE + PVC)

- Figure IV.28 : Variation du potentiel zêta des membranes (TAC) et (TAC + NPOE) en fonction du pH
- Figure IV.29 : Variation du potentiel zêta des membranes (TAC) et (TAC + NPPE) en fonction du pH
- Figure IV.30 : Variation du potentiel zêta des membranes (TAC + NPOE) et (TAC + NPOE + PMMA) en fonction du pH
- Figure IV.31 : Variation du potentiel zêta des membranes (TAC + NPOE) et (TAC + NPOE + PVC) en fonction du pH
- Figure IV.32 : Variation du potentiel zêta avec le pH de la membrane (TAC + NPOE + PMMA), et la membrane (TAC + NPOE + PMMA) chauffée à 60°C
- Figure IV.33 : (a) Variation de la conductivité électrique des quatre membranes échangeuses d'ions et de la solution de mesure KCl en fonction de la concentration, (b) le logarithme de la conductivité de chaque membrane par rapport au logarithme de la concentration de la solution
- Figure IV.34 : Variation de l'inverse de la résistance de la cellule de mesure latérale avec l'écart entre les deux membranes (h_{ch}) pour la membrane AMX dans KCl 0,5 M
- Figure IV.35 : Arrangement des phases gel (rectangles gris de fraction f_1) et inter-gel (rectangles blancs de fraction $f_2 = 1 - f_1$) : (1) en parallèle et (2) en série entre deux sections unitaires équipotentiels
- Figure IV.36 : a) Variation du logarithme de la conductivité de la membrane en fonction du logarithme de la conductivité de la solution KCl. b) Les variations linéaires obtenues pour $\sim 0,5 c_{iso} < c_{iso} < \sim 10 c_{iso}$
- Figure IV.37 : a) Variation du logarithme du rapport de la conductivité de la membrane sur la conductivité de la solution en fonction du logarithme de la concentration de la solution en sel KCl. b) Elargissement pour les très faibles concentrations ($10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$ M)
- Figure IV.38 : Variation du logarithme de la conductivité de la membrane AMX déterminée à partir des deux méthodes DC et AC en fonction du logarithme de la conductivité de la solution KCl
- Figure IV.39 : Variation de la concentration du plomb dans la phase de réception en fonction du temps
- Figure IV.40 : Variation de la concentration du plomb dans la phase d'alimentation en fonction du temps
- Figure IV.41 : Variation de la concentration du bleu de méthylène dans la phase de réception en fonction du temps
- Figure IV.42 : Variation de la concentration du bleu de méthylène dans la phase d'alimentation en fonction du temps
- Figure IV.43 : Schéma de la photo-électrodialyse
- Figure IV.44 : Variation de la concentration du plomb dans les différents compartiments de la cellule en fonction du temps
- Figure IV.45 : Variation de la concentration du plomb dans les différents compartiments de la cellule en fonction du temps
- Figure IV.46 : Effet du flux du perméat en fonction du temps pour les températures de (30, 40 et 50) °C, [éthanol]=10%
- Figure IV.47 : Effet du flux du perméat en fonction du temps pour une température de 40 °C, [éthanol]=10%
- Figure IV.48 : Effet de la température sur le coefficient de séparation, [éthanol]=10%

Abréviations

Liste de polymères fréquemment utilisés dans la fabrication des membranes.

Polymère	Abréviation
2-nitrophényle octyle éther	NPOE
2-nitrophényl-pentyle éther	NPPE
Acétate de cellulose	AC
Acide polyacrylique	PAA
Oxyde de polyphénylène	PPO
Poly (2,6-diméthyl-1,4-phénylène éther)	PPE
Poly (4-méthyl-1-pentène)	PMP
Poly (4-vinylpyridine)	P4VP
Poly (éthylène-co-vinylalcool)	EVAL
Poly (éthylèneglycol) diglycidyl éther	PEGDGE
Poly (phthazineéthersulfone cétone)	PPESK
Poly(hydrochlorure d'allylamine)	PAH
poly(téréphtalate d'éthylène)	PET
Poly(vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène)	PVDF-HFP
Polyacrylamide	PAM
Polyacrylonitrile	PAN
Polyamide aromatique	PA
Polyaniline	PAni
Polybenzimidazole	PBI
Polybenzimidazolone	PBIL
Polybenzimidiazole	PBI
Polycarbonate	PC
Polychlorure de vinyle	PVC
Polydifluorure de vinylidène	PVdF
Polydiméthylsiloxane	PDMS
Polyéther cétone	PEK
Polyéther cétone cétone	PEKK
polyéther éther cétone	PEEK
Polyéther éther cétone sulfoné	sPEEK
Polyéther sulfone	PES
Polyéther sulfone sulfoné	sPSU
Polyétherimide	PEI
Polyéthylène	PE
Polyéthylène glycol	PEG
Polyéthylèneimine	PEI
Polyfluorure de vinylidène	PVDF
Polyimide	PI
Polyméthacrylate de méthyl	PMMA
Polyméthacrylate de n-butyle	PBMA
Polyméthylpentène	PMP
Polyols	
Polyphenols	PPh
Polyphenylsulfone	PPSu
Polypipérazine-amide	PPA
Polypropylène	PP

Polystyrène	PS
Polysulfone	PSU
Polytétrafluoroéthylène	PTFE
Polyvinyl acétate	PVAc
Polyvinyl alcool	PVA
Polyvinyl pyrrolidone	PVP
Polyvinylamine	PVAm
Triacétate de cellulose	TAC

Lettres grecques

μ :	Potentiel chimique
α :	Facteur de séparation
α :	Paramètre structural caractérisant l'arrangement réciproque des phases gel et inter-gel
γ^A ou γ^+ :	Composante accepteuse d'électrons, acide de Lewis, A (mJ.m^{-2})
γ^{AB} :	Composante acide base de la tension de surface (mJ.m^{-2})
γ^B ou γ^- :	Composante donneuse d'électrons, base de Lewis, B (mJ.m^{-2})
γ^{LW} :	Composante apolaire de la tension de surface (mJ.m^{-2})
$\Delta\phi_s$:	Potentiel d'écoulement (mV)
ΔP :	Différence de pression hydrostatique
ϵ_0 :	Permittivité du vide (s.m^{-1})
ϵ_r :	Constante diélectrique relative de l'électrolyte
ζ :	Potentiel zêta (mV)
η :	Viscosité du solvant (Pa.s)
κ_m :	Conductivité électrique de la membrane ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ou S.cm^{-1})
ϕ :	Permsélectivité

Lettres latines

AC :	Courant alternatif
ATG :	Analyse thermogravimétrique
C_a :	Concentration dans l'alimentation
CC :	Couche compacte
CD :	Couche diffuse
CEI :	Capacité d'échange d'ions
C_m :	Concentration au voisinage de la membrane
C_P :	Concentration du soluté dans le perméat
C_R :	Concentration du soluté dans le rétentat
D :	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
DC :	Courant continu
DCE :	Double couche électrique
DRX :	Diffraction des rayons X
e_m :	Epaisseur réelle de la membrane (m)
F :	Le faraday
f_1 :	Fractions volumiques de la phase gel
f_2 :	fractions volumiques de la phase inter-gel
FRV :	Le facteur de réduction volumique
GCSG :	Modèle de Gouy-Chapman-Stern-Graham

h_{ch} :	Hauteur du canal d'écoulement (m)
i_i :	Densité de courant (A)
IRTF :	Infrarouge à transformée de Fourier
I_s :	Courant d'écoulement (mA)
IUPAC :	Union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)
J_p :	Flux de perméat ($m \cdot s^{-1}$ ou $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
L :	Longueur du canal d'écoulement (m)
L_p :	Perméabilité hydraulique ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
MEA :	Membranes échangeuses d'anions
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MEC :	Membranes échangeuses de cations
MEI :	Membranes échangeuses d'ions
m_h :	Poids de la membrane humide
MPA :	Membranes perméables aux anions
MPC :	Membranes perméables aux cations
MPI :	Membranes perméables aux ions
m_s :	Poids de la membrane sèche
PAC :	Pile à combustible
PEMFC :	Pile à combustible à membrane d'échange de proton (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
PIE :	Point isoélectrique
PTM :	Pression transmembranaire (bar)
Q :	Capacité d'échange d'ion
Q_v :	Débit volumique ($L \cdot h^{-1}$ ou $m^3 \cdot s^{-1}$)
R :	Taux de rejet ou de rétention
r_{Cell} :	Résistance électrique de la cellule (Ω)
r_{ch} :	Résistance électrique du canal (Ω)
R_f :	Résistance due au colmatage
R_{int} :	Taux de rejet intrinsèque
r_m :	Résistance électrique de la membrane (Ω)
R_m :	Résistance hydraulique de la membrane
R_m :	Résistance spécifique de la membrane ($\Omega \cdot cm^2$)
R_{obs} :	Taux de rejet observé
S :	Surface de la membrane (cm^2)
SAA :	Spectrophotométrie d'absorption atomique
T :	Température (K)
T_e :	Teneur en eau
T_f :	Température de fusion (K)
T_g :	Température de transition vitreuse
t_i :	Nombre de transport
W :	Largeur du canal d'écoulement
z :	Charge de l'ion

Introduction générale

L'eau douce est une substance 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. La pollution de l'eau, 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'augmentation des activités industrielles telles que les industries lourdes, les industries chimiques et certaines industries de transformation des métaux peuvent être la source d'une pollution très toxique et persistante et engendrent des conséquences néfastes sur l'écosystème. En effet, ces activités génèrent une multitude de produits chimiques qui se déversent dans le milieu aquatique sans aucun contrôle.

La majorité des substances chimiques présentes dans les eaux usées ne sont pas biodégradables auxquelles il faut ajouter la faiblesse de techniques appropriées pour leurs éliminations. Parmi les polluants, les métaux lourds et les colorants industriels posent un véritable problème et un défi qu'il faut relever. La protection de l'environnement est devenue ainsi une priorité pour le futur même pour les pays en voie de développement. Actuellement, les recherches environnementales s'orientent sur des méthodes innovantes de séparation telles que les techniques membranaires [1]. Ces dernières ont déjà montré leur efficacité dans le traitement des eaux en éliminant les métaux lourds.

L'utilisation des techniques membranaires connaît une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'application. Ce développement devrait s'amplifier encore, du fait de l'émergence des problématiques liées à la préservation des ressources naturelles (production durable) et à l'environnement (dépollution des effluents industriels).

Dans le but de recycler et de réutiliser les eaux usées, une des solutions qui semble très prometteuse est la mise en place de systèmes de filtration membranaire capable d'assurer la

Introduction Générale

désinfection des effluents. La majorité de ses procédés utilisent des membranes organiques à base de plusieurs polymères [2-4].

Le but de notre travail est de montrer l'intérêt de synthétiser de nouvelles membranes polymériques pour l'élimination de diverses substances toxiques telles que les colorants et le plomb. Ce dernier est un métal dangereux dont la limite tolérée par l'organisation mondiale de la santé (OMS) est inférieure à 10µg/L pour les eaux de consommation domestique et 1 mg/L pour les rejets industriels.

Certaines membranes synthétisées ont été sélectionnées pour réaliser la dépollution de l'eau chargée en composés toxiques organiques et/ou inorganiques. Pour cela, nous avons appliqué deux techniques membranaires : la dialyse et la photo-électrodialyse. Enfin, la membrane la plus dense a été adoptée pour la séparation du mélange eau/éthanol en utilisant la technique de pervaporation.

Nous avons structuré notre thèse en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation des aspects théoriques sur les polymères organiques (propriétés, caractéristiques et mode d'utilisation). Nous présenterons également une revue bibliographique sur les différents types de membranes polymériques.

Le second chapitre est réservé à une description sommaire des différentes familles de membranes ainsi qu'aux différents types de procédés membranaires.

La partie expérimentale et les différentes techniques de caractérisations et d'analyses utilisées dans cette thèse seront présentées dans le troisième chapitre.

Nous regrouperons les résultats obtenus et leurs interprétations dans le dernier chapitre.

Références bibliographiques

- [1] Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura. Advanced membrane technology and applications. 2008 by John Wiley & Sons, Inc.
- [2] A. Troupis, E. Grika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou. Photocatalytic reduction of metals using polyoxometallates: recovery of metals or synthesis of metal nanoparticles. C.R. Chim. 9 (2006) 851–857.
- [3] P.J. James, T. J. Mc Master, J. M. Newton, M. J. Miles. In situ rehydration of perfluorosulphonate ion-exchange membrane studied by AFM. Polymer, 41 (2000) 4223–4231.
- [4] D.W. Chen, M. Sivakumar, A.K. Ray. Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation. Dev. Chem. Eng. Mineral Process., 8(5/6), pp.505-550, 2000., **8, (2000)** p505.

Chapitre I

Chapitre I

Les polymères et leur utilisation dans l'élaboration des membranes

I.1. Introduction

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos : un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les travaux de Staudinger (Prix Nobel 1953) dans les années 1920 [1, 2] constituent la base de la science des polymères ou macromolécules. Flory (Prix Nobel 1974) énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères [2].

A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils longs et souples ». Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule $[-A-]_n$ s'appellent polymérisation. Ainsi, l'éthylène $CH_2=CH_2$ (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au polyéthylène (polymère) $[-CH_2-CH_2-]_n$. La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre $1\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [3, 4]. Certaines macromolécules deviennent ainsi visibles à l'œil nu (matériaux réticulés par exemple).

La synthèse d'un polymère peut être assimilée à un jeu de construction dans lequel on dispose de pièces élémentaires mono, di-fonctionnelles ou de fonctionnalité strictement supérieure à 2. On appelle fonctionnalité le nombre de liaisons que la pièce est capable d'établir avec une autre pièce. Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère, sinon, ce sont des copolymères : bipolymères, terpolymères, en sont les plus communs.

Nous traiterons ici uniquement des polymères organiques, c'est à dire ceux réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br, I) ou le soufre et le phosphore. Il existe d'autres polymères où l'atome de carbone est remplacé par le silicium Si (ex : silicones).

I.2. Structure des polymères

I.2.1. Les polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La figure I.1 donne différents exemples de polymères linéaires.

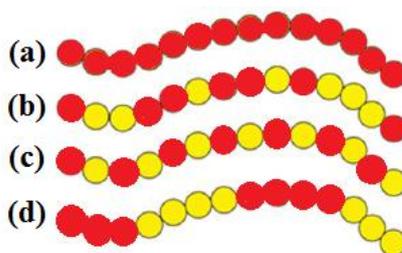


Figure I.1. Polymères linéaires

(a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

Les polymères aromatiques et hétérocycliques sont considérés comme les matériaux les plus demandés afin d'augmenter les interactions intra et intermoléculaires. Du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques, de leur forte stabilité chimique, de leur haute température de transition vitreuse (souvent supérieures à 200 °C) [5], ces polymères ont été les principaux polymères linéaires considérés pour plusieurs applications.

I.2.2. Polymères ramifiés

Des chaînes homo-polymériques ou co-polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (figure I.2). Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que celui des polymères linéaires.

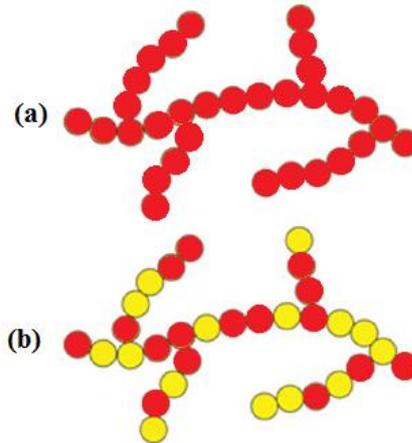


Figure I.2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

I.2.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau (figure I.3).

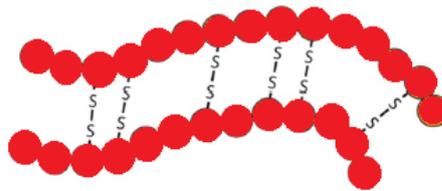


Figure I.3. Polymère réticulé avec pont di-sulfure reliant deux chaînes

I.3. Propriétés des polymères

I.3.1. Propriétés mécaniques

En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles sont souples (à certaines températures) tandis que les polymères très réticulés, formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Les premiers donnent lieu à des polymères thermoplastiques, les seconds à des polymères thermodurcissables.

I.3.1.1. Polymère Thermoplastique

Se ramollit lorsqu'on le chauffe au-dessus d'une certaine température, mais qui redevient solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP

I.3.1.2. Polymère Thermodurcissable

Commence par se ramollir (si pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'elle conservera sous forme irréversible. Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalithe.

I.3.2. Propriétés physiques

La densité, la température de fusion (T_f) et la température de transition vitreuse (T_g) sont modifiées par l'architecture moléculaire. De façon intuitive, on comprend par exemple que la densité diminue avec la ramification des molécules en augmentant l'espace entre les chaînes principales. Ainsi le PE linéaire non ramifié présente une haute densité (PEHD) et donc un point de fusion de 20°C plus élevé que le PE ramifié basse densité (PEBD).

I.4. Tacticité des polymères

Dans une chaîne de polyéthylène, il existe un seul arrangement possible et il se présente en forme de zig-zag (et la chaîne carbonée est contenu dans un plan) figure I.4.

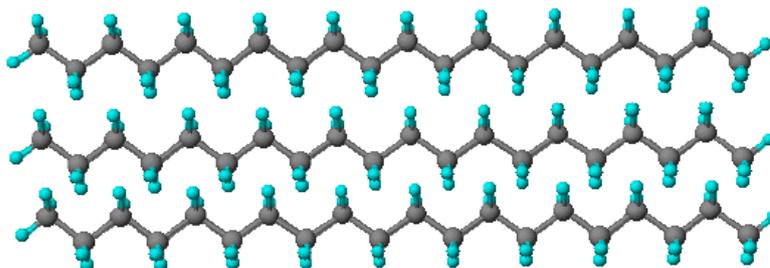


Figure I.4. Chaînes de polyéthylène étendues en forme de zig-zag

Les monomères de type ($H_2C=CHX$) polymérisent quasi exclusivement en tête-à-queue c-à-d qu'ils se combinent les uns aux autres sans se retourner pour des raisons de répulsion électrostatique ou d'encombrement (tableau I.1). Le groupement fonctionnel X ne peut être lié à un C qui est adjacent à un autre C lié à X.

Tableau I.1 : Différentes fonctions greffées sur un polyéthylène [5]

	Monomère	-X
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array} $	Ethylène	-H
	Styrène	- 
	Chlorure de vinyle	-Cl
	Propylène	-CH ₃
	Acrylonitrile	-C≡N

Il existe trois manières pour le groupement X de s'arranger le long de la chaîne, il s'agit de trois stéréo-isomères (figure I.5) :

I.4.1. Polymère Atactique

Arrangement aléatoire des groupements X. Ce manque de régularité a des conséquences très importantes.

I.4.2. Polymère Isotactique

Structure pour laquelle le groupement X se trouve toujours dans le même plan.

I.4.3. Polymère Syndiotactique

Alternance de position du groupement X dans le plan puis dans l'autre.

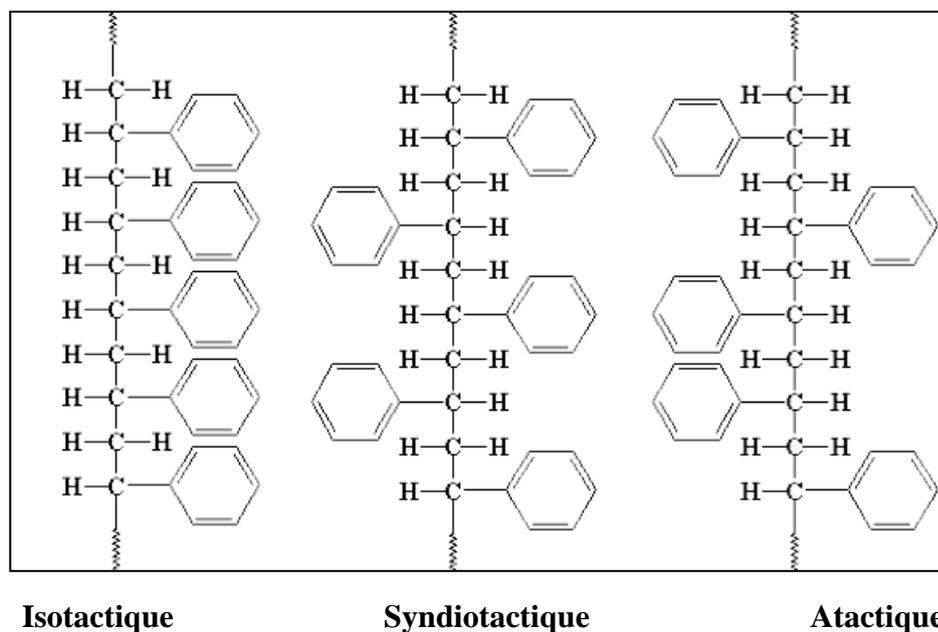


Figure I.5. Différentes tacticités du polystyrène

Tableau I.2 : Température de transition vitreuse (T_g) de quelques polymères usuels [5]

Structure du polymère	Nom du polymère	T _g (K)	Type de groupement affectant T _g
$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	Polyéthylène	193	Groupements aromatiques
$\left[\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \right]_n$	Polyphényléthylène	353	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	Polystyrène	373	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Polypropylène	250	Groupements latéraux volumineux
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Polybutène	249	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Polypentène	233	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	Polyvinyl chlorure	354	Groupements polaires
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	Polyvinyl alcool	358	
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}} \right]_n$	Polyacrylonitrile	370	

I.5. Techniques de fabrication des membranes

En général, les techniques de préparation des membranes sont dictées par la structure de la membrane [6-9] : à savoir membranes isotropes ou anisotropes, membranes céramiques ou organiques et membranes solides ou liquides. Les membranes isotropes (ou symétriques) ont une composition et une structure uniformes tout au long de la matrice membranaire. Ces membranes peuvent être poreuses ou denses. Les membranes anisotropes (ou asymétriques) se composent d'un certain nombre de couches différentes par leurs structures et leurs perméabilités.

Une membrane anisotrope typique a une couche de surface mince, relativement dense, supportée sur un substrat microporeux ouvert, beaucoup plus épais. La couche de surface dite « la peau de la membrane », effectue la séparation et constitue la principale barrière à l'écoulement à travers la membrane. La couche de support ouverte fournit une résistance mécanique à la membrane.

La séparation de phase (également appelée inversion de phase ou démixtion) est la méthode la plus employée pour la fabrication de membranes polymères [8, 10-14]. Sous des conditions contrôlées, la modification de l'état thermodynamique de la solution initiale de polymère, induite par une variation de température ou de la composition du système, conduit à la formation de deux phases, une phase riche en polymères et une phase pauvre (riche en solvant). La phase concentrée en polymères se solidifie et constitue la membrane dont la performance dépend fortement de la morphologie formée durant la séparation de phase.

Les procédés de séparation de phase les plus étudiés jusqu'à présent sont : la séparation de phase induite par (i) évaporation de solvant, (ii) le contact avec un non solvant, ou (iii) diminution de la température. Cependant, les procédés de séparation de phase sont en contradiction avec les principes de la chimie verte suite à leur effet néfaste sur la santé et l'environnement, car ils mettent en œuvre des systèmes polymères avec d'importantes quantités de solvants organiques très toxiques comme le chloroforme et le THF [15-18].

I.6. Les polymères utilisés dans la fabrication des membranes

Avec la diversification des utilisations des membranes au cours du temps, les fabricants des membranes ont élaboré des règles de base pour mieux choisir le polymère

adéquat pour une membrane destinée à une application requise. En effet, ils préconisent que le polymère idéal est généralement un thermoplastique dur, amorphe, mais pas cassant avec une température de transition vitreuse supérieure à la température d'utilisation prévue [7, 8, 11, 19, 20]. Un poids moléculaire élevé est important. Les polymères commerciaux fabriqués pour le moulage par injection ont des poids moléculaires dans la plage de 30 000 à 40 000 Daltons, mais, pour la précipitation en solution, les polymères à poids moléculaire plus élevé sont habituellement préférables. Si le polymère est cristallin ou un verre rigide, la membrane résultante peut être trop cassante et se brise si elle est pliée pendant une manipulation ultérieure. Le polymère doit également être soluble dans un solvant miscible à l'eau approprié. Les polymères qui répondent à ces spécifications comprennent l'acétate de cellulose, le polysulfone, le poly (fluorure de vinylidène), le polyétherimide et les polyamides aromatiques [6, 8, 9, 19].

Les membranes fabriquées à partir de polymères synthétiques ou issus de la biomasse représentent plus de 80% du marché des membranes de filtration. Elles ont un coût de production environ 10 fois inférieur à celui d'une membrane inorganique [21] et leur mise en œuvre est plus aisée que celle des membranes minérales. De nombreux polymères sont utilisés pour fabriquer des membranes, parmi lesquels l'acétate de cellulose (CA), la poly(sulfone) (PSu), la poly(éther sulfone) (PES), le poly(acrylonitrile) (PAN), le poly(éthylène) (PE), 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 beaucoup de domaines d'utilisations.

Les membranes sont ainsi classées par domaines de filtration en fonction de leur taille de pores moyenne. Les membranes de microfiltration (MF) permettent de filtrer des objets de taille comprise environ entre 0,05 μm et 2 μm . Les membranes d'ultrafiltration (UF), utilisées en potabilisation d'eau car elles retiennent les virus et les bactéries, filtrent des objets d'une taille comprise entre 0,005 μm et 0,1 μm . Les membranes de nanofiltration (NF) filtrent des objets nanométriques. Enfin, les membranes d'osmose inverse ne laissent passer que le solvant (eau dans la plupart des cas) et arrêtent totalement ou partiellement tous les sels. Les familles des matériaux largement utilisés pour la fabrication des membranes polymères sont les suivantes :

I.6.1. Cellulose et ses dérivées

Cette famille de matériaux a été l'une des premières à être utilisée pour la fabrication des membranes polymériques. La cellulose a été utilisée par Loeb et Sourirajan dans leur travail innovateur pour la fabrication des premières membranes asymétriques d'osmose inverse [6, 22, 23]. Cette famille de polymère comprend les acétates de cellulose, les nitrates de cellulose, la cellulose régénérée et les mélanges de ces polymères [8, 24-27]. La cellulose est un polymère d'origine naturelle où les groupements hydroxyles sont chimiquement modifiés par estérification pour produire les mono, di ou triacétate de cellulose [19, 28-30].

L'utilisation de polymères dérivés de l'acétate de cellulose comme le di (ou tri) acétate de cellulose (CDA ou CTA) pour la fabrication de membranes est ancienne et représente une référence dans le domaine de traitement des eaux, notamment du fait de leur hydrophilie (angle de contact eau/film dense d'acétate de cellulose = 46° [31]). Ils ont toutefois une faible résistance thermique et chimique, notamment aux bases (hydrolyse) et au chlore utilisés pour les lavages chimiques.

I.6.2. Polyamides et Polyimides

Ce groupe de polymères regroupe une grande variété de structures chimiques qui possèdent des liaisons amide ou imide. Les polyamides sont principalement utilisés pour la fabrication des membranes composites de nanofiltration ou d'osmose inverse [22]. De telles membranes composites sont constituées de deux matériaux différents, un matériau de membrane très sélectif forme la couche active qui est dans ce cas le polyamide est déposé sous la forme d'une couche mince (0.1-1µm) sur une sous-couche plus ou moins poreuse [8, 22, 32, 33]. Des applications en nanofiltration en milieu organique et en séparation gazeuse sont envisagées en utilisant des membranes à base de polyimide [12, 27, 34-37]. Cependant, ces membranes sont sensibles au chlore et au colmatage par adsorption de protéines [21].

Parmi les polymères aromatiques hétérocycliques, les polyimides sont ceux qui ont été les plus étudiés dans des domaines d'applications diverses comme l'électronique, l'aérospatiale, etc. Compte tenu de leurs bonnes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques, leur utilisation en tant que membrane de PAC a fait l'objet de nombreux travaux [38]. A ce jour, l'approche utilisée pour synthétiser des polyimides sulfonés est majoritairement basée sur la polymérisation d'au moins un précurseur sulfoné. Les

précurseurs sulfonés les plus utilisés sont les diamines aromatiques car les possibilités de faire varier leur structure sont nombreuses.

I.6.3. Polysulfones

Les polysulfones possèdent une liaison sulfone ($-\text{SO}_2-$), Il s'agit d'un polymère d'ingénierie qui peut être utilisé pour des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration [22, 39-41]. Toutefois, des polysulfones modifiées sont parfois utilisées, en particulier la polysulfone sulfoné où des groupements sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) sont greffés sur les cycles benzéniques. D'autres matériaux sont couramment employés notamment le polyéthersulfone [41-43].

La poly(sulfone) (PSu) et la poly(éther sulfone) (PES) sont utilisées comme matériaux membranaires du fait de leur bonne résistance thermique et chimique. Elles peuvent être utilisées dans une large gamme de pH (entre 1 et 13) et sont considérées comme résistantes au chlore. Cependant, comme le montre la figure I.6, une membrane en PSu est dégradée en présence de chlore, surtout à pH 8 [44]. Ces deux polymères sont considérés comme moins hydrophiles que l'acétate de cellulose (angle de contact eau/membrane en PSu = 73° [45]), rendant les membranes en PSu ou PES sensibles au colmatage par adsorption [21].

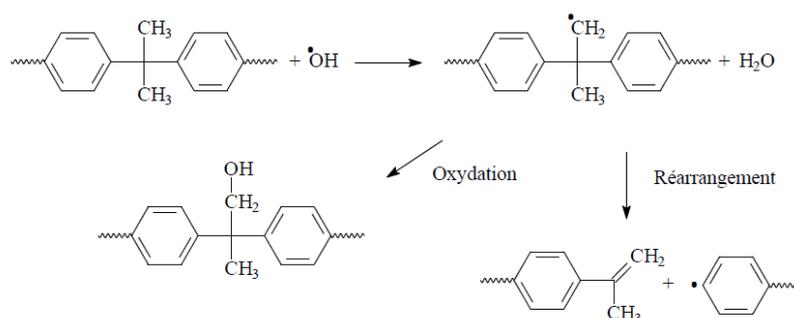


Figure I.6 : Mécanisme d'oxydation/coupage radicalaire proposé pour le PSU au niveau du groupement isopropyle [44]

I.6.4. Polyoléfines et polymères fluorés

Ces polymères regroupent le polyéthylène (PE) et polypropylène (PP) ainsi que leurs dérivés fluorés tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE) où des membranes de microfiltration sont disponibles dans un format en spirale et le polydifluorure de vinyle

(PVDF) qui est un matériau très utilisé pour les membranes d'ultrafiltration et de microfiltration [46-48]. Les membranes fabriquées avec ces polymères sont caractérisées par de très bonnes résistances thermiques et chimiques (pH entre 0 et 13-14, et résistance à de nombreux oxydants et solvants) et thermique, en particulier celles en PTFE [41-51]. Ce sont aussi des membranes relativement hydrophobes (angle de contact eau/membrane polyoléfine = 83° [45] et proche de 110° pour un film dense de PTFE) et sensibles à l'adsorption.

Le polymère perfluoré sulfoné le plus connu et considéré comme le polyélectrolyte solide de référence dans le domaine des piles PEMFC est le Nafion® (figure I.7). Ce polymère, commercialisé par Dupont, était à l'origine conçu pour être utilisé en tant que membrane conductrice dans le procédé chlore / soude mais est depuis utilisé en tant que membrane de PAC. C'est un copolymère dont le squelette est de type PTFE, certains motifs comportant des chaînes pendantes éther perfluorées sulfonées.

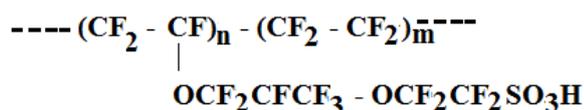


Figure I.7. Structure chimique du Nafion®.

Plusieurs déclinaisons de Nafion® existent et diffèrent selon les valeurs de n, m (et par conséquent de la CEI et de la masse molaire) et de l'épaisseur de la membrane. Les plus utilisées sont les Nafion® 112, 115 et 117 (CEI de 0,91 méqH⁺.g⁻¹) et le Nafion® 212 (CEI de 0,48 méqH⁺.g⁻¹). Les conductivités généralement rapportées pour ce polymère sont de l'ordre de 100 mS.cm⁻¹ et sa durée de vie dans des conditions d'utilisation en pile est d'environ 3000 heures.

D'autres polymères perfluorés d'une structure similaire ont été élaborés comme la membrane Dow® (Dow Chemical) [52], Aciplex® [21] (Asahi Kasei), le Flemion® [53] (Asahi Glass Company) et surtout l'Hyflon® (Solvay Solexis) (Figure I.8). Ce dernier diffère principalement du Nafion® par une chaîne latérale sulfonée plus courte. Cette différence de structure tend à améliorer les performances de ce polymère [54].

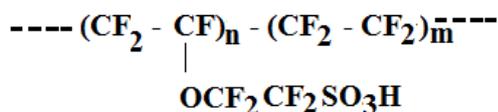


Figure I.8. Structure chimique de l'Hyflon®

I.6.5. Dérivés acryliques

Les membranes fabriquées à partir de ces matériaux, comme homopolymère ou sous forme de copolymère, sont souvent revendiquées comme étant hydrophiles et présentant une plus grande tolérance aux solvants que certaines autres membranes [55,56].

Les principaux polymères acryliques sont utilisés soit greffés ou sous forme de copolymères : combiné avec de l'argile à l'exemple du poly (méthacrylate de n-butyle) / argile et le poly (méthacrylate de n-butyle-méthacrylate de méthyle)/argile [57]. Le polyacrylonitrile est utilisé sous forme de copolymère : poly (acrylonitrile-co- acrylamide), poly (acrylonitrile-co-acétate de vinyle), poly (acrylonitrile-co-chlorure de vinyle), ou d'alliage de polymère (polyacrylonitrile / polyvinyltétrazole) [55-58].

L'acide polyacrylique, le polyacrylonitrile sont utilisés seuls ou greffés, par exemple, sur des polyamides, du polyvinylalcool ou des polysulfones [59-62].

I.6.6. Autres polymères

La liste présentée ci-dessus ne couvre pas tous les matériaux polymères utilisés pour la fabrication des membranes. Certains constituent une membrane à part entière comme les polycarbonates, d'autres servent d'additifs lors de la fabrication de membrane afin de modifier sa surface, le plus souvent pour rendre hydrophiles des membranes hydrophobes afin de diminuer le colmatage comme la polyvinylpyrrolidone (PVP) ou le polyvinylalcool (PVA) [11, 43, 62-67].

Le tableau I.3 récapitule les caractéristiques, les avantages et les inconvénients des différents matériaux membranaires usuels. Les polyoléfines et leurs dérivés fluorés sont les polymères les plus résistants chimiquement et thermiquement parmi les matériaux membranaires usuels. Le PVDF est choisi par le contexte industriel pour fabriquer des membranes plus résistantes aux lavages chimiques. Cependant ces polymères sont peu hydrophiles et sont donc sensibles a priori au colmatage par adsorption. Cette caractéristique sera modifiée par l'ajout d'additifs de type copolymères à blocs amphiphiles.

Un grand nombre de polymères ont été et sont utilisés pour la fabrication de membranes de filtration. En effet, de nouveaux polymères et additifs sont continuellement

introduits sur le marché et, dans certains cas, les fabricants hésitent à rendre publics les polymères qu'ils utilisent [66].

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients des différentes familles de polymères [68,69]

Polymère	Cellulose et ses dérivés	Polyamides et polyimides	Polysulfones	Polyoléfines et polymères fluorés
Avantages		Stabilité thermique	Stabilité thermique	Stabilité thermique
	Hydrophiles	Stabilité chimique et Résistance mécanique	Stabilité chimique (pH entre 1 et 13)	Stabilité chimique (pH entre 0 et 14)
	Perméabilité et sélectivité Peu colmatantes	Bonne sélectivité		Résistantes aux solvants et aux oxydants
Inconvénients	Faible résistance thermique	Faible perméabilité	Faible hydrophilie	Faible hydrophilie
	Faible résistance chimique (base, chlore)	Faible résistance au chlore	Sensibles au colmatage	Colmatantes par adsorption
	Dégradés par les microorganismes	Sensibles au colmatage	Dégradation possible par le chlore	

I.7. Les procédés membranaires et la chimie verte

L'émergence des procédés membranaires à tous les secteurs industriels en particulier dans les domaines de l'environnement et du recyclage [67, 70,71]. Ceci et sans doute liée à leur nature propre. En effet, ces procédés s'opèrent généralement sans changement d'état donc une meilleure efficacité énergétique. En plus, pas d'ajout de solvant et produits chimiques dans le processus, donc pas de charge polluante de plus engendrée ce qui représente une technologie-clef de la chimie verte [15,72]. Cependant, les scientifiques et précisément les environnementalistes les considèrent comme polluants en amont du processus, c'est-à-dire, lors de la fabrication de la membrane elle-même ce qui contredit les principes de la chimie verte [15,70]. Les membranes sont fabriquées généralement à la base de polymères synthétiques issus de monomères dangereux. D'autre part, les techniques de fabrication des membranes les plus courantes utilisent des solvants très toxiques tels que le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone et le diméthylacétamide [15, 17, 73].

Pour remédier aux problèmes liés à la pollution de l'environnement et à la santé, les fabricants de plus en plus conscients cherchent à développer une voie pratique, efficace et verte pour préparer des membranes avec une faible empreinte environnementale [74].

Ainsi, de nombreuses pistes reposant sur des technologies propres et innovantes sont mises en marche. C'est une approche qui repose sur trois voies principales :

1. Développer de nouvelles techniques d'élaboration de membrane sans utilisation de solvants organiques [18, 75-77].
2. Dans les techniques d'élaboration traditionnelles utilisant des solvants, les solvants toxiques sont remplacés par de nouveaux solvants non toxiques comme les solvants verts ou les biosolvants [78-81].
3. Utilisation des biopolymères pour la fabrication des membranes comme la cellulose et ses dérivées, le chitosan et ses différentes variétés de polysaccharides [82-88]. De plus, des approches biomimétiques ont conduit au développement des membranes biomimétiques utilisées dans différents procédés de séparations [89-92].

Tableau I.4 : Liste de quelques solvants verts (non toxiques) utilisés dans la fabrication des membranes

Solvant	Référence
Esters d'isopropyle	[93]
O-Acétyletricitrate de tributyle (ATBC)	[15,70, 81,94]
Le lactate de méthyle (ML)	[15,80]
Triéthylphosphate (TEP)	[15,17]
Citrate de triéthyle (TEC)	[15,16]
Acétyltriéthyl citrate (ATEC)	[16]
Citrate de tributyle (TBC) Diméthylsulfoxyde (DMSO) Lactate d'éthyle (EL) γ -Butyrolactone (γ -BL) Triacétate de glycérol (Triacetin) Le CO ₂ supercritique (ScCO ₂)	[15]
Liquides ioniques	[15,95]
5-(Diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle.	[94]
Acide acétique	[79]

Tableau I.5 : Liste de quelques bio-polymères utilisés dans la fabrication des membranes

Biopolymère	Référence
Diacétate de cellulose	[96-98]
Triacétate de cellulose	[25,95,99,100]
Le nitrate de cellulose (CN)	[101-104]
Nitrate de diacétate de cellulose (CDNA)	[105]
Acétate butyrate de cellulose (CAB)	[100, 106,107]
L'acétate propionate de cellulose (CAPe)	[100,108]
Acétate phtalate de cellulose (CAP)	[109,110]
Méthylcellulose (MC)	[111-113]
L'éthylcellulose (EC)	[114-116]
Hydroxyéthylcellulose (HEC)	[117-119]
Hydroxypropylcellulose (HPC)	[120,121]
La carboxyméthylcellulose (CMC)	[119,122,123]
Hydroxyéthylcellulose éthoxylate	[124]
Acide polylactique (PLA)	[125-127]
Poly (ε-Caprolactone) (PCL)	[126-128]
Polyvinyl alcool (PVA)	[129]
Acétate de polyvinyl (PVAc)	[130]
poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx)	[131]
Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)	[132]
Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)	[132-134]
Polyvinyl alcool (PVA)-chitosan	[135]
Chitosan (CH)	[84, 88,136-138]
Chitosan-cellulose	[86,139]
Composés chitosan-oxyde	[140]
Acétate de cellulose – amidon	[141]
Chitosan – amidon	[142,143]
Alginate	[88,138]
Alginate-chitosan	[87, 138,144]
Alginate de sodium	[119,145-148]
Chitine	[88]
Lignine-cellulose	[85]
Gélatine	[149]
Chitosan-gélatine	[150,151]
Dextran	[152]
Pullulane	[153-155]
κ -carraghénane	[156,157]
Chitine-alginate	[158]
Alginate-carraghénane	[159]
Pectine	[160,161]
Chitosan-pectine	[162]

Références bibliographiques :

- [1] Jean Louis Halary, Françoise Lauprêtre, De la macromolécule au matériau polymère Synthèse et propriétés des chaînes. Éditions Belin, France 2006.
- [2] Titus Jenny. Chimie organique Cours de base. Institut de chimie organique, Université de Fribourg, 1995.
- [3] Richard A. Pethrick. Polymer Yearbook 4. Harwood Academic Publishers, Switzerland 1987.
- [4] Avraam I. Isayev. Encyclopaedia of polymer blends, vol. 2: processing. WILEY-VCH, Germany 2011.
- [5] Marcel Mulder. Basic Principles of Membrane Technology. Published by Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 1996
- [6] J. Marchand-Brynaert. Polymer Membranes. In Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Third Edition. Taylor and Francis: New York, Published online: 04 Dec 2015; 5746-5764.
- [7] D. R. Lloyd. Materials Science of Synthetic Membranes, ACS Symposium Series; Washington, DC, 1985.
- [8] B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikeh, N. Hilal. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. Desalination. 326 (2013) 77–95.
- [9] C. Zhao, S. Nie, M. Tang, S. Sun. Polymeric pH-sensitive membranes—A review. Prog. Poly. Sci., 36 (2011) 1499–1520.
- [10] J. Campbell, G. Székely, R. P. Davies, D. C. Braddock, A. G. Livingston. Fabrication of hybrid polymer/metal organic framework membranes: mixed matrix membranes versus in situ growth. J. Mater. Chem. A, 2 (2014) 9260–9271.
- [11] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E. M. V. Hoek. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 3798–3817.
- [12] C.Y. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura, A. F. Ismail. Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications. Sep. Purif. Techn., 111 (2013) 43–71.
- [13] N. Ghaemi, S. S. Madaeni, A. Alizadeh, P. Daraei, M. M. Sarab Badieh, M. Falsafi, V. Vatanpour. Fabrication and modification of polysulfone nanofiltration membrane using organic acids: Morphology, characterization and performance in removal of xenobiotics. Sep. Purif. Techn., 96 (2012) 214–228.
- [14] K. Rambabu, S. Velu. Performance of polyethersulfone membranes modified with low molecular weight polyacrylic acid. Int. J. Chem. Tech. Res., 8 (2015) 413–421.
- [15] A. Figoli, T. Marino, S. Simone, E. Di Nicolò, X.-M. Li, T. He, S. Tornaghid, E. Drioli. Towards non-toxic solvents for membrane preparation: a review. Green Chem., 16 (2014) 4034–4059.
- [16] S.-i. Sawada, C. Ursino, F. Galiano, S. Simone, E. Drioli, A. Figoli. Effect of citrate-based non-toxic solvents on poly(vinylidene fluoride) membrane preparation via thermally induced phase separation. J. Membr. Sci., 493 (2015) 232–242.

- [17] S. Fadhil, T. Marino, H. F. Makki, Q. F. Alsahy, S. Blefari, F. Macedonio, E. Di Nicolò, L. Giorno, E. Drioli, A. Figoli. Novel PVDF-HFP flat sheet membranes prepared by triethyl phosphate (TEP) solvent for direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. Proc.*, 102 (2016) 16–26
- [18] O. M'barki, A. Hanafia, D. Bouyer, C. Faur, R. Sescousse, U. Delabre, C. Blot, P. Guenoun, A. Deratani, D. Quemener, C. Pochat-Bohatier. Greener method to prepare porous polymer membranes by combining thermally induced phase separation and crosslinking of poly (vinyl alcohol) in water. *J. Membr. Sci.*, 458 (2014) 225–235
- [19] R. W. Baker. *Membrane Technology and Applications*. Second Edition John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Menlo Park, California.
- [20] O. Savadogo. Emerging membranes for electrochemical systems Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications *J. Pow. Sour.*, 127 (2004) 135–161
- [21] M. Wakizoe, O. A. Velev, S. Srinivasan. Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes. *Electrochim. Acta*, 40 (1994) 335–344.
- [22] R. J. Petersen. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 83 (1993) 81-150.
- [23] G. J. Gittens, P. A. Hitchcock, D. C. Sammon, G. E. Wakley. The structure of cellulose acetate membranes for reverse osmosis. Part I. Membranes prepared from a Dioxan based dope. *Desalination*, 8 (1970) 369–391.
- [24] R. Barbar, A. Durand, J. J. Ehrhardt, J. Fanni, M. Parmentier. Physicochemical characterization of a modified cellulose acetate membrane for the design of oil-in-water emulsion disruption devices. *J. Membr. Sci.*, 310 (2008) 446–454.
- [25] T. P. N. Nguyen, E.-T. Yun, I.-C. Kim, Y.-N. Kwon. Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA)-based membranes for forward osmosis *J. Membr. Sci.*, 433 (2013) 49–59.
- [26] A. Canas, M. J. Ariza, J. Benavente. A Comparison of Electrochemical and Electrokinetic Parameters Determined for Cellophane Membranes in Contact with NaCl and NaNO₃ Solutions. *J. Colloid Int. Sci.*, 246 (2002) 150–156.
- [27] N. N. Li, A. G. Fane, W. S. Winston Ho, T. Matsuura. *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, Inc. Publication. Hoboken, New Jersey, USA, 2008.
- [28] L. K. Wang, J. P. Chen, Y. T. Hung, N. K. Shammas. *Membrane and Desalination Technologies*. Humana Press, Springer Science and Business Media, LLC 2011. New York, USA.
- [29] K. V. Peinemann, S. P. Nunes. *Membranes for the Life Sciences, Volume 1*. 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Germany.
- [30] E. Doelker. Cellulose Derivatives. *Adv. Polym. Sci.*, 107(1993) 199–265.
- [31] K. Chen, X. Chen, K. Yaguchi, N. Endo, M. Higa, K.-I. Okamoto. Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides bearing sulfophenyl pendant groups for fuel cell application. *Polymer*, 50 (2009) 510-518.

- [32] D. Murphy, M. de Pinho. An ATR-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion. *J. Membr. Sci.*, 106 (1995) 245–257.
- [33] H. Strathmann, K. Kock, P. Amar. The formation mechanism of asymmetric membranes Desalination, 16 (1975) 179–203.
- [34] L. Hesse, J. Micovic, P. Schmidt, A. Gorak, G. Sadowski. Modelling of organic-solvent flux through a polyimide membrane. *J. Membr. Sci.*, 428 (2013) 554–561.
- [35] P. Schmidt, T. Köse, P. Lutze. Characterisation of organic solvent nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Membrane rejection maps and membrane selectivity maps for conceptual process design. *J. Membr. Sci.*, 429 (2013) 103–120.
- [36] H. Siddique, Y. Bhole, L. G. Peeva, A. G. Livingston. Pore preserving crosslinkers for polyimide OSN membranes. *J. Membr. Sci.*, 465 (2014) 138–150.
- [37] I. Soroko, M. P. Lopes, A. Livingston. The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice. *J. Membr. Sci.*, 381 (2011) 152–162.
- [38] C. Marestin, G. Gebel, O. Diat, R. Mercier. Sulfonated Polyimides. *Adv. Polym. Sci.*, 216 (2008) 185–258.
- [39] K. S. Kim, K. H. Lee, K. Cho, C. E. Park. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment. *J. Membr. Sci.*, 199 (2002) 135–145.
- [40] L. Phelane, F. N. Muya, H. L. Richards, P. G. L. Baker, E. I. Iwuoha. Polysulfone Nanocomposite Membranes with improved hydrophilicity. *Electrochim. Acta*, 128 (2014) 326–335.
- [41] M. Amirilargani, M. Sadrzadeh, T. Mohammadi. Synthesis and characterization of polyethersulfone membranes *J. Polym. Res.*, 17 (2010) 363–377.
- [42] C. Zhao, J. Xue, F. Ran, S. Sun. Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. *Prog. Mater. Sci.*, 58 (2013) 76–150.
- [43] A. L. Ahmad, A. A. Abdulkarim, B. S. Ooi, S. Ismail. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. *Chem. Eng. J.*, 223 (2013) 246–267.
- [44] Romain Prulho. Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes polymères d'ultrafiltration au contact de l'hypochlorite de sodium. Other. Université Blaise Pascal -Clermont-Ferrand II, 2013. French.
- [45] F. Sun, T. Wang, S. Yang, L. Fan. Synthesis and characterization of sulfonated polyimides bearing sulfonated aromatic pendant group for DMFC applications. *Polymer*, 51 (2010) 3887–3898.
- [46] Q. T. Nguyen, O. Tahiri Alaouia, H. Yang, C. Mbareck. Dry-cast process for synthetic microporous membranes: Physico-chemical analyses through morphological studies. *J. Membr. Sci.*, 358 (2010) 13–25.
- [47] S. Y. Park, S. H. Choi, J. W. Chung, S.-Y. Kwak. Anti-scaling ultrafiltration / microfiltration (UF/MF) polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes with positive

- surface charges for Ca²⁺/silica-rich wastewater treatment. *J. Membr. Sci.*, 480 (2015) 122–128.
- [48] G.-d. Kang, Y.-m. Cao. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. *J. Membr. Sci.*, 463 (2014) 145–165.
- [49] R. Faiz, M. Fallanza, S. Boributh, R. Jiraratananon, I. Ortiz, K. Li. Long term stability of PTFE and PVDF membrane contactors in the application of propylene/propane separation using AgNO₃ solution. *Chem. Eng. Sci.*, 94 (2013) 108–119.
- [50] R. B. Saffarini, B. Mansoor, R. Thomas, H. A. Arafat. Effect of temperature-dependent microstructure evolution on pore wetting in PTFE membranes under membrane distillation conditions. *J. Membr. Sci.*, 429 (2013) 282–294.
- [51] Y. Zhao, H. Yu, D. Xing, W. Lu, Z. Shao, B. Yi. Preparation and characterization of PTFE based composite anion exchange membranes for alkaline fuel cells. *J. Membr. Sci.*, 421–422 (2012) 311–317.
- [52] Ezzell, B.R., Carl, W.P., and Mod, W.A. **US patent 4,358,412** Preparation of vinyl ethers **1982**. The Dow Chemical Company.
- [53] N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watanabe, M. Yoshitake. Characterization of Flemion® membranes for PEFC. *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 3749–3754.
- [54] L. Merlo, A. Ghielmi, L. Cirillo, M. Gebert, V. Arcella. Resistance to peroxide degradation of Hyflon® Ion membranes. *J. Power Sources*, 171 (2007) 140–147.
- [55] L. Chikh, V. Delhorbe, O. Fichet. (Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes *J. Membr. Sci.*, 368 (2011) 1–17.
- [56] W. Zou, Y. Huang, J. Luoa, J. Liua, C. Zhaoa. Poly (methyl methacrylate–acrylic acid–vinyl pyrrolidone) terpolymer modified polyethersulfone hollow fiber membrane with pH sensitivity and protein antifouling property. *J. Membr. Sci.*, 358 (2010) 76–84.
- [57] J. M. Herrera-Alonso, Z. Sedlakova, E. Marand. Gas transport properties of polyacrylate/clay nanocomposites prepared via emulsion polymerization. *J. Membr. Sci.*, 363 (2010) 48–56.
- [58] S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. R. Khodabakhshi. Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous cation exchange membranes with various blend ratios of polymer binder. *Desalination*, 345 (2014) 13–20.
- [59] M. Homayoonfal, M. R. Mehrnia. Amoxicillin separation from pharmaceutical solution by pH sensitive nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 130 (2014) 74–83.
- [60] R.Y. M. Huang, Y. F. Xu. Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures using modified membranes. Part II. Gamma-Ray-Induced grafted polyacrylic acid (PAA)-Nylon6 membranes. *J. Membr. Sci.*, 43 (1989) 143–148.
- [61] A.V.R. Reddy, H. R. Patel. Chemically treated polyethersulfone/polyacrylonitrile blend ultrafiltration membranes for better fouling resistance. *Desalination*, 221 (2008) 318–323.
- [62] X.-X. Xu, C.-L. Zhou, B.-R. Zeng, H.-P. Xia, W.-G. Lan, X.-M. He. Structure and properties of polyamidoamine/polyacrylonitrile composite nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization, *Sep. Purif. Technol.* 96 (2012) 229–236.

- [63] B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, M. K. Purkait. Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. *J. Membr. Sci.*, 315 (2008) 36–47.
- [64] 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. *J. Membr. Sci.*, 202 (2002) 55–61.
- [65] C. Lettmann, D. Mockel, E. Staude. Permeation and tangential flow streaming potential measurements for electrokinetic characterization of track-etched microfiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 159 (1999) 243–251.
- [66] K. Scott, R. Hughes. *Industrial membrane separation technology*, First edition. 1996 - Springer Science + Business Media Dordrecht.
- [67] J. A. Howell. Future of membranes and membrane reactors in green technologies and for water reuse. *Desalination*, 162 (2004) 1–11.
- [68] American Water Works Association. *Reverse Osmosis and nanofiltration. AWWA Manual 46 Second Edition*, 2007
- [69] Jean-Marc BERLAND, Catherine JUERY. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. DOCUMENT TECHNIQUE FNDAE N°14, France 2002.
- [70] J. F. Kim, J. T. Jung, H. H. Wang, S. Y. Lee, T. Moore, A. Sanguineti, E. Drioli, Y. M. Lee. Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods. *J. Membr. Sci.*, 509 (2016) 94–104.
- [71] R.A. Tufa. Perspectives on environmental ethics in sustainability of membrane based technologies for water and energy production. *Environ. Technol. Innov.*, 4 (2015) 182–193.
- [72] J. C. Warner, A. S. Cannon, K. M. Dye. Green chemistry. *Environmental Impact Assessment Review*, 24 (2004) 775–799.
- [73] S. Varanasi, Z.-X. Low, W. Batchelor. Cellulose nanofibre composite membranes – Biodegradable and recyclable UF membranes. *Chem. Eng. J.*, 265 (2015) 138–146.
- [74] T. Gullinkala, I. Escobar. A green membrane functionalization method to decrease natural organic matter fouling. *J. Membr. Sci.*, 360 (2010) 155–164.
- [75] J. Hao, Y. Wuc, J. Ran, B. Wua, T. Xu. A simple and green preparation of PVA-based cation exchange hybrid membranes for alkali recovery. *J. M. Sci.*, 433 (2013) 10–16.
- [76] J. Zhu, Q. Zhang, J. Zheng, S. Hou, H. Mao, S. Zhang. Green fabrication of a positively charged nanofiltration membrane by grafting poly(ethylene imine) onto a poly(arylene ether sulfone) membrane containing tertiary amine groups. *J. Membr. Sci.*, 517 (2016) 39–46.
- [77] X. Lin, M. Gong, Y. Liu, L. Wu, Y. Li, X. Liang, Q. Li, T. Xu. A convenient, efficient and green route for preparing anion exchange membranes for potential application in alkaline fuel cells. *J. Membr. Sci.*, 425-426 (2013) 190–199.
- [78] J. T. Jung, J. F. Kim, H. H. Wang, E. di Nicolo, E. Drioli, Y. M. Lee. Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS). *J. Membr. Sci.*, 514 (2016) 250–263.

- [79] X.-R. Zhang, L.-Z. Zhang, H.-M. Liu, L.-X. Pei. One-step fabrication and analysis of an asymmetric cellulose acetate membrane for heat and moisture recovery. *J. Membr. Sci.*, 366 (2011) 158–165.
- [80] Y. Medina-Gonzalez, P. Aimar, J.-F. Lahitte, J.-C. Remigy. Towards green membranes: preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as a biosolvent. *Int. J. Sust. Eng.*, 4 (2011) 75–83.
- [81] Z. Cui, N. T. Hassankiadeh, S. Y. Lee, J. M. Lee, K. T. Woo, A. Sanguineti, V. Arcella, Y. M. Lee, E. Drioli. Poly(vinylidene fluoride) membrane preparation with an environmental diluent via thermally induced phase separation. *J. Membr. Sci.*, 444 (2013) 223–236.
- [82] E. Attafuah, G.M. Hall. Preparation and evaluation of a low fouling ultrafiltration membrane made from a biopolymer. *J. Membr. Sci.*, 108 (1995) 207–217.
- [83] I. T. Meireles, C. Portugal, V. D. Alves, J. G. Crespo, I. M. Coelho. Impact of biopolymer purification on the structural characteristics and transport performance of composite polysaccharide membranes for pervaporation. *J. Membr. Sci.*, 493 (2015) 179–187.
- [84] J. Ma, Y. Sahai. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. *Carbohydr. Polym.*, 92 (2013) 955–975.
- [85] L. M. Nevárez, L. B. Casarrubias, O. S. Canto, A. Celzard, V. Fierro, R. I. Gomez, G. G. Sanchez. Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification. *Carbohydr. Polym.*, 86 (2011) 732–741.
- [86] L. Yang, W. W. Hsiao, P. Chen. Chitosan–cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and immunoadsorption. *J. Membr. Sci.*, 197 (2002) 185–197.
- [87] M. Agostini de Moraes, D. S. Cocenza, F. d.C. Vasconcellos, L. F. Fraceto, M. M. Beppu. Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated water with herbicides. *J. Environmental Management*, 131 (2013) 222–227.
- [88] N. Shaari, S.K. Kamarudin. Chitosan and alginate types of bio-membrane in fuel cell application: An overview. *J. Power Sources*, 289 (2015) 71–80.
- [89] Y. Shen, P. O. Saboe, I. T. Sines, M. Erbakan, M. Kumar. Biomimetic membranes: A review. *J. Membr. Sci.*, 454 (2014) 359–381.
- [90] J. Zhao, X. Zhao, Z. Jiang, Z. Li, X. Fan, J. Zhu, H. Wu, Y. Su, D. Yang, F. Pan, J. Shi. Biomimetic and bioinspired membranes: preparation and application, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1668–1720.
- [91] C.Y. Tang, Y. Zhao, R. Wang, C. Hélix-Nielsen, A.G. Fane. Desalination by biomimetic aquaporin membranes: Review of status and prospects. *Desalination*, 308 (2013) 34–40.
- [92] D. Li, Y. Yan, H. Wang. Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes. *Prog. Polym. Sci.*, 61 (2016) 104–155.
- [93] A. Bouaid, J. Aparicio, M. Martinez, J. Aracil. Synthesis of a green biosolvent: Isopropyl esters. A statistical approach. *Enzyme Microb. Tech.*, 41 (2007) 533–538.

- [94] N.T. Hassankiadeh, Z. Cui, J. H. Kim, D. W. Shin, A. Sanguineti, V. Arcella, Y.M. Lee, E. Drioli. PVDF hollow fiber membranes prepared from green diluent via thermally induced phase separation: Effect of PVDF molecular weight. *J. Membr. Sci.*, 471 (2014) 237–246.
- [95] D. Kim, N. L. Le, S. P. Nunes. The effects of a co-solvent on fabrication of cellulose acetate membranes from solutions in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *J. Membr. Sci.*, 520 (2016) 540–549.
- [96] E. Ferjani, R. H. Lajimi, A. Deratani, M. S. Roudesli. Bulk and surface modification of cellulose diacetate based RO/NF membranes by polymethylhydrosiloxane Preparation and characterization. *Desalination*, 146 (2002) 325–330.
- [97] G. A. Polotskaya, L. D. Turkova, Yu. P. Kuznetsov, V. V. Nesterov. Gas permeability of cellulose diacetate membranes plasticized with polyethylene glycol. *Polymer Science U.S.S.R.* 32 (1990) 690–694.
- [98] J. L. Halary, C. Noël, L. Monnerie. Analysis of transport phenomena in cellulose diacetate membranes. II—Pressure effects on permeability characteristics in reverse osmosis. *Desalination*, 27 (1978) 197–213.
- [99] P. Kanagaraj, A. Nagendrana, D. Ranab, T. Matsuura. Separation of macromolecular proteins and removal of humic acid by cellulose acetate modified UF membranes. *Int. J. Biol. Macromol.*, 89 (2016) 81–88.
- [100] T. Shibutani, T. Kitaura, Y. Ohmukai, T. Maruyama, S. Nakatsuka, T. Watabe, H. Matsuyama. Membrane fouling properties of hollow fiber membranes prepared from cellulose acetate derivatives. *J. Membr. Sci.*, 376 (2011) 102–109.
- [101] M. Kawakami, H. Iwanaga, Y. Hara, M. Iwamoto, S. Kagawa. Gas Permeabilities of Cellulose Nitrate/Poly (ethylene Glycol) Blend Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 (1982) 2387–2393.
- [102] J. G. Fernández, C. A. Almeida, M. A. Fernández-Baldo, E. Felici, J. Raba, M. I. Sanz, Development of nitrocellulose membrane filters impregnated with different biosynthesized silver nanoparticles applied to water purification. *Talanta*, 146 (2016) 237–243.
- [103] Z.-M. Li, J.-M. Liu, Z.-B. Liu, Q.-Y. Liu, X. Lin, F.-M. Li, M.-L. Yang, G.-H. Zhu, X.-M. Huang. Preparation for nitrocellulose membrane-poly (vinyl alcohol)-ionic imprinting and its application to determine trace copper by room temperature phosphorimetry. *Anal. Chim. Acta*, 589 (2007) 44–50.
- [104] K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. C. Shelton, D. Tindall. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci. (Oxf.)* 26 (2001) 1605–1688.
- [105] T. LAN, Zi-q. Shao, M.-j. Gu, Z.-w. Zhou, Y.-l. Wang, W.-j. Wang, F.-j. Wang, J.-q. Wang. Electrospun nanofibrous cellulose diacetate nitrate membrane for protein separation. *J. Membr. Sci.*, 489 (2015) 204–211.
- [106] S.-M. Xie, W.-F. Wang, P. Ai, M. Yang, L.-M. Yuan. Chiral separation of (*R,S*)-2-phenyl-1-propanol through cellulose acetate butyrate membranes. *J. Membr. Sci.*, 321 (2008) 293–298.

- [107] X. Fu, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama. Effect of surface morphology on membrane fouling by humic acid with the use of cellulose acetate butyrate hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.*, 320 (2008) 483–491.
- [108] S. Khan, A. K. Ghosh, V. Ramachandhran, J. Bellare, M. S. Hanra, M. K. Trivedi, B. M. Misra. Synthesis and characterization of low molecular weight cut off ultrafiltration membranes from cellulose propionate polymer. *Desalination*, 128 (2000) 57–66.
- [109] A. Rahimpour, S. S. Madaeni. Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes : Preparation, morphology, performance and antifouling properties. *J. Membr. Sci.*, 305 (2007) 299–312.
- [110] A. Roy, S. De. Extraction of steviol glycosides using novel cellulose acetate phthalate (CAP) – Polyacrylonitrile blend membranes. *J. Food Eng.*, 126 (2014) 7–16.
- [111] K. J. Kim, A. G. Fane, C. J. D. Fell. The performance of ultrafiltration membranes pretreated by polymers. *Desalination*, 70 (1988) 229-249.
- [112] M. Igawa, M. Seno, H. Takahashi, T. Yamabe. Reverse Osmosis with Dynamically Formed Membranes from Water-Soluble Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 22 (1978) 1607–1618.
- [113] S. Y. Xiao, Y. Q. Yang, M. X. Li, F. X. Wang, Z. Chang, Y. P. Wu, X. Liu. A composite membrane based on a biocompatible cellulose as a host of gel polymer electrolyte for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 270 (2014) 53–58.
- [114] S. Sridhar, A. A. Khan. Simulation studies for the separation of propylene and propane by ethylcellulose membrane. *J. Membr. Sci.*, 159 (1999) 209–219.
- [115] X. -G. Li, I. Kresse, Z.-K. Xu, J. Springer. effect of temperature and pressure on gas transport in ethyl cellulose membrane. *Polymer*, 42 (2001) 6801-6810.
- [116] M.-R. Huang, X.-G. Li. Preparation and air-separation properties of membrane blends of low-molecular-weight liquid crystals with cellulose derivatives. *Gas Sep. Purif. J.*, 9 (1995) 87–92.
- [117] A. Chanachai, R. Jiratananon, D. Uttapap, G. Y. Moon, W. A. Anderson, R. Y. M. Huang. Pervaporation with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) blended membranes. *J. Membr. Sci.*, 166 (2000) 271–280.
- [118] B.V. Kumar Naidu et al. Thermal, viscoelastic, solution and membrane properties of sodium alginate/hydroxyethylcellulose blends. *Carbohydr. Polym.*, 61 (2005) 52–60.
- [119] P. Das, S. K. Ray. Synthesis and characterization of biopolymer based mixed matrix membranes for pervaporative dehydration. *Carbohydr. Polym.*, 103 (2014) 274– 284.
- [120] R. S. Veerapur, K. B. Gudasi, T. M. Aminabhavi. Pervaporation dehydration of isopropanol using blend membranes of chitosan and hydroxypropyl cellulose. *J. Membr. Sci.*, 304 (2007) 102–111.
- [121] A. Hanafia, C. Faur, A. Deratani, P. Guenoun, H. Garate, D. Quemener, C. Pochat-Bohatier, D. Bouyer. Fabrication of novel porous membrane from biobased water-soluble polymer (hydroxypropylcellulose) *J. Membr. Sci.*, 526 (2017) 212–220.
- [122] R. L. d. Oliveira, H. d. Silva Barud, D. T. B. D. Salvi, G. F. Perotti, S. J. L. Ribeiro, V. R. L. Constantino. Transparent organic–inorganic nanocomposites membranes based on

- carboxymethylcellulose and synthetic clay. *Ind. Crops and Products*, 69 (2015) 415–423.
- [123] R. G. Candido, A. R. Gonçalves. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw. *Carbohydr. Polym.*, 152 (2016) 679–686.
- [124] T. Zhou, J. Zhang, J. Qiao, L. Liu, G. Jiang, J. Zhang, Y. Liu. High durable poly(vinyl alcohol)/Quaterized hydroxyethylcellulose éthoxylate anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. *J. Power Sources*, 227 (2013) 291–299.
- [125] A. Dasari, J. Quiros, B. Herrero, K. Boltes, E. Garcia-Calvo, R. Rosal. Antifouling membranes prepared by electrospinning polylactic acid containing biocidal nanoparticles. *J. Membr. Sci.*, 405–406 (2012) 134–140.
- [126] S. Aslan, L. Calandrelli, P. Laurienzo, M. Malinconico, C. Migliaresi. Poly (D,L-lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blend membranes: preparation and morphological characterisation. *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 1615 – 1622.
- [127] H. C. Koh, J. S. Park, M. A. Jeong, H. Y. Hwang, Y. T. Hong, S. Y. Ha, S. Y. Nam. Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes. *Desalination*, 233 (2008) 201–209.
- [128] F. Chen, C. N. Lee, S. H. Teoh. Nanofibrous modification on ultra-thin poly(ϵ -caprolactone) membrane via electrospinning. *Mater. Sci. Eng. C*, 27 (2007) 325–332.
- [129] C.-K. Yeom, K.-H. Lee. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. *J. Membr. Sci.*, 109 (1996) 257–265.
- [130] J. Ahmad, M.-B. Hagg. Preparation and characterization of polyvinyl acetate/zeolite 4A mixed matrix membrane for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 427 (2013) 73–84.
- [131] M.-L. Cheng, C.-C. Lin, H.-L. Su, P.-Y. Chen, Y.-M. Sun. Processing and characterization of electrospun poly(3-hydroxybutyrate -co-3-hydroxyhexanoate) nanofibrous membranes. *Polymer*, 49 (2008) 546–553.
- [132] O. Miguel, J. J. Iruin. Water Transport Properties in Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Biopolymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 73 (1999) 455–468.
- [133] Y. Srithep, T. Ellingham, J. Peng, R. Sabo, C. Clemons, L.-S. Turng, S. Pilla. Melt Compounding of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Nanofibrillated Cellulose Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 98 (2013) 1439–1449.
- [134] L.-Y. Wang et al. Surface Modification of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-Hydroxy valerate) Membrane by Combining Surface Aminolysis Treatment with Collagen Immobilization. *J. Macromol. Sci.*[®], Part A: Pure Appl. Chem., 46 (2009) 765–773.
- [135] K. J. Hong, K. J. Young, L. Y. Moo, K. K. Yong. Properties and swelling characteristics of cross-linked poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane. *J. Appl. Polym. Sci.*, 45 (1992) 1711–1717
- [136] T. Urugami, T. Saito, T. Miyata. Pervaporative dehydration characteristics of an ethanol/water azeotrope through various chitosan membranes. *Carbohydr. Polym.*, 120 (2015) 1–6.

- [137] R. Lakra, R. Saranya, Y. Lukka Thuyavan, S. Sugashini, K. M. Meera. S. Begum, G. Arthanareeswaran. Separation of acetic acid and reducing sugars from biomass derived hydrosylate using biopolymer blend polyethersulfone membrane. *Sep. Purif. Technol.*, 118 (2013) 853–861.
- [138] R. T. A. Carneiro, T. B. Taketa, R. J. G. Neto, J. L. Oliveira, E. V. R. Campos, M. A. de Moraes, C. M. G. da Silva, M. M. Beppu, L. F. Fraceto. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. *J. Environ. Manag.*, 151 (2015) 353–360.
- [139] V. K. Thakur, S. I. Voicu. Recent Advances in Cellulose and Chitosan Based Membranes for Water Purification: A Concise Review. *Carbohydr. Polym.*, 146 (2016) 148–165.
- [140] J. Ramirez-Salgado. Study of basic biopolymer as proton membrane for fuel cell systems. *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3766–3778.
- [141] A. Zarei, V. Ghaffarian. Preparation and Characterization of Biodegradable Cellulose Acetate-Starch. *Membr. Polym.-Plastics Technol. Eng.*, 52 (2013) 387–392.
- [142] F. Liu, B. Qin, L. He, R. Song. Novel starch/chitosan blending membrane: Antibacterial, permeable and mechanical properties. *Carbohydr. Polym.*, 78 (2009) 146–150.
- [143] Y. X. Xu, K. M. Kim, M. A. Hanna, D. Nag. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Ind. Crop. Prod.*, 21 (2005) 185–192.
- [144] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan. Chitosan–sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *Eur. Polym. J.*, 41 (2005) 1859–1866.
- [145] R.Y. M. Huang, R. Pal, G. Y. Moon. Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol–water and isopropanol–water mixtures. *J. Membr. Sci.*, 160 (1999) 101–113.
- [146] S. Kalyani, B. Smitha, S. Sridhar, A. Krishnaiah. Pervaporation separation of ethanol–water mixtures through sodium alginate membranes. *Desalination*, 229 (2008) 68–81.
- [147] P. Kanti, K. Srigowri, J. Madhuri, B. Smitha, S. Sridhar. Dehydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodium alginate by pervaporation. *Sep. Purif. Technol.*, 40 (2004) 259–266.
- [148] X.-P. Wang. Modified alginate composite membranes for the dehydration of acetic acid. *J. Membr. Sci.*, 170 (2000) 71–79.
- [149] A. M. Sajjan, M.Y. Kariduraganavar. Development of novel membranes for PV separation of water–isopropanol mixtures using poly(vinylalcohol) and gelatin. *J. Membr. Sci.*, 438 (2013) 8–17.
- [150] H. Nagahama, H. Maeda, T. Kashiki, R. Jayakumar, T. Furuike, H. Tamura. Preparation and characterization of novel chitosan/gelatin membranes using chitosan hydrogel. *Carbohydr. Polym.*, 76 (2009) 255–260.
- [151] J. S. Mao, H. F. liu, Y. J. Yin, K. D. Yao. The properties of chitosan–gelatin membranes and scaffolds modified with hyaluronic acid by different methods. *Biomaterials*, 24 (2003) 1621–1629.

- [152] H. Jiang, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, W. Chen. Optimization and Characterization of Dextran Membranes Prepared by Electrospinning. *Biomacromolecules*, 5 (2004) 326–333.
- [153] Md. S. Islam, N. Akter, Md. R. Karim. Preparation of superhydrophobic membranes by electrospinning of fluorinated silane functionalized pullulan. *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 362 (2010) 117–120.
- [154] H. Okuno, T. Uragami. Characteristics of permeation and separation of aqueous alcohol solution through cross linking pullulan membranes. *Polymer* 33 (1992) 1459–1463.
- [155] L. Lebrun, J. F. Blanco, M. Métayer. Preparation of ion-exchange membranes using pullulan as polymer matrix. *Carbohyd. Polym.*, 61 (2005) 1–4.
- [156] Sakiyama, C.-. Chu, T. Fujii, T. Yano. Preparation of a Polyelectrolyte Complex Gel from Chitosan and κ -Carrageenan and Its pH-Sensitive Swelling. *J. Appl. Polym. Sci.*, 50 (1993) 2021-2025.
- [157] S. Y. Park, B. I. Lee, S. T. Jung, H. J. Park. Biopolymer composite films based on κ -carrageenan and chitosan. *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 511–519.
- [158] G. Li, W. Li, H. Deng, Y. Du. Structure and properties of chitin/alginate blend membranes from NaOH/urea aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.*, 51 (2012) 1121–1126.
- [159] S. D. Pasini Cabello, S. Mollá, N. A. Ochoa, J. Marchese, E. Giménez, V. Compañ, New bio-polymeric membranes composed of alginate-carrageenan to be applied as polymer electrolyte membranes for DMFC. *J. Power Sources*, 265 (2014) 345–355.
- [160] S. D. Pasini Cabello, E. A. Takara, J. Marchese, N. A. Ochoa. Influence of plasticizers in pectin films: Microstructural changes. *Mater. Chem. Phys.*, 162 (2015) 491-497.
- [161] A. R. Nestic, M. J. Kokunesoski, S. M. Ilic, M. V. Gordic, S. B. Ostojic, D. M. Micic, S. J. Velickovic. Biocomposite membranes of highly methylated pectin and mesoporous silica SBA-15. *Composites: Part B*, 64 (2014) 162–167.
- [162] P.-H. Chen, T.-Y. Kuo, J.-Y. Kuo, Y.-P. Tseng, D.-M. Wang, J.-Y. Lai, H.-J. Hsieh. Novel chitosan–pectin composite membranes with enhanced strength, hydrophilicity and controllable disintegration. *Carbohyd. Polym.*, 82 (2010) 1236–1242.

Chapitre II

Chapitre II

Généralités sur les procédés membranaires

II.1. Introduction

Dans une optique de développement de procédés propres et sobres, la technologie des membranes commence à s'imposer peu à peu dans l'industrie et ce, en tant que technique de séparation très performante en substitution des procédés conventionnels.

Ces dernières décennies ont vu l'apparition de nouvelles techniques utilisant des membranes organiques ou inorganiques très sélectives pour la purification des solutions polluées et pour la séparation d'espèces chimiques. L'extraction liquide-liquide est devenue très avancée par ce nouveau groupe de procédés utilisant des membranes synthétiques agissant comme paroi semi-perméable et qui permettent ou interdisent le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elles séparent [1-2]. Le transfert de matière se fait d'une phase liquide vers une autre phase liquide (les deux phases sont séparées par la membrane) où la matrice polluée est un liquide.

Historiquement, les premiers développements de membranes furent réalisés dans les années 1930, W. Elford [3] fut un pionnier de leur utilisation dans le domaine médical (membrane en acétate de cellulose et en nitrate de cellulose pour filtrer des solutions virales). Il est utile toutefois de rappeler que la première utilisation « industrielle » pour la potabilisation d'eau fut réalisée par l'Allemagne pendant la seconde guerre mondiale ; le système permettait de produire de l'eau potable directement sur le lieu des combats, facilitant ainsi la tenue des positions des soldats.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux différents procédés membranaires ainsi qu'à leurs applications dans le transfert et la séparation des ions métalliques.

II.2. Définition d'une membrane

Une membrane est une fine barrière sélective, qui permet le transfert de certains composés organiques ou inorganiques entre les deux milieux qu'elle sépare. Au sens large, 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. La séparation des constituants résulte de la différence entre les vitesses de transport (**figure II.1**).

La phase d'alimentation constitue le concentrât, alors que la phase de réception dont les particules ayant traversées la membrane s'appelle le perméat. Les molécules ou les ions

diffusent à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration, un gradient de pression, un gradient de température ou bien un gradient de potentiel électrique.

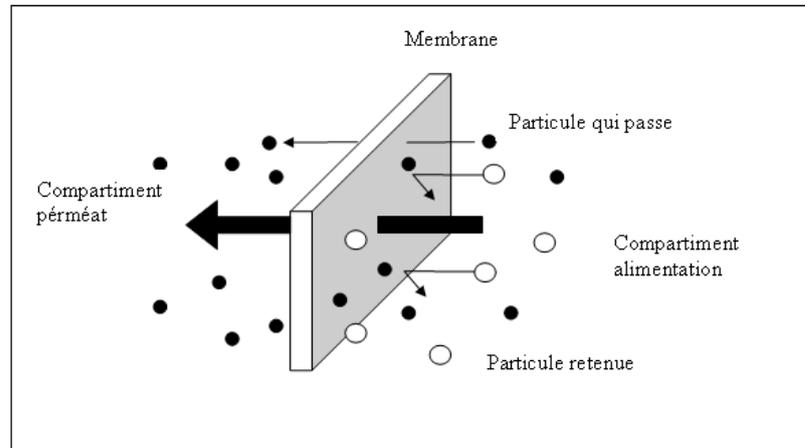


Figure II.1 : Transport à travers une membrane

II.3. Caractéristiques des membranes

Les membranes sont en général, caractérisées par :

- La taille des pores qui distingue les mécanismes de transfert.
- Le seuil de coupure : Il est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90% des solutés sont retenus par la membrane.
- La composition chimique et la structure qui détermine leurs propriétés physiques.
- La sélectivité : elle dépend de l'affinité chimique du matériau composant la membrane avec les différents composés qui la traversent.
- La perméabilité : elle dépend principalement de la taille des pores, l'épaisseur de la membrane dans le cas des membranes poreuses ainsi que des propriétés chimiques pour les membranes denses.
- L'origine et la nature du matériau dont elles sont composées.

II.4. Classification des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure ou leur géométrie. Les membranes peuvent être classées selon plusieurs critères :

II.4.1. Classification des membranes selon leur nature chimique :

Selon la nature des matériaux dont elles sont composées, on distingue trois types de membranes :

II.4.1.1. Les membranes minérales

Ces membranes sont préparées à partir de matériaux inorganiques tels que les céramiques, les métaux, et les verres. Leur grande résistance chimique et thermique ainsi que leur porosité contrôlée leur offrent une très large gamme d'applications industrielles.

La durée de vie de ce type de membranes est généralement plus longue que pour les membranes organiques ou composites.

Cependant, leur coût de fabrication est considéré comme l'inconvénient majeur.

II.4.1.2. Les membranes organiques

Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques. Elles sont plus ou moins hydrophobes, avec une large gamme de seuil de coupure et une perméabilité importante. Cependant, elles possèdent beaucoup d'inconvénients parmi lesquels une température de service limitée, une plage de tolérance à l'acidité plus étroite que les membranes inorganiques. Les membranes polymériques sont les plus populaires, et sont utilisées aussi bien dans l'industrie qu'en laboratoires.

II.4.1.3. Les membranes composites ou hybrides

Elles sont caractérisées par une structure asymétrique composée de plusieurs couches superposées différenciées par leur nature chimique. Les matériaux hybrides organiques/inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés avec une résistance chimique et thermique considérable.

II.4.2. Classification des membranes selon leur porosité

La porosité de la membrane est un paramètre très important dans les différents procédés de purification et de séparation. Les pores peuvent être définis comme les interstices entre les constituants solides de la matrice. Ces interstices résultent des espaces interchaines dans le cas des membranes organiques ou intergranulaires dans le cas des membranes inorganiques.

II.4.2.1. Membranes poreuses

Ces membranes se caractérisent par la présence de pores où la séparation des solutés se fait principalement en fonction de la taille moléculaire et de la taille des pores ainsi que leur distribution : seulement les particules de plus petites tailles traversent la membrane en totalité.

Selon l'IUPAC, les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

- Micropores : diamètres inférieurs à 2 nm.
- Mésopores : diamètres compris entre 2 et 50 nm.
- Macropores : diamètres supérieurs à 50 nm.

II.4.2.2. Membranes denses

Ces membranes consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique.

La séparation des composés d'un mélange est directement liée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère [3].

II.4.3. Classification des membranes selon leur morphologie

Selon la morphologie de la membrane, on distingue deux types de membranes :

II.4.3.1. Membranes symétriques (isotropes)

La membrane symétrique peut être dense ou poreuse. Elle est constituée d'un seul matériau et elle possède la même structure sur toute son épaisseur (**figure II.2a**) [4].

II.4.3.2. Membranes asymétriques (anisotropes)

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation sont assurées par la fine couche extérieure, alors que la structure interne assure le rôle de support mécanique (**figure II.2b**).

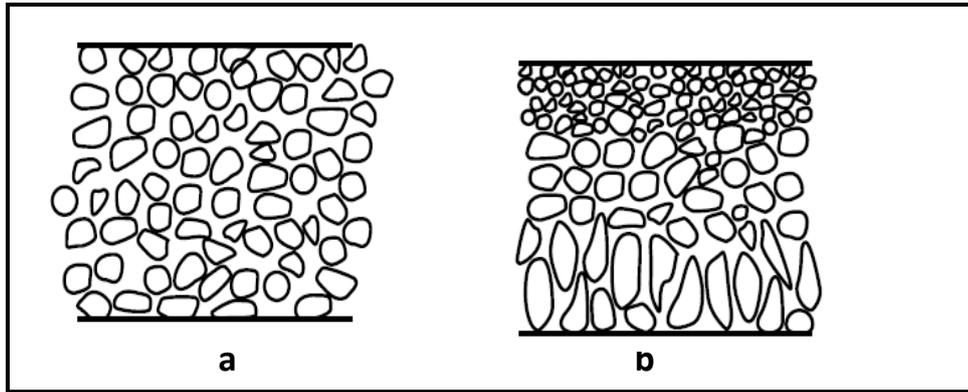


Figure II.2 : Schéma des différentes structures membranaires

a : Symétrique

b : Asymétrique

II.4.4. Classification des membranes selon leur géométrie

Les membranes peuvent se présenter sous plusieurs formes géométriques souvent assimilées à la géométrie du module :

II.4.4.1. Membranes planes

Ce sont des membranes sous forme de feuilles planes montées de part et d'autre de cadres rigides, empilés selon le principe de filtre presse qui consiste en la répétition, à un certain nombre d'exemplaires, d'une cellule comprenant successivement dans une épaisseur de 2 à 5 mm, le séparateur-joint, la membrane et le support.

II.4.4.2. Membranes Tubulaires

Elles ont un diamètre interne plus grand que 3 mm. Ce sont des membranes qui se présentent sous forme de tube regroupés en parallèle dans un module. Le perméat est récupéré dans l'enveloppe du module, à l'extérieur des tubes.

II.4.4.3. Membranes fibres creuses

Leur diamètre plus petit que 3 mm. Ces fibres cylindriques creuses de taille d'un cheveu sont assemblées en faisceau, dans ce cas le module se présente comme une extrapolation du module tubulaire vers des diamètres plus fin ou ultrafins.

II.4.4.4. Membranes spirales

Sont des membranes qui sont composées d'un tube perforé, sur lequel sont enroulées successivement, une membrane, une grille fine en plastique, une membrane et une grille en plastique plus grossière. Le rétentat circule dans la grille grossière alors que le perméat est acheminé par la grille fine jusqu' au tube central.

La figure II.3 résume les quatre principales géométries des membranes.

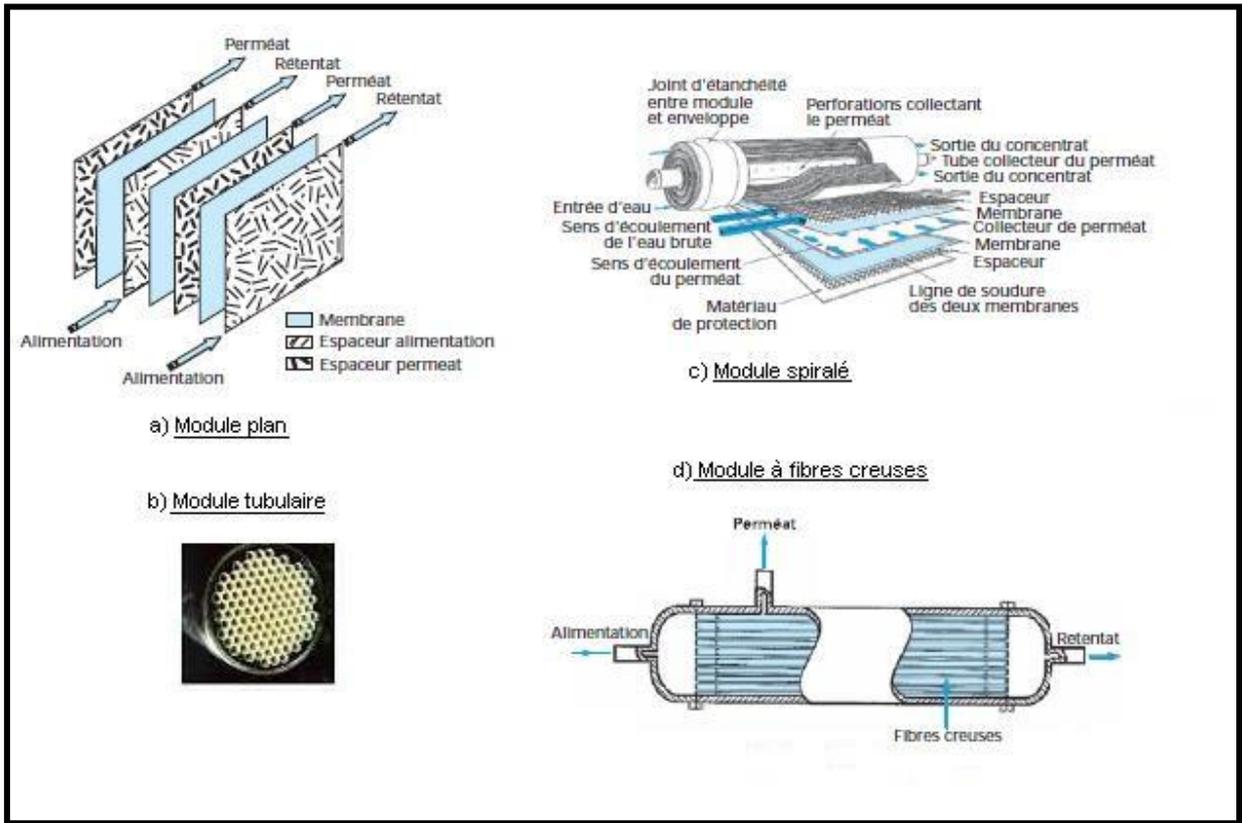


Figure II.3 : Différentes géométries des membranes assimilées à leur module [5]

II.4.5. Membranes chargées

Elles peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage des anions alors que celles chargées négativement favorisent le passage de cations (**figure II.4**).

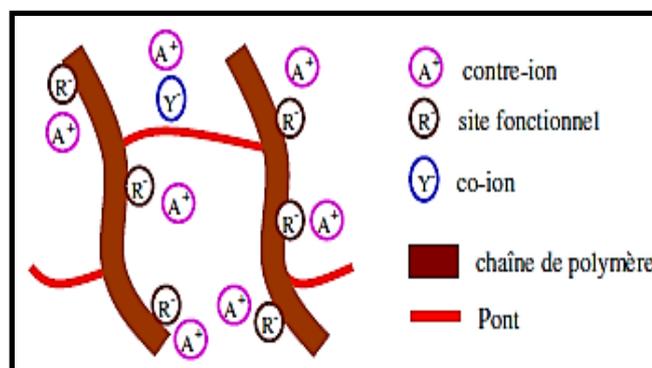


Figure II.4 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations [6]

II.5. Les procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation physique se déroulant en phase liquide ou gazeuse. Le but est de purifier, fractionner ou concentrer des espèces dissoutes ou en suspension dans un solvant au travers d'une membrane.

Les principaux atouts de ces techniques sont l'utilisation possible en continu sur une chaîne déjà existante, la non-altération des composés et des fluides et la séparation physique sans ajout de produit chimique d'où l'appellation de technologie "propre".

Les principaux inconvénients sont liés à la faible cinétique de transfert et à la durée de vie limitée des membranes.

II.5.1. Différents types de procédés membranaires

Les procédés membranaires se distinguent par la nature de la force motrice qui assure le transfert. La force motrice peut être provoquée par un gradient de pression, de température, de potentiel chimique ou de potentiel électrique. L'expression générale des flux de transfert des ions est donnée par la relation :

$$J = - L \cdot dF/ dx \quad (\text{II.1})$$

F : Concentration, Température, Pression, Champ électrique.

L : est une constante.

Le **tableau II.1** regroupe les expressions des flux de transfert en fonction de nature de la force motrice.

Tableau II.1 : Différentes expressions des flux de transfert

Gradient	Expression du flux	Phénomène
Pression	$J = - L_p \cdot dP/ dx$ (Loi de Darcy)	Perméabilité
Température	$J = - K \cdot dT/ dx$ (Loi de Fourier)	Conductivité thermique
Potentiel électrique	$J = - dE/R dx$ (Loi d'Ohm)	Conductivité électrique
Concentration	$J = - D \cdot dC/dx$ (Loi de Fick)	Diffusion

II.5.1.1. Procédés membranaires utilisant un gradient de pression

Ces procédés permettent de séparer les particules (solvant + solutés) qui traversent la membrane. Le passage des particules dont la taille est inférieure à celle des pores de la membrane est provoqué par une pression qui doit vaincre la pression osmotique.

Le principe de ces procédés consiste à appliquer une surpression dans le compartiment en aval de la membrane par rapport au compartiment en amont de la membrane semi-perméable. Cette différence de pression est appelée *pression transmembranaire (PTM)* et c'est la force motrice du passage des molécules à travers la membrane. Le courant d'alimentation est donc divisé en deux courants : le rétentat qui correspond aux molécules retenues par la membrane et le perméat qui contient les molécules qui sont passées à travers la membrane (**Figure II.5**). Le solvant est présent dans les deux fractions et il faut souligner que contrairement à la filtration « classique » (Büchner par exemple), on ne pousse pas la séparation jusqu'à aller à sec du côté du rétentat.

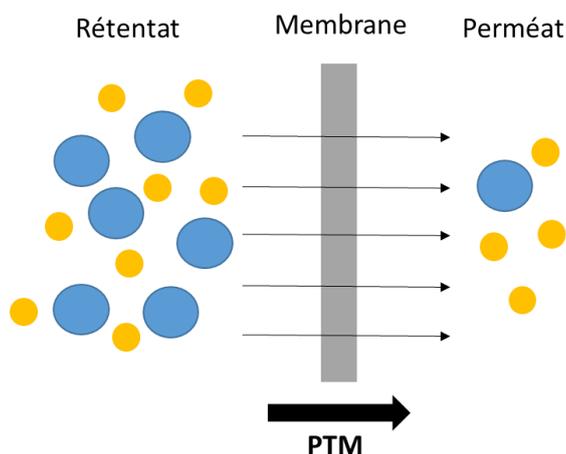


Figure II.5 : Principe de la séparation membranaire.

Le principe de fonctionnement d'une filtration est simple : c'est un procédé mécanique qui permet de séparer les différents constituants d'un mélange au travers d'une interface poreuse (filtre papier, céramique, membrane...). De nos jours, les domaines d'utilisation de cette technique sont nombreux : industrie agro-alimentaire, pharmaceutique, traitement des eaux, industrie laitière, milieu médical... On cherche alors à séparer et recueillir une phase liquide (perméat) débarrassée d'objets solides en suspension ou dissouts. Une fois filtrés, ces objets forment un dépôt en surface et/ou en profondeur de la membrane, réduisant le flux de perméat et donc la productivité de la membrane ; c'est le colmatage. Le colmatage tend à accroître la consommation d'énergie, à augmenter les fréquences de nettoyage des membranes

(rétrolavages et lavages chimiques) et donc à diminuer la durée de vie des membranes. On cherche donc à limiter ses effets, notamment en fabriquant des membranes peu colmatantes. Pour ce faire, l'utilisation de membranes hydrophiles apparaît comme la solution retenue par de nombreux auteurs et industriels.

Nous distinguons deux types de filtration, la filtration frontale et la filtration tangentielle. En mode frontal (**Figure II.6.a**), la suspension à traiter est amenée perpendiculairement à la surface de la membrane. Dans ce cas, une accumulation de matière se produit et forme une couche qui diminue la porosité et, par la même le débit de filtration. Afin d'éviter ce genre de problèmes, la filtration tangentielle apparaît comme une alternative (**Figure II.6.b**). Le débit du flux d'alimentation, orienté parallèlement à la surface de la membrane, crée un écoulement turbulent qui chasse les particules de la surface de la membrane diminuant ainsi leur effet colmatant.

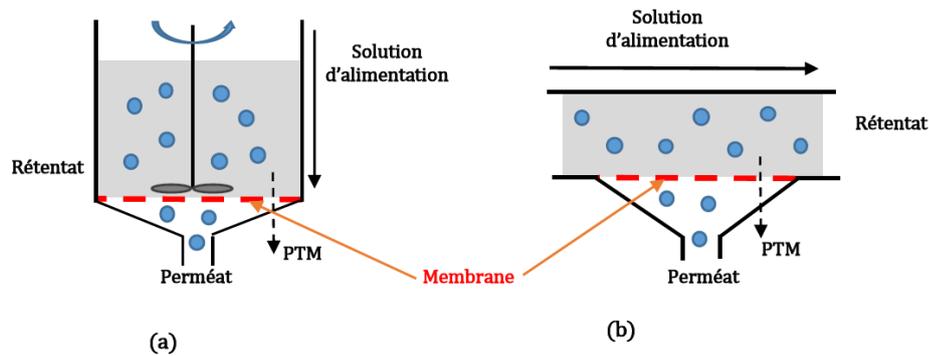


Figure II.6 : Différents modes de filtration par membrane : a) filtration frontale, b) filtration tangentielle

II.5.1.2. Paramètres caractérisant la filtration

Les performances des procédés membranaires sont évaluées par plusieurs paramètres spécifiques à la filtration.

a) Flux de perméat :

Le flux de perméat (J_p) correspond au volume de perméation (V_p) qui traverse la membrane par unité de temps (t) et de surface de membrane (A). Il s'exprime en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ou en $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

$$J_p = \frac{V_p}{A \cdot t} \quad (\text{II.2})$$

b) La perméabilité de la membrane

La perméabilité ou perméabilité hydraulique (L_p) de la membrane est un paramètre qui caractérise la membrane dans un solvant donné. On la calcule d'après le flux de perméat et la pression transmembranaire avec la loi de Darcy.

$$J_p = L_p * PTM \quad (\text{II.3})$$

La loi de Darcy est applicable dans une certaine gamme de pression. En effet, à pression élevée, il peut y avoir limitation du gonflement de la membrane (compaction) si la pression appliquée est trop élevée (**Figure II.7**).

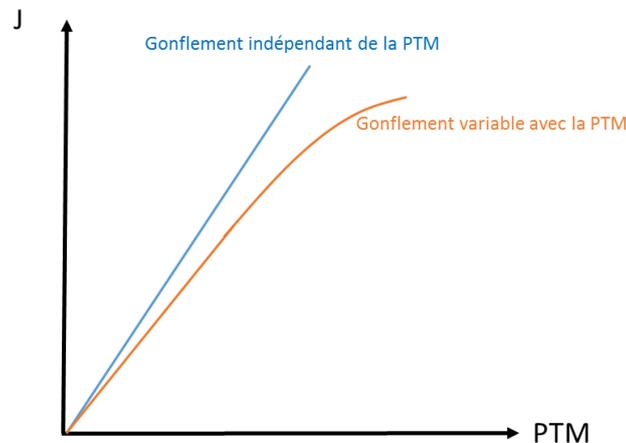


Figure II.7 : Flux du solvant pur dans le cas d'une membrane à gonflement constant ou variable avec la PTM

La perméabilité dépend du gonflement de la membrane et de la viscosité du solvant (η). Elle dépend donc de la température. On définit la résistance hydraulique de la membrane R_m avec la formule suivante :

$$L_p = \frac{1}{\eta * R_m} \quad (\text{II.4})$$

c) Facteur de réduction volumique

Lorsque le perméat est extrait de façon continue, le volume de l'alimentation diminue. On caractérise cette diminution du volume d'alimentation par le facteur de réduction volumique (FRV) qui correspond au volume initial de l'alimentation divisé par le volume final de l'alimentation.

$$FRV = \frac{\text{Volume initial de l'alimentation}}{\text{Volume final de l'alimentation}} \quad (\text{II.5})$$

d) Taux de rétention ou de rejet

Le taux de rejet ou de rétention (R) représente la fraction de soluté retenue par la membrane. Il permet de caractériser la sélectivité de la membrane. On distingue le taux de rejet observé (R_{obs}) calculé à partir de l'équation suivante :

$$R_{obs} = \left(1 - \frac{C_p}{C_R}\right) * 100 \quad (\text{II.6})$$

Avec C_p : Concentration du soluté dans le perméat.

C_R : Concentration du soluté dans le rétentat.

Une rétention de 100% est obtenue si le soluté est totalement retenu par la membrane et la rétention est de 0% si le soluté traverse totalement la membrane.

Le taux de rejet observé est une grandeur accessible par l'expérience mais dépendante des conditions hydrodynamiques, notamment de la polarisation de concentration. Si le phénomène de polarisation de concentration apparaît, alors, la concentration au voisinage de la membrane (C_m) devient différente de celle dans le rétentat (dans l'alimentation). On définit alors un taux de rejet intrinsèque (R_{int}) qui est donné par l'équation suivante :

$$R_{int} = \left(1 - \frac{C_p}{C_m}\right) * 100 \quad (\text{II.7})$$

Le taux de rejet intrinsèque est une grandeur calculable et indépendante des conditions hydrodynamiques, il permet la comparaison entre des membranes de géométries différentes.

II.5.1.3. Phénomènes limitant le transfert de masse

a) Colmatage

Le colmatage est l'un des problèmes majeurs des procédés de séparations membranaires. Il peut être défini comme la conséquence de l'ensemble des phénomènes produisant une diminution continue du flux de perméation au cours du temps. Ces phénomènes résultant du passage de la matière de la phase liquide à la phase solide, entraîne la formation un dépôt « un gâteau » sur la surface de la membrane ou dans la matrice de la membrane conduisant au bouchage des pores. On distingue deux types de colmatages, le

colmatage réversible et le colmatage irréversible. Le colmatage réversible disparaît avec l'arrêt de la filtration ou après un simple rinçage avec le solvant pur. Tandis que, le colmatage irréversible pour lequel un nettoyage chimique spécifique est nécessaire pour le faire disparaître. Toutes fois, on peut limiter le colmatage par :

- Opérer en mode de filtration tangentielle.
- Vitesse d'écoulement importante (augmentation de la contrainte de cisaillement).
- Rétrolavage : une inversion périodique des compartiments basse et haute pression.
- Insertion de promoteurs de turbulence (espaceurs à filaments).

Pour prendre en compte le colmatage, on utilise un modèle de résistance en série et on définit une résistance totale (R) à la filtration qui est la somme de la résistance hydraulique (R_m) et de la résistance due au colmatage (fouling) notée R_f .

$$R = R_m + R_f \quad (\text{II.8})$$

L'amélioration de l'hydrophilie ou de propriétés anti colmatantes des membranes ne peut se faire au détriment d'autres propriétés essentielles au bon fonctionnement d'une membrane. Cette dernière doit en premier lieu avoir de bonnes propriétés de transfert de matière (perméabilité, sélectivité). Sa structure doit être dépourvue de macro-défauts pour résister mécaniquement aux contraintes de pression lors de la filtration ou des rétro-lavages. Enfin, elle doit résister chimiquement aux rétro-lavages chimiques, imposant des contraintes spécifiques sur le choix des matériaux constitutifs des membranes.

b) Polarisation de concentration

La membrane constitue une barrière physique au passage des molécules dans le perméat d'où une accumulation d'espèces en amont de la membrane sur une épaisseur de quelques microns à quelques dizaines de microns dans une zone appelée « couche de polarisation » (**Figure II.8**). On différencie donc la concentration dans l'alimentation (C_a) de la concentration au voisinage de la membrane (C_m). Ce phénomène de polarisation de concentration engendre une rétrodiffusion des espèces accumulées au voisinage de la surface vers le cœur de la solution d'alimentation.

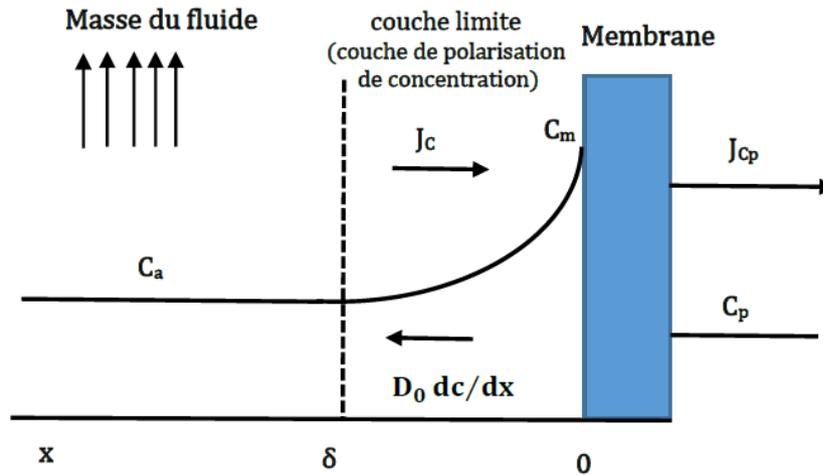


Figure II.8 : Polarisation de concentration

Pour tenir compte de l'effet de polarisation de concentration, un modèle dérivé de la théorie du double film est habituellement utilisé. Ce modèle, dit modèle du film Michaels [7], consiste à considérer que la concentration en soluté dans la couche de polarisation est supérieure à la concentration dans le cœur de la solution d'alimentation. Cette différence de concentration induit un phénomène de diffusion qui tend à équilibrer les concentrations dans l'alimentation et au niveau de la membrane. Ce phénomène s'oppose au phénomène de convection : c'est la rétrodiffusion. Ce phénomène peut être décrit par la loi de Fick :

$$J_{dif} = -D_i * \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{II.9})$$

L'équation bilan est la suivante :

$$J = J_V c - D \frac{dc}{dx} = J_V c_p \quad (\text{II.10})$$

II.5.1.4. Différents types de procédés presso-membranaires

Selon la porosité de la membrane et la pression appliquée, on peut distinguer :

a) La microfiltration

Elle met en œuvre des membranes dont le diamètre des pores est compris entre 0,1 et 10 μm. Ces membranes stoppent les particules de taille relativement élevée comme les particules en suspension et les bactéries. Elles peuvent également stopper certains ions ainsi que des colloïdes si ces derniers se fixent sur des particules plus grandes par complexation, précipitation ou floculation. Toutefois, l'objectif principal de la microfiltration est une séparation solide-liquide.

b) L'ultrafiltration

Les pores des membranes ont un diamètre compris entre 1 et 100nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules comme les sels et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes).

c) La nanofiltration

Elle permet la séparation de composés de taille voisine à celle du nanomètre. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 300 g/mol sont fortement retenus, tandis que les ions monovalents et les composés non ionisés de masses molaires inférieures à 300 g/mol sont partiellement transmis.

d) L'osmose inverse

Ce procédé requière une pression très élevée et l'utilisation de membranes très peu poreuses ou dense. Cette filtration membranaire est utilisée pour laisser passer le solvant (l'eau dans la majeure partie des cas) en arrêtant les plus petites particules comme les sels ou les composés dissout dans ce dernier.

La **Figure II.9** représente les différents procédés de filtration selon la nature et la taille des particules filtrées :



Figure II.9 : Procédés de filtration et nature des particules filtrées [8]

e) La pervaporation :

La pervaporation est un procédé de séparation membranaire appliqué pour la séparation des mélanges liquides. Les membranes polymériques utilisées en pervaporation sont denses (absence de pores dans la couche active). Les premières membranes utilisées dans ce type de procédé étaient constituées d'une seule couche épaisse de polymère. Le développement technologique et l'amélioration de la qualité des membranes anisotrope « asymétrique » ont accéléré la recherche dans le domaine de la pervaporation.

L'évaporation d'un mélange liquide à travers une membrane dense conduit au passage d'une vapeur, dans le compartiment aval, de composition généralement différente de celle de la charge dont elle est issue. Le transfert de matière est entretenu en maintenant le compartiment aval sous faible pression par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide (**figure II.10**).

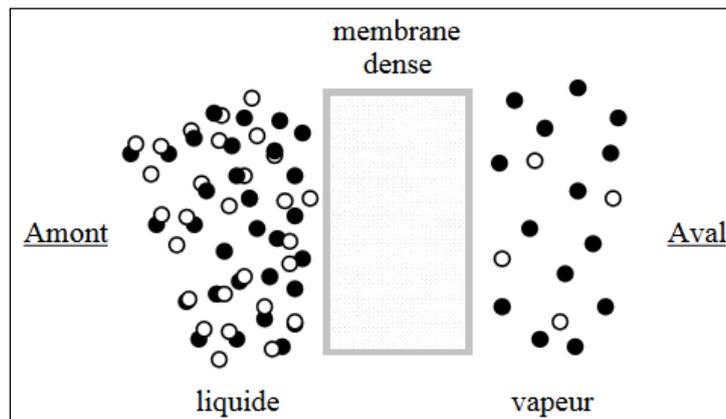


Figure II.10 : Schéma représentatif de la pervaporation

Il s'agit donc d'un procédé dans lequel les espèces transférées subissent un changement d'état (vaporisation). Mais, à la différence de la simple évaporation qui se produit en distillation, l'interposition de la membrane modifie la composition de la charge à travers l'intervention de deux processus complémentaires. Tout d'abord, il se produit une inégale sorption des espèces à la face amont en contact avec le liquide ; ce qui revient à modifier la composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. Suite à ce facteur d'ordre thermodynamique, un deuxième facteur, d'ordre cinétique, intervient pour modifier la composition du mélange transféré ; il s'agit de l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité).

II.5.1.5. Procédés utilisant un gradient de concentration

Ces procédés permettent de modifier les proportions d'un mélange gazeux ou liquide en faisant intervenir les affinités respectives des solutés, pour la membrane. Sous l'effet d'un gradient de concentration, les solutés traversent la membrane en passant d'une solution concentrée vers une solution diluée jusqu'à égalité des potentiels chimiques dans les deux compartiments séparés par la membrane, la vitesse de passage étant fonction de la taille moléculaire et du gradient de concentration. Parmi ces procédés on peut citer la dialyse.

II.5.1.5.1. La Dialyse

La Dialyse est un procédé simple au cours duquel de petits solutés passent d'une solution plus concentrée vers une solution moins concentrée à travers une membrane semi-perméable jusqu'à ce que l'équilibre soit établi (**figure II.11**). Puisque la membrane poreuse permet aux plus petits solutés de passer de façon sélective en retenant les plus gros éléments, la dialyse peut être utilisée de façon efficace comme procédé de séparation basé sur la taille des molécules. Les conditions de dialyse peuvent être contrôlées ou modifiées afin d'obtenir les résultats souhaités quelque soit le domaine d'application de la dialyse. Pour chaque utilisation, le seuil de rétention moléculaire choisi, (MWCO) doit permettre le meilleur rendement possible.

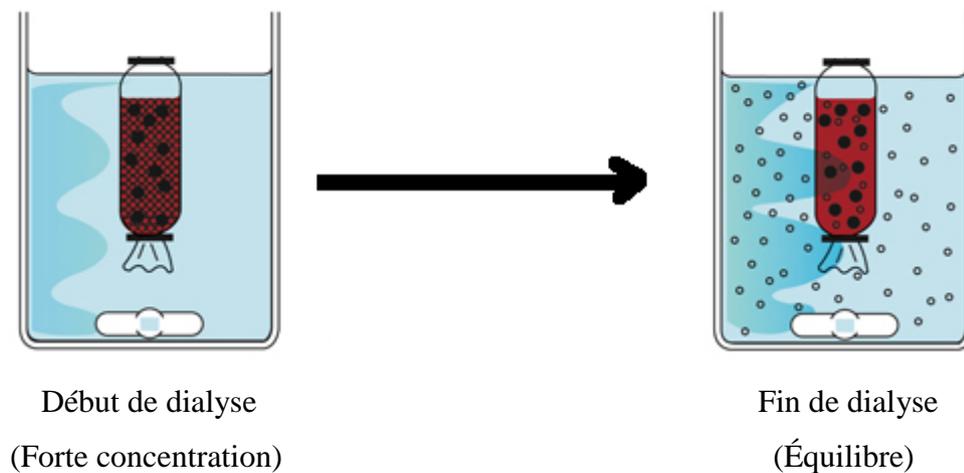


Figure II.11 : Schéma représentatif de la dialyse.

II.5.1.5.2. Différents types de transport

Une membrane ne peut pas être considérée simplement comme une barrière de diffusion. Elle peut donner lieu à des interactions chimiques plus ou moins fortes avec les entités qui la traversent. Selon la nature du processus mis en jeu au cours du transport, on distingue :

- **Le transport passif** : l'espèce transportée ne réagit pas avec une autre espèce présente dans la membrane. Il n'intervient alors qu'un seul gradient de potentiel.
- **Le transport facilité** : l'espèce transportée réagit avec une espèce présente dans la membrane facilitant son transport. Plusieurs gradients de potentiel peuvent intervenir.

a) Le transport passif :

Ce type de transport intervient lorsque l'espèce considérée **A**, soluble dans la membrane, présente un gradient de concentration entre les deux phases aqueuses. Elle se déplace alors du milieu le plus concentré vers le milieu le plus dilué jusqu'à l'équilibre des concentrations.

L'espèce **A** diffuse dans le sens qui tend à annuler sa différence de potentiel chimique, on aura alors à l'équilibre :

$$\mu^{A_{\text{mont}}} = \mu^{A_{\text{aval}}} \quad (\text{II.11})$$

Le processus est du type solubilisation-diffusion. Il se déroule en trois étapes :

- Absorption de l'espèce **A** à l'interface amont.
- Diffusion à travers la membrane.
- Désorption à partir de l'interface aval.

b) Le transport facilité

Le transport facilité s'effectue lorsque l'espèce qui diffuse est susceptible de réagir chimiquement avec une substance **T** (généralement un transporteur ou un extractant) présente dans le milieu (membrane) qu'elle traverse. Il s'agit alors d'un mécanisme de diffusion-réaction qui se déroule en quatre étapes :

- Sorption de l'espèce **A** à l'interface amont.
- Complexation de **A** par le transporteur **T** au voisinage de l'interface amont.
- Diffusion simultanée de l'espèce **A** et du complexe **AT** sous l'effet de leurs gradients d'activité.
- Dissociation du complexe **AT** au voisinage de l'interface aval.

Selon la nature du transporteur présent dans la membrane, on peut distinguer plusieurs types de transport facilité :

b.1) Le transport facilité simple

Ce type de transport est réalisé avec un extractant solvantant.

Le transporteur **T** complexe **A** à la 1^{ère} interface. Le complexe formé **AT** (par des liaisons faibles physiques et réversibles) diffuse à travers la membrane, libère **A** à la 2^{ème} interface dans la phase aval et rediffuse vers la phase amont (**Figure II-12**) :

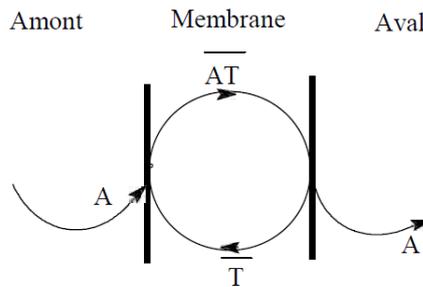


Figure II-12 : Transport facilité simple

b.2) Le transport couplé

Dans le cas du transport couplé, la phase d'alimentation est constituée par deux espèces **A** et **B** capables de former un complexe dans la phase membranaire.

Dans ce type de transport on distingue deux cas :

b.2.1) Le co-transport

Ce type de transport est observé lorsque **A** et **B** portent des charges de signes opposés. Le transporteur **T** est généralement neutre ou basique. Le processus se déroule selon le schéma représenté sur la **figure II-13** :

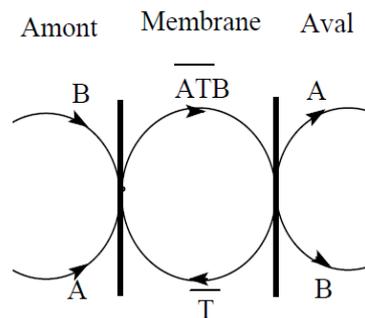


Figure II-13 : Co-transport

b.2.2) Le contre-transport

On observe ce type de transport lorsque **A** et **B** sont de même charge. L'extractant **T** est alors un échangeur d'ions. La figure II-14 explique le déroulement du processus de transport.

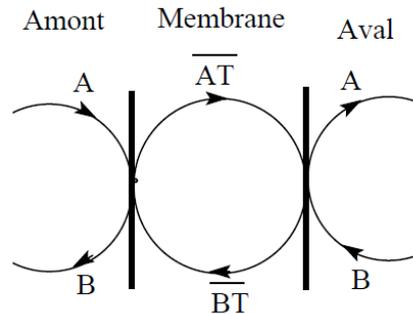


Figure II-14 : Contre-transport

II.5.1.6. Procédés membranaires utilisant un gradient de température

Lorsque la membrane sépare deux phases maintenues à deux températures différentes, il se produit alors un transfert de chaleur de la phase à température élevée vers la phase à basse température. En plus de ce flux de chaleur, il peut se produire un transfert de matière, on distingue alors :

- La thermo-osmose.
- La distillation par membrane. (Figure II.15)

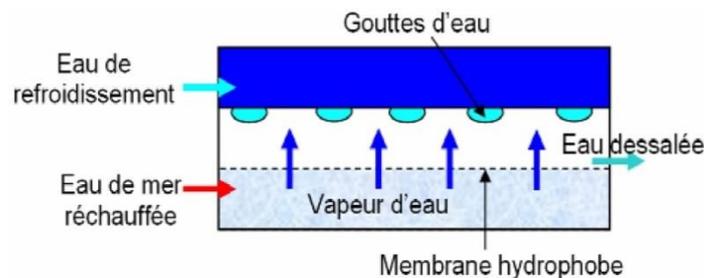


Figure II.15 : Schéma représentatif de la distillation par membrane utilisée dans le dessalement d'une eau de mer

II.5.1.7. Procédés électro-membranaires

Les procédés électro-membranaires sont des procédés membranaires dont la force de transfert est une différence de potentiel électrique. Ces procédés combinent le caractère perméable des membranes échangeuses d'ions et la différence de potentiel électrique qui est liée à l'aptitude des ions chargés à conduire le courant. Les membranes mises en jeu sont des membranes organiques denses fonctionnalisées appelées membranes échangeuses d'ion (MEI) ou membranes perméables aux ions (MPI). Elles sont sélectives les unes aux cations et

impermeables aux anions, c'est les membranes échangeuses de cations (MEC) ou membranes perméables aux cations (MPC), les autres se comportent de manière inverse et représentent les membranes échangeuses d'anions (MEA) ou membranes perméables aux anions (MPA). Ces membranes sont placées alternativement entre deux compartiments qu'elles séparent, un compartiment central de dilution et un compartiment de concentration. Aux extrémités sont logées les électrodes.

En présence de la force motrice correspondant à un gradient de potentiel électrique, les ions positifs d'une solution ionique migrent vers la cathode, tandis que les ions négatifs migrent vers l'anode.

Le procédé le plus utilisé à l'échelle industrielle est l'électrodialyse [9] (Figure II.16).

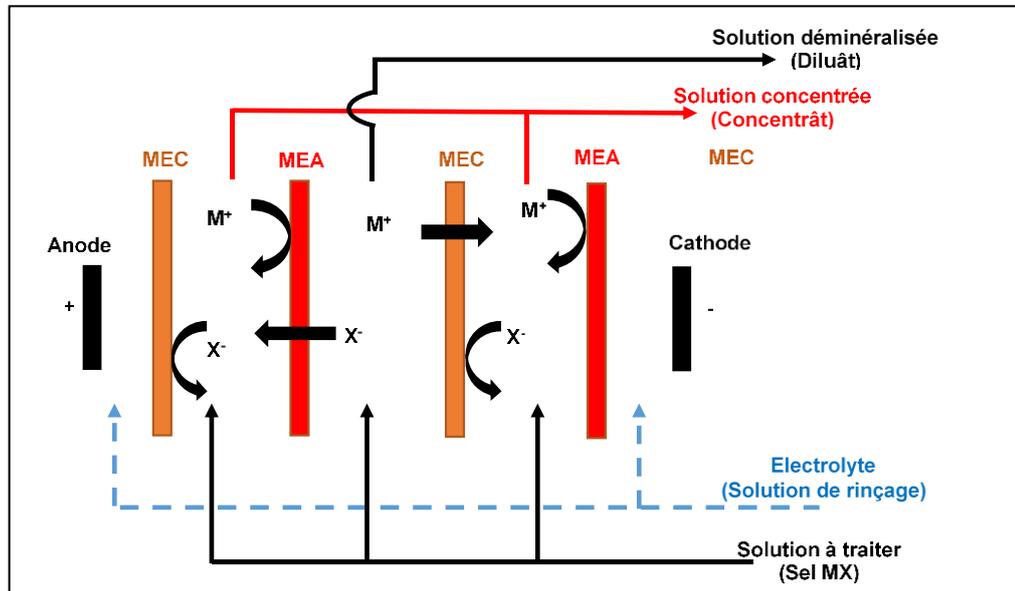


Figure II.16 : Schéma représentatif du principe de l'électrodialyse (MEC et MEA sont des membranes échangeuses de cations et d'anions, respectivement)

II.5.1.7.1. Propriétés physicochimiques des membranes échangeuses d'ions

Selon l'application de la membrane échangeuse d'ions, les caractéristiques à évaluer sont différentes. Les membranes échangeuses d'ions utilisées dans l'électrodialyse et l'électrolyse en tant que séparateurs doivent être évaluées pour : (1) la capacité d'échange, (2) le gonflement des membranes, (3) le nombre de transport du contre-ion, (4) la permselectivité, (5) l'exclusion ionique et potentiel de Donnan, (6) la diffusion et autodiffusion, (7) la résistance électrique et (8) la stabilité mécanique et chimique.

a) Capacité d'échange des membranes

La capacité d'échange d'ions (CEI) est l'une des propriétés fondamentales des MEIs, elle représente le nombre total de sites échangeurs (charges fixes ou groupements fonctionnels) disponibles par gramme de membrane sèche. Sa valeur est rapportée à l'unité de surface ou de masse du matériau sec.

La capacité d'échange, est habituellement exprimée millimoles par gramme ou en équivalents-grammes par kg (ou meq/g) ou encore en équivalents-grammes par m². On peut remarquer que la valeur de la capacité d'échange dépend des conditions expérimentales car le poids de la membrane sèche dépend de la nature du contre-ion.

Expérimentalement, la capacité d'échange d'ions d'une membrane est facilement déterminée par titrage des ions fixes avec NaOH 1N dans le cas d'une membrane échangeuse de cations (MEC) ou HCl 1N dans le cas d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Pour ces essais, les membranes échangeuses de cations et d'anions sont équilibrées pendant environ 24 h dans du HCl 1N ou NaOH 1N respectivement, puis rincées sans chlorure ou sodium pendant 24 h avec de l'eau désionisée. La capacité d'échange d'ions des échantillons est ensuite déterminée par titrage en retour avec NaOH 1 N ou HCl 1 N, respectivement. Les capacités d'échange sont calculées en utilisant respectivement les équations suivantes :

$$CEI_{MEC} = \frac{V_{sol}C_{H^+}}{m_{sec}} \quad (\text{II.12})$$

$$CEI_{MEA} = \frac{V_{sol}C_{OH^-}}{m_{sec}} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

- CEI : Capacité d'échange d'ions.
- V_{sol} : Volume ajouté.
- C_{H^+} : Concentration des ions hydronium.
- C_{OH^-} : Concentration des ions hydroxyde.
- m_{sec} : Masse de la membrane sèche.

b) Gonflement des membranes

Le gonflement des membranes est dû à la pénétration du réseau macromoléculaire qui forme la structure de la membrane par le solvant. En particulier, l'eau est retenue par les sites échangeurs à caractère hydrophile. Le gonflement est limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes qui constituent la trame de la membrane. Le gonflement est favorisé par : La polarité du solvant, une forte capacité d'échange, une forte solvation des sites fixes ionisés et des contre-ions, une dissociation complète de l'échangeur, une faible valence des contre-ions.

Pour la quantification du taux de gonflement ou la teneur en eau, les échantillons de membranes (équilibrés dans l'eau déminéralisée à une température donnée) sont pesés sous forme humide et après séchage dans un four à vide à température élevée jusqu'à ce qu'un poids constant soit atteint. La teneur en eau (T_e) est calculée comme étant la différence de poids de la membrane humide (m_h) et sèche (m_s) exprimée en pourcentage en utilisant l'équation :

$$T_e = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100\% \quad (\text{II.14})$$

c) Le nombre de transport du contre-ion

Le nombre de transport est une mesure de la permselectivité des contre-ions à travers la membrane échangeuse d'ions du fait que le courant est porté préférentiellement par les contre-ions. Le nombre de transport (\bar{t}_i) représente la fraction du courant électrique transportée par un ion d'une solution d'électrolyte connue au travers de la membrane. Son expression est :

$$\bar{t}_i = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{tot}} \quad (\text{II.15})$$

$$\sum_i \bar{t}_i = 1 \quad (\text{II.16})$$

avec

- i_i : la densité de courant transporté par l'ion i (exprimée en $A.m^{-2}$)
- i_{tot} : la densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution.

La densité de courant i_i est reliée au flux d'ion, de charge z correspondant, (J exprimé en $mol.m^{-2}$) par l'expression :

$$i_i = z_i \cdot F \cdot J_i \quad (\text{II.17})$$

L'expression du nombre de transport d'un ion i dans la membrane parmi j ions est donc :

$$\bar{t}_i = \frac{z_i J_i}{\sum (z_j J_j)} \quad (\text{II.18})$$

d) Permselectivité des membranes

La permselectivité décrit l'aptitude d'une membrane à favoriser la migration d'un type d'ion (contre-ion) tout en empêchant la migration des ions de signe contraire (co-ion). Ce n'est pas une constante caractéristique de la membrane : elle dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations, elle est donnée pour chaque ion par l'expression suivante :

$$\varphi = \frac{\bar{t} - t}{1 - t} \quad (\text{II.19})$$

Avec \bar{t} et t sont les nombres de transport de l'ion considéré dans la membrane et dans la solution, respectivement.

La permselectivité est comprise entre 0 et 1, une membrane est d'autant plus sélective que φ se rapproche de 1. En effet, dans une membrane idéalement permselective, en application du principe du Donnan, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane. Le courant est entièrement transporté par les contre-ions. Donc, on a $\varphi = 1$ ce qui correspond à $\bar{t} = 1$. Inversement, la permselectivité de la membrane s'approche de zéro lorsque le nombre de transport des ions à l'intérieur de la membrane est identique à celui de la solution électrolytique.

e) L'exclusion de Donnan des co-ions

La perméabilité sélective à un seul type d'ion est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane, les sites fixés sur la matrice polymère sont en équilibre avec les contre-ions de charges opposées mobiles en solution pour garantir la neutralité électrique de la membrane. Les ions libres en solution de même charge que celles des sites fonctionnels sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan. L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente : le potentiel de Donnan.

f) Diffusion à travers les membranes

En l'absence de champ électrique, une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions de concentrations différentes de part et d'autre de la membrane, le transfert ionique qui s'effectue du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré est appelé: la diffusion ionique.

g) Résistance électrique des membranes

La résistance électrique des membranes échangeuses d'ions est l'un des facteurs importants qui déterminent les besoins énergétiques lors de son utilisation dans des procédés comme l'électrodialyse, l'électrolyse à membrane ou dans les piles à combustibles, elle doit être la plus faible possible afin d'éviter des chutes ohmiques élevées. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation. Généralement, elle est exprimée

par la résistance spécifique de la membrane qui est définie comme une résistance par unité de surface ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). Elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique. Elle est comprise entre 0,7 et 18 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$ suivant les caractéristiques des membranes.

h) Stabilités mécanique et chimique des membranes

L'introduction de membranes dans des modules de géométries filtre-presse ou plan spiralé [1, 2] nécessite une bonne tenue mécanique pour pouvoir résister aux différences de pression sans être déformées ou percées. De plus, il est nécessaire d'avoir une bonne stabilité dimensionnelle quand les concentrations en électrolytes des solutions externes et/ou la nature du solvant varient. Les membranes sont parfois renforcées par des trames qui leur confèrent un point d'éclatement élevé.

La membrane peut se trouver dans des milieux agressifs tels que les acides, les bases ou les solutions oxydantes. Il ne faut pas que la membrane se dégrade au contact de ces milieux. Le polymère et les sites fonctionnels doivent résister à des conditions extrêmes.

II.5.1.7.2. Equation de transport membranaire

La membrane est considérée comme une phase épaisse assimilable à une solution et séparant deux phases aqueuses adjacentes. La force active est le gradient de potentiel électrochimique de part et d'autre de la membrane.

Le flux de transport est exprimé par la relation suivante :

$$J = \frac{\Delta n}{S \Delta t} \quad (\text{II.20})$$

Avec :

- Δn : La variation du nombre de mole des ions,
- Δt : L'intervalle de temps et
- S : La surface de la membrane.

Le flux est donné en ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$).

II.5.1.7.3. Les techniques de mesure de la résistance électrique

Les membranes échangeuses d'ions (MEIs) sont utilisées dans divers procédés industriels et dispositifs électrochimiques tels que l'électrodialyse ou les piles à combustible, respectivement. La conductivité électrique est l'une des caractéristiques les plus importantes des MEIs qui définit leur aptitude pratique. Par exemple, en électrodialyse, le gradient de potentiel électrique (force motrice) appliqué à travers une MEI, et donc la consommation énergétique spécifique requise pour opérer une séparation donnée, dépendent de la

conductivité électrique de la membrane. Cette dernière peut être déterminée à partir des mesures de résistance électrique. Il a été rapporté, cependant, que la valeur expérimentale mesurée de la conductivité électrique dépend de la méthode de mesure [10-16].

Les différentes méthodes qui ont été mises en œuvre pour mesurer la résistance électriques des MEIs peuvent être classées en différentes catégories selon trois critères principaux, à savoir :

- a. La direction de mesure normale ou latérale : les lignes de courant peuvent être orientées normalement ou parallèlement à la surface de la membrane.
- b. La nature du contact membrane/électrode : les électrodes peuvent être en contact avec la membrane ou non.
- c. La nature du courant injecté : on peut utiliser un courant continu (DC) ou un courant alternatif (AC).

Des mesures normales effectuées dans les modes AC et DC ont été rapportées dans la littérature. En mode AC, les techniques les plus utilisées sont (i) la méthode de la différence utilisant une pince de mesure (**figure II.17**) : c'est une méthode sans contact électrode/membrane dans laquelle la résistance membranaire est obtenue à partir de la différence entre la résistance de la cellule mesurée avec et sans la membrane [17-333], et (ii) la méthode de la cellule à mercure (**figure II.18**) avec contact électrode/membrane [34-42].

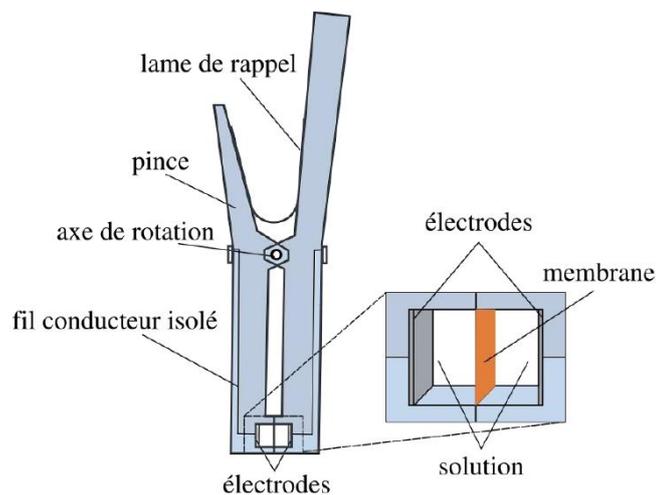


Figure II.17 : Schéma de la pince de mesure [43]

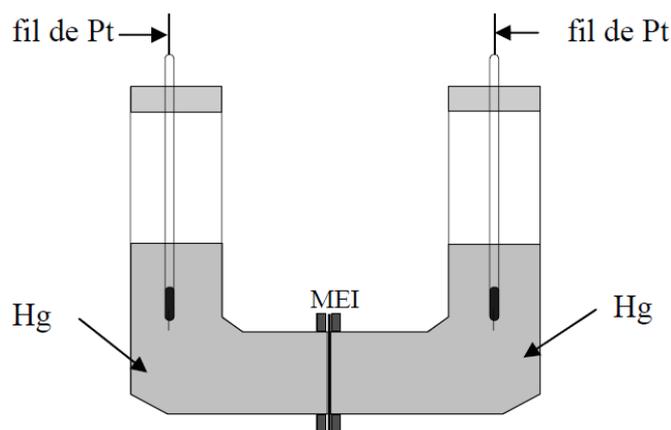


Figure II.18 : Schéma de la cellule à mercure [44]

La méthode de la différence ne permet pas de caractériser les MEIs dans des solutions trop diluées puisque la méthode devient très imprécise, car la résistance de la solution augmente beaucoup par rapport à celle de la membrane (dans la plupart des travaux, les mesures n'ont pas été effectuées avec des concentrations d'électrolyte inférieures à $\sim 0,01$ M). D'autre part, la méthode de la cellule à mercure permet, en principe, de caractériser des MEIs dans des solutions de n'importe quelle concentration. Cependant, la mesure peut être affectée par le séchage partiel (dégonflement) des échantillons membranaires lorsqu'ils sont transférés de la solution d'équilibre à la cellule de mesure et des résultats peu reproductibles ont été rapportés avec cette technique [11]. L'utilisation d'un métal hautement toxique, le mercure, est un autre inconvénient de cette méthode.

Les mesures effectuées en mode DC ont également été rapportées pour des cellules avec de différentes configurations, parmi lesquelles, la cellule de Guillou (**figure II.19**) sans contact électrode/membrane [10], des cellules à six compartiments avec un arrangement à quatre électrodes (**figure II.20**) [45-47] ou des cellules à deux compartiments avec un arrangement à quatre électrodes (**figure II.21**) [48]. Un inconvénient majeur des méthodes impliquant des mesures en mode DC est la formation de couches limites de diffusion aux interfaces membrane / solution, ce qui a un impact sur les mesures de résistance, en particulier à faible concentration en électrolyte [10].

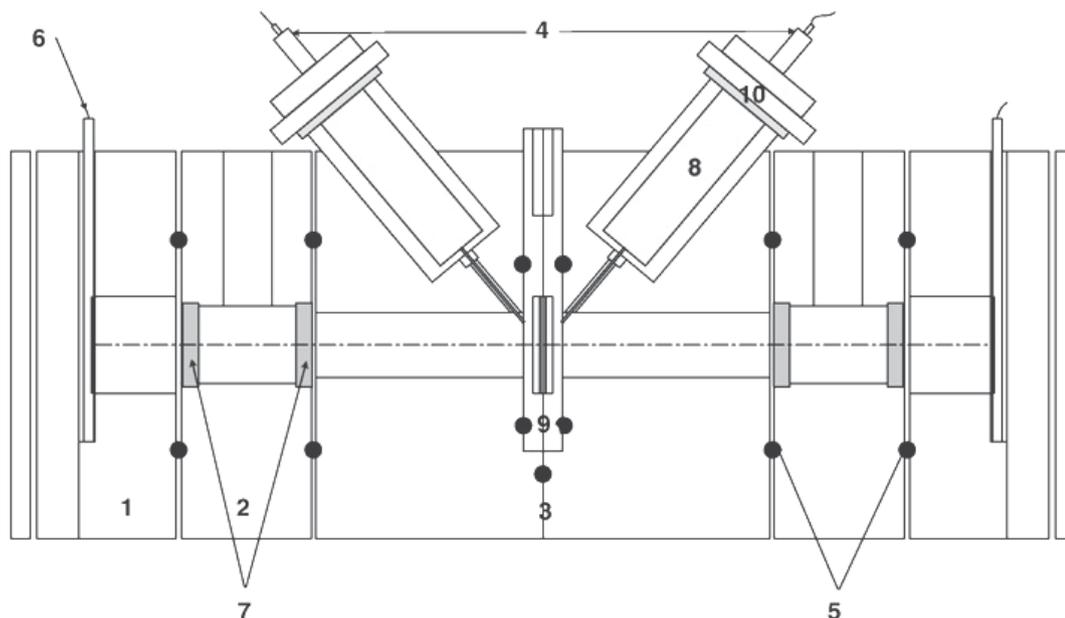


Figure II.19 : Schéma de la cellule de Guillou [49]

(1 : Compartiment d'injection ; 2 : Compartiment intermédiaire ; 3 : Compartiment central ; 4 : Electrodes de référence ; 5 : Joints toriques ; 6 : Porte électrode ; 7 : disque en verre fritté ; 8 : Support d'électrode ; 9 : Porte membrane ; 10 : Cale)

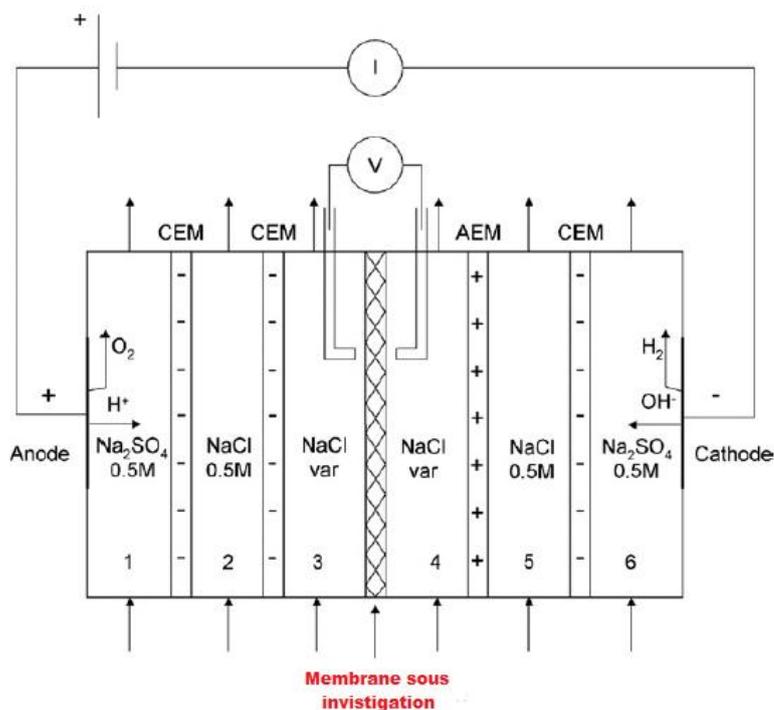


Figure II.20 : Schéma de la cellule à six compartiments [46]

(MEC : membrane échangeuse de cations, MEA : membrane échangeuse d'anions, V : la différence de potentiel sur les capillaires de Haber-Luggin (en V), I : l'intensité du courant électrique (en A)).

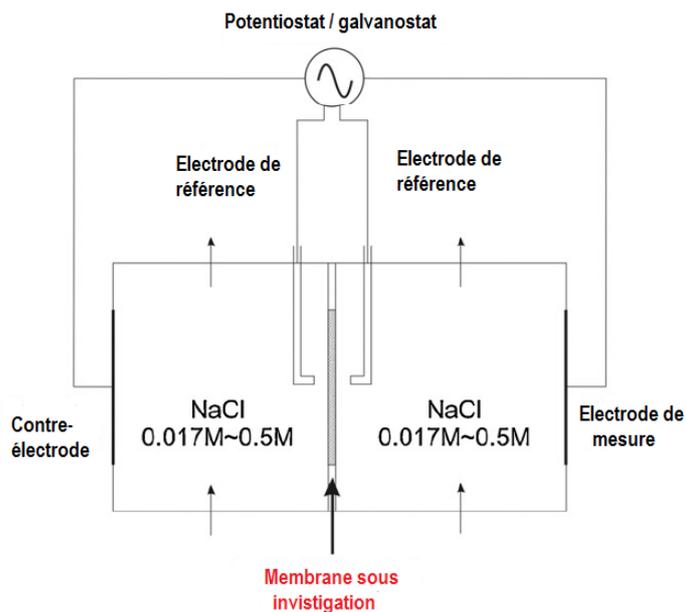


Figure II.21 : Schéma de la cellule à deux compartiments [48]

La mesure de la résistance électrique effectuée en configuration latérale a également été rapportée en mode AC [13, 15, 50-55]. Le plus souvent, les extrémités de la membrane sont mises en contact avec des feuilles métalliques ou des électrodes filaires (configuration en contact direct) (**figure II.22**). On a soutenu que dans une telle configuration la conduction peut être seulement superficielle et non pas dans tout le volume formant l'épaisseur de la membrane et que la conductivité ainsi obtenue peut ne pas refléter la conductivité réelle de la membrane [10].

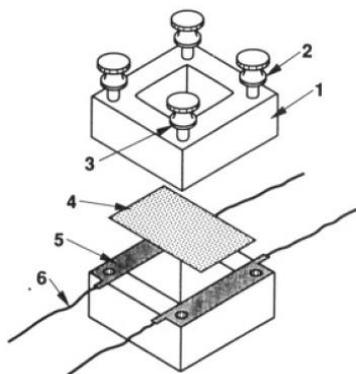


Figure II.22 : Cellule utilisée pour déterminer la résistance électrique de la membrane en mode latéral [56]

(1 : bloc Kel-F ; 2 : Vis à oreilles ; 3 : Zone ouverte pour permettre l'équilibrage ; 4 : Echantillon de membrane ; 5 : Film noirci de Pt ; 6 : Fil de ruban en Pt).

II.5.2. Travaux antérieurs

Actuellement les procédés membranaires se développent très rapidement suite à leurs nombreux avantages et leurs diverses applications.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la séparation et de la valorisation des ions métalliques en utilisant les différentes techniques membranaires.

L'utilisation des polymères pour l'élaboration de nouvelles membranes perméables en substitution des membranes commerciales a été l'objet de plusieurs travaux de recherche durant cette dernière décennie. La majorité de ces travaux se sont basés sur la synthèse de nouvelles membranes organiques à base du polymère triacétate de cellulose, leur mise en œuvre et leur étude physico-chimique des techniques de séparation utilisant de nouveaux matériaux polymériques [57-62].

L'amélioration des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des membranes a été réalisée, par la suite, en synthétisant une nouvelle série de membranes organiques à base de plusieurs polymères tels que : le poly4-vinyle pyridine (P4VP), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le polyéthylène glycol (PEG) et le poly chlorure de vinyle (PVC). Une étude des différents paramètres influençant la séparation et la récupération des métaux toxiques en utilisant les membranes synthétiques en les comparant avec des membranes commerciales à base du polypropylène a été effectuée [63].

Afin d'améliorer la sélectivité et l'efficacité de ces techniques, l'association synergique entre la séparation par membrane échangeuse d'ions et l'énergie solaire à travers la photo électrochimie a été mise en œuvre.

La première combinaison de ce nouveau procédé a été réalisée en utilisant une membrane synthétique afin de déposer le cadmium et/ou le plomb par voie photo-électrochimique en utilisant une électrode semi-conductrice synthétique de type « p-CuFeO₂ ».

La membrane polymérique est constituée du triacétate de cellulose (TAC) avec le tributylphosphate (TBP) comme transporteur d'ions et le 2-nitro-phényle octyle éther (NPOE) ou le tris éthylhexyle phosphate (TEHP) comme plastifiants [64]. L'étude du transport des cations à travers ce nouveau procédé hybride a été comparée avec celle utilisant des membranes commerciales échangeuses de cations. Les résultats obtenus ont montré que les membranes synthétisées sont beaucoup plus performantes que les membranes commerciales.

En 2012 A. Yahia Chérif et al [65-66] ont développé une nouvelle classe de membranes polymérique d'inclusion (MPI) pour la séparation de cations. Les membranes synthétisées sont constituées du triacétate de cellulose (TAC) modifiée par des poly-électrolytes (acide polyphosphorique, le polyvinylpyrrolidone, le polyacide acrylique, le polyvinyle alcool et le poly-anetholsulfonique acide) en utilisant du 2-hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) incorporé dans le squelette polymérique en tant que transporteur et le tris-éthylhexyle phosphate (TEHP) ou la glycérine comme plastifiants. Les résultats photo-catalytique ont prouvé que le système combiné $n\text{-WO}_3$ /membranes/ $p\text{-CuFeO}_2$ améliore considérablement le transfert des électrons vers la delafossite CuFeO_2 d'où l'augmentation de la photo-réduction du cadmium.

D. Hamane et al [67] ont étudié la combinaison entre l'adsorption, les membranes polymériques et la photo-catalyse afin de récupérer les ions Pb^{2+} . Le semi-conducteur $p\text{-CuCrO}_2$ est placé à côté de la membrane cationique alors que le semi-conducteur $n\text{-Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ est placé à côté de la membrane anionique. Les membranes synthétisées sont constituées du triacétate de cellulose et modifiées par des poly-électrolytes (PEI, PVA) et plastifiées par le 2-nitrophényle pentyle éther (NPPE).

La photo-électrodialyse a indiqué que le système combiné $p\text{-CuCrO}_2$ /membranes/ $n\text{-Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ améliore considérablement le flux de diffusion de Pb^{2+} où la photo-réduction de ces ions passe de 35% sous lumière artificielle à 86% sous la lumière solaire.

Référence bibliographiques

- [1] J. P. Brun. Procédés de séparation par membranes, Ed Masson, (1989).
- [2] M. Mulder. Basic Principles of membrane Technology, Kluwer Academic Publisher, (1991)
- [3] A. Arzate. Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, Revue de littérature, ACER, 2008.
- [4] A. P. Tamas. Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface, Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences, Faculté des Sciences et de Génie, Université Laval, Québec, 2004.
- [5] J.-Ch. Remigy, S. Desclaux, Filtration membranaire (OI, NF, UF). Présentation des membranes et modules, Techniques de l'Ingénieur, Réf. : W4090 V1, 2007.
- [6] L. Chaabane-Dammak. Thèse de Doctorat Université Paris XII – VAL DE MARNE, France 2007.
- [7] A.S. Michaels, R.F. Baddour, H.J. Bixler, C.Y. Choo, Conditioned Polyethylene membrane as a permselective membrane. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 1 (1962) 14–25.
- [8] E. Kunegel. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France 2013.

- [9] C. Thibault. Analyse bidimensionnelle du transport ionique à travers une membrane échangeuse d'anions, Université Montpellier II, France (2004).
- [10] S. Nouri, L. Dammak, G. Bulvestre, B. Auclair. Comparison of three methods for the determination of the electrical conductivity of ion-exchange polymers. *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 1907–1913.
- [11] L.V. Karpenko, O. A. Demina, G. A. Dvorkina, S. B. Parshikov, C. Larchet, B. Auclair, N. P. Berezina. Comparative Study of Methods Used for the Determination of Electroconductivity of Ion-Exchange Membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 37 (2001) 287–293.
- [12] C. L. Gardner, A. V. Anantaraman. Studies on ion-exchange membranes. II. Measurement of the anisotropic conductance of Nafion®. *J. Electroanal. Chem.*, 449 (1998) 209–214.
- [13] R. F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio. Tangential and normal conductivities of Nafion® membranes used in polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*, 134 (2004) 18–26.
- [14] T. Soboleva, Z. Xie, Z. Shi, E. Tsang, T. Navessin, S. Holdcroft. Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 622 (2008) 145–152.
- [15] V. Subrahmanyam, N. Lakshminarayanaiah. A Rapid Method for the Determination of Electrical Conductance of Ion-Exchange Membranes. *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4314–4316.
- [16] M. Périé, J. Périé. Conductance study of the borate form of an anionic homogeneous membrane by impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 393 (1995) 17–28.
- [17] A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, G. Pourcelly. Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 143 (1998) 249–261.
- [18] N. N. Belaid et al. Conductivité membranaire : interprétation et exploitation selon le modèle à solution interstitielle hétérogène. *Eur. Polym. J.*, 35 (1999) 879–897.
- [19] C. Casademont, P. Sizat, B. Ruiz, G. Pourcelly, L. Bazinet. Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration. *J. Colloid Interface Sci.*, 322 (2008) 215–223.
- [20] J. H. Choi, S.-H. Kim, S.-H. Moon. Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties. *J. Colloid Interface Sci.*, 241(2001)120–126.
- [21] J. H. Choi, S.-H. Moon. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties *J. Colloid Interface Sci.*, 265 (2003) 93–100.
- [22] E. Ayala-Bribiesca, G. Pourcelly, L. Bazinet. Nature identification and morphology characterization of anion-exchange membrane fouling during conventional Electrodialysis. *J. Colloid Interface Sci.*, 308 (2007)182–190.
- [23] L. Chaabane, G. Bulvestre, C. Innocent, G. Pourcelly, B. Auclair. Physicochemical characterization of ion-exchange membranes in water–methanol mixtures. *Eur. Polym. J.*, 42 (2006) 1403–1416.
- [24] M. Boudet-Dumy, A. Lindheimer, C. Gavach. Transport properties of anion exchange membranes in contact with hydrochloric acid solutions. Membranes for acid recovery by electrodialysis. *J. Membr. Sci.*, 57 (1991) 57–68.
- [25] M. S. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Moon. Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA) *J. Membr. Sci.* 207 (2002) 157–170.
- [26] V. Lindstrand, G. Sundström, A.-S. Jönsson. Fouling of electrodialysis membranes by organic substances. *Desalination*, 128 (2000) 91–102.
- [27] B. Bauer, H. Stirathmann, F. Effenberger. Anion-Exchange Membranes with Improved Alkaline Stability. *Desalination*, 79 (1990) 125–144.

- [28] C. M. Oh, C.-W. Hwang, T.-S. Hwang. Synthesis of a quaternarized poly(vinylimidazole-co-trifluoroethyl-methacrylate-co-divinylbenzene) anion-exchange membrane for nitrate removal. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2 (2014) 2162–2169.
- [29] C. W. Hwang, H.-M. Park, C. M. Oh, T. S. Hwang, J. Shim, C.-S. Jin. Synthesis and characterization of vinylimidazole-co-trifluoroethyl- methacrylate-co-divinylbenzene anion-exchange membrane for all-vanadium redox flow battery. *J. Membr. Sci.* 468 (2014) 98–106.
- [30] Y. Kakihana, Y. Ogawa, K. Takamura, N. Kawamura, R. Hara, M. Higa. Characterization of cation-exchange membranes prepared from agraft-copolymer consisting of a polysulfone main chain and styrene sulfonic acid side chains. *Electrochim. Acta*, 129 (2014) 120–126.
- [31] S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. R. Khodabakhshi. Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous cation exchange membranes with various blend ratios of polymer binder. *J. Membr. Sci.*, 351 (2010) 178–188.
- [32] S. Sang, K. Huang, X. Li. The influence of H₂SO₄ electrolyte concentration on proton transfer resistance of membrane/solution interface. *Eur. Polym. J.*, 42 (2006) 2894–2898.
- [33] V. K. Shahi, A. P. Muruges, B. S. Makwana, S. K. Thampy, R. Rangarajan. Comparative investigations on electrical conductance of ion-exchange membranes. *Ind. J. Chem. A*, 39 (2000) 1264–1269.
- [34] X. T. Le. Permselectivity and microstructure of anion exchange membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, 325 (2008) 215–222.
- [35] X. Tongwen, Y. Weihua. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization. *J. Membr. Sci.*, 190 (2001) 159–166.
- [36] N. P. Berezina, E. N. Komkova. A Comparative Study of the Electric Transport of Ions and Water in Sulfonated Cation-Exchange Polymeric Membranes of the New Generation. *Colloid J.*, 65 (2003) 1–10.
- [37] O. A. Demina, N. P. Berezina, T. Sata, A. V. Demin. Transport–Structural Parameters of Domestic and Foreign Anion-Exchange Membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 38 (2002) 896–902.
- [38] C. Gavach, G. Pamboutzoglou, M. Nedyalkov, G. Pourcelly. AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion[®] perfluorosulfonic membranes. *J. Membr. Sci.*, 45 (1989) 37–53.
- [39] G. Pourcelly, A. Oikonomou, C. Gavach. Influence of the water content on the kinetics of counter-ion transport in perfluorosulphonic membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 287 (1990) 43–59.
- [40] G. Pourcelly, A. Lindheimer, G. Pamboutzoglou, C. Gavach. Conductivity of sorbed hydrohalogenic acid in Nafion perfluorosulfonic membranes *J. Electroanal. Chem.*, 259 (1989) 113–125.
- [41] L. X. Tuan, M. Verbanck, C. Buess-Herman, H. D. Hurwitz. Properties of CMV cation exchange membranes in sulfuric acid media. *J. Membr. Sci.*, 284 (2006) 67–78.
- [42] P. Millet. Determination of self-diffusion coefficients from conductivity measurements in perfluorinated ionomer membranes *J. Membr. Sci.*, 50 (1990) 325–328.
- [43] E. D. Belashova. Électroséparation de solutions complexes pour la production d'acides organiques : phénomènes de transport et réactions aux interfaces membrane / solution. Université Montpellier 2 ; 2014. France.
- [44] H. Boulehdid. Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE. Université Libre de Bruxelles ; 2008. Belgique.
- [45] J. J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current–voltage curves and water dissociation. *J. Membr. Sci.*, 162 (1999) 145–154.

- [46] P. Długołeck, B. Anet, S. J. Metz, K. Nijmeijer, M. Wessling. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations. *J. Membr. Sci.*, 346 (2010) 163–171.
- [47] P. Długołeck, K. Nijmeijer, S. Metz, M. Wessling. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *J. Membr. Sci.*, 319 (2008) 214–222.
- [48] P. Długołeck, P. Ogonowski, S. J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, M. Wessling. On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport. *J. Membr. Sci.*, 349 (2010) 369–379.
- [49] R. Ghalloussi-Alloui. Contribution à l'étude du vieillissement de membranes échangeuses d'ions utilisées dans les procédés d'électrodialyse pour l'industrie agroalimentaire. Food and Nutrition. Université Paris-Est ; INSAT, 2012. France.
- [50] L. Maldonado, J.-C. Perrin, J. Dillet, O. Lottin. Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties. *J. Membr. Sci.*, 389 (2012) 43–56.
- [51] T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura, T. Arimura. Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 3741–3747.
- [52] A. Lehmani, P. Turq, M. Périé, J. Périé, J.-P. Simonin. Ion transport in Nafion[®] 117 membrane. *J. Electroanal. Chem.* 428 (1997) 81–89.
- [53] K. Hongsirikarn, J. G. Goodwin Jr, S. Greenway, S. Creager. Effect of cations (Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the conductivity of a Nafion membrane. *J. Power Sources*, 195 (2010) 7213–7220.
- [54] K. Hongsirikarn, J. G. Goodwin Jr, S. Greenway, S. Creager. Influence of ammonia on the conductivity of Nafion membranes. *J. Power Sources*, 195 (2010) 30–38.
- [55] M. Casciola, G. Alberti, M. Sganappa, R. Narducci. On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity. *J. Power Sources*, 162 (2006) 141–145.
- [56] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Cottesfeld. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 6040–6044.
- [57] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta. Comparison of carrier – facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.*, 241 (2004) 177-185.
- [58] O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj. Synthesis and characterisation of cellulose triacetate and polyethylenimine membrane containing polyether macrobicyclique. Application to the transport of silver (I) and copper (II). *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, (2004), 1401.
- [59] N. Bayou, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj. Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxyde (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions. *C. R. Chim.*, 13, (2010), 1370.
- [60] O. Arous, F. Saadsaoud, H. Kerdjoudj. Cellulose triacetate properties and their effect on the thin films morphology and performance. *Mat. Sci. Eng.*, 12 (2010) 1–5.
- [61] O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj. Polymer inclusion membranes containing crown ethers and cryptands for the transport of metallic ions. *Arab. J. Sci. Eng.*, 35, 2A (2010) 1-15.
- [62] O. Arous, F. Saad Saoud, M. Amara, H. Kerdjoudj. Efficient Facilitated Transport of Lead and Cadmium Across a Plasticized Triacetate Membrane Mediated by D2EHPA and TOPO. *Mater. Sci. Appl.*, 2, (6), (2011) 615–623.
- [63] F. Smail, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj. Competitive transport across polymeric membranes. Study of complexation and separation ions. *C. R. Chim.*, 16 (2013) 605-612.

- [64] O. Arous, M. Amara, M. Trari, A. Bouguelia, H. Kerdjoudj. Cadmium (II) and lead (II) transport in a polymer inclusion membrane using tributyl phosphate as mobile carrier and CuFeO_2 as a polarized photo electrode. *J. Hazard. Mater.*, 180, (2010), 493–498.
- [65] A. Yahia Cherif, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj. Cellulose triacetate/poly-electrolytes membranes. Synthesis and Characterizations. *Top. Chem. Mater. Sci.*, 6 (2011) 98–105.
- [66] A. Yahia Cherif, O. Arous, S. Omeiri, M. Amara, H. Kerdjoudj and M. Trari. Synthesis of modified polymer inclusion membranes for photo-electrodeposition of cadmium using polarized electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 227 (2012) 386-393.
- [67] D. Hamane, O. Arous, F. Kaouah, M. Trari, H. Kerdjoudj, Z. Bendjama. Adsorption/photo-electrodialysis combination system for Pb^{2+} removal using bentonite/membrane/semiconductor. *J. Env. Chem. Eng.* 3, (2015) 60-69.

Chapitre III

Chapitre III

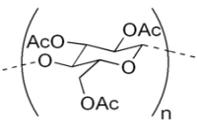
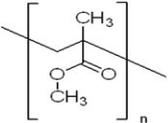
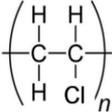
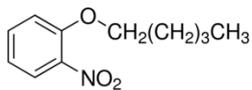
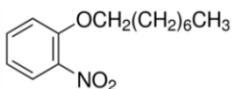
Matériel et méthodes expérimentales

Ce chapitre est réservé à la partie "matériel et méthodes expérimentales" avec une brève description des différentes techniques de caractérisation des matériaux élaborés. Nous présenterons en premier lieu la méthode de synthèse des différentes membranes polymériques. La deuxième partie traitera les différentes techniques de caractérisation des matériaux synthétisés afin de déterminer la morphologie, la structure, les propriétés électriques et électrochimiques des différentes membranes synthétisées.

III.1. Membranes polymériques plastifiées élaborées

Dans cette partie de travail, trois polymères commerciaux ont été sélectionnés pour l'élaboration des différentes membranes multicouches plastifiées, le triacétate de cellulose (TAC), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ces polymères de grade analytique sont fournis par Fluka®. Deux plastifiants ont été utilisés : le 2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE) et le 2-Nitrophenyl pentyl éther (NPPE) (GC ≥ 99%) fabriqués par la société Merck®. Les structures chimiques semi-développées des différents produits utilisés sont regroupées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Structures chimiques semi-développées des produits utilisés

Produit	Structure chimique
TAC	
PMMA	
PVC	
NPPE	
NPOE	

Pour l'élaboration des membranes multicouches, une masse de 0,2 g du premier polymère est dissoute dans 10 ml de chloroforme (CHCl_3), le mélange hétérogène est mis sous agitation modérée pendant 4 heures. La solution homogène obtenue est ensuite étalée sur un récipient en verre circulaire suivie d'une évaporation lente du solvant pendant 24 heures. Ensuite, une masse de 0,2 g du second polymère est dissoute dans 10 ml de chloroforme, le mélange liquide/solide est laissé sous agitation pendant 4 h. Enfin, un volume de 0,2 ml du plastifiant 2-nitrophényle octyle éther (NPOE), ou 2-nitrophényl-pentyle éther (NPPE) a été rajouté à la solution homogène obtenue, tout en maintenant l'agitation pendant 2 heures. La membrane résultante a été extraite après évaporation du solvant par l'addition de quelques gouttes d'eau distillée et séchée à l'étuve à 40°C pendant 1 heure.

Au cours de l'élaboration des membranes polymères multicouches (deux ou trois couches), le plastifiant qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques de la membrane a été rajouté de deux manières, soit il est mélangé directement avec les différents polymères ou bien étalé sur le premier film. Il est à noter que l'homogénéité, l'élasticité et les caractéristiques mécaniques des membranes élaborées sont liés directement à ces deux méthodes de plastification.

III.2. Membranes échangeuses d'ions commerciales

Quatre membranes échangeuses d'ions commerciales ont été utilisées pour les mesures tangentielles des résistances électriques. Deux membranes échangeuses de cations CMX et MK-40, et deux membranes échangeuses d'anions AMX et MA-41.

Les membranes AMX et CMX sont des membranes homogènes commercialisées par la société Neoseptas, Tokuyama Soda (Japan). Elles sont fabriquées à base du polystyrène fonctionnalisé et réticulé avec du divinylbenzène (DVB) dans une poudre fine de polychlorure de vinyle (PVC), qui sont revêtus d'un tissu de PVC utilisé comme matière de renforcement. Les charges fixes des membranes provient de la présence du groupement sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) dans la membrane CMX et de la présence du groupement ammonium quaternaire ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) dans la membrane AMX. Les deux groupements chargés sont greffés directement sur la structure de base du polymère, de sorte que les charges ioniques sont réparties de manière homogène sur l'ensemble du matériau membranaire [1-4].

D'autre part, les membranes MK-40 et MA-41 sont des membranes hétérogènes commercialisées par la société Shchekinoazot (Russie), ce sont des matériaux composites préparés par inclusion de résines échangeuses d'ions finement broyées dans un liant à base de

polychlorure de vinyle. Les résines échangeuses d'ions comportent le polystyrène fonctionnalisée (avec des groupements $(-N(CH_3)_3^+)$ dans la membrane MA-41 et des groupements $(-SO_3^-)$ dans la membrane MK-40 membrane) et réticulé avec du divinylbenzène [4-7].

Les caractéristiques de ces quatre membranes sont regroupées dans le tableau (III.2) suivant :

Tableau III.2 : Propriétés des membranes échangeuses d'ions utilisées

Membranes	AMX	CMX	MA-41	MK-40
Fabricant	Neoseptas, Tokuyama Soda, Japan.		Shchekinoazot, Russie	
Type	Homogène		hétérogène	
Epaisseur (mm) ^a	0.14	0.17	0.3 – 0.5	0.3 – 0.5
Résistance (Spécifique $\Omega \cdot \text{cm}^2$) dans NaCl 0.5 M ^a	2.4	3.0	≤ 10	≤ 10
Capacité d'échange (mmol equiv/g)	1.30 ± 0.05^b	1.65^c	1.25^d	2.35^c
Teneur en eau (g H ₂ O/g membrane sèche)	$0.10 - 0.14^b$	0.275^c	0.29^d	0.503^c
Densité de la membrane (g/cm ³)	1.10^b	1.19^c	-	1.13^c

^a : Données du fabricant ; références [8-9] ; ^b : Réf. [10] ; ^c : Réf. [11] ; ^d : Réf. [12].

III.3. Solutions électrolytiques

Les solutions électrolytiques ayant servies aux mesures électrocinétiques et des résistances électriques ont été préparées à partir de KCl et de NaCl (Fisher Scientific©, qualité analytique) et de l'eau déminéralisée (résistivité : 18 M Ω .cm)

III.4. Méthodes de caractérisation et d'analyse

III.4.1. Courant (Potentiel) d'écoulement tangentiel

La technique du courant (potentiel) d'écoulement tangentiel permet de déterminer les propriétés électriques de surface de la couche active des membranes. Cette méthode de mesure peut être appliquée à la plupart des matériaux : organique ou inorganique, symétrique ou asymétrique, plan ou tubulaire, dense ou poreux.

III.4.1.1. Principe de mesure

La méthode du courant (potentiel) d'écoulement tangentiel consiste à appliquer un gradient de pression hydrostatique à travers un canal d'écoulement dont les parois sont formées par la couche active de la membrane étudiée puis à mesurer un courant d'écoulement I_s (ou un potentiel d'écoulement $\Delta\phi_s$) engendré par le mouvement de la solution de mesure dans le canal. Dans le cas de membranes planes, un canal d'écoulement parallélépipédique est réalisé par deux membranes planes identiques, placées l'une en face de l'autre (**figure III.1**).

Dans ce cas, la solution de mesure est forcée à travers le canal d'écoulement et le fluide entraîne donc les contre-ions à l'intérieur de la couche diffuse mobile vers le côté basse pression. Ce décalage local d'ions donne lieu à un courant de convection, défini comme le courant d'écoulement (I_s) qui peut être mesuré par l'instrument SurPASS (mode courant d'écoulement). Si un voltmètre à haute impédance est placé dans la boucle externe, alors l'accumulation d'ions à l'extrémité du canal établit un champ électrique qui entraîne les contre-ions à se déplacer en sens inverse de l'écoulement entraîné par la pression. Ce reflux de contre-ions génère un courant de conduction électrique dans le sens opposé au courant d'écoulement (non seulement entre les membranes mais aussi à travers les membranes). Lorsqu'un état stationnaire est atteint, le courant de conduction et le courant d'écoulement s'annulent mutuellement créant ainsi un état d'équilibre. La différence de potentiel électrique ainsi mesurée entre les extrémités de canal est définie comme étant le potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$).

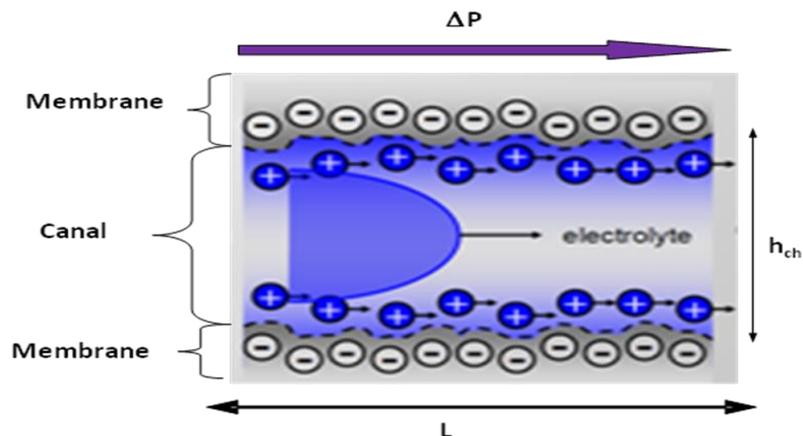


Figure III.1 : Représentation schématique d'un canal d'écoulement [13]

(L la longueur du canal, h_{ch} la hauteur du canal et ΔP la différence de pression hydrostatique).

III.4.1.2. Dispositif expérimental

Les mesures du courant d'écoulement tangentiel sont réalisées avec un analyseur électrocinétique SurPASS (Anton Paar GmbH, Autriche) (**figure III.2**). Les mesures du courant induit par le mouvement des contre-ions ont été réalisées et enregistré pour des différences de pressions croissantes allant de 0 jusqu'à 300 mbar, le sens d'écoulement de la solution d'étude à travers le canal formé par les deux membranes planes identiques étant changé périodiquement. En effet, l'utilisation d'électrodes avec une grande surface et l'alternance de la direction du flux de solution limite la polarisation des électrodes pendant les mesures de courant d'écoulement [14].

Le dispositif expérimental (**figure III.3**) comporte :

- Une cellule de mesure avec une hauteur de canal ajustable (**Figure III.4**).
- Une paire de pompes à seringue permettant la circulation de la solution dans les deux sens.
- Un bécher de 600 mL contenant la solution d'étude.
- Un pH-mètre.
- Un conductimètre.
- Un capteur de pression.
- Une sonde thermique.
- Des paires électrodes de mesures.
- Une unité de titration automatique qui comprend deux flacons de solutions d'acide et de base permettant de modifier le pH du milieu.
- Un ordinateur permettant l'acquisition des données.

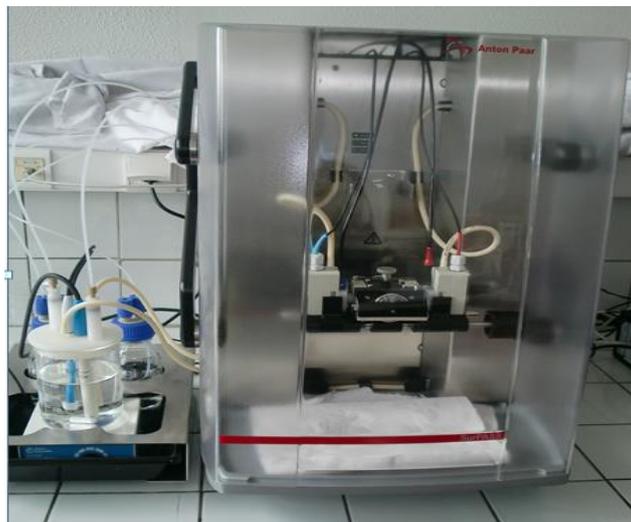


Figure III.2 : Analyseur électrocinétique ; SurPASS (Anton Paar)

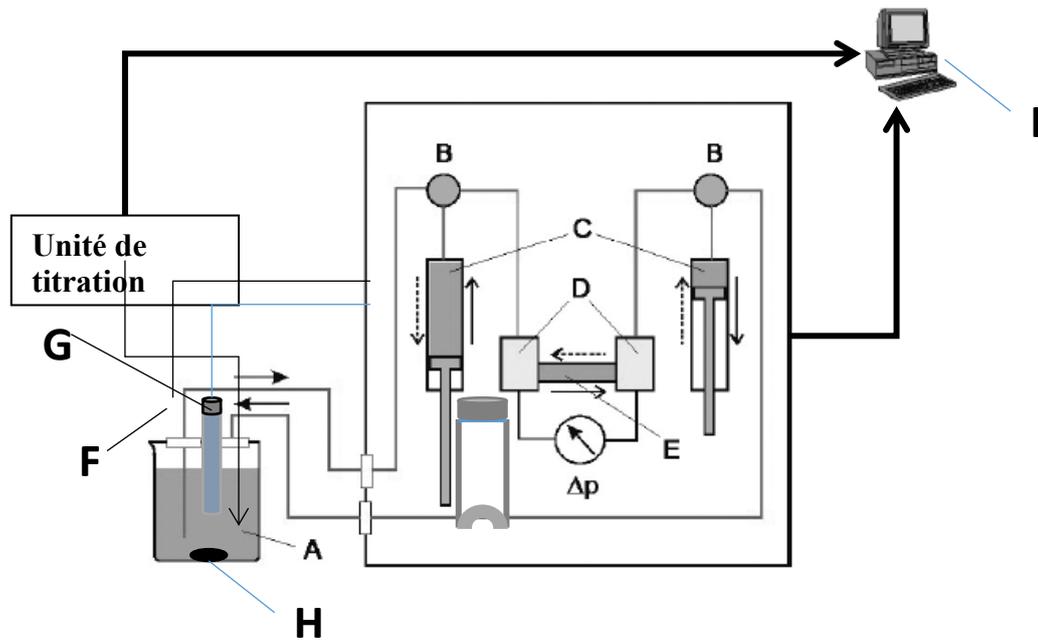


Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental de mesure du courant d'écoulement tangentiel et de la conductance totale du système [13]

(A b cher contenant l'électrolyte ; B vannes à trois voies ; C pompes à seringues ; D capteur de pression et électrodes de mesure (gauche et droite) ; E cellule de mesure ; F électrode du conductimètre ; G électrode de pH-mètre ; H barreau aimanté (pour homog niser la solution) ; I Ordinateur).

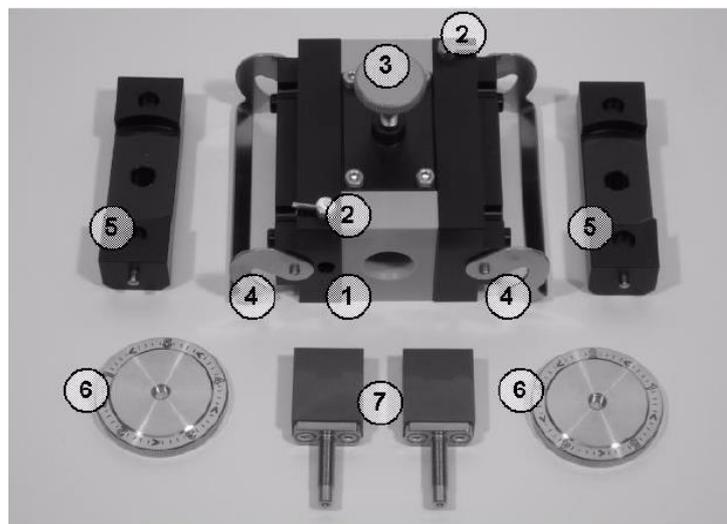


Figure III.4 : Cellule de mesure à hauteur de canal ajustable [13]

(1 Trou  tanche ; 2 Vis d'alignement des porte-échantillons ; 3 Vis pour assurer l'étanchéité ; 4 Pince pour contre pièce ; 5 Contre pièce ; 6 Ecrou moleté ; 7 Porte- chantillon).

III.4.1.3. Mode opératoire

Afin d'éliminer les produits résiduels des étapes de synthèse et de stockage des membranes que nous avons synthétisées, et éliminer les produits de conservation dans le cas des membranes commerciales, une étape de lavage a été nécessaire. Pour cela, tous les échantillons de membranes ayant servis aux mesures de courant d'écoulement ont été introduits tout d'abord dans un mélange eau/éthanol (50/50 v/v) et passés pendant cinq minutes aux ultrasons, suivie d'une étape de rinçage avec de l'eau désionisée (résistivité : 18 MΩ.cm) deux fois deux minutes à l'ultrason.

Les échantillons sont ensuite équilibrés avec la solution d'électrolyte de mesure à savoir (KCl à 1 mM) à la température ambiante pendant 24 h afin de les conditionner. Ensuite, chaque échantillon de membrane a été coupé et ajusté aux dimensions des porte-échantillons (longueur (L) : 2 cm et largeur (W) : 1 cm) et fixé en utilisant du ruban adhésif double face. Pour éviter toute fuite entre les membranes et les porte-échantillons, les membranes ont été fermement pressées contre les porte-échantillons pendant 30-60 secondes.

La solution d'étude est mise en circulation à l'aide de la paire de pompes à seringue pendant 2 heures environ jusqu'à obtention d'un signal stable et d'une épaisseur de canal constante (gonflement des échantillons membranaires). Le courant d'écoulement est mesuré avec une paire d'électrodes cylindriques Ag/AgCl de surface $S = 10 \text{ cm}^2$.

Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante ($T = 24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) et sous atmosphère contrôlée en faisant barboter du gaz N_2 dans le bécher contenant la solution d'étude afin de chasser le CO_2 dissous dans la solution. Ceci permet d'éviter l'ajout supplémentaire de base pour maintenir le pH constant en milieu alcalin.

La cellule à hauteur de canal ajustable (gap ajustable), pour solides plans de dimensions $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (**Figure III.4**), grâce aux vis micrométriques, la distance entre les échantillons (h_{ch}) peut être réglée et variée sans démonter la cellule [15]. La hauteur du canal (gap h_{ch}) a été déterminé à partir des mesures du débit volumique (Q_V) effectuées à différentes différences de pression (ΔP) et à l'aide de l'équation de Hagen-Poiseuille pour un canal de section rectangulaire (avec $W \gg h_{\text{ch}}$) [16] :

$$Q_V = \frac{2W\left(\frac{h_{\text{ch}}}{2}\right)^3}{3\eta L} \Delta P \quad (\text{III.1})$$

avec L et W la longueur et la largeur du canal d'écoulement respectivement, ΔP la différence de pression hydrostatique appliquée, Q_V le débit volumique, h_{ch} la hauteur du canal, η la viscosité dynamique de la solution d'étude.

III.4.2. Potentiel Zêta

En contact d'une solution électrolytique un matériau acquiert une charge électrique superficielle. Son origine provient du caractère acide ou basique des groupements ionisables de surface. L'adsorption d'espèces chargées à la surface du matériau peut être également responsable de la charge superficielle ou du moins y contribuer. La création de charge à la surface du matériau entraîne une redistribution spatiale des espèces chargées en solution au voisinage de la surface. Elle attire, par des forces électrostatiques les ions de signe opposé qui se trouvent dans la solution alors que les ions de même signe sont repoussés. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une zone appelée « double couche électrique » (DCE). Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la structure de la DCE, est le modèle « triple couche » de Gouy-Chapman-Stern-Graham (modèle GCSG). Ce modèle suggère que la réorganisation spatiale des charges conduit à la formation de deux zones distinctes, la couche compacte (CC) ou couche de Stern et la couche diffuse (CD).

Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la CC reste solidaire au solide alors que la CD est entraînée par le liquide. La CD glisse par rapport à la CC, ce plan de glissement est appelé plan de cisaillement. Par définition, le potentiel zêta (ζ) représente la valeur du potentiel électrostatique au niveau de ce plan de glissement.

Le point isoélectrique (PIE) correspond au pH pour lequel le potentiel zêta s'annule, ce qui se traduit par une charge nette de la membrane (surface physique du matériau + couche compacte) globalement nulle.

Pour un écoulement laminaire, l'application de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski permet de calculer le potentiel zêta à partir des mesures du courant d'écoulement :

$$\frac{\Delta I}{\Delta p} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot W \cdot h_{ch}}{\eta \cdot L} \zeta \quad \text{(III.2)}$$

Avec :

- ΔI (mA) : le courant d'écoulement
- Δp (Pa) : pression appliquée

- ϵ_0 (S.m⁻¹) : permittivité du vide
- ϵ_r : constante diélectrique relative de l'électrolyte
- ζ (mV) : potentiel zêta
- η (Pa.s) : viscosité du solvant
- L, W et h_{ch} : sont la longueur, la largeur et la hauteur du canal d'écoulement, respectivement.

III.4.3. La résistance électrique

Afin de remédier les inconvénients des méthodes de mesure précédentes, nous proposons dans ce chapitre une nouvelle méthode pour déterminer la conductivité électrique des membranes échangeuses d'ions applicable sur une large gamme de concentrations en électrolyte. La technique proposée est basée sur des mesures latérales réalisées avec une cellule de mesure sans contact électrode / membrane.

III.4.3.1. Principe de la mesure

D'un point de vue électrique, la cellule de mesure consiste en un circuit électrique à trois branches connectées en parallèle, c'est-à-dire, membrane/canal d'écoulement remplie de solution/membrane (**figure III.5**). Par conséquent, cette configuration est adaptée pour caractériser des MEIs dans des solutions électrolytiques très diluées. En effet, pour des faibles concentrations, la résistance du canal est beaucoup plus grande que celle de la membrane contrairement à la plupart des cellules habituelles pour lesquelles la membrane est entourée par deux solutions d'électrolyte identiques formant ainsi un circuit électrique en série.

L'analyseur électrocinétique SurPASS permet la mesure des résistances électriques des membranes simultanément en mode courant alternatif (mode AC) et en mode courant continu (mode DC). La résistance électrique en mode alternatif (r_{Cell_AC}) est mesurée directement au moyen d'une paire d'électrodes réversibles Ag / AgCl incorporée dans l'instrument (**figure III.5**).

L'analyseur électrochimique SurPASS permet également de déterminer la résistance électrique de la membrane à partir de mesures électrocinétiques, ce qui équivaut à mesurer la résistance électrique en mode DC.

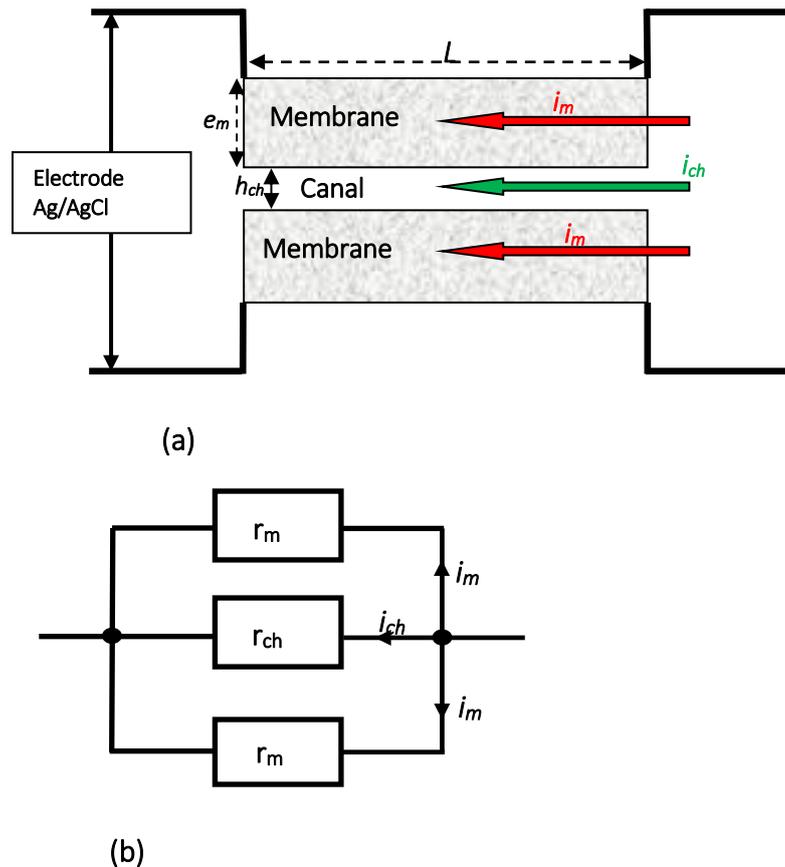


Figure III.5 : (a) Les différents courants électriques traversant la cellule de mesure ; (b) circuit électrique équivalent

(i_m est le courant électrique circulant à travers chaque membrane, i_{ch} est le courant électrique circulant dans le canal d'écoulement, r_m est la résistance électrique de la membrane et r_{ch} représente la résistance électrique de solution de mesure dans le canal).

III.4.3.2. Mode opératoire

a) Epaisseur de la membrane

L'épaisseur de la membrane a été mesurée avec un indicateur à cardant (modèle 2046S, Mitutoyo, Japon) équipé d'un point de contact plat de 10 mm diamètre. Des échantillons de membrane sont d'abord imprégnés dans une solution de NaCl ou de KCl très concentré, afin d'échanger les contre-ions de la membrane d'origine avec Na^+ ou K^+ (dans le cas des membranes CMX et MK-40) ou Cl^- (pour les membranes AMX et MA-41). Les échantillons sont ensuite équilibrés avec la solution d'électrolyte de mesure à la température ambiante (24 ± 1 °C) pendant 24 h. Les échantillons ont ensuite été extraits de la solution et l'épaisseur de la membrane hydratée a été mesurée. Pour chaque échantillon, sept mesures ont été effectuées à différents endroits et la valeur moyenne a été considérée comme l'épaisseur de la membrane (e_m) (**figure III.6**).

Puisque le gonflement de la membrane était susceptible d'être modifié lors de la fixation des membranes sur les porte-échantillons, la circulation de la solution de mesure à travers la cellule d'écoulement a permis de récupérer les conditions d'équilibrage avant la mesure de résistance électrique.

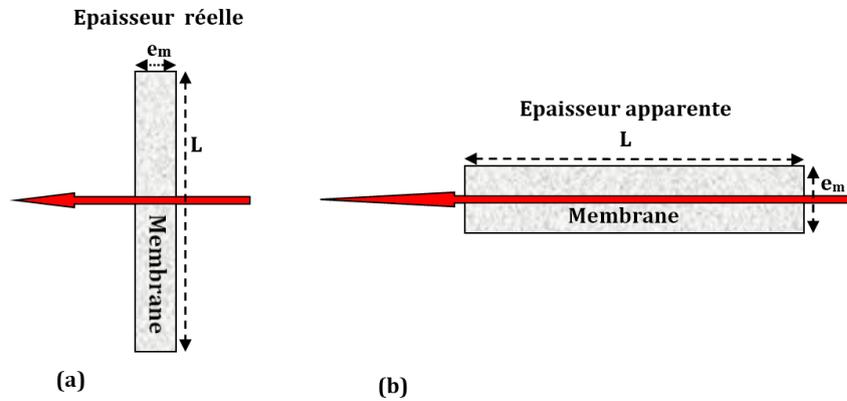


Figure III.6 : Epaisseur de la membrane pour les différentes configurations de cellules (a) épaisseur réelle e_m dans le cas de mesures normales, (b) épaisseur apparente L (correspondant effectivement à la longueur de l'échantillon) dans le cas de mesures latérales (cette configuration a été utilisée dans le présent travail).

b) La résistance électrique

Les résistances électriques des membranes échangeuses d'ions ont été mesurées avec un analyseur électrocinétique SurPASS (Anton Paar GmbH, Autriche) selon un mode opératoire analogue à celui décrit précédemment dans le paragraphe (III.4.1.3).

En plus de la résistance électrique de la cellule en mode alternatif (r_{Cell_AC}) est mesurée directement, la résistance électrique de la cellule en mode courant continu (r_{Cell_DC}) peut donc être déduite à partir des deux mesures du courant d'écoulement (I_s) et du potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$) en appliquant la loi d'Ohm :

$$r_{cell_DC} = \frac{\Delta\phi_s}{I_s} \quad (III.3)$$

Le potentiel d'écoulement et le courant d'écoulement ont été mesurés en appliquant une différence de pression de 300 mbar. Les mesures des résistances ont été réalisées à température ambiante (24 ± 1 °C). La hauteur du canal d'écoulement (distance entre les échantillons de membrane h_{ch}) a été fixée à 100 ± 2 μm (sauf indication du contraire). Les solutions d'électrolytes ont été utilisées sans ajustement du pH (le pH est de $5,77 \pm 0,1$ pour toutes les solutions).

La résistance électrique de la cellule (r_{Cell}) est accessible expérimentalement et est liée à la fois à la résistance de la membrane (r_m) et la résistance de la solution de mesure dans le canal (r_{ch}) comme suit :

$$\frac{1}{r_{Cell}} = \frac{1}{r_{ch}} + \frac{2}{r_m} \quad (III.4)$$

La résistance de la membrane peut donc être déterminée à partir de la relation suivante :

$$r_m = \frac{2r_{ch}r_{Cell}}{r_{ch}-r_{Cell}} \quad (III.5)$$

où la résistance du canal r_{ch} est donné par :

$$r_{ch} = \frac{L}{Wh_{ch}\kappa_{ch}} \quad (III.6)$$

avec L, W et h_{ch} sont la longueur, la largeur et l'épaisseur du canal, respectivement, et κ_{ch} la conductivité électrique à l'intérieur du canal. Cette dernière a été considérée comme égale à la conductivité de la solution de mesure puisque la distance entre les deux membranes ($100 \pm 2 \mu m$, sauf indication) est toujours plusieurs fois supérieure à la longueur de Debye dans les solutions de mesure.

La conductivité électrique de la membrane κ_m (en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ou $S.cm^{-1}$) peut être déduite de la résistance électrique de la membrane (r_m) de la manière suivante :

$$\kappa_m = \frac{L}{We_m r_m} \quad (III.7)$$

où e_m est l'épaisseur de la membrane humide.

En plus de la conductivité électrique, les membranes échangeuses d'ions sont généralement caractérisées par leurs résistances spécifiques. La résistance électrique dépend de la configuration des cellules (mesures normales ou latérales, voir **figure III.6**), à la différence de la conductivité électrique de la membrane qui indépendance de la direction de mesure. Bien que les mesures aient été effectuées latéralement avec une épaisseur apparente de la membrane L (**figure III.6**), la résistance spécifique R_m (en $\Omega.cm^2$) doit être calculée en tenant compte de l'épaisseur réelle de la membrane proprement dite, à savoir e_m :

$$R_m = \frac{e_m}{\kappa_m} \quad (III.8)$$

Comme indiqué plus haut, des mesures de résistance électrique ont été réalisées en configuration latérale au moyen d'une cellule à gap variable. Il est alors possible d'effectuer une série de mesures en faisant varier la distance h_{ch} entre les deux membranes qui sont l'une en face de l'autre dans la cellule de mesure. D'après les équations (III.4) et (III.6) il en résulte que l'inverse de la résistance de la cellule varie linéairement avec h_{ch} :

$$\frac{1}{r_{Cell}} = \frac{W\kappa_{ch}}{L} h_{ch} + \frac{2}{r_m} \quad (\text{III.9})$$

La réalisation d'une série de mesures pour divers h_{ch} permet donc de déterminer la résistance de la membrane en traçant $(1/r_{Cell})$ en fonction de h_{ch} et en extrapolant $(1/r_{Cell})$ pour $h_{ch} = 0$.

III.4.4. Mesure de l'angle de contact

La mesure d'angle de contact permet de nous renseigner sur la mouillabilité du matériau membranaire par un liquide. Ce qui permet de déterminer les caractéristiques globales de la surface et d'accéder à sa balance polaire/apolaire à partir des interactions développées avec le liquide et l'air.

Les mesures des angles de contact sont réalisées selon la méthode de la goutte posée à l'aide d'un appareil avec acquisition vidéo de marque (DIGIDROP GBX modèle DS, GBX Company, France) utilisant le logiciel WINDROP++ et permettant la dépose automatique des gouttes. Trois solvants sont utilisés : l'eau, le formamide et le diiodométhane. Les gouttes déposées avec l'eau et le formamide sont de même taille (5 graduations soit environ 2 μ L). Les gouttes déposées avec le diiodométhane sont légèrement plus petites (3 graduations) pour éviter que lors de la dépose de la goutte, elle ne se libère trop vite de l'extrémité de l'aiguille en téflon et ne s'écrase à la surface de la membrane en tombant, diminuant ainsi la valeur de l'angle. Les valeurs obtenues pour chaque solvant pour une membrane sont au minimum la moyenne de 12 mesures. L'erreur sur les angles de contact est de l'ordre de $\pm 5^\circ$.

Les composantes de tensions de surface du matériau sont déterminées à partir des mesures d'angle de contact. Les composantes de tension de surface des membranes : γ_s^{LW} , γ_s^+ , γ_s^- sont calculées suivant la théorie de Van Oss [17].

Dans cette approche les énergies de surface sont décomposées en deux composantes. La première dispersive (γ^d) ou Lifshitz – van der Waals (γ^{LW}). La deuxième non dispersive (γ^p) ou polaire (γ^{AB}) et aussi appelée composante acide-base (AB) de Lewis et se décompose en :

- ✓ une composante accepteuse d'électrons γ^A ou γ^+ (acide de Lewis, A)
- ✓ une composante donneuse d'électrons γ^B ou γ^- (base de Lewis, B).

Donc l'énergie de surface du liquide et celle du solide est donnée par :

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (\text{III.10})$$

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^{LW} \cdot \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_L^+ \cdot \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^- \cdot \gamma_S^+} \right) \quad (\text{III.11})$$

Il est possible de déterminer les différentes composantes de la tension de surface d'un solide à partir de mesures d'angle de contact avec trois solvants différents pour lesquelles les constantes γ_s sont connues et suffisamment différentes. En général, on utilise deux solvants polaires l'eau et le formamide et un solvant non polaire le diiodométhane.

On obtient un système de trois équations à trois inconnues à résoudre :

$$\gamma_{diiod} \cdot (1 + \cos\theta_{diiod}) = 2(\sqrt{\gamma_{diiod}^{LW} \cdot \gamma_S^{LW}}) \quad (III.12)$$

$$\gamma_{eau} \cdot (1 + \cos\theta_{eau}) = 2(\sqrt{\gamma_{eau}^{LW} \cdot \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_{eau}^+ \cdot \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{eau}^- \cdot \gamma_S^+}) \quad (III.13)$$

$$\gamma_{form} \cdot (1 + \cos\theta_{form}) = 2(\sqrt{\gamma_{form}^{LW} \cdot \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_{form}^+ \cdot \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{form}^- \cdot \gamma_S^+}) \quad (III.14)$$

Le **tableau III.3** présente les constantes utilisées pour les différents liquides. Le calcul détermine les racines carrées des composantes acceptuses (γ_s^+) et donneuses (γ_s^-) d'électrons. Dans le cas où ces valeurs sont très faibles, la résolution du calcul peut conduire à l'obtention de valeurs négatives sans signification physique. Dans ce cas, la valeur est considérée comme nulle. L'incertitude sur les composantes des tensions de surface est calculée à partir de l'écart type obtenu lors de la mesure des angles de contact et est de l'ordre de 10%.

Tableau III.3 : Composantes de tension superficielle des liquides utilisés pour le calcul des angles de contact [17]

Liquide	γ_L (mN/m)	γ_L^{LW} (mN/m)	γ_L^{AB} (mN/m)	γ_L^+ (mN/m)	γ_L^- (mN/m)
Eau	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Formamide	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6
Diiodométhane	50.8	50.8	0	-	-

III.4.5. Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier IRTF

L'infrarouge à transformée de Fourier IRTF reste la méthode expérimentale la mieux adaptée pour caractériser et étudier les polymères et les membranes, en solution ou à l'état solide puisqu'elle permet de mettre en évidence les différents groupements au sein de chaque composé. Sa grande sensibilité permet d'étudier le comportement et les mouvements moléculaires des chaînes polymériques à l'échelle microscopique. Cette technique de pointe

permet également d'identifier et de quantifier les différentes interactions pouvant s'établir entre les constituants d'un mélange.

III.4.5.1. Principe

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 cm^{-1} et 400 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 infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} .

III.4.5.2. Appareillage

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement cinq parties (**figure III.7**) :

- 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

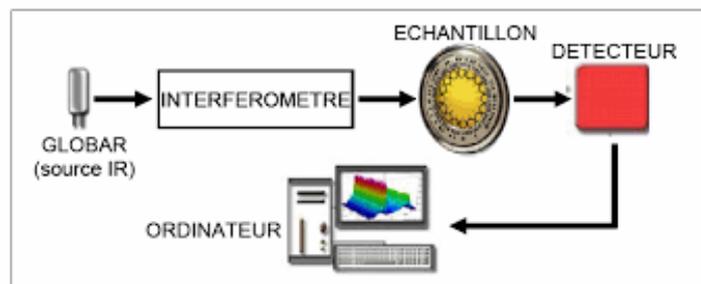


Figure III.7 : Schéma de principe de l'IRTf.

La caractérisation et l'étude des différentes membranes élaborées ainsi que de leurs constituants ont été effectuées par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer de type Spectrum one, avec un nombre de balayages égal à 60 et une résolution de 2 cm^{-1} . Le traitement des spectres obtenus a été réalisé à l'aide d'un logiciel informatique (GRAMS 386).

Le **tableau III.4** présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

Tableau III.4 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques [18]

composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm^{-1})
Alcane	CH_x stretching	2950-2850
	CH_x déformation	1500-1400
Insaturé	CH_x stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	OH déformation	(1 ^{aire} <2 ^{aire} <3 ^{aire} <Phénol)
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH déformation	950-900
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	NH déformation	1650-1550 (1 ^{aire} > 2 ^{aire} > Arom.)
	C-N stretching	1350-1250 (1 ^{aire} < 2 ^{aire} < Arom.)
Amide	NH stretching	3350-3070 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C-N stretching	1180-1040 (1 ^{aire} < 2 ^{aire})
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S stretching	740-690
	SO ₂	1380-1300

III.4.6. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X est une analyse qui nous permet de prévoir le mécanisme du transport à travers les membranes synthétisées et pour cette raison plusieurs chercheurs ont étudié le mécanisme de transport des ions métalliques à travers les membranes polymères à inclusion. D'après la bibliographie, deux mécanismes de transport peuvent exister [19,20] :

- Le mécanisme par saut d'un site moléculaire à un autre quand la membrane est cristalline.
- Le mécanisme par diffusion du transporteur quand la membrane est amorphe.

III.4.6.1. Principe

La méthode la plus couramment utilisée dans les laboratoires de métallurgie est la méthode des poudres ou méthode de **Debye-Scherrer** qui a l'avantage d'être simple et nécessite peu de matériels tout en étant très efficace. Elle exige un échantillon poly-cristallin ou un échantillon finement broyé et aggloméré sous la forme d'une pastille. L'échantillon poly-cristallin est irradié avec un faisceau de rayons X monochromatique qui va être alors diffracté (**figure III.8**).

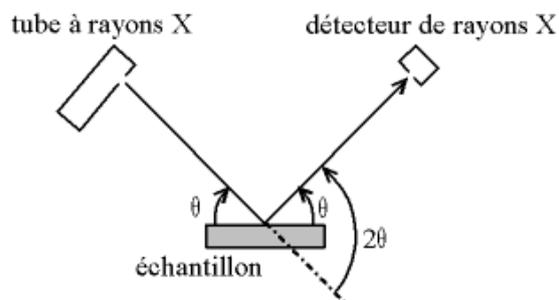


Figure III.8 : Principe de fonctionnement de la DRX

À chaque phase cristalline correspond un spectre **Debye-Scherrer** bien défini qui constitue sa fiche d'identification. Il est donc facile d'identifier qualitativement une phase en se référant au fichier de spectres et en comparant le diagramme de diffraction obtenu aux diagrammes types indiqués sur les fiches.

III.4.6.2. Appareillage

L'appareillage est assez simple et permet une approche intuitive et visuelle de l'emploi des rayons X, il consiste en une table de rotation de l'échantillon (angle θ) et du détecteur

(angle 2θ) par rapport au faisceau incident des rayons X. Cette source de rayon X doit être monochromatique.

L'étude de la caractérisation des membranes synthétisées par DRX a été réalisée en utilisant un appareil de type Bruker D8 en utilisant un rayonnement monochromatique $\text{CuK}\alpha$.

III.4.7. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'étude des propriétés thermiques des polymères et des membranes [21-26]. Cette technique consiste à chauffer un échantillon de manière progressive dans un four et à enregistrer sa perte de masse en fonction de l'élévation de sa température. Elle permet de déterminer la limite supérieure de la température d'utilisation des polymères et des membranes étudiés. En effet, lors de leur mise en œuvre, ces matériaux sont souvent soumis à des températures et des pressions relativement élevées. Ce qui implique généralement une détérioration de leurs propriétés mécaniques et une libération de différents produits causant ainsi un problème écologique important. Les composés gazeux émis sont souvent dangereux pour la santé : toxique, corrosifs, irritants et allergisants. Ils peuvent être, par ailleurs, inflammables.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité thermique des différents polymères utilisés et des membranes élaborées par analyse thermogravimétrique (ATG). La comparaison des thermogrammes ATG des copolymères à ceux de leurs membranes nous a permis d'examiner le comportement des différents constituants au sein des mélanges et leur influence sur la stabilité thermique des membranes élaborées. Les analyses ATG ont été réalisées avec un instrument TA thermogravimeter (Q500) avec une vitesse de chauffage de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

III.4.7.1. Principe

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée (dite aussi en mode programmé) dans une atmosphère déterminée (**figure III.9**). Elle permet aussi de déterminer les différentes teneurs en eau et en matières organiques des matériaux « bruts de synthèse ».

III.4.7.2. Appareillage

L'étude de la stabilité thermique des polymères, de l'extractant et des membranes élaborées a été menée de 30°C à 600°C, à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique de type TA Instrument.

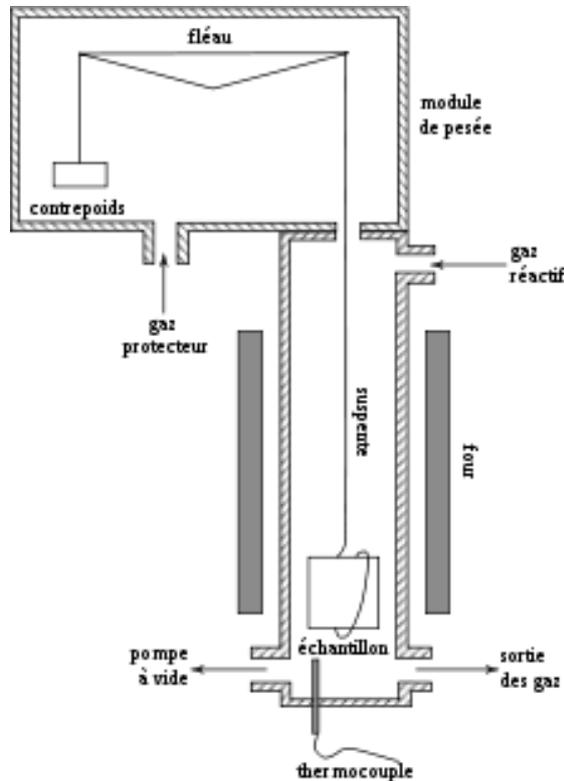


Figure III.9 : Schéma de principe de l'ATG

III.4.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la surface des membranes. Elle est basée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images de la surface. Les observations ont été obtenues à l'aide d'un microscope de la société JOEL (JSM-6360 LV) après revêtement d'or et fonctionnant à 10 kV.

III.4.8.1.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. Ces particules sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi la reconstitution d'une image en 3 dimensions de la surface.

III.4.8.2. Appareillage

Le MEB (**figure III.10**) 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.

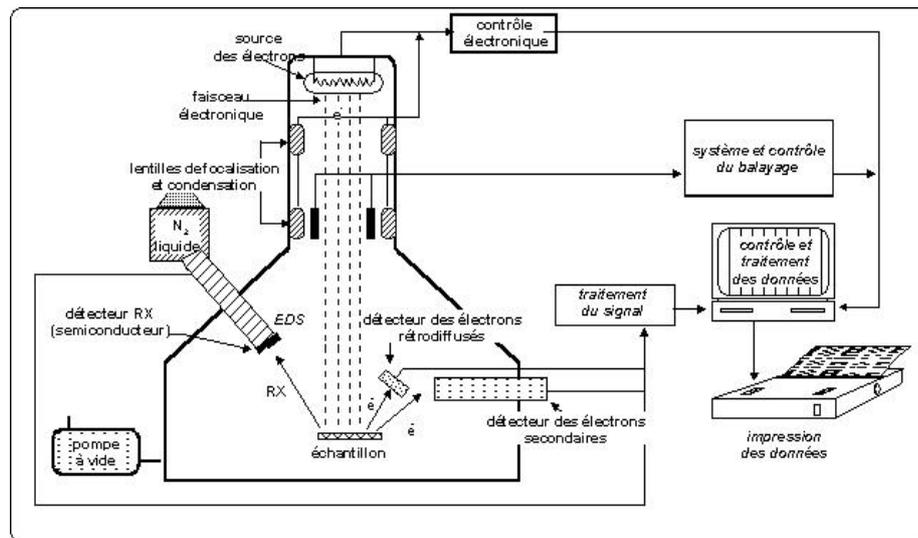


Figure III.10 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS »

La microscopie électronique à balayage permet d'étudier la surface et l'homogénéité d'une membrane.

III.4.9. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La SAA permet le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrat. Elle étudie l'absorbance de lumière par l'atome libre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Cette technique est utilisée dans notre travail pour doser les ions métalliques en solution.

III.4.9.1. Principe

L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement. Les atomes libres peuvent donc absorber la lumière à leur longueur d'onde de résonance, par suite de transitions électroniques.

L'absorption de chaque élément est spécifique et permet de le déterminer. Après la calibration de l'instrument avec des standards de concentrations connues, les mesures de concentrations des éléments sont déterminées par une droite d'étalonnage.

Dans le cas où les échantillons sont liquides ou solides, les atomes ou les ions doivent être vaporisés dans une flamme ou dans un four graphite.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière suivant la loi de *Beer Lambert* selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption molaire ε , au trajet optique b et à la concentration C .

$$A = \varepsilon b C \quad (\text{III.15})$$

$$A = \frac{I_0}{I} \quad (\text{III.16})$$

Avec : I : l'intensité rayonnante après absorption par les atomes, et I_0 : l'intensité rayonnante initiale de la source lumineuse. Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. C'est le cas notamment si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite.

III.4.9.2. Appareillage

Le spectrophotomètre d'absorption atomique se compose essentiellement d'une lampe à cathode creuse spécifique pour chaque métal et d'un ensemble nébuliseur brûleur, d'une source air-acétylène, d'un monochromateur, d'un détecteur relié à un amplificateur et d'un dispositif d'acquisition pour analyser les données. L'appareil utilisé au cours de ce mémoire est de type Perkin-Elmer (A700).

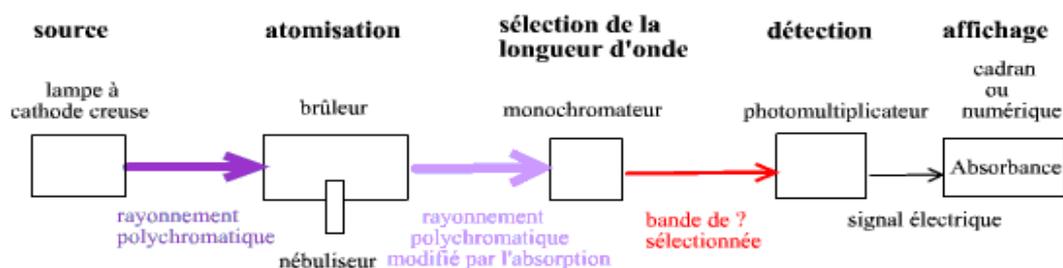


Figure III.11 : Principe d'un spectrophotomètre d'absorption atomique

III.5. Application des membranes élaborées en électrodialyse couplée avec la photocatalyse

La photo-électrodialyse est une nouvelle technique hybride qui combine les membranes et les semi-conducteurs permettant l'élimination par photo-réduction des métaux lourds présents dans les eaux polluées.

Dans notre travail la source de pollution est une solution synthétique de chlorure de plomb $\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ de concentration 65 mg/l.

La cellule utilisée dans notre travail est constituée de trois compartiments en Téflon forme cylindrique et de volume égal à 100 mL chacun (figure III.12). Elle est constituée d'un compartiment central d'alimentation (appelé **Amont**) contenant la solution polluée par les métaux lourds et deux autres compartiments de réception (contenants de l'eau distillée) appelés (**Aval 1**) et (**Aval 2**) séparés par des joints en caoutchouc sur lesquelles les membranes synthétisées sont placées. L'ensemble est serré par des tiges filetées.

Nous avons placé dans le compartiment (Aval 1) le semi-conducteur de type p à côté de la membrane cationique et dans le compartiment (Aval 2) le semi-conducteur de type n à côté de la membrane anionique. Les deux semi-conducteurs sont utilisés sous forme d'électrode de même surface égale à (1.32 cm^2) .

Le temps $t=0$ correspond au démarrage de l'agitation et de l'irradiation des deux semi-conducteurs par la lumière.

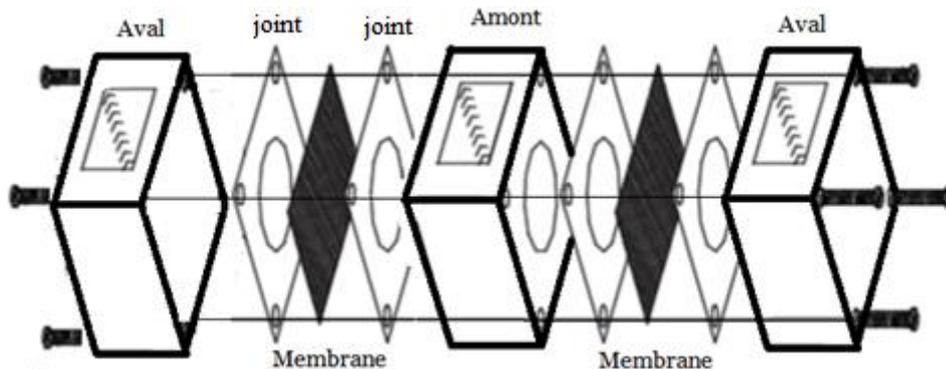


Figure III.12 : Schéma général de la cellule de l'électrodialyse

III.6. Application des membranes synthétisées en dialyse

Les membranes élaborées ont été utilisées également pour la purification de solutions aqueuses contenant différentes quantités de Pb^{2+} et du bleu de méthylène (CI = 52015, formule chimique : $C_{16}H_{18}ClN_3S$, poids moléculaire = 319,86 g / mol, longueur d'onde maximale = 665 nm, fourni par Merck[®]) en utilisant la dialyse comme procédé de séparation membranaire. La cellule de Dialyse utilisée au cours de cette thèse de Doctorat est représentée dans la figure III.13. Elle est constituée de :

- Deux compartiments en téflon de capacité égale à 100 ml chacun.
- Deux joints résistants aux phases organiques.
- Tiges filetées assurant le serrage des demi-cellules.
- Une membrane séparant les deux compartiments (l'alimentation et la réception).

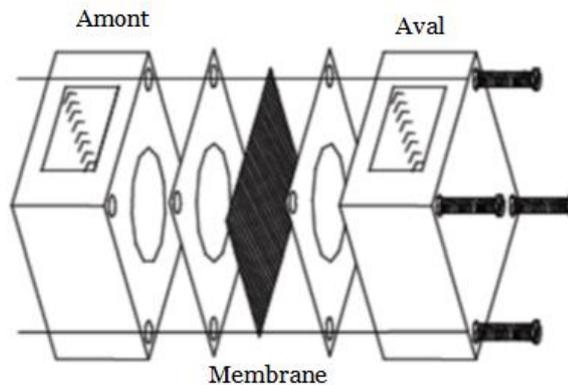


Figure III.13 : Schéma général de la cellule de dialyse

La solution préparée de plomb a été placée dans la partie amont de la cellule afin d'être purifiées. Le dispositif est mis sous agitation durant un jour. Un prélèvement chaque heure des solutions des deux compartiments est effectué pendant 24 heures de dialyse. Les échantillons sont alors analysés par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).

III.7. Application des membranes synthétisées en pervaporation

Les essais de pervaporation ont été effectués sur un pilote illustré dans la figure III.14. Les expériences ont été effectuées au laboratoire des Sciences de Génie des Procédés Industriels (LSGPI).

La membrane a été placée dans la cellule à double enveloppe, cette cellule est divisée en deux compartiments où la membrane organique est placée sur un support en acier

inoxydable. Le joint en téflon est intercalé entre les deux parties de la cellule pour assurer l'étanchéité du montage.

La solution du mélange binaire eau/éthanol ($H_2O/EtOH$) d'une concentration variable est introduite dans la partie amont de la cellule sous agitation grâce à la circulation de la charge qui est assurée par une pompe péristaltique à une température maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté. La partie aval est maintenue sous basse pression à l'aide d'une pompe à vide.

Une fois le régime stationnaire est atteint, on déclenche la pompe. Les vapeurs obtenues en aval sont récupérées alternativement dans les deux pièges refroidis à l'azote liquide placé en parallèle et constitue le pervaporat qui est recueilli dans un des deux pièges pendant un temps déterminé. Le premier piège est isolé, alors que le deuxième est immédiatement mis sous vide puis connecter à la cellule et plongé dans l'azote liquide. On laisse par la suite le premier piège revenir à la température ambiante.

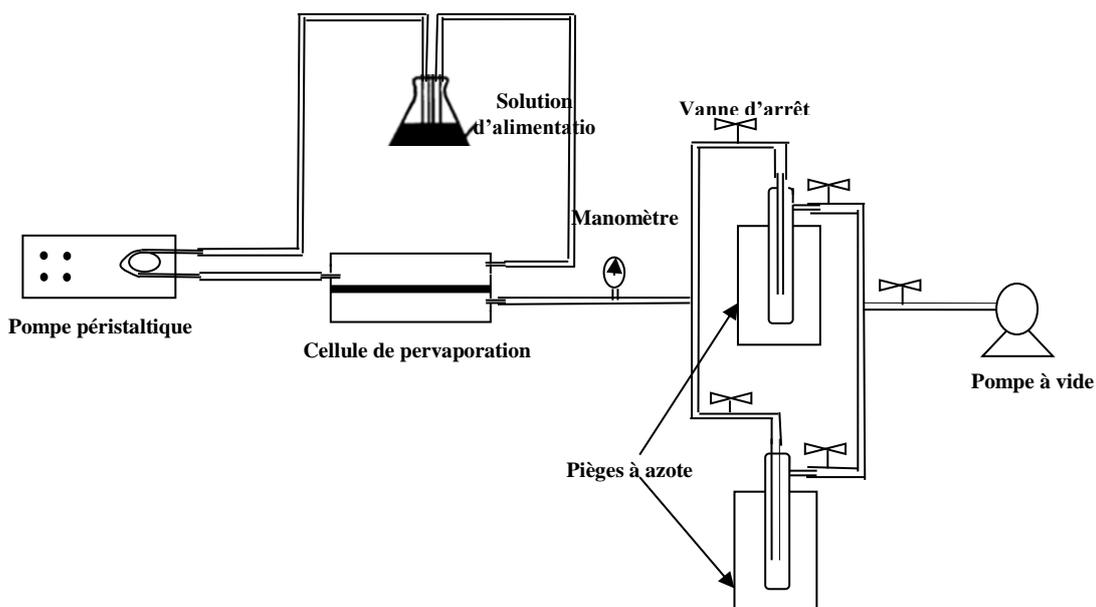


Figure III.14 : Schéma général de l'installation de pervaporation

Les échantillons prélevés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à l'aide d'un chromatographe. Les membranes testées dans ce travail sont uniquement des membranes polymériques denses.

Références bibliographiques

- [1] P. Długołecki, P. Ogonowski, S. J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, M. Wessling. On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport. *J. Membr. Sci.*, 349 (2010) 369–379.
- [2] J. J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current–voltage curves and water dissociation. *J. Membr. Sci.*, 162 (1999) 145–154.
- [3] D. García-Nieto, V. M. Barragán. A comparative study of the electro-osmotic behavior of cation and anion exchange membranes in alcohol-water media. *Electrochimica Acta*, 154 (2015) 166–176.
- [4] L.V. Karpenko-Jereb, A.-M. Kelterer, N. P. Berezina, A. V. Pimenov. Conductometric and computational study of cationic polymer membranes in H^+ and Na^+ -forms at various hydration levels. *J. Membr. Sci.*, 444 (2013) 127–138.
- [5] V. I. Zabolotskii, S. A. Loza, and M. V. Sharafan. Physicochemical properties of profiled heterogeneous ion-exchange membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 41 (2005) 1053–1060.
- [6] N. Pismenskaia, P. Sizat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 228 (2004) 65–76.
- [7] E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 285 (2005) 247–258.
- [8] Astom Corporation (Japan); (<http://www.astom-corp.jp>).
- [9] United Chemical Company Shchekinoazot (Russia); (www.n-azot.ru).
- [10]. X. T. Le. Permselectivity and microstructure of anion exchange membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, 325 (2008) 215–222.
- [11] L.V. Karpenko-Jereb, N. P. Berezina. Determination of structural, selective, electrokinetic and percolation characteristics of ion-exchange membranes from conductive data. *Desalination*, 245 (2009) 587–596.
- [12] N. D. Pismenskaya, E. I. Belova, V. V. Nikonenko, C. Larchet. Electrical Conductivity of Cation- and Anion-Exchange Membranes in Ampholyte Solutions. *Russ. J. Electrochem.*, 44 (2008) 1285–1291.
- [13] I. MOUHOUMED Elmi, Études des propriétés de charge et de transport de membranes de nanofiltration. Institut de Sciences Chimiques de Rennes, Thèse de Doctorat Université de Rennes 1, Rennes 2016.
- [14] A. Szymczyk, Y. I. Dirir, M. Picot, I. Nicolas, F. Barrière. Advanced electrokinetic characterization of composite porous membranes. *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 44–51. J
- [15] Anton Paar GmbH ; (<http://www.anton-paar.com/corp-en/products/group/surface-analysis/>).
- [16] A. Szymczyk, N. Fatin-Rouge, P. Fievet, Tangential streaming potential as a tool in modelling of ion transport through nanoporous membrane, *J. Colloid Interface Sci.*, 309 (2007) 245–252.
- [17] C. J. van Oss. *Interfacial Forces in Aqueous Media*, CRC Press, NW, 2006.
- [18] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic compounds*, Seventh Edition. John Wiley & son, Inc. USA, 2005.
- [19] E. L. Cussler, R. Aris, A. Bhowan. On the limits of facilitated diffusion. *J. Membr. Sci.*, 43 (1989) 149–164.
- [20] R. D. Noble. Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes. *J. Membr. Sci.*, 75 (1992) 121–129.
- [21] A. Kausar, S. Zulfiqar, M. I. Sarwar. Nano-structured PMMA/aramid blends: self-assembly via competitive interactions. *Polym. Bull.*, 71, (2014), 227–242.

- [22] Z. Ahmad, N. A. Al-Awadi, F. Al-Sagheer. Thermal degradation studies in poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends. *Polym. Degrad. Stab.*, 93 (2008) 456–465.
- [23] L. X. Song, X. Q. Guo, F. Y. Du, L. Bai. Thermal degradation comparison of polypropylene glycol and its complex with β -cyclodextrin. *Polym. Degrad. Stab.*, 95 (2010) 508–515.
- [24] S. H. Tabatabaei, P. J. Carreau, A. Aji. Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes. *Chem. Eng. Sci.*, 64, (2009), 4719–4731.
- [25] K. Lewandowska. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures. *Thermochimica Acta*, 493 (2009) 42–48.
- [26] A. Habi, S. Djadoun. Miscibility and thermal behaviour of poly(styrene-*co*-methacrylic acid)/poly(isobutyl methacrylate-*co*-4-vinylpyridine) mixtures. *Thermochimica Acta*, 469 (2008) 1–7.

Chapitre IV

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1. Caractérisations physico-chimiques des membranes polymères plastifiées

Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées pour l'étude et la caractérisation des polymères et des différentes membranes élaborées.

IV.1.1. Caractérisation par IRTF

La caractérisation et l'étude des différentes membranes élaborées ainsi que de leurs constituants ont été effectuées par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer de type Spectrum one, avec un nombre de balayages égal à 60 et une résolution de 2 cm^{-1} . Le traitement des spectres obtenus a été réalisé à l'aide d'un logiciel informatique (GRAMS 386).

IV.1.1.1. Caractérisation des polymères utilisés

Des quantités appropriées de polymères dissoutes dans le chloroforme et le THF à la concentration de 10 % (poids/volume) ont été préparées puis étalées sur des plaques en téflon. Des films ont été ensuite générés après évaporation du solvant. Les deux échantillons ont été séchés à température ambiante, à l'abri de la poussière puis dans une étuve à vide à température constante de 40°C et sous pression réduite pendant plusieurs jours pour éliminer toute trace de solvant et d'humidité.

Le spectre IRTF du TAC, représenté dans la **figure IV.1**, affiche principalement plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels de ce polymère.

- Une bande à 1729 cm^{-1} . Celle-ci est caractéristique des groupements C=O libres de l'ester.
- Une bande à 3445 cm^{-1} attribuée aux groupements hydroxyyles OH du TAC.
- Deux bandes relatives aux groupements acétates (COO) localisées à 1579 cm^{-1} et 1602 cm^{-1} .
- Deux bandes situées aux alentours de 1270 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} caractérisant respectivement, les vibrations d'élongation des groupements (C-O-C) asymétriques et symétriques.

Les bandes relatives aux vibrations d'élongation de la liaison C-H symétriques et asymétriques sont facilement repérées dans ce spectre (2932 cm^{-1} , 2961 cm^{-1} , 2863 et 2875 cm^{-1}).

La **figure IV.2** représente le spectre IRTF du PMMA. En plus des bandes relatives aux vibrations d'élongation des liaisons C-H asymétriques (2992 cm^{-1} et 2957 cm^{-1}) et symétriques aux environ de (2846 cm^{-1}), l'examen du spectre IRTF du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) a révélé l'existence de plusieurs bandes caractéristiques relatives aux groupements fonctionnels de ce polymère. La présence des groupements méthacrylates de méthyle est mise en évidence par la bande de vibration propre aux groupements carbonylés de la fonction ester située autour de 1733 cm^{-1} .

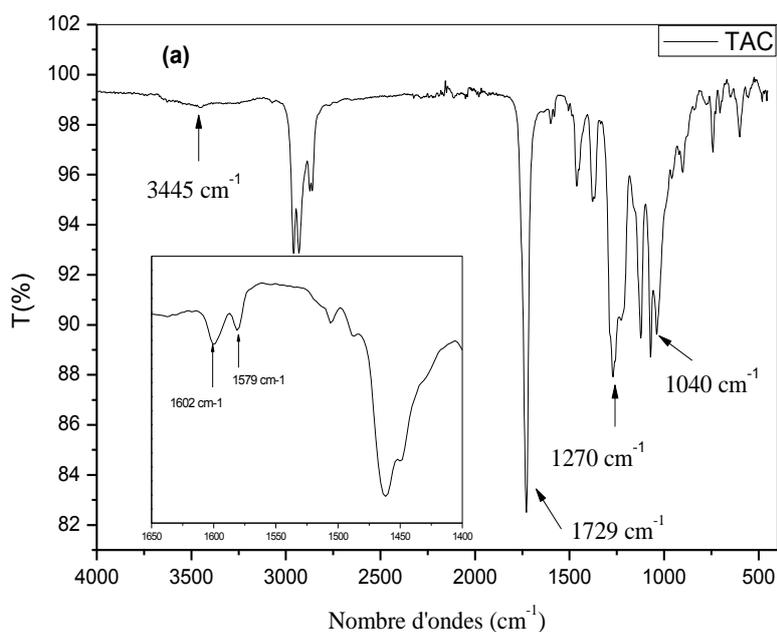


Figure IV.1 : Spectre IRTF du polymère triacétate de cellulose (TAC)

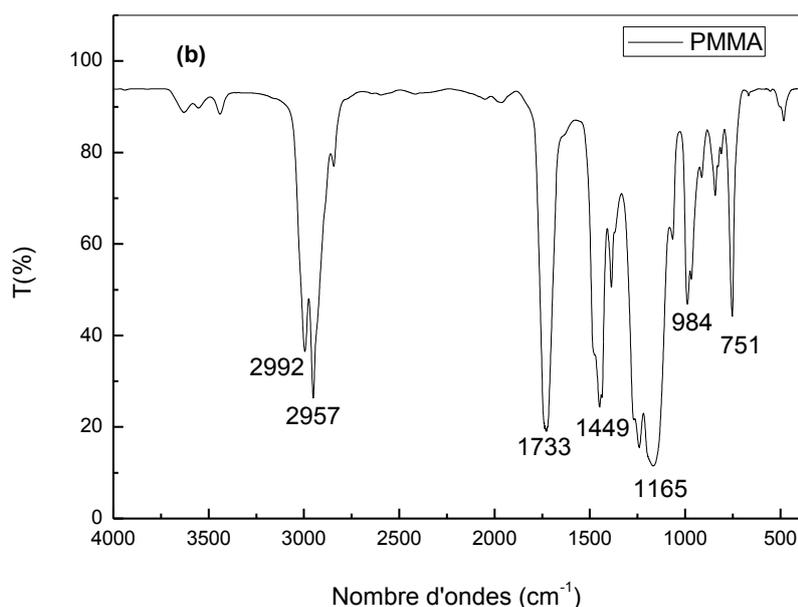


Figure IV.2 : Spectre IRTF du polymère polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

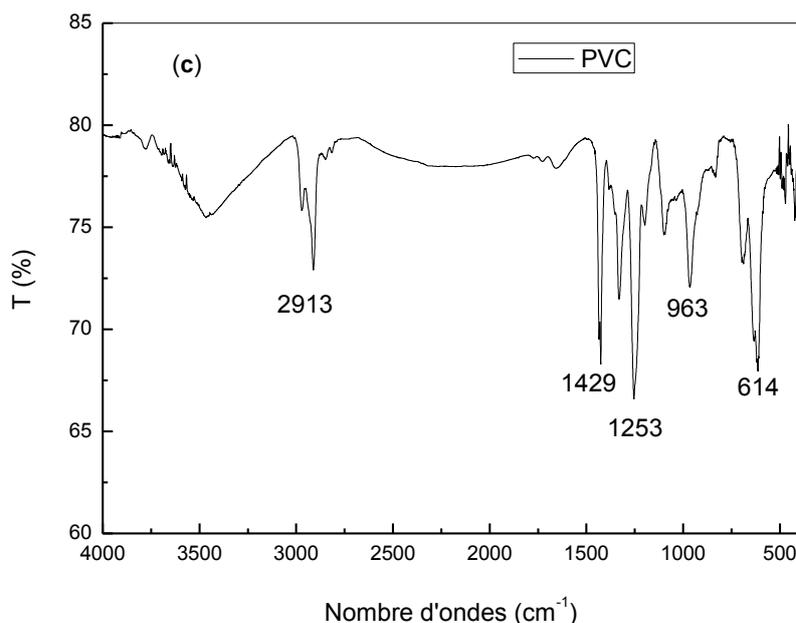


Figure IV.3 : Spectre IRTF du polymère polyvinyle chlorure (PVC)

Le spectre IRTF du PVC, représenté dans la **figure IV.3**, affiche principalement plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels de ce polymère.

- Une bande à 2913 cm^{-1} . Celle-ci est caractéristique de la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H.
- Une bande relative à la déformation angulaire des groupements $-\text{CH}_2$ localisée à 1429 cm^{-1} .
- Deux bandes situées aux alentours de 1253 cm^{-1} et 963 cm^{-1} caractérisant respectivement, la vibration d'élongation et la déformation angulaire de la liaison C-Cl.

IV.1.1.2. Caractérisation des plastifiants utilisés NPOE et NPPE

Le spectre IRTF des deux plastifiants NPOE et NPPE, représentés respectivement dans les **figures IV.4 et IV.5**, affichent principalement plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels de ce polymère.

- Une bande à 2935 cm^{-1} . Celle-ci est caractéristique de la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H.
- Une bande à 1609 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des groupements C=C du phényle.
- Une bande à 1522 cm^{-1} est caractéristique des groupements $-\text{NO}_2$.
- Une bande relative à la déformation angulaire des groupements $-\text{CH}_2$ localisée à 1429 cm^{-1} .

- Une bande à 1282 cm^{-1} . Celle-ci est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C-N.
- Une bande située aux alentours de 1165 cm^{-1} caractérisant la vibration d'élongation de la liaison C-O-C.

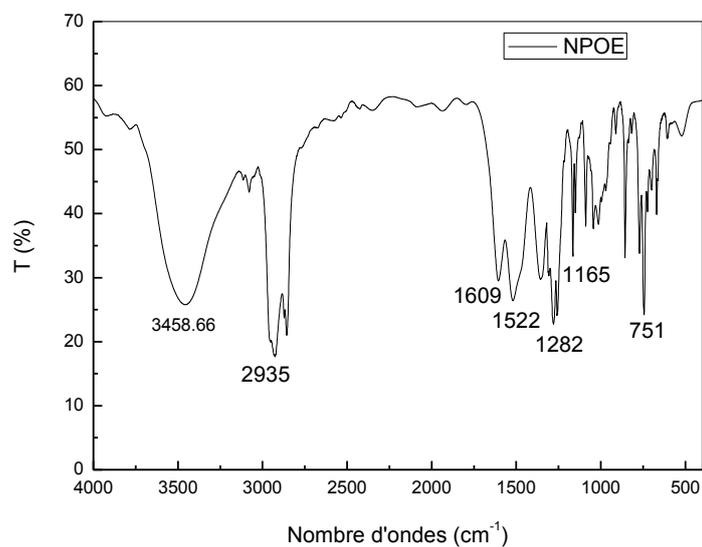


Figure IV.4 : Spectre IRTF du plastifiant NPOE

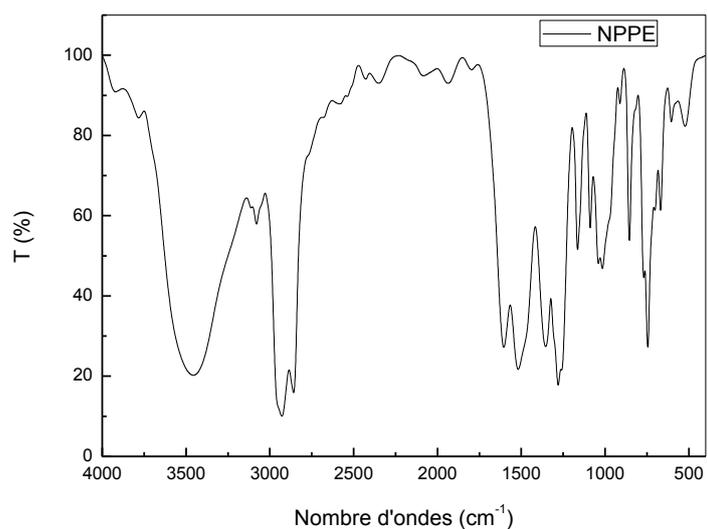


Figure IV.5 : Spectre IRTF du plastifiant NPPE

IV.1.1.3. Caractérisation des membranes élaborées

Les différentes membranes élaborées ont été caractérisées par spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF) afin de confirmer la présence de toutes les bandes caractéristiques de chaque composé de la membrane. Les **figures IV.6-IV.10** représentent les spectres IRTF des différentes membranes synthétisées.

Il est à noter qu'il est très difficile de discerner les bandes caractéristiques de chaque constituant, à partir des spectres IRTF globaux des membranes, à cause de la similitude de leurs groupements fonctionnels. Néanmoins, la présence de tous les groupements fonctionnels des différents constituants de chaque membrane (polymères et plastifiant) est relevée dans chaque cas.

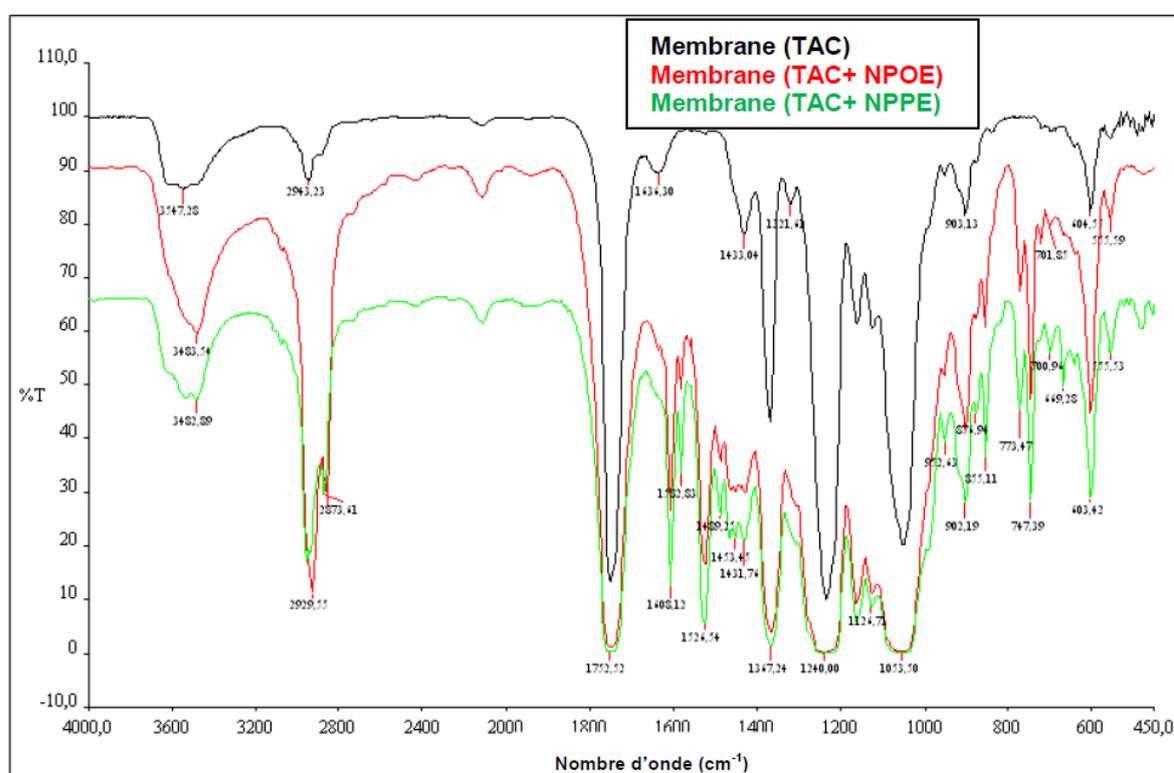


Figure IV.6 : Spectres IRTF des membranes en TAC, le (TAC + NPOE) et le (TAC + NPPE)

La **figure IV.6** montre les spectres IRTF des membranes en triacétate de cellulose (TAC), (TAC + NPOE) et en (TAC + NPPE), respectivement. Les principales caractéristiques de ces spectres sont une bande d'absorption située autour de 1753 cm^{-1} , qui est attribuée à des vibrations d'élongation du groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$). Des bandes à 1230 et 1035 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation de $\text{C}-\text{O}$. Des bandes moins intenses à 2943 et 2880 cm^{-1}

¹ sont attribuées aux liaisons C-H et la bande large détectée entre 3547-3300 cm⁻¹ est attribuée aux modes d'élongation de la liaison O-H.

Sur la même figure sont montrés les spectres des membranes (TAC + NPOE) et (TAC + NPPE). Les bandes à 1582 et 1608 cm⁻¹ correspondent aux modes d'élongation des liaisons C = C. Les bandes à 1526 cm⁻¹ correspondent aux modes d'élongation du groupement NO₂. Les bandes à 1240 et 1053 cm⁻¹ correspondent aux modes d'élongation des liaisons simples C-O.

La **figure IV.7** montre les spectres IRTF de la membrane (TAC + NPOE + PMMA), la membrane (TAC + PMMA + NPOE), la membrane (TAC + NPOE + PMMA) chauffée à 60 ° C et la membrane (PMMA + TAC + NPOE) chauffée à 60 ° C. Les spectres ne révèlent aucune différence entre les différentes membranes. Les résultats obtenus ont montré que toutes les valeurs maximales extraites du spectre de la membrane de référence (TAC + NPOE + PMMA), c.-à-d., sans chauffage, sont présentes dans les spectres des membranes modifiées qui comportent également les mêmes radicaux.

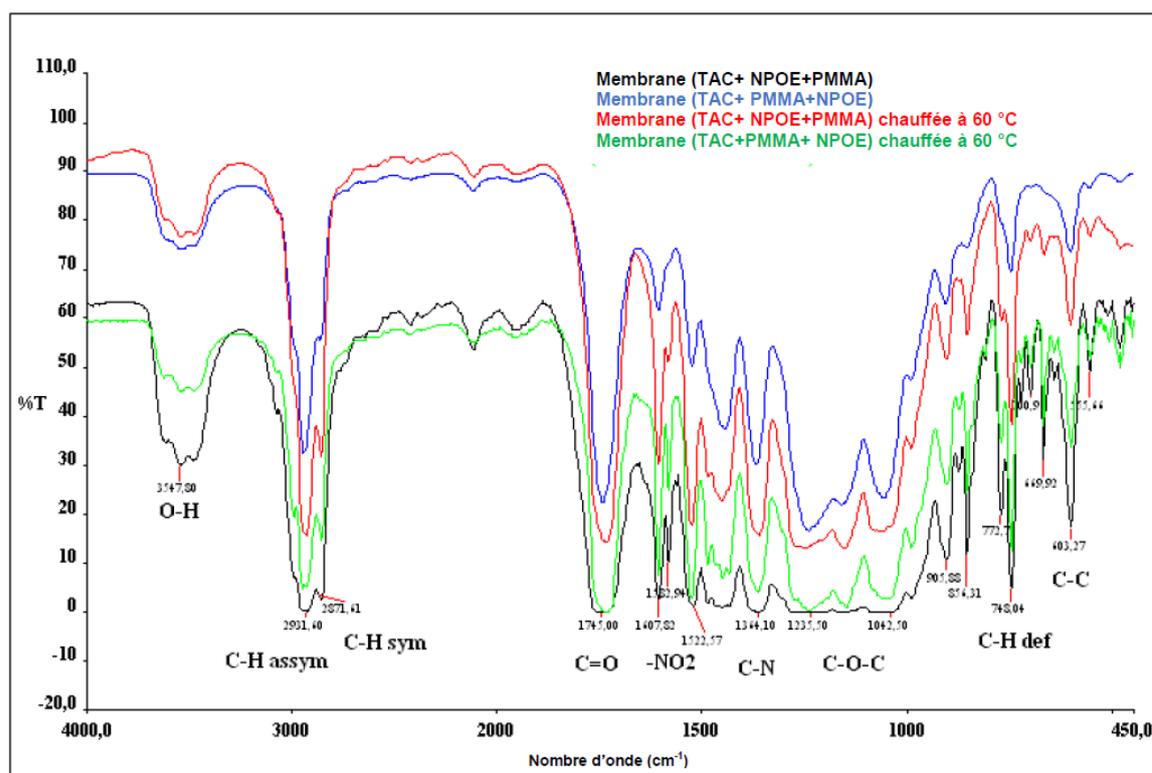


Figure IV.7 : Spectre IRTF des membranes (TAC + NPOE + PMMA), (PMMA + TAC + NPOE), (TAC + NPOE + PMMA) chauffée à 60°C et la membrane (PMMA + TAC + NPOE) chauffée à 60°C

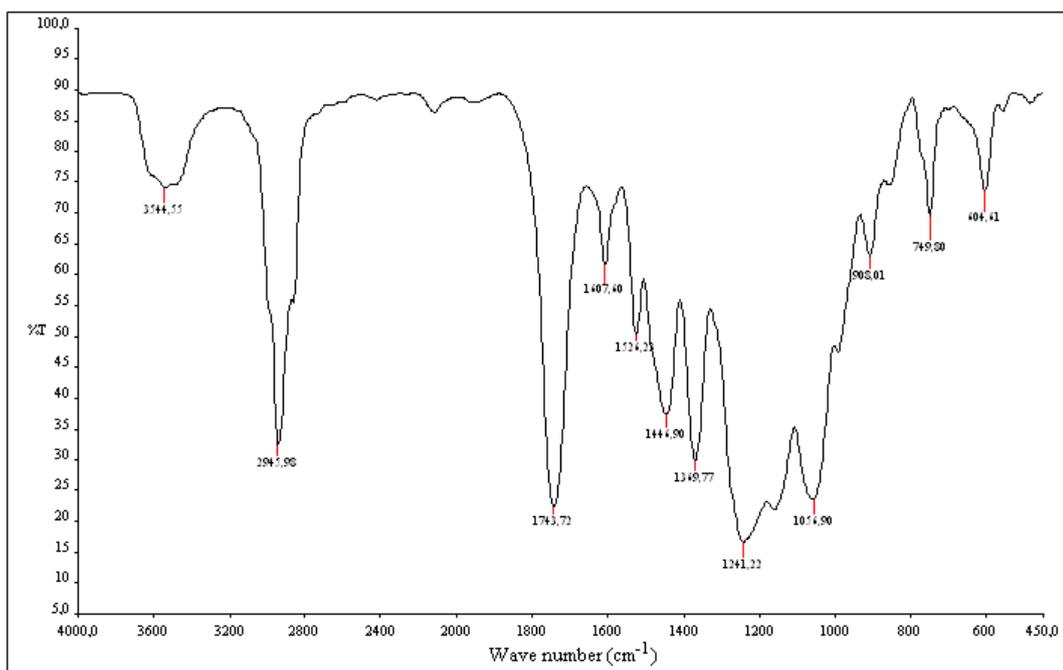


Figure IV.8 : Spectre IRTF de la membrane (TAC + NPOE + PMMA)

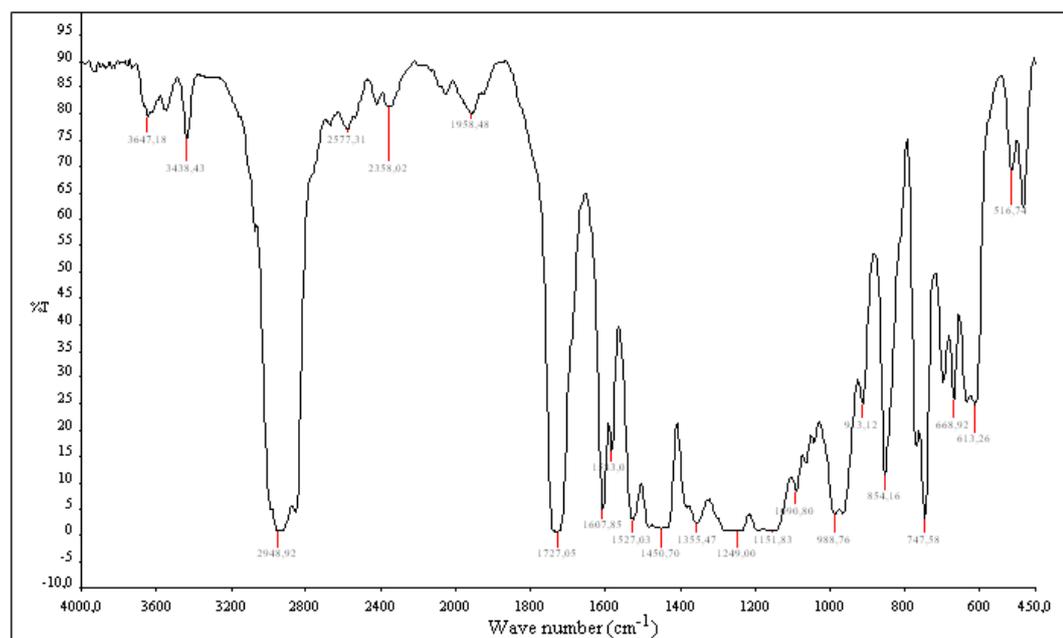


Figure IV.9 : Spectre IRTF de la membrane (PMMA + NPOE + PVC)

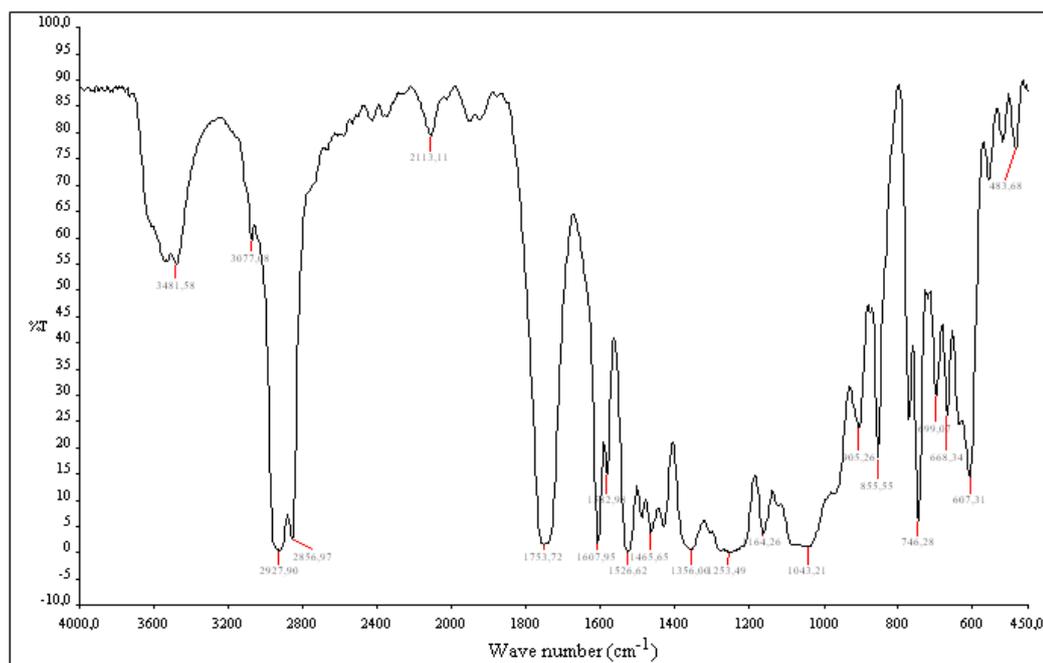


Figure IV.10 : Spectre IRTF de la membrane (TAC + NPOE + PVC)

Les **figures IV.8-IV.10** montrent respectivement les spectres IRTF des membranes (TAC + NPOE + PMMA), (PMMA + NPOE + PVC) et (TAC + NPOE + PVC), dont les caractéristiques principales sont la bande d'absorption située autour de $1720-1750\text{ cm}^{-1}$ et qui est attribué aux vibrations d'élongation du groupement carbonyle. Les bandes centrées à 1280 et 1020 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons simples C-O-C. Les bandes moins intenses à 2950 et 2850 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C-H tandis que la bande large située dans la région $3544-3438\text{ cm}^{-1}$ est affecté à des vibrations d'élongation de la liaison O-H. Tous les groupements et les radicaux correspondants sont mentionnés directement dans les différents spectres. La présence du NPOE au sein des membranes est mise en évidence, par spectroscopie IRTF, à partir de l'apparition de plusieurs bandes détectées à 1608 cm^{-1} et 1522 cm^{-1} mettant en évidence l'existence d'interactions entre les polymères et le plastifiant.

Ce résultat confirme la présence du polymère1, polymère2 et du plastifiant dans les différentes membranes élaborées.

IV.1.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité thermique des différents polymères utilisés et des membranes élaborées par analyse thermogravimétrique (ATG). La comparaison des thermogrammes ATG des copolymères à

ceux de leurs membranes nous a permis d'examiner le comportement des différents constituants au sein des mélanges et leur influence sur la stabilité thermique des membranes élaborées.

IV.1.2.1. Etude de la stabilité thermique des différents polymères commerciaux

La **figure IV.11**, illustrant l'évolution de la perte de masse et de sa dérivée première en fonction de la température du polymère commercial TAC, permet de constater que le processus de dégradation suit une seule étape principale.

Il est à noter qu'une faible perte de masse d'environ (3%), enregistrée entre 30 - 180 °C, est attribuées à l'élimination des molécules d'eau adsorbées par les groupements hydrophiles de ce polymère avant qu'une chute brutale de cette dernière ne soit observée dans un intervalle de température allant de 297 - 433 °C. En effet, ce polymère perd 81% de sa masse initiale lors de cette étape de dégradation déterminante.

La température où la vitesse de dégradation est maximale, déterminée à partir du maximum du pic de la courbe dTG en fonction de la température, correspondant à la dégradation principale du polymère, se situe à 372 °C. Notons que cette étape de dégradation prend fin à une température de 433°C avec un résidu d'environ 13 %.

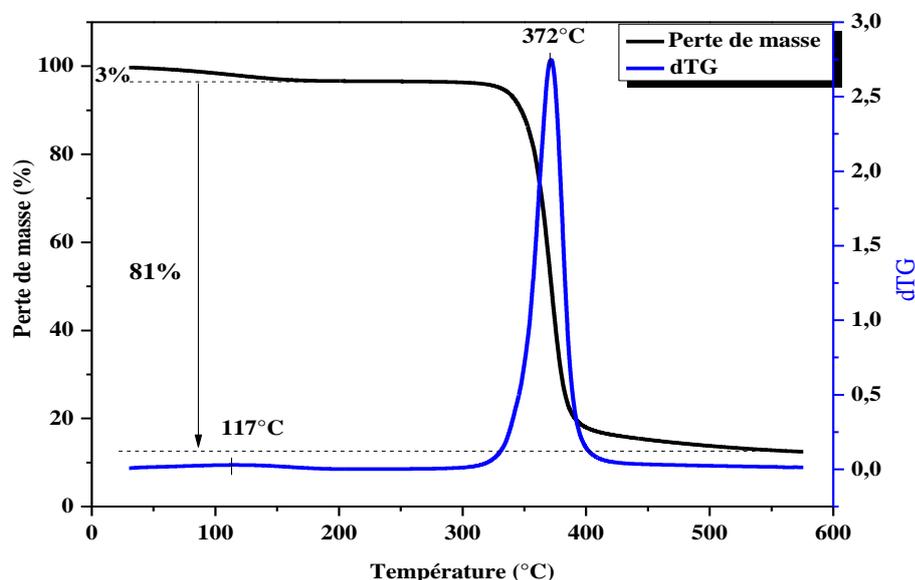


Figure IV.11 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, du polymère commercial TAC

La **figure IV.12** représente le tracé de la variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, du polymère basique PMMA sous forme de film.

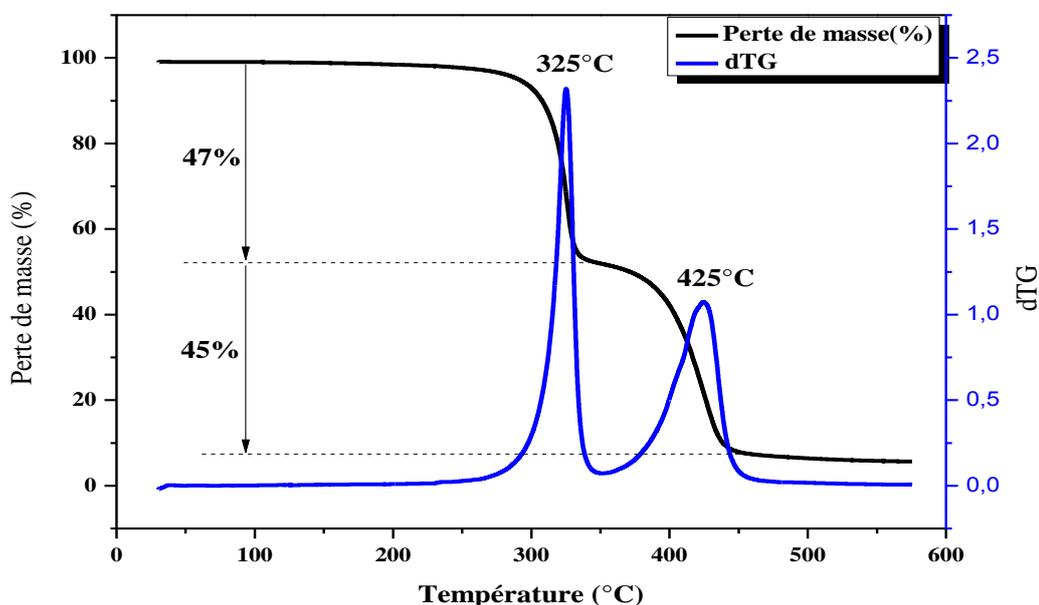


Figure IV.12 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, du polymère commercial PMMA

Il apparaît que le processus de dégradation de ce polymère se fait en deux étapes essentielles. En effet, ce polymère perd 47 % de sa masse dans la première étape. Celle-ci, allant de [290°C–330°C], est essentiellement attribuée à l'élimination des groupements méthacrylates existant au sein du polymère et par conséquent, à la formation d'anhydrides cycliques obtenus par cyclisation intramoléculaire. La température où la vitesse de dégradation maximale correspondante se situe à 325°C. Des résultats similaires ont été rapportés par la littérature pour de nombreux poly-méthacrylate [1-7].

Une perte de masse d'environ 45 % est également enregistrée durant la deuxième étape avec un maximum aux alentours de 425 °C. Celle-ci, s'étalant sur un intervalle de température [370°C – 450°C], est attribuée au processus de carbonisation des chaînes polymériques. Il est à noter qu'une masse résiduelle de 8 % a été relevée pour ce polymère.

La **figure IV.13**, montre l'évolution de la perte de masse et de sa dérivée première en fonction de la température du polymère commercial PVC.

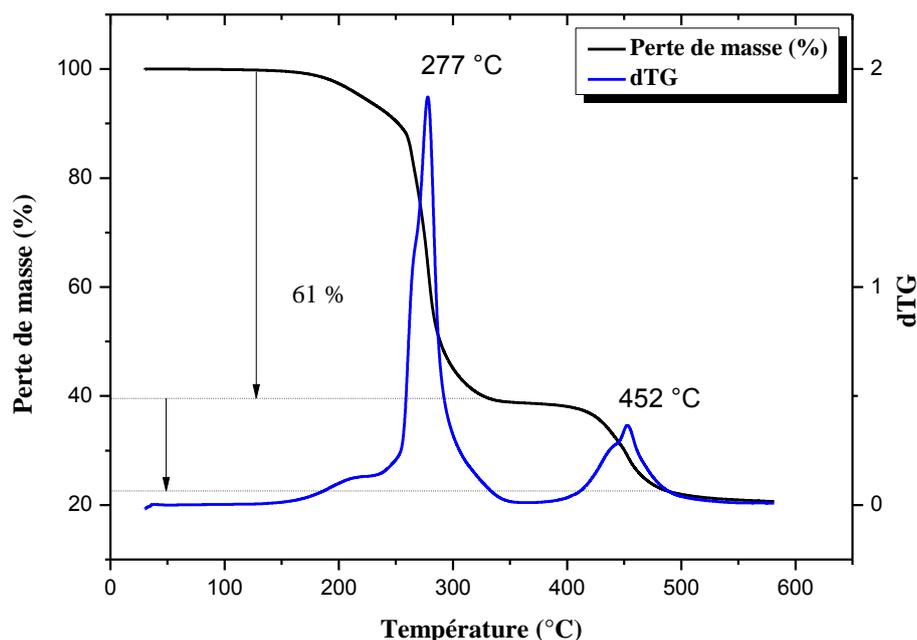


Figure IV.13 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, du polymère commercial PVC.

Nous constatons clairement que le processus de dégradation du polymère PVC suit une deux principales étapes.

Une première grande perte de masse (61%) a été enregistrée entre 200 -300 °C, cette chute brutale de la masse du matériau est attribuée à l'élimination des groupements Cl_2 du polymère. La seconde perte de masse est observée dans un intervalle de température allant de 430- 470 °C où, ce polymère perd 20% de sa masse initiale, cette perte de masse est liée à la carbonisation des chaînes polymériques. Il est à noter qu'une masse résiduelle de 19 % a été relevée pour ce polymère.

IV.1.2.2. Etude de la stabilité thermique des membranes élaborées

A partir de la **figure IV.14**, nous remarquons que la membrane constituée du TAC et du NPOE, présente une stabilité thermique jusqu'à 130°C. En effet, une perte de masse d'environ (20%) est enregistrée lors de la première étape de dégradation qui s'étend sur un intervalle de température allant de 130°C à 210 °C avec une température de dégradation maximale autour de 198°C.

La deuxième étape de dégradation relative à cette membrane a lieu entre 320°C et 400°C. La température où la vitesse de dégradation serait maximale est de 360°C où la membrane perd pratiquement 60% de sa masse. Il est important de noter que l'ajout du

plastifiant au sein des chaînes polymériques du TAC a pour effet d'accélérer le processus de dégradation.

Il est à signaler que la première étape de dégradation est absente dans le cas du TAC seul.

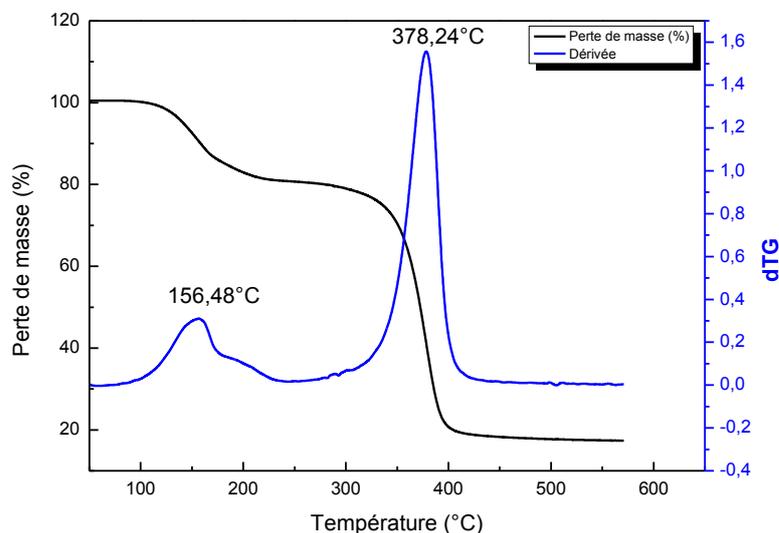


Figure IV.14 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (TAC + NPOE)

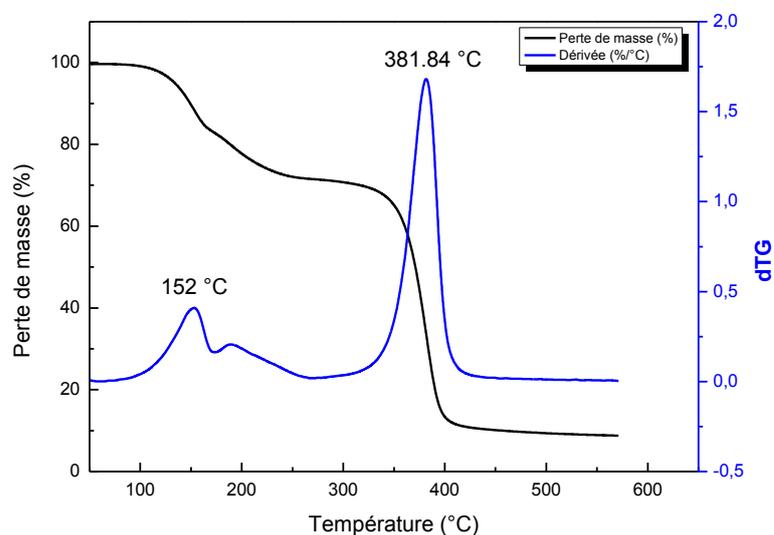


Figure IV.15 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (TAC + NPPE)

La **Figure IV.15** illustrant l'évolution de la perte de masse et de la dérivée première de la membrane (TAC + NPPE) en fonction de la température, permet d'avancer que le processus de dégradation suit également deux étapes principales. Il est important de signaler que

les étapes de dégradation repérées pour cette membrane sont assimilables à celles détectées dans la membrane constituée du TAC et NPOE.

L'examen des thermogrammes ATG de la membrane (TAC + NPPE) montre que cette dernière est pratiquement stable sur l'intervalle de température allant jusqu'à 130°C.

La première étape de dégradation s'étend sur une fourchette de température allant de 130°C-270°C où la membrane perd une partie considérable de sa masse estimée à 30%. La température de dégradation maximale se situe à 235°C.

La perte de masse de la membrane (TAC + NPPE) durant la deuxième étape de dégradation est de 60%. Cette étape a lieu dans un intervalle de température allant de 350°C-400°C. La température de dégradation maximale relative à cette étape de dégradation est de 380°C.

Les **figures IV.16-18** montrent respectivement le comportement thermique de la membrane (TAC + NPOE + PMMA), la membrane (TAC + NPOE + PVC) et de la membrane (PMMA + NPOE + PVC). Tout d'abord, nous constatons que la membrane (TAC + NPOE + PMMA) se dégrade en deux étapes (figure IV.16). La première étape présente un maximum de dégradation aux alentours de 178°C. Au cours de cette étape, la membrane perd environ 15% - 20% de sa masse initiale, représente la volatilisation du plastifiant NPOE. Lors de la deuxième étape de dégradation qui se situe entre 360 °C et 430 °C, la membrane perd 70% de sa masse et laissant un résidu de 10%, représente la principale dégradation thermique des chaînes polymériques du TAC et PMMA.

Toutefois, la membrane (TAC + NPOE + PVC) et la membrane (PMMA + NPOE + PVC) se dégradent thermiquement en trois étapes. La première étape se produisant à 196 °C - 227 °C représente la volatilisation de plastifiant NPOE. Les deuxième et troisième étapes à 293 °C et 467 °C, respectivement, représentent une dégradation et carbonisation des polymères binaires.

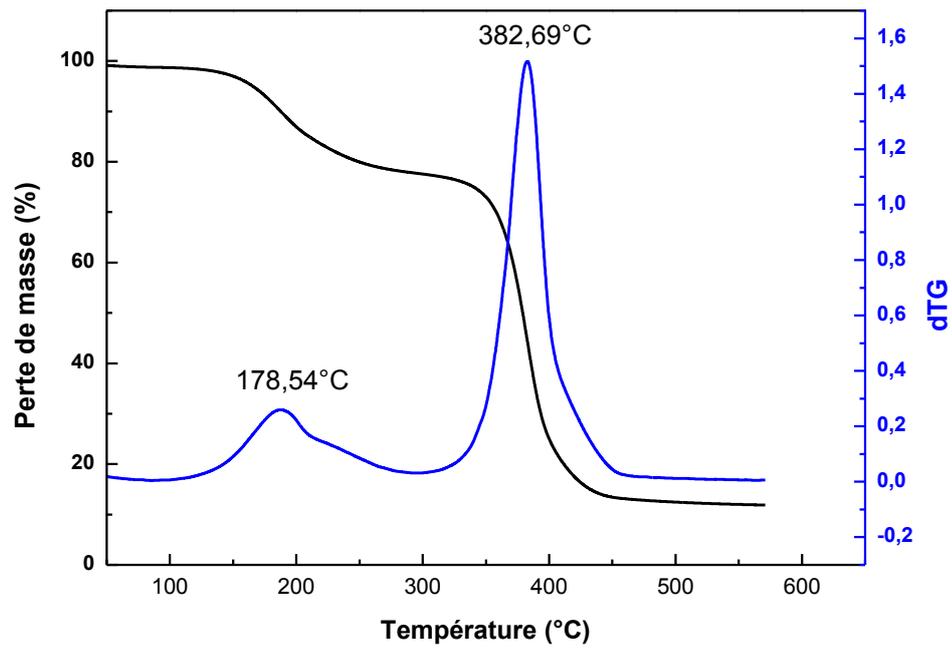


Figure IV.16 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (TAC + NPOE + PMMA)

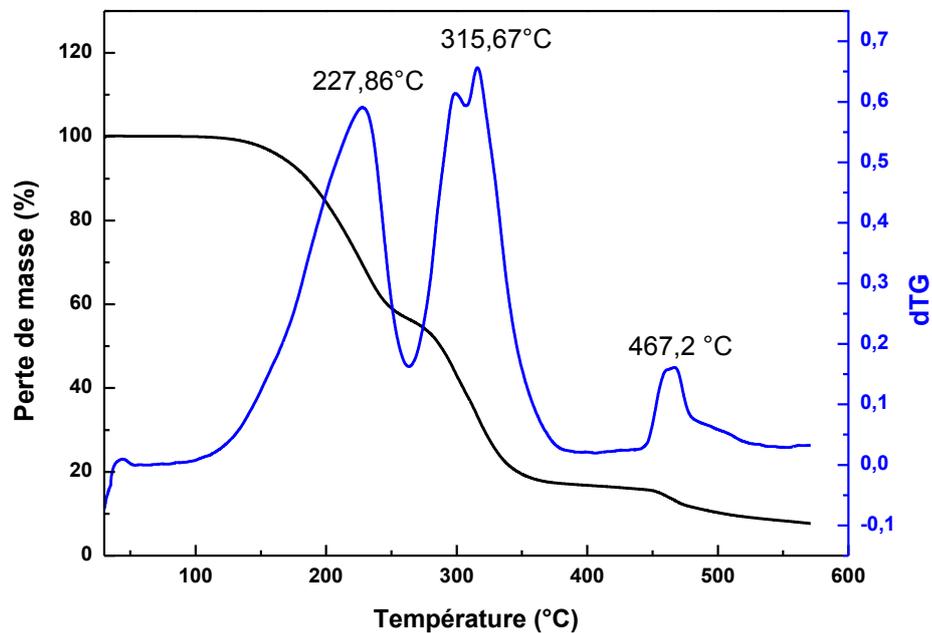


Figure IV.17 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (TAC + NPOE + PVC)

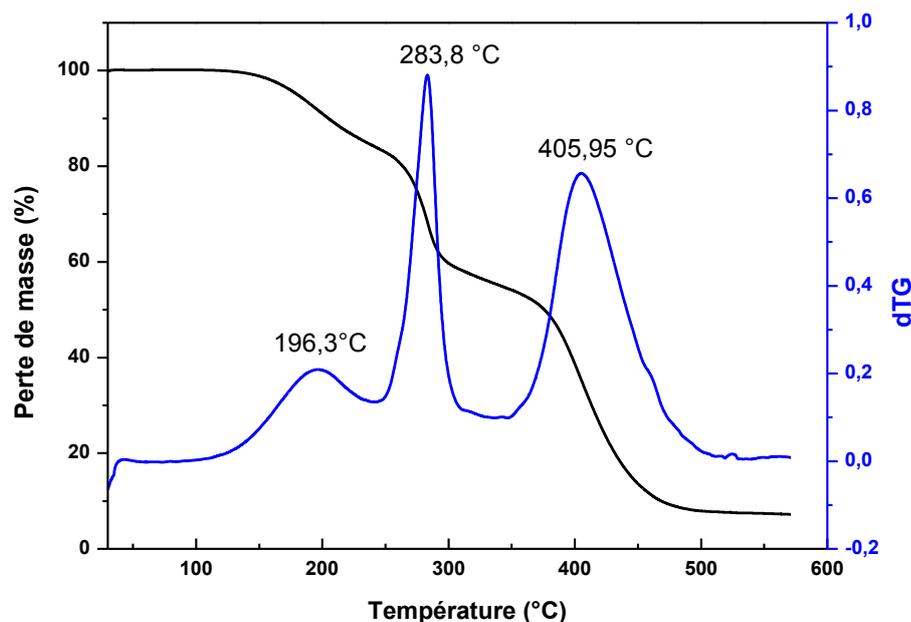


Figure IV.18 : Variation de la perte de masse et sa dérivée première (dTG) en fonction de la température, de la membrane (PMMA + NPOE + PVC)

Sur la base de ces résultats, nous pouvons confirmer que toutes les membranes synthétisées présentent une bonne stabilité thermique. En effet, l'étude par ATG menée sur les différentes membranes élaborées a permis de mettre en évidence :

- ✓ La stabilité thermique du TAC jusqu'à une température de 297°C.
- ✓ La stabilité thermique du PMMA jusqu'à une température de 230°C.
- ✓ La stabilité thermique du PVC jusqu'à une température de 330°C.
- ✓ La stabilité et la résistance thermiques de toutes les membranes élaborées jusqu'à une température de 130°C. Cette température limite est largement supérieure à celle utilisée dans les procédés membranaires.
- ✓ Effet accélérateur de dégradation du plastifiant NPOE.
- ✓ Effet accélérateur de dégradation du plastifiant NPPE.
- ✓ Effet retardateur ou inhibiteur de dégradation le mélange de polymères qui jouent le rôle de stabilisant thermique au sein des membranes élaborées.

IV.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique très performante, non destructive et universel pour l'investigation d'un solide dans toutes ses formes (monocristal, poudre ou film). Cette technique fournit des informations l'état final du polymère dans la membrane après élimination du solvant. Elle nous permet également de prévoir le mécanisme du transport de substrats à travers cette nouvelle famille de membranes (membranes polymères à inclusion). D'après la bibliographie, deux mécanismes de transport peuvent exister [8-9] :

- Le mécanisme par saut d'un site moléculaire à un autre quand la membrane est cristalline.
- Le mécanisme par diffusion quand la membrane est amorphe.

Les figures IV.19-26 représentent les diffractogrammes des différentes membranes élaborées.

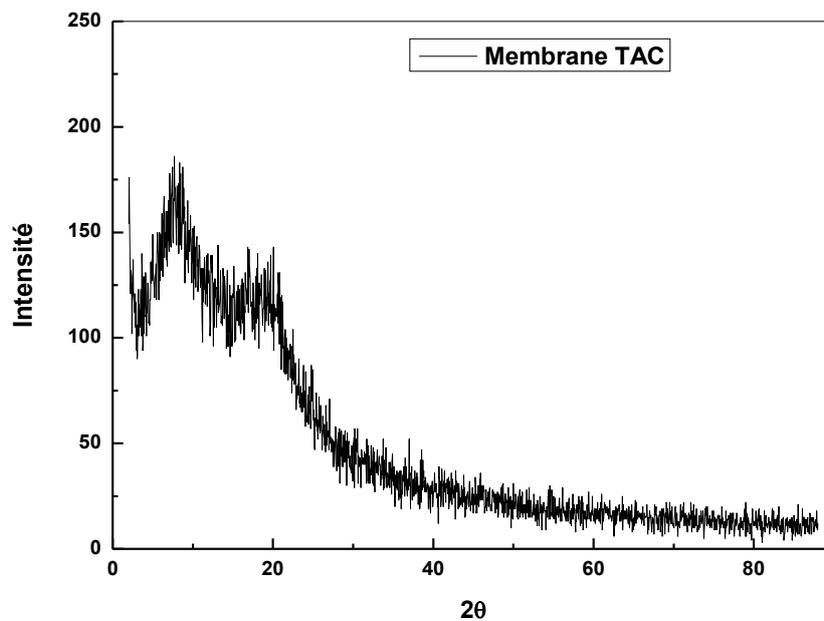


Figure III.19 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC)

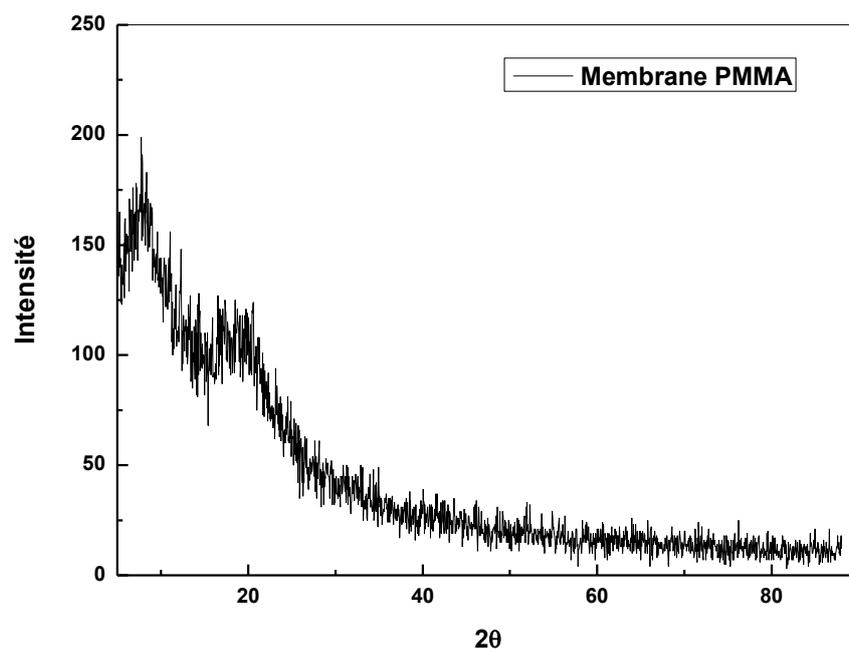


Figure III.20 : Diffractogramme DRX de la membrane (PMMA)

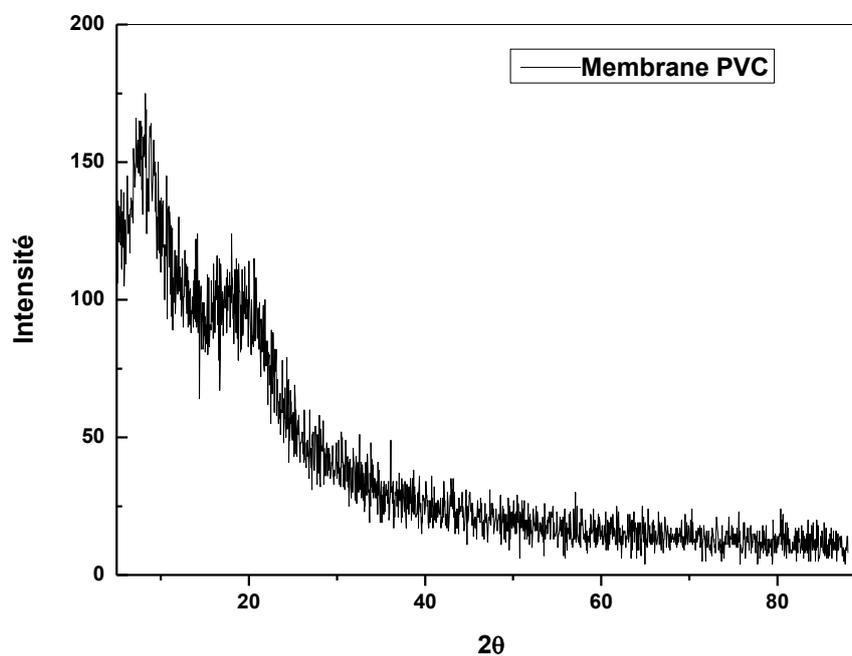


Figure IV.21 : Diffractogramme DRX de la membrane (PVC)

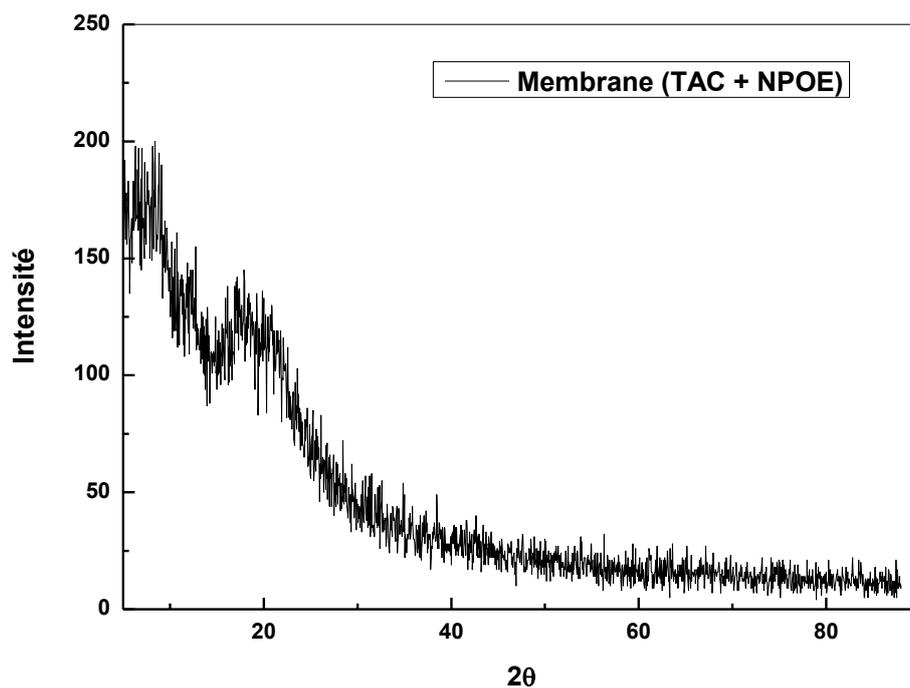


Figure IV.22 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC + NPOE)

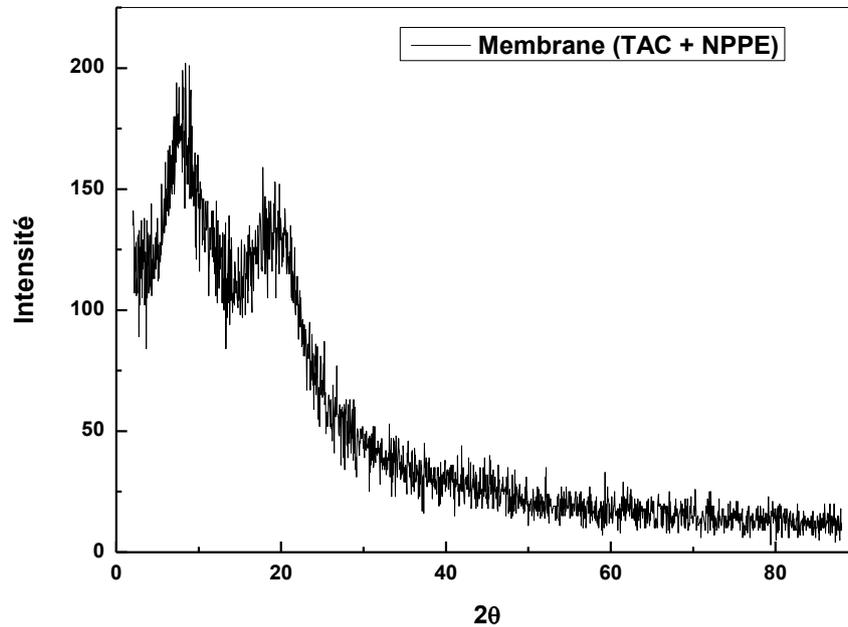


Figure IV.23 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC + NPPE)

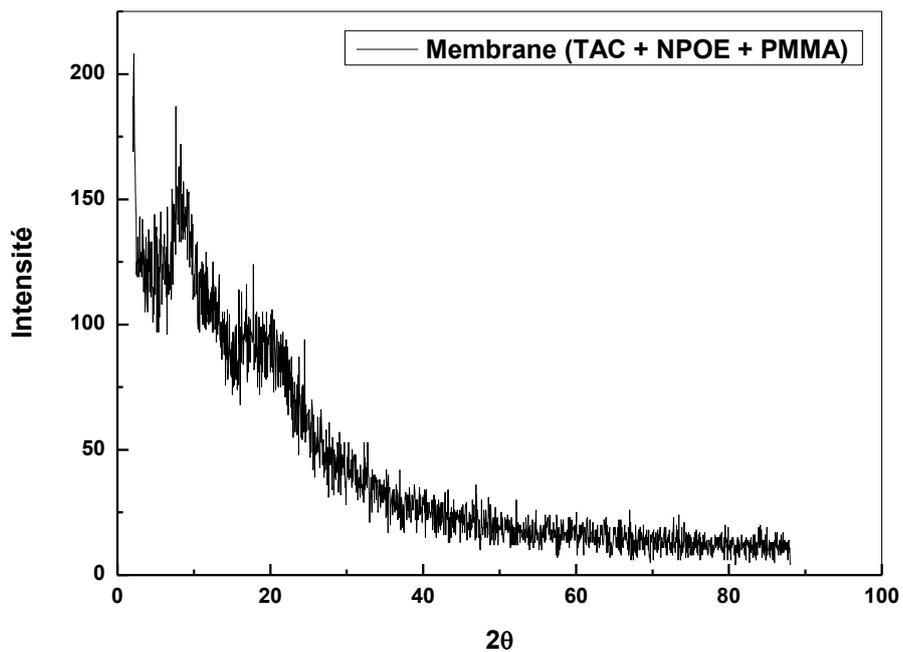


Figure IV.24 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC + NPOE + PMMA)

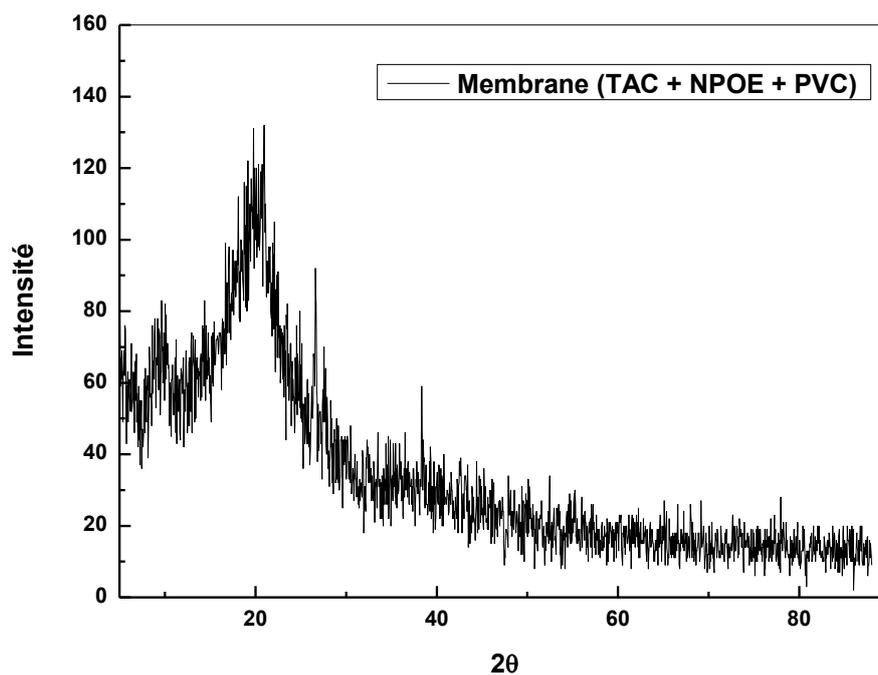


Figure IV.25 : Diffractogramme DRX de la membrane (TAC+ NPOE + PVC)

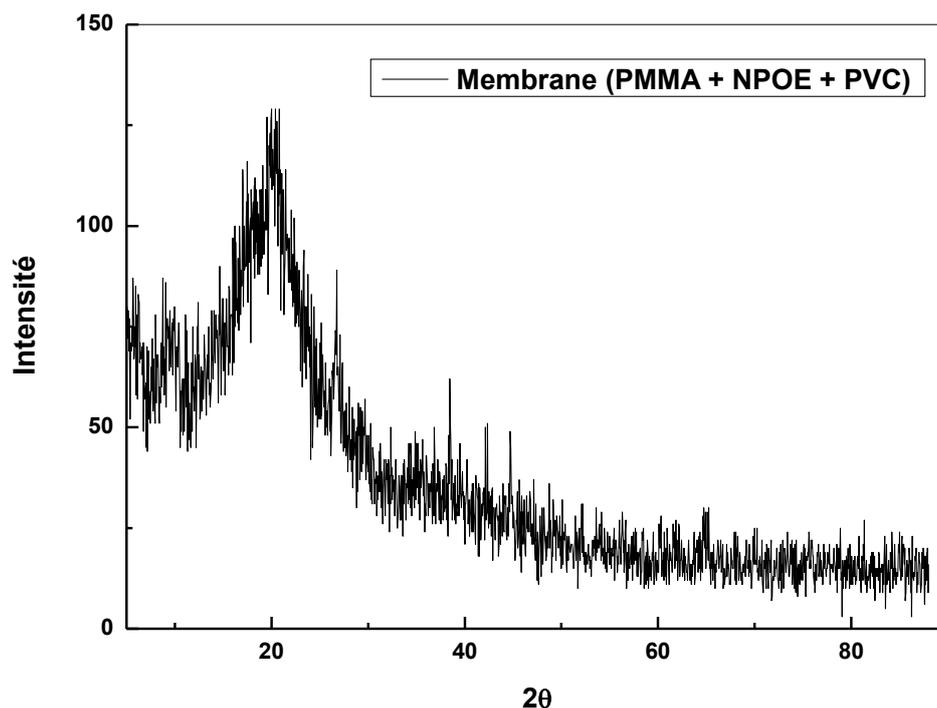


Figure IV.26 : Diffractogramme DRX de la membrane (PMMA + NPOE + PVC)

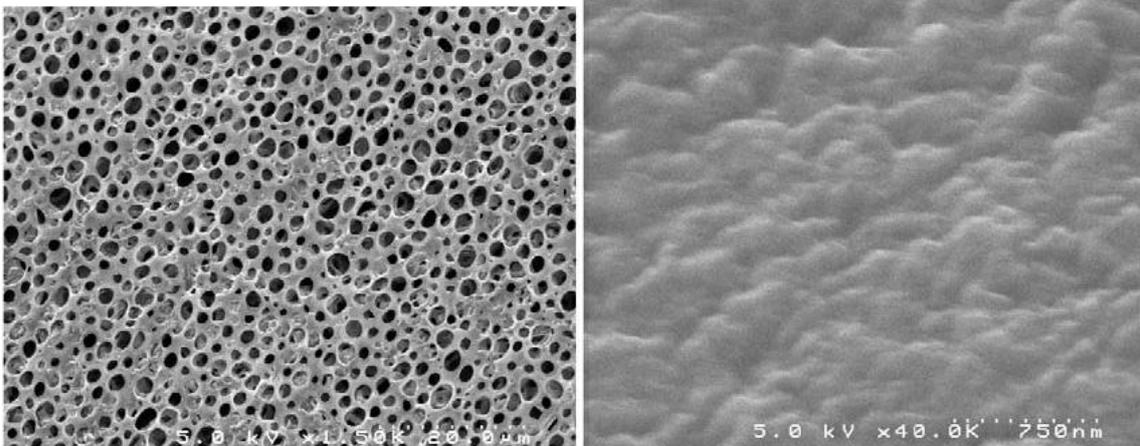
Sur la base des diffractogrammes DRX, nous pouvons observer que toutes les membranes synthétisées présentent un seul maximum situé à environ 20° trouvé dans tous les polymères et correspond à l'auréole de transition de Van der Waals.

Ainsi, les systèmes constitués par le mélange de Polymère 1 + Plastifiant + Polymère 2 sont amorphes et ne donnent pas de pic de diffraction. D'autre part, l'absence de cristallisation dans la membrane nous permet d'éliminer le mécanisme de transfert d'ions par saut d'un site moléculaire à un autre. Donc le mécanisme de transfert d'ions à travers ces membranes est plutôt par diffusion.

IV.1.4. Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB)

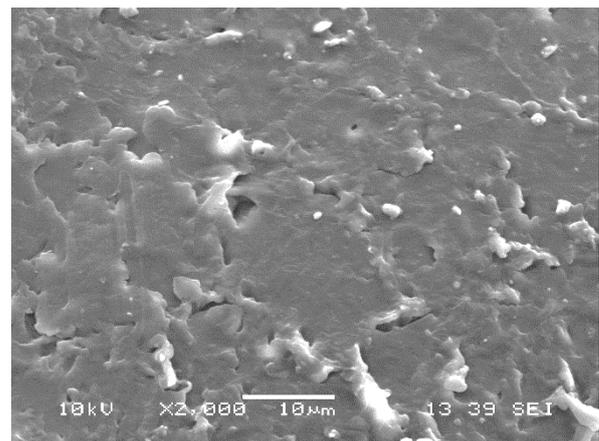
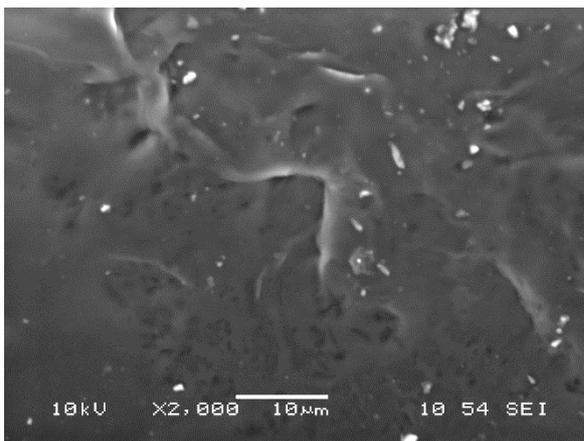
La morphologie de la membrane TAC (**Figure IV.27(a)**) : vue de la surface) montre que cette membrane constituée uniquement de polymère TAC présente une structure poreuse homogène, la distribution des pores est pratiquement uniforme (porosité = 50%) [10]. D'autre part, la membrane (TAC + NPOE), la membrane (TAC + NPOE + PMMA) et la membrane (TAC + NPOE + PVC) membranes (figure III.25(b), figure III.25(c) et figure III.25(d) respectivement), présentent une structure dense, où les pores de la membrane ont été remplis par le plastifiant et les molécules du second polymère conduisant ainsi à une membrane plus épaisse et moins poreuse. Nous remarquons également que les membranes hybrides

présentaient encore des microstructures éponges homogènes. Cependant, une morphologie bien plus dense a été observée pour la membrane hybride (TAC + NPOE + PVC).



(a) Membrane (TAC)

(b) Membrane (TAC + NPOE)



(c) Membrane (TAC + NPOE + PMMA)

(d) Membrane (TAC + NPOE + PVC)

Figure IV.27 : Morphologie de a) membrane (TAC), b) membrane (TAC + NPOE), c) membrane (TAC + NPOE + PMMA) et d) de la membrane (TAC + NPOE + PVC).

IV.1.5. Le potentiel Zêta ζ

La **figure IV.28** montre la variation du potentiel électrocinétique (potentiel zêta) des membranes constituées respectivement par le polymère TAC seul et polymère TAC avec le plastifiant NPOE (vue des deux faces de la membrane) en fonction du pH.

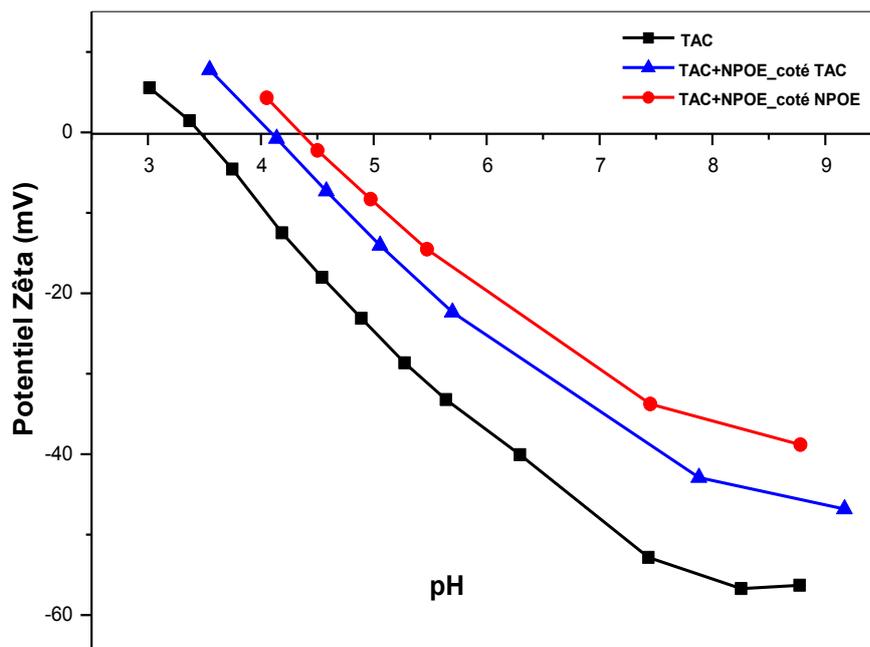


Figure IV.28 : Variation du potentiel zêta des membranes (TAC) et (TAC + NPOE) en fonction du pH

La **figure IV.29** montre la variation du potentiel électrocinétique (potentiel zêta) des membranes constituées respectivement par le polymère TAC seul et polymère TAC avec le plastifiant NPPE (vue des deux faces de la membrane) en fonction du pH.

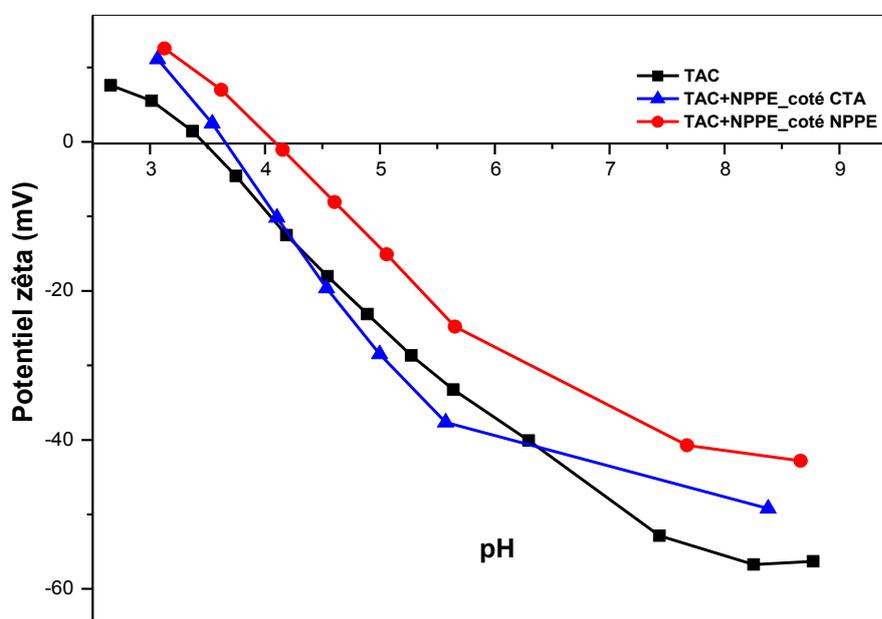


Figure IV.29 : Variation du potentiel zêta des membranes (TAC) et (TAC +NPPE) en fonction du pH

Les valeurs du pH aux points isoélectriques (le PIE est le pH auquel le potentiel Zêta de la membrane est nul) des différentes membranes élaborées sont portées dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1 : Points isoélectriques des différentes membranes élaborées

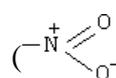
Matériaux	Point isoélectrique (PIE), pH
TAC	3.5
PMMA	3.5
PVC	3.0
TAC + NPOE_coté TAC	4.1
TAC+NPOE_ coté NPOE	4.4
TAC+ NPPE_ coté TAC	3.7
TAC+NPOE_ coté NPPE	4.1
TAC+ NPOE+PMMA_ coté TAC	4.0
TAC+ NPOE+PMMA_ coté TAC à 60°C	4.0
TAC+NPOE+PMMA_ coté PMMA	3.3
TAC+ NPOE+PVC_ coté TAC	4.2
TAC+ NPOE+PVC_ coté PVC	3.9

Nous constatons clairement que toutes les membranes élaborées présentent une densité de charge positive dans la zone de faibles pH, elles passent par un point isoélectrique entre pH = 3,0 et pH = 4,5 (**figures IV.28 et IV.29**), puis deviennent chargées négativement pour des pH plus élevés que le PIE. En outre, nous remarquons que les membranes qui sont chargées plus négativement ont des PIE les plus faibles. Plus précisément, il y a un changement du point isoélectrique de la membrane en TAC après addition de plastifiant au TAC. En effet, selon les valeurs des PIE regroupées dans le **tableau IV.1**, les mesures électrocinétiques effectuées sur le côté de la membrane non exposée directement au plastifiant révèlent une modification substantielle de PIE, à savoir une augmentation de 3,7 à 4,1 pour les membranes (TAC + NPPE) et (TAC + NPOE), respectivement. Ces résultats prouvent qu'après l'étalement du plastifiant sur la surface du film constitué uniquement du polymère TAC, le NPOE pénètre à l'intérieur de la matrice polymérique. Ceci est en bon accord avec l'analyse MEB (**figure IV.27a-b**) qui montre que les membranes TAC deviennent moins poreuses après l'étalement du plastifiant.

L'allure des courbes affichées dans les figures IV.28-IV.29 est caractéristique d'une déprotonation des groupements fonctionnels ayant des propriétés d'acides faibles, très probablement des groupements acides carboxyliques présents sur les chaînes polymériques du polymère TAC. En effet, dans le cas des membranes cellulósiques, certains auteurs ont révélé l'existence de traces d'acide acétique qui provenaient de l'anhydride acétique utilisé pendant l'acétylation de la cellulose [11-12].

La différence entre le potentiel zêta des membranes polymériques dépendent fortement des propriétés physico-chimiques des matériaux constitutifs de chaque membrane.

Les plastifiants utilisés dans ce travail contiennent des groupements ionisables :



Ces groupements peuvent développer de fortes interactions électrostatiques et peuvent également interagir par des liaisons hydrogène avec le polymère TAC. Par conséquent, l'augmentation du PIE de la membrane après addition de NPPE ou NPOE pourrait résulter de la formation de liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de ces plastifiants et les atomes d'hydrogène labiles des acides carboxyliques résiduels sur la matrice du TAC, ce qui affaiblit le caractère acide des groupements acides carboxyliques.

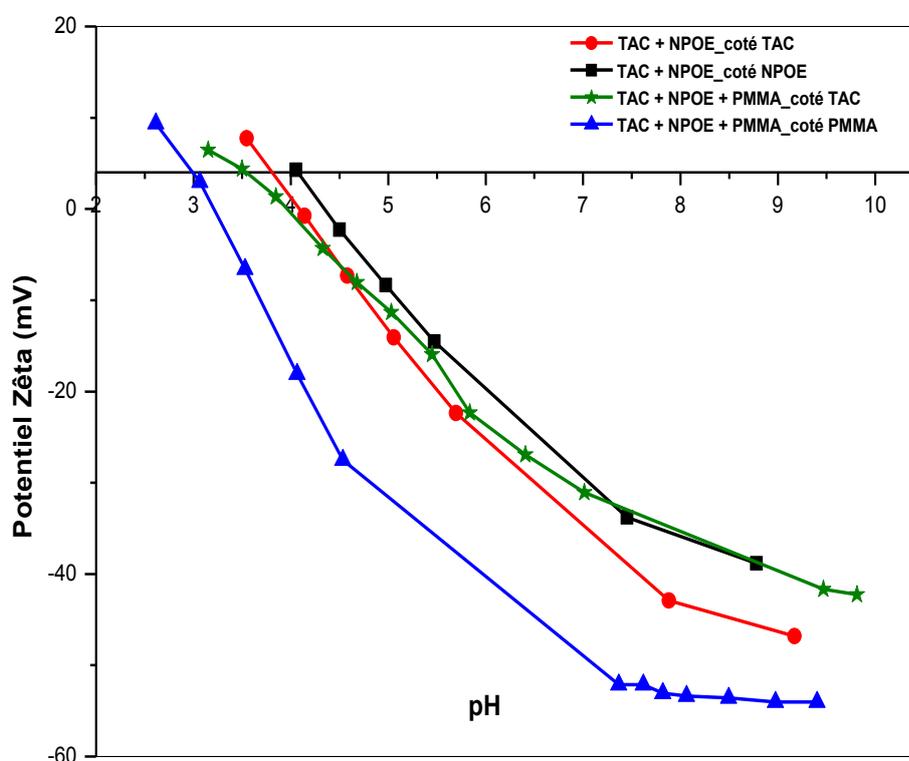


Figure IV. 30 : Variation du potentiel zêta des membranes (TAC + NPOE) et (TAC + NPOE + PMMA) en fonction du pH

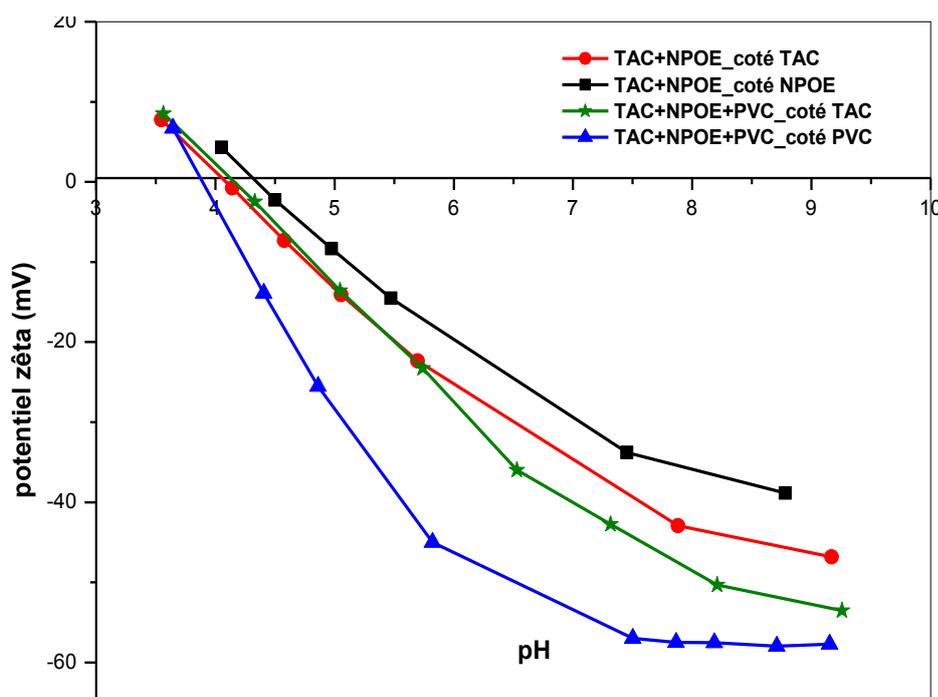


Figure IV. 31 : Variation du potentiel zêta les membranes (TAC + NPOE) et (TAC+NPOE + PVC) en fonction du pH

Les figures IV.30-IV.31 montrent la variation du potentiel zêta en fonction du pH pour les membranes obtenues après addition d'un deuxième polymère (PMMA ou PVC, respectivement). D'un point de vue qualitatif, les courbes électrocinétiques obtenus avec les membranes contenant deux polymères sont conformes à celles des membranes à un seul polymère, à savoir la densité de charge nette est positive dans la zone des faibles pH et devient négative pour des pH supérieurs aux PIE. Les mesures du potentiel zêta réalisées sur les deux côtés des membranes élaborées montrent que, dans les deux cas, l'addition du deuxième polymère ne provoque pas de changement significatif au PIE du côté TAC de la membrane (couche active de la membrane) alors qu'il y a un changement important du PIE, du côté du plastifiant après avoir ajouté le deuxième polymère. Ce résultat est dû à la méthode de synthèse de ces membranes. En effet, comme mentionné dans la section (III.1), les membranes polymères à inclusion ont été synthétisées suivant deux étapes : la première étape consiste à l'étalement du plastifiant sur le premier film du polymère TAC suivie de l'étalement du second polymère sur le système (polymère 1 + plastifiant).

Par conséquent, le fait d'étaler le plastifiant sur le premier polymère, réduit l'action du solvant lors de l'addition du second polymère ce qui a conduit à une membrane à deux couches.

Par ailleurs, les mesures du potentiel zêta effectuées le long de la face sur laquelle on a ajouté le second polymère montrent que le PIE est déplacé de 4,4 à 4,2 après l'addition du PVC et de 4,4 à 3,3 après l'addition du PMMA. Dans ce dernier cas, le PIE est très proche de celui du PMMA qui est de 3,5. La légère variation du PIE dans le cas de l'ajout du PVC est probablement due à une meilleure miscibilité du PVC (au contraire du PMMA) avec le mélange (TAC + NPOE). Cette hypothèse confirme les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB), où nous avons constaté une morphologie plus dense de la membrane (TAC + NPOE + PVC).

La **figure IV.32** reflète la variation du potentiel électrocinétique (potentiel zêta) des deux membranes (TAC + NPOE + PMMA) non chauffée et chauffée à 60°C respectivement en fonction du pH.

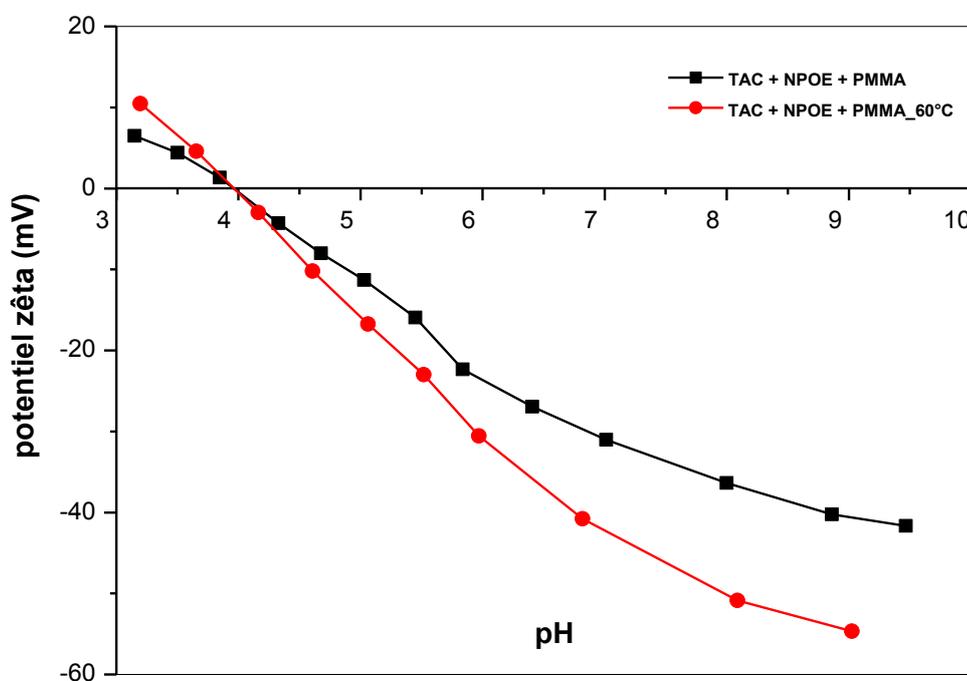


Figure IV.32 : Variation du potentiel zêta avec le pH de la membrane (TAC + NPOE + PMMA), et la membrane (TAC + NPOE + PMMA) chauffée à 60°C

D'après cette figure, montre clairement que le chauffage de la première couche de la membrane jusqu'à 60°C ne modifie pas le PIE de la membrane et par conséquent ne modifie pas propriétés surfacique de la membrane. Ce résultat est cohérent avec les spectres IRTF illustré sur la **figure IV.6**. Le chauffage accélère seulement l'évaporation du solvant sans affecter la composition chimique et la surface membranaire.

IV.1.6. Angles de contact

Les angles de contact mesurés ainsi que les composantes de tension de surface calculées suivant l'approche de Van Oss sont regroupés dans le **tableau IV.2**.

Les données sur l'énergie de surface montrent que toutes les membranes ont une composante dominante non polaire (γ^{LW}). Par ailleurs, la principale contribution de la composante polaire provient de la composante donneur d'électrons (γ^-) avec de très petites composantes accepteurs d'électrons (γ^+). Tous ces paramètres sont été déterminés pour toutes les membranes élaborées.

Tableau IV.2 : Angles de contact et composantes de tension de surface des membranes élaborées

Membrane	θ_{eau} (°)	θ_{form} (°)	θ_{diiod} (°)	γ_M^{LW} (mN/m)	γ_M^+ (mN/m)	γ_M^- (mN/m)	γ_M^{AB} (mN/m)	γ_M^{Tot} (mN/m)	$\gamma_M^{AB} / \gamma_M^{LW}$ (%)
TAC	58.6	47.0	40.3	39.5	0.1	22.9	3.5	42.3	8.3
PMMA	70.0	50.0	32.8	43.0	0.1	11.2	1.7	44.8	3.8
PVC	84.3	61.1	30.5	44.0	0.0	3.2	0.0	44.0	0.0
TAC+NPOE	70.5	52.5	33.1	42.9	0.0	12.1	0.6	43.5	1.3
TAC+NPPE	70.0	51.9	37.5	40.8	0.1	12.2	1.9	42.8	4.5
TAC+NPOE+PMMA	71.7	52.0	41.6	38.8	0.2	10.4	3.2	42.0	7.6
TAC+NPOE+PMMA chauffée à 60°C	72.1	54.8	40.0	39.6	0.0	11.6	1.4	41.0	3.4
TAC+NPOE+PVC	71.7	56.1	40.0	39.6	0.0	12.8	0.5	40.1	1.3

En plus des mesures électrocinétiques effectuées précédemment, la détermination des angles de contact et des composantes de tension superficielle nous donne une image assez claire sur les caractéristiques de surface des différentes membranes. En effet, ces derniers fournissent des informations précieuses sur le caractère hydrophobe / hydrophile des

différentes membranes, ainsi que sur la conversion de polarité (changement dans la balance polaire/non polaire) qui peut être exprimé par le rapport $\gamma_M^{AB} / \gamma_M^{LW}$.

Nous avons observé une augmentation de l'angle de contact (avec l'eau comme solvant) lors de l'ajout du plastifiant dans le cas des membranes à base du polymère TAC, mettant ainsi en évidence une augmentation de l'hydrophobicité de la surface, qui peut être attribuée à la présence de noyaux aromatiques et des chaînes alkyle dans les deux plastifiants, en outre, l'addition du plastifiant change la balance polaire/non polaire en diminuant ainsi le caractère polaire des deux surfaces de la membrane comme indiquer par les valeurs du rapport $\gamma_M^{AB} / \gamma_M^{LW}$ portées dans le **tableau IV.2**. L'impact est plus prononcé avec l'ajout du plastifiant NPOE en raison de sa chaîne alkyle plus longue par rapport à celle du NPPE.

En ce qui concerne l'addition du deuxième polymère sur le premier film, d'après les valeurs portées dans le **tableau IV.2**, nous constatons que les angles de contact mesurés avec les différents solvants ainsi que la composante globale de la tension de surface γ_M^{Tot} , ne varient pas de façon significative. En particulier, les composantes γ_M^- et γ_M^+ restent quasiment constantes lors de l'ajout du second polymère. Ceci confirme que l'addition du deuxième polymère ne modifie pas de manière significative la surface de la membrane, car le plastifiant réduit l'action du solvant de la seconde solution polymérique.

Enfin, tous les angles de contact et les composantes de tension de surface ne sont pas affectés de manière significative lors du chauffage du système à 60 °C pendant l'élaboration de la membrane, qui est en bon accord avec le résultat des mesures électrocinétiques indiquées par la **figure IV.32**.

IV.2. Caractérisations des membranes échangeuses d'ions commerciales

IV.2.1. Mesures électriques des membranes échangeuses d'ions

IV.2.1.1. Validation de la technique de mesure

Nous avons essayé tout d'abord de démontrer la fiabilité de nos mesures effectuées avec la configuration latérale en utilisant l'instrument SurPASS en comparant les valeurs des résistances spécifiques des quatre membranes échangeuses d'ions rapportés dans la littérature avec nos propres mesures. Ces mesures ont été effectuées en mode courant alternatif (AC) avec une solution de NaCl à 0,5 M, qui est une solution standard utilisée par les fabricants de membranes afin de les caractériser.

Les résistances spécifiques obtenues à partir des mesures latérales, les données du fabricant ainsi que des valeurs issues de la littérature sont rassemblés dans le **tableau IV.3**. Une très bonne concordance a été obtenue entre les données du fabricant et nos mesures. En outre, elles sont très comparables avec les données expérimentales rapportées dans la littérature en utilisant différents types de cellules basées sur des mesures normales (membranes et solutions de mesure placées en série). Ceci est une forte indication que, durant les mesures latérales, les lignes de courant circulent à travers toute la matrice membranaire sans contact entre les membranes et les électrodes. Comme indiqué plus haut, ces mesures ont été effectuées avec une solution électrolytique assez concentrée (0,5 M de NaCl). Il convient de souligner que les mesures latérales devraient être encore plus précises lorsqu'elles sont effectuées avec des solutions plus diluées, en raison de l'association en parallèle des échantillons de membrane et de la solution de mesure (**figure III.5**).

Tableau IV.3 : Resistances spécifiques des membranes AMX, CMX, MK-40 et MA-41 dans une solution de NaCl 0.5 M

Membrane	R_m ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ce travail (mode AC)	R_m ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) données fabriquant	R_m ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Données Littérature	Méthode de mesure	Référence
AMX	2.73 ± 0.29	2.40	2.50	Méthode en mode DC, cellule à six compartiments avec un arrangement de quatre électrodes	[13]
			2.65 ± 0.04	Méthode en mode DC, cellule à deux compartiments avec un arrangement de quatre électrodes.	[14]
			3.19 2.6 3.47 3.65 ± 0.01	Méthode de Différence avec cellule à pince de mesure.	[15] [16] [17] [18]
CMX	3.04 ± 0.28	3.0	3.45	Méthode en mode DC, cellule à six compartiments avec un arrangement de quatre électrodes	[13]
			3.43 ± 0.16	Méthode en mode DC, cellule à deux compartiments avec un arrangement de quatre électrodes.	[14]
			2.21 3.054 2.98	Méthode de Différence avec cellule à pince de mesure.	[19] [20] [21]
MK-40	6.17 ± 0.51	< 10	6.53 7.0 4.69	Méthode de Différence avec cellule à pince de mesure.	[19] [22] [23]
			7.5	Méthode avec cellule à mercure (avec contact mercure- membrane)	[22]
MA-41	8.24 ± 0.95	< 10	7.99	Méthode de Différence avec cellule à pince de mesure.	[24]

IV.2.1.2. Conductivité électrique des membranes

Les conductivités électriques des membranes échangeuses d'ions ont été déterminées dans des solutions de KCl à diverses concentrations allant de 10^{-5} à 0,5 M. La **figure IV.33** montre la variation de la conductivité électrique des quatre membranes commerciales en fonction de la concentration en KCl.

Dans l'ensemble, la tendance des différentes courbes est similaire à celle décrite dans la littérature [19,25-35] avec une forte augmentation de la conductivité des différentes membranes observée à des concentrations faibles pour toutes les membranes échangeuses d'ions suivie d'une hausse moins prononcée pour des concentrations en sel supérieur à 0,01 M environ. Il est à noter que la plupart des données rapportées dans la littérature ont été obtenues pour des concentrations supérieures à 0,01 M, tandis que notre méthode permet des mesures précises à des concentrations beaucoup plus faibles.

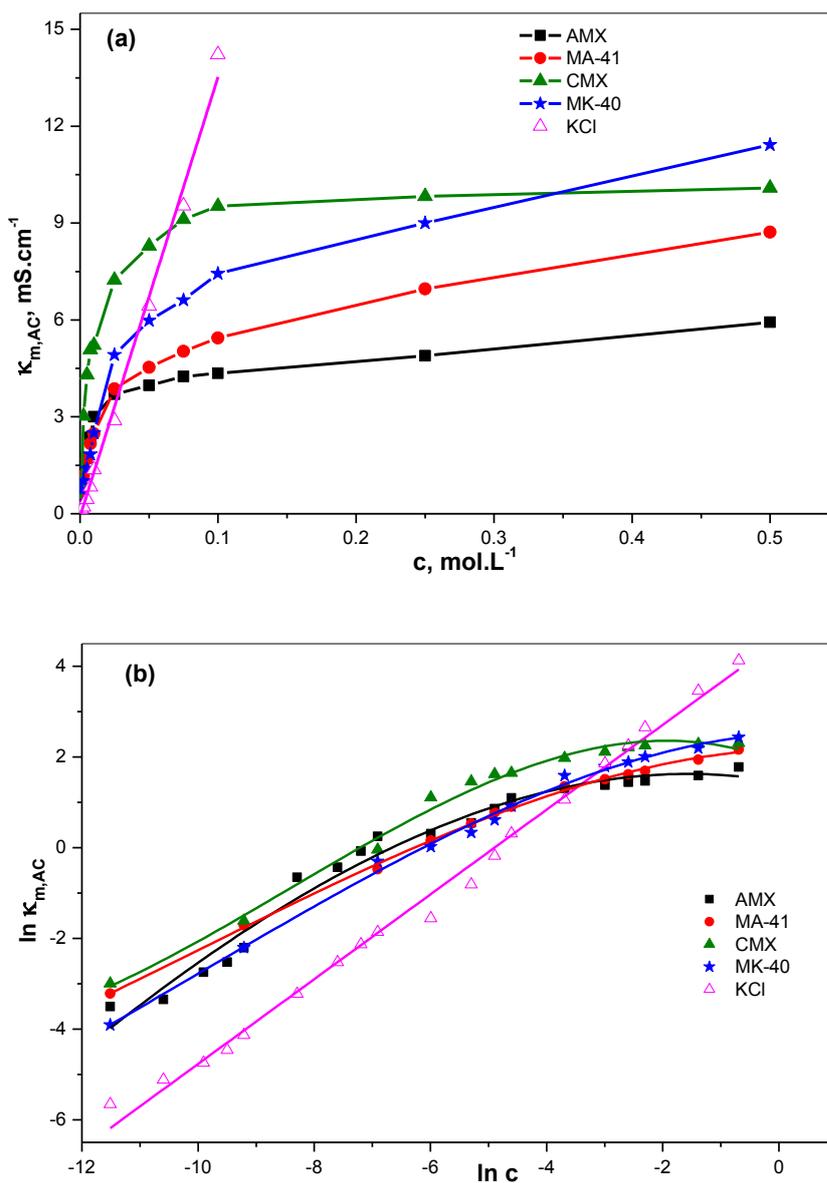


Figure IV.33 : (a) Variation de la conductivité électrique des quatre membranes échangeuses d'ions et de la solution de mesure KCl solution en fonction de la concentration, (b) le logarithme de la conductivité de chaque membrane par rapport au logarithme de la concentration de la solution

Des mesures supplémentaires ont été effectuées en faisant varier la distance entre les échantillons de membrane dans la cellule de mesure latérale (hauteur du canal). La **figure IV.34** donne un exemple de résultats obtenus avec la membrane AMX dans une solution 0,5 M en sel KCl. Comme on s'y attendait à partir de l'équation (III.9) l'inverse de la résistance de la cellule varie linéairement avec la distance entre les échantillons de la membrane. La résistance membranaire est ensuite déduite à partir de l'ordonnée à l'origine sans avoir à déterminer explicitement la conductivité de la solution. La résistance de la membrane AMX obtenue à partir de cette méthode d'extrapolation est en bon accord avec la valeur obtenue à partir des mesures avec écart constant (distance entre les échantillons de membrane : $100 \pm 2 \mu\text{m}$) à partir de l'équation (III.5) comme indiqué dans le **tableau IV.4** (l'écart entre les deux méthodes est d'environ 5%).

Tableau VI.4 : Résistance de la membrane AMX mesurée dans KCl 0,5 M avec la méthode à écart constant et la méthode d'extrapolation

Méthode de mesure	Résistance de la membrane r_m (k Ω)	Résistance spécifique de la membrane R_m ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Ecart constant	20.12	2.58
Extrapolation	19.25	2.46

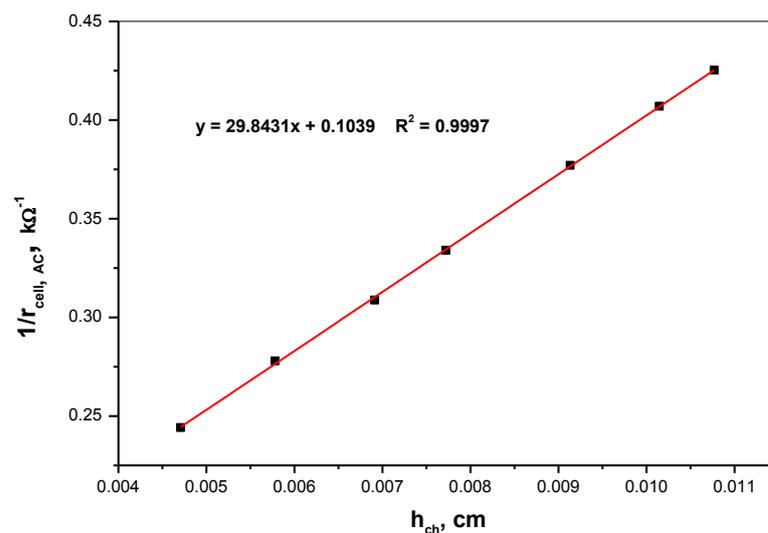


Figure IV.34 : Variation de l'inverse de la résistance de la cellule de mesure latérale avec l'écart entre les deux membranes (h_{ch}) pour la membrane AMX dans KCl 0,5 M

D'après l'équation (III.9), la conductivité électrique de la solution à l'intérieur du canal (κ_{ch}) peut être déterminée à partir de la pente de la droite représentée sur la **figure IV.34**. Il est à noter que l'écart entre la conductivité κ_{ch} déterminée à partir de cette figure et la conductivité de la solution mesurée expérimentalement (mesurée à l'extérieur de la cellule) est inférieur à 0,3% ($\kappa_{ch} = 59,68 \text{ mS.cm}^{-1}$ d'après la **figure IV.33** et $59,84 \text{ mS.cm}^{-1}$ à partir de la mesure directe), ce qui donne une preuve supplémentaire quant à la fiabilité de nos mesures effectuées en configuration latérale.

IV.2.2. Structure de la membrane et propriétés de transport

Dans le but d'analyser la structure des membranes échangeuses d'ions, nous avons appliqué, dans ce travail, le modèle microhétérogène développé par Zabolotsky et Nikonenko [36]. L'hydratation des ions et des parties hydrophiles de la matrice du polymère est le résultat du gonflement des membranes échangeuses d'ions, ce qui conduit à une reconstruction importante de leur structure [37]. D'après ce modèle, une membrane échangeuse d'ions hydratée peut être considérée comme une combinaison de deux micro-phases distinctes : la phase gel qui contient une distribution relativement uniforme de groupes ioniques et de contre-ions qui compensent la densité de charge fixe, et la phase inter-gel remplie de la solution électro-neutre [36, 38].

La conductivité dans la phase gel (κ_1) est due uniquement aux contre-ions mobiles compensant les charges fixes, alors que la conductivité de la solution interstitielle remplissant la phase inter-gel (κ_2) est le résultat de la combinaison des co-ions et des contre-ions de la solution de mesure. Dans ce modèle (microhétérogène) la conductivité de la phase inter-gel est supposée être la même que celle de la solution de mesure, à savoir $\kappa_2 = \kappa_{ch}$.

La structure des membranes échangeuses d'ions est caractérisée par des fractions volumiques des phases gel et inter-gel appelés f_1 et f_2 , respectivement ($f_1 + f_2 = 1$).

Les membranes échangeuses d'ions sont généralement classées en fonction de la valeur de f_2 , les membranes homogènes sont caractérisés par $0 < f_2 < 0.15$, les membranes hétérogènes sont caractérisées par $0.15 < f_2 < 0.25$ tandis que les membranes sont considérées comme poreuses si $0,30 < f_2 < 0.45$ [38-39].

Dans le cadre du modèle microhétérogène la conductivité de la membrane en mode alternatif ($\kappa_{m, AC}$) peut être exprimée de la manière suivante [36] :

$$\kappa_{m,AC} = (f_1 \kappa_1^\alpha + f_2 \kappa_2^\alpha)^{1/\alpha} \quad (\text{IV.1})$$

où α est un paramètre structural caractérisant l'arrangement réciproque des phases gel et inter-gel, c. à. d, leur disposition dans l'espace ($-1 \leq \alpha \leq +1$ avec $\alpha = -1$ pour une disposition de phase en série tandis que $\alpha = +1$ pour une connexion de phase parallèle) (**figure IV.35**).

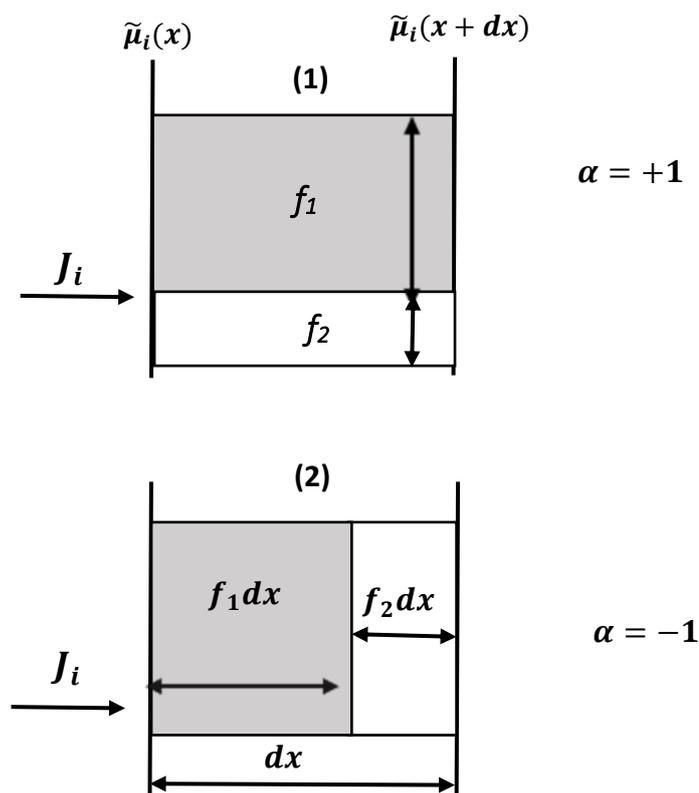


Figure IV.35 : Arrangement des phases gel (rectangles gris de fraction f_1) et inter-gel (rectangles blancs de fraction $f_2 = 1 - f_1$) : (1) en parallèle et (2) en série entre deux sections unitaires équipotentielles

La concentration d'isoconductance (c_{iso}) est définie comme étant la concentration de l'électrolyte où la conductivité de la membrane, la conductivité de la phase gel et la conductivité de la solution de mesure sont égales ($\kappa_m = \kappa_1 = \kappa_{ch} = \kappa_{iso}$). Les concentrations d'isoconductance (c_{iso}) et les conductivités au point d'isoconductance (κ_{iso}) obtenues dans notre travail pour les différentes membranes échangeuses d'ions sont regroupées dans le **tableau IV.5**. La concentration d'isoconductance est trouvée autour de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les différentes membranes.

Tableau IV.5 : Paramètres des membranes échangeuses d'ions déterminés à partir de mesures latérales de la résistance en mode AC

Membrane	AMX	MA-41	CMX	MK-40
Concentration d'isoconductance, c_{iso} (mol.L ⁻¹)	0.028	0.030	0.065	0.042
Conductivité au point d'isoconductance, κ_{iso} (mS.cm ⁻¹)	3.72	3.99	8.79	5.64
Fraction volumique de la phase inter-gel, f_2	0.11	0.24	0.10	0.25
Paramètre structural, α	0.20	0.15	-0.21	0.16
Coefficient de diffusion du contre-ion dans la phase gel, $\bar{D}_{cont} \times 10^7$ (cm ² .s ⁻¹)	5.20	4.77	9.97	4.33
Nombre de transport du contre-ion dans la phase gel, \bar{t}_{cont}	0.989	0.986	0.992	0.991

Près du point d'isoconductance l'équation (IV.1) montre que κ_m ne dépend que légèrement de α . Lorsque $\alpha \ll 1$, ce qui correspond à un agencement assez aléatoire des phases gel et inter-gel, l'équation (IV.1) peut être réécrite approximativement comme suit [36] :

$$\kappa_{m,AC} = \kappa_1^{f_1} \kappa_2^{f_2} \quad (IV.2)$$

et alors :

$$\ln \kappa_{m,AC} = f_1 \ln(\kappa_1) + f_2 \ln(\kappa_2) \quad (IV.3)$$

Zabolotsky et Nikonenko ont montré que l'équation (IV.3), qui prédit une variation linéaire de $\ln \kappa_{m,AC}$ en fonction de κ_2 , est une approximation satisfaisante dans la plage de concentration $\sim 0,1 c_{iso} < c_{iso} < \sim 10 c_{iso}$ jusqu'à $|\alpha| = 0,2$.

La **figure IV.36a** montre la variation expérimentale de $\ln \kappa_{m,AC}$ en fonction de $\ln \kappa_{ch}$ pour les membranes AMX, CMX, MK-40 et MA-41. Les mesures ont été effectuées dans des solutions de KCl à diverses concentrations allant de 10^{-5} à 5×10^{-1} M. Les résultats sont en bon accord avec le modèle microhétérogène étant donné qu'une variation linéaire de $\ln \kappa_{m,AC}$ en fonction de $\ln \kappa_2$ (comme mentionné ci-dessus, ce modèle suppose que $\kappa_2 = \kappa_{ch}$ est obtenue avec toutes les membranes échangeuses d'ions dans la gamme de concentration $\sim 0,5 c_{iso} < c_{iso} < \sim 10 c_{iso}$ (**figure IV.36b**).

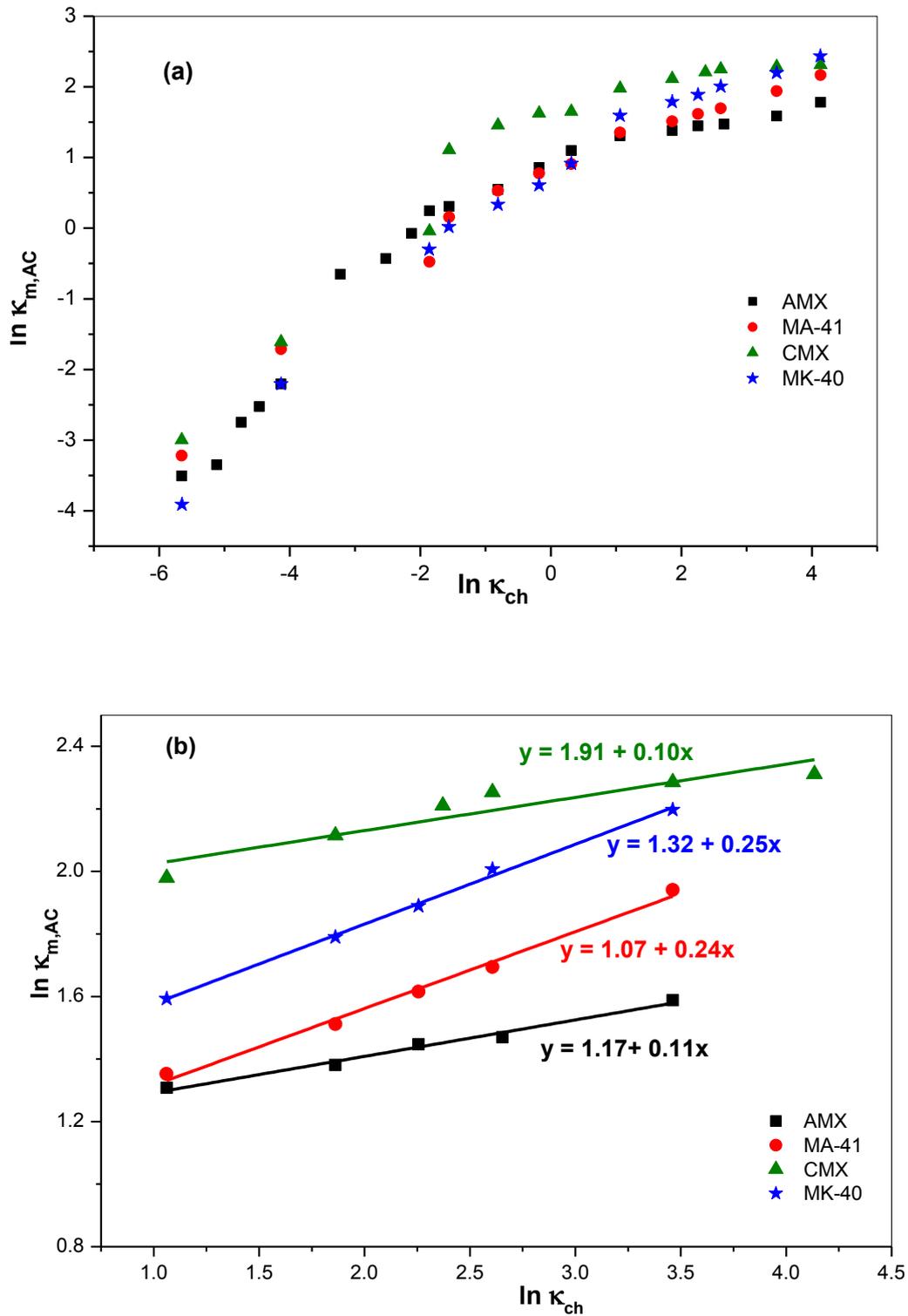


Figure IV.36 : a) Variation du logarithme de la conductivité de la membrane en fonction du logarithme de la conductivité de la solution KCl. b) Les variations linéaires obtenues pour $\sim 0,5 \text{ c}_{iso} < \text{C}_{iso} < \sim 10 \text{ c}_{iso}$

La fraction volumique de la phase inter-gel (f_2) des différentes membranes a été déterminée à partir de l'équation (IV.3) et de la pente de la droite obtenue dans la gamme de

concentration $\sim 0.5c_{iso} < c_{iso} < \sim 10c_{iso}$ (**figure IV.36b**). Les résultats sont rassemblés dans le **tableau IV.5**. Pour les deux membranes CMX et AMX les valeurs de f_2 se sont révélés être inférieur à 0,15, ce qui correspond bien à des membranes homogènes. D'autre part, les valeurs de f_2 sont entre 0,24 et 0,25 pour les membranes hétérogènes MA-41 et le MK-40, respectivement. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs de f_2 rapportées dans la littérature pour ces membranes (**tableau IV.6**), ce qui donne une preuve supplémentaire de la fiabilité de nos mesures latérales des résistances électriques des membranes.

Tableau IV.6 : Paramètres structuraux des membranes échangeuses d'ions obtenus à partir des mesures normales

Membrane	f_2	α	$\bar{D}_{cont} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Electrolyte	Référence
AMX	0.24	0.35	5.1	Cl ⁻ form	[26]
	0.06			NaCl	[40]
	0.099			NaCl	[41]
	0.10 ± 0.02		NaCl	4.5	[42]
	0.10 ± 0.01		NaCl		[15]
	0.06		NaCl		[18]
	0.11		NaCl		[38]
CMX	0.06		11.61	NaCl	[39]
	0.11 ± 0.02			NaCl	[42]
	0.11 ± 0.01			NaCl	[15]
	0.06			NaCl	[29]
	0.04			HCl	[29]
MA-41	0.18	0.31	4.7	NaCl	[40]
	0.22 ± 0.02	0.24		NaCl	[42]
	0.20 ± 0.03			NaCl	[36]
	0.17			NaCl	[38]
	0.18	0.31		NaCl	[43]
	0.22	0.50		NaCl	[44]
	0.23			NaCl	[45]
	0.10			LiCl	[46]
MK-40	0.18	0.33	7.35	NaCl	[39]
	0.19 ± 0.02			NaCl	[42]
	0.18			NaCl	[29]
	0.20			HCl	[29]
	0.23			NaCl	[38]
	0.19			LiCl	[46]

Connaissant les valeurs de f_2 et κ_{iso} , le paramètre structural α est déterminé pour chaque membrane par ajustement des données expérimentales montrées par la **figure IV.36a** avec l'équation (IV.1) en utilisant le solveur Excel. Nous avons obtenu des valeurs de α dans la gamme $0,15 \leq |\alpha| \leq 0,21$ pour toutes les membranes étudiées (voir **tableau IV. 5**), ce qui

indique une connexion plutôt aléatoire entre les phases gel et inter-gel quel que soit le type de membrane échangeuse d'ions (homogène ou hétérogène).

Il convient de souligner que les données obtenues pour des solutions très diluées ($c \leq 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) ont été ignorées dans la procédure d'ajustement, car ils ont conduit à des valeurs de α non significatives. La raison pourrait être que l'hypothèse faite dans le modèle microhétérogène pour laquelle la phase inter-gel est remplie d'une solution électro-neutre ayant la même conductivité que la solution externe n'est plus valable à des forces ioniques très faibles. En effet, les doubles couches électriques se dilatent quand la concentration en électrolyte diminue. A concentration suffisamment faible, ils peuvent se chevaucher à l'intérieur des cavités de la phase inter-gel qui ne serait alors plus remplis avec une solution électro-neutre mais contiendrait un excès de contre-ions (et donc κ_2 serait supérieure à κ_{ch}) [47].

La **figure IV.37a** montre la variation du rapport de $\ln(\kappa_m/\kappa_{ch})$ avec la concentration en solution externe pour les différentes membranes échangeuses d'ions. A de faibles concentrations la conductivité de la membrane est supérieure à celle de la solution externe, car la concentration ionique à l'intérieur de la membrane est nettement supérieure à la concentration au cœur de la solution externe. En outre, comme représenté sur la **figure IV.37b** la variation de $\ln(\kappa_m/\kappa_{ch})$ avec la concentration en électrolyte dans la plage des faibles concentrations est plus forte pour les membranes hétérogènes (MA-41 et MK-40) que pour les membranes homogènes (AMX et CMX).

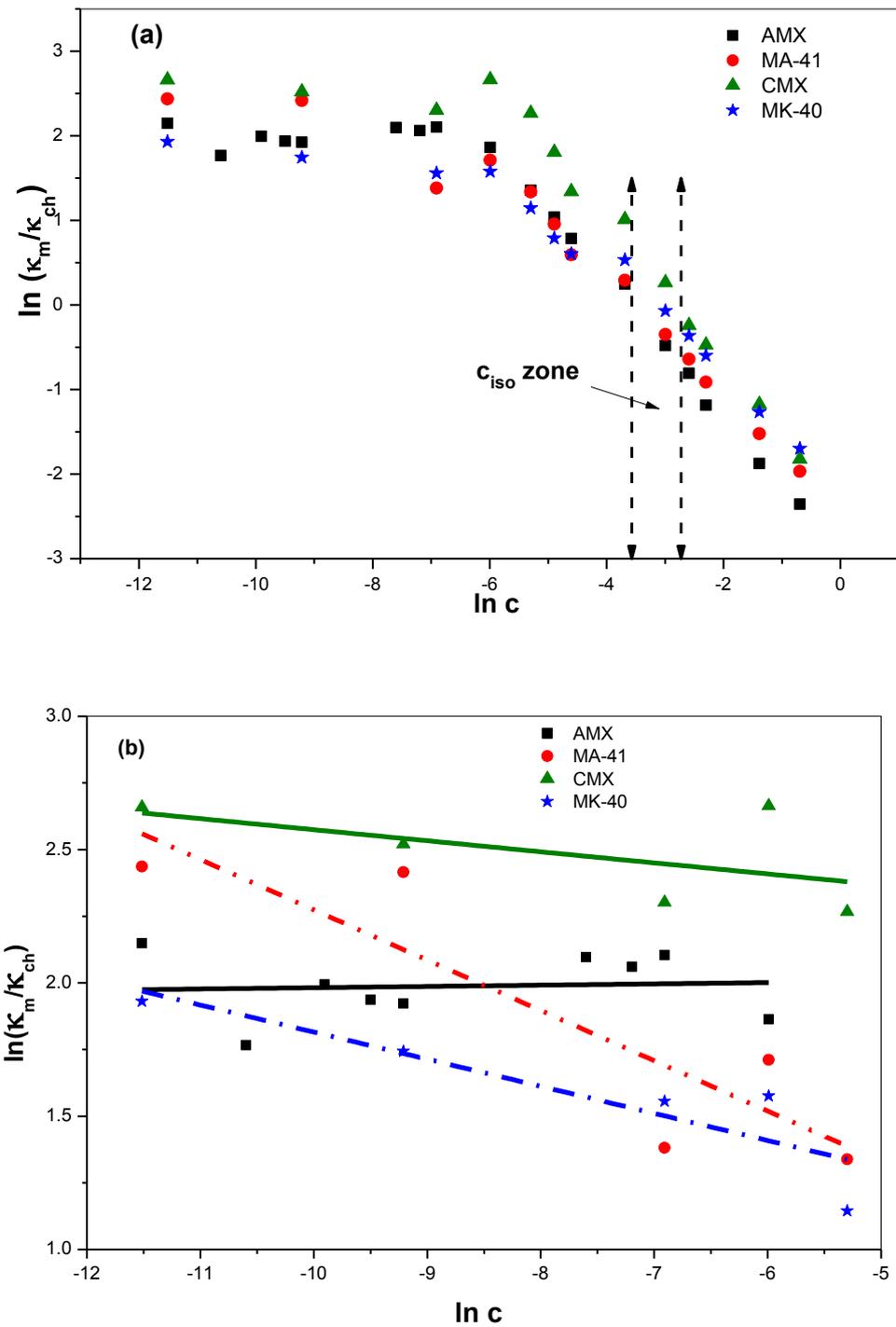


Figure IV.37 : a) Variation du logarithme du rapport de la conductivité de la membrane sur la conductivité de la solution en fonction du logarithme de la concentration de la solution en sel KCl. b) Elargissement pour les très faibles concentrations (10^{-5} - 5×10^{-3} M)

Comme indiqué plus haut, la conductivité au point d'iso-conduTACnce (κ_{iso}) est une grandeur essentielle pour obtenir des informations sur les propriétés structurales des

membranes échangeuses d'ions. Elle peut également être utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion du contre-ion (\bar{D}_{cont}) dans la phase de gel [26, 36] :

$$\bar{D}_{cont} = \frac{RT\kappa_{iso}}{F^2Q} \quad (\text{IV.4})$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température, F est la constante de Faraday, et Q est la capacité d'échange d'ions de la phase de gel, qui peut être obtenue à partir de la capacité d'échange de la membrane échangeuse d'ions (Q_m) et de la fraction volumique de la phase gel (f_1) :

$$Q = \frac{Q_m}{f_1} \quad (\text{IV.5})$$

Le coefficient de diffusion du contre-ion (\bar{D}_{cont}) dans la phase gel se situe dans l'intervalle $4 \times 10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les quatre membranes échangeuses d'ions (voir le **tableau IV.5**), c.-à-d. 20-50 fois plus faible que celui dans la solution externe, ceci est due à la forte interaction attractive entre les contre-ions et les charges fixes dans la phase de gel des membranes échangeuses d'ions. Ces valeurs se situent dans la gamme des résultats expérimentaux obtenus à partir de mesures normales portées dans le **tableau IV.6**.

La conductivité de la phase de gel, qui peut être obtenu à partir de l'équation (IV.2), peut être exprimée comme suit :

$$\kappa_1 = \frac{F^2}{RT} (\bar{D}_{co} \bar{C}_{co} z_{co}^2 + \bar{D}_{cont} \bar{C}_{cont} z_{cont}^2) \quad (\text{IV.6})$$

où \bar{C} et \bar{D} représentent la concentration ionique et le coefficient de diffusion dans la phase gel, respectivement, z est le nombre de charges d'ions et les indices "co" et "cont" représentent les co-ions et les contre-ions, respectivement.

La condition d'électro-neutralité dans la phase de gel se traduit comme suit :

$$z_{co} \bar{C}_{co} + z_{cont} \bar{C}_{cont} + \omega Q = 0 \quad (\text{IV.7})$$

avec $\omega = +1$ pour une membrane échangeuse d'anions et $\omega = -1$ pour une membrane échangeuse de cations.

L'équilibre de Donnan interfaciale est donné par la relation suivante :

$$K_i = \frac{\bar{C}_i}{C_i} = K^{z_i} \quad (\text{IV.8})$$

où K_i est le coefficient de partage de Donnan pour l'ions i , C_i est la concentration de l'ion i dans la solution externe, et K est la constante d'équilibre de Donnan.

Pour les électrolytes monovalents, les équations (IV.7) et (IV.8) conduisent à :

$$\bar{C}_{co} = -\frac{\omega Q}{2} + \sqrt{C^2 + \left(\frac{\omega Q}{2}\right)^2} \quad (\text{IV.9})$$

$$\bar{C}_{cont} = \frac{\omega Q}{2} + \sqrt{C^2 + \left(\frac{\omega Q}{2}\right)^2} \quad (\text{IV.10})$$

où C est la concentration en électrolyte externe.

Le nombre de transport du contre-ion dans la phase gel (\bar{t}_{count}) peut être déterminé au voisinage du point d'iso-conduTACnce à l'aide des équations (IV.4), (IV.6), (IV.9) et (IV.10) qui conduisent à l'équation suivante :

$$\bar{t}_{cont} = \frac{|z_{cont}|\bar{D}_{cont}\bar{C}_{cont}}{|z_{cont}|\bar{D}_{cont}\bar{C}_{cont} + |z_{co}|\bar{D}_{co}\bar{C}_{co}} \quad (\text{IV.11})$$

Les nombres de transport des contre-ions dans la phase de gel pour les quatre membranes sont regroupés dans le **tableau IV.5**. Nous constatons que les valeurs calculées sont autour 0.99 pour toutes les membranes échangeuses d'ions.

Comme mentionné précédemment dans le paragraphe (IV.2.1.1), l'analyseur électrocinétique SurPASS permet de déterminer la résistance électrique de la cellule à partir des deux modes avec courant continu (le mode DC) et avec courant alternatif (mode AC). La **figure IV.38** montre la conductivité de la membrane AMX déterminée à partir de deux méthodes AC et DC pour des solutions de KCl à divers concentrations. A notre connaissance, c'est la première fois que la conductivité électrique des membranes échangeuses d'ions est déterminée en combinant à la fois des mesures du potentiel d'écoulement et du courant d'écoulement. Les deux méthodes ont conduit à des valeurs très proches avec $\kappa_{m,AC}$ légèrement plus élevé que $\kappa_{m,DC}$. Un résultat similaire a été obtenu par Zabolotsky [36] à partir de mesures verticales.

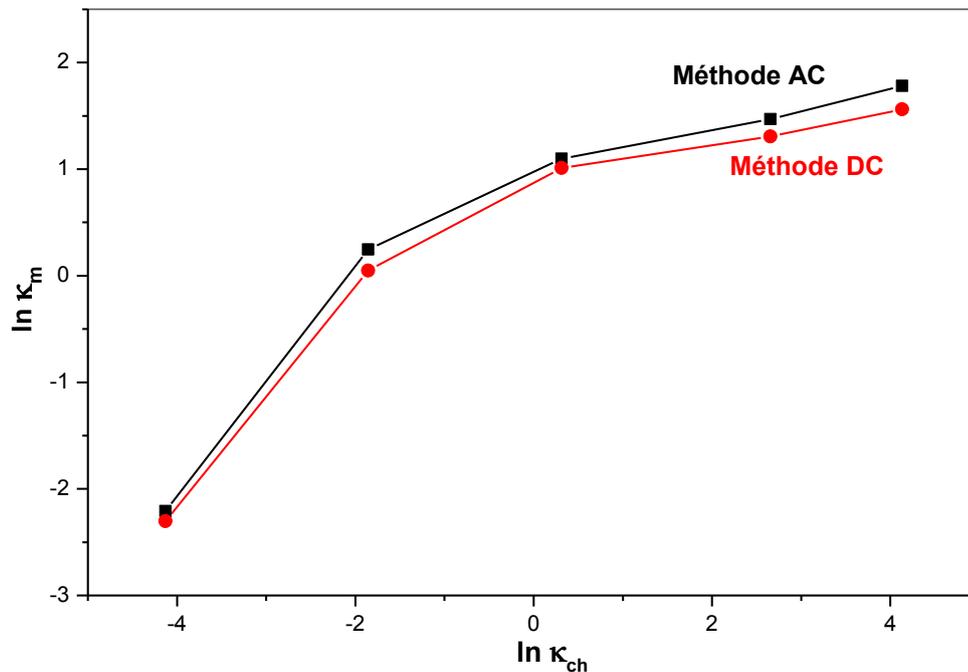


Figure IV.38 : Variation du logarithme de la conductivité de la membrane AMX déterminée à partir des deux méthodes DC et AC en fonction du logarithme de la conductivité de la solution KCl

Le nombre de transport du contre-ion (Cl^-) à l'intérieur de la phase gel de la membrane AMX est estimé à 0.989 (voir tableau IV.5). Quand $\bar{t}_{cont} \rightarrow 1$ et $|\alpha| \ll 1$ la conductivité en courant continu et la conductivité en courant alternatif peuvent être liées par l'équation approximative suivante [36] :

$$\kappa_{m,DC} = \kappa_{m,AC} t_{cont}^{f_2} \quad (\text{IV.12})$$

où t_{cont} est le nombre de transport du contre-ion dans la solution externe, il est à peu près égal à 0,5 pour Cl^- dans des solutions de KCl.

Selon l'équation (IV.12) la différence entre les logarithmes de $\kappa_{m, AC}$ et de $\kappa_{m, DC}$ est alors approximativement égale à $-0.69f_2$. D'après les résultats représentés sur la **figure IV.36** nous avons obtenu une valeur moyenne de f_2 égale à 0.11, elle est identique à la valeur déterminée à partir des mesures en mode AC portée dans le **tableau IV.5**.

IV.3. Applications des membranes élaborées

IV.3.1. La dialyse

Les membranes élaborées et caractérisées par IRTF, ATG, DRX et MEB ont été testées dans un dialyseur en Téflon (décrit dans la partie expérimentale) afin de purifier des solutions contenant le plomb comme polluant inorganique et le colorant bleu de méthylène comme polluant organique. Les membranes les plus homogènes et les plus résistantes mécaniquement ont été sélectionnées ; il s'agit de la membrane 1 : (TAC + NPOE + PMMA), la membrane 2 : (TAC + NPOE + PVC) et la membrane 3 : (PMMA + NPOE + PVC). Il est à signaler que le plomb a été dosé par SAA et le colorant (BM) a été dosé par UV-visible.

IV.3.1.1. La solution contenant des ions Pb^{2+}

La figure IV.39 représente la variation de la concentration de Pb^{2+} transféré vers la phase de réception en fonction du temps en fixant la concentration initiale de ce métal dans la phase d'alimentation.

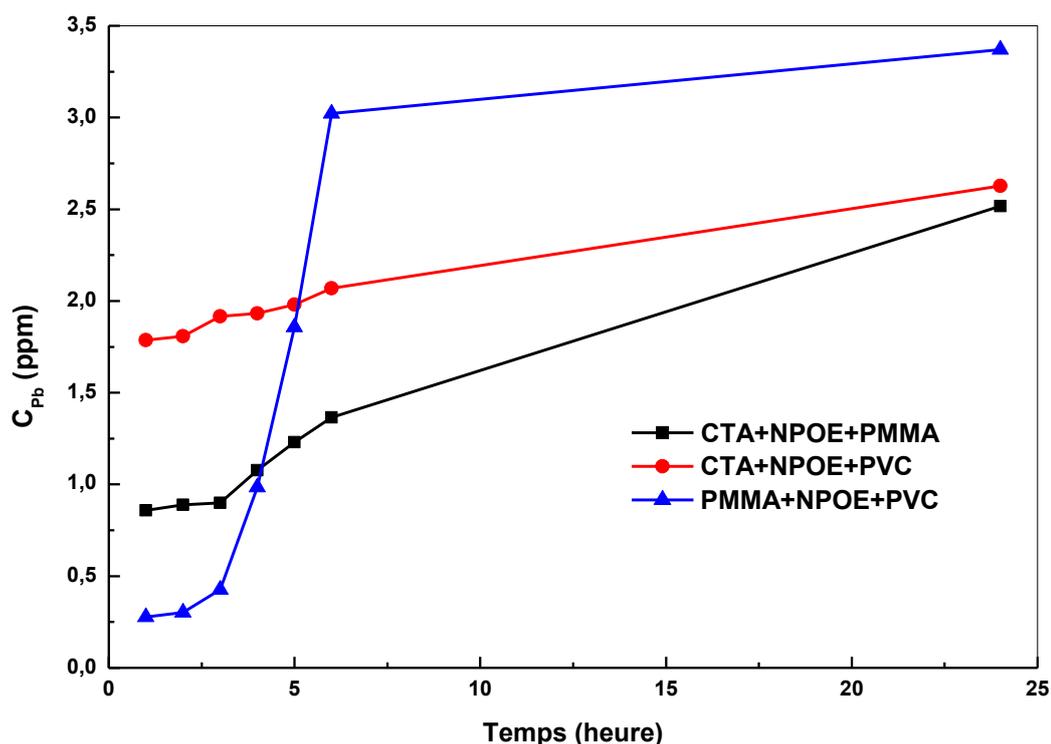


Figure IV.39 : Variation de la concentration du plomb dans la phase de réception en fonction du temps

Nous remarquons que les quantités de Pb^{2+} transférées vers la phase de réception sont très faibles.

Un maximum de 4,97 % de rendement a été obtenu avec la membrane 3.

La figure IV.40 représente la variation de la concentration de Pb^{2+} non transférée vers la phase de réception en fonction du temps afin de déterminer les quantités retenues dans chaque membrane.

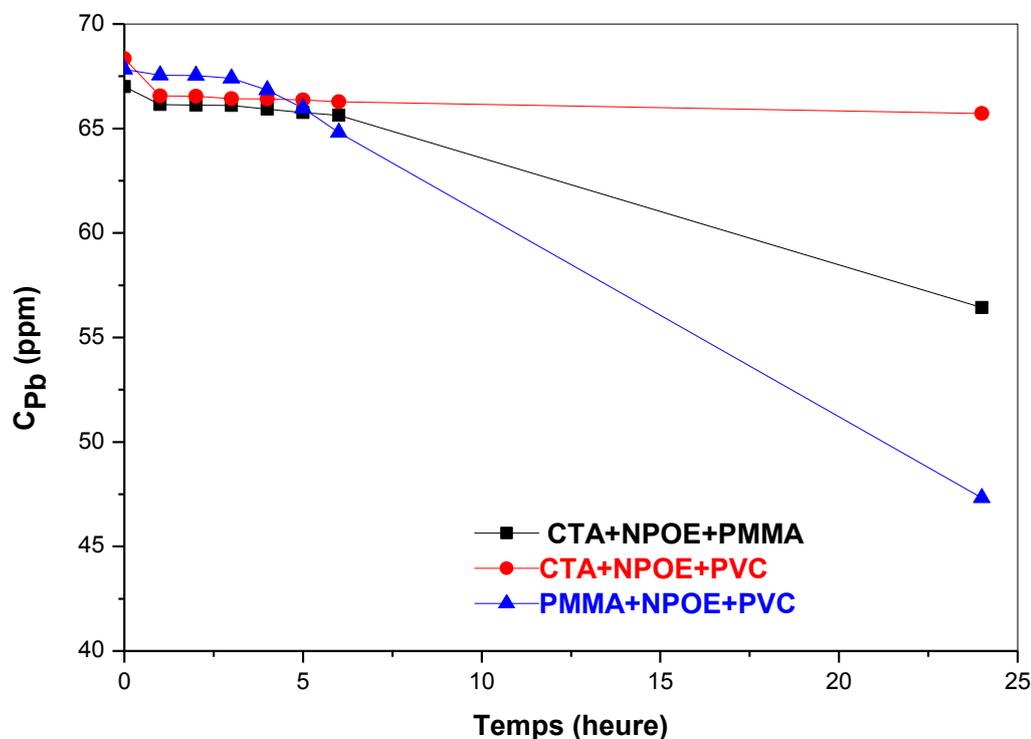


Figure IV.40 : Variation de la concentration du plomb dans la phase d'alimentation en fonction du temps

Nous constatons clairement que les deux membranes 1 et 3 ont prouvé leur performance en fixant respectivement 12.15 % et 25.31 % de plomb. Ces résultats confirment l'affinité entre le polyméthacrylate de méthyle et le métal toxique $Pb(II)$.

Le tableau IV.7 regroupe toutes les quantités du plomb dans les différents compartiments en utilisant les trois membranes polymériques.

Tableau IV.7 : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments

Concentration Pb^{2+} (ppm)	TAC+NPOE+PMMA	TAC+NPOE+PVC	PMMA+NPOE+PVC
C_{0_Amont}	67.00	68.35	67.83
C_{24_Amont}	56.35	65.72	47.32
C_{24_Aval}	2.51	2.62	3.37
$C_{membrane}$	8.14	0.05	17.17
Taux de fixation dans la membrane (%)	12.15	0.07	25.31

IV.3.1.2. La solution contenant le colorant bleu de méthylène

La figure IV.41 représente la variation de la concentration de BM transféré vers la phase de réception en fonction du temps en fixant la concentration initiale de ce colorant dans la phase d'alimentation. Nous remarquons que les quantités du colorant (BM) transférées vers la phase de réception sont très faibles en utilisant les trois membranes. Un maximum de 2,76 % de rendement a été obtenu avec la membrane 1.

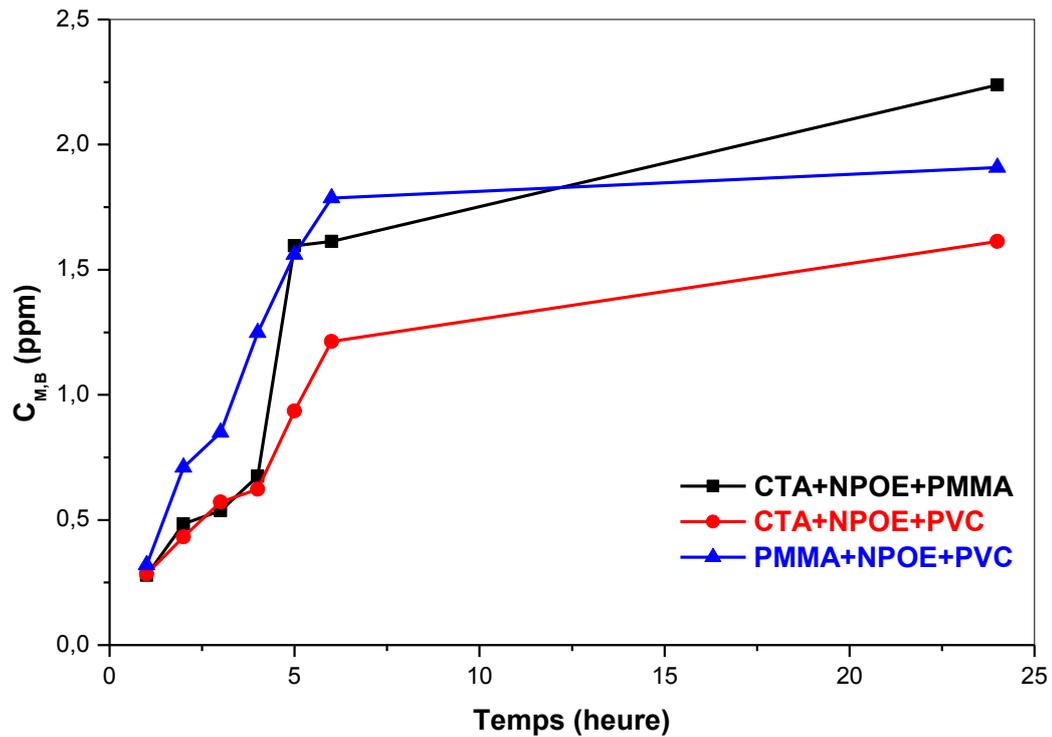


Figure IV.41 : Variation de la concentration du bleu de méthylène dans la phase de réception en fonction du temps

La figure IV.42 représente la variation de la concentration du colorant BM non transférée vers la phase de réception en fonction du temps afin de déterminer les quantités retenues dans chaque membrane.

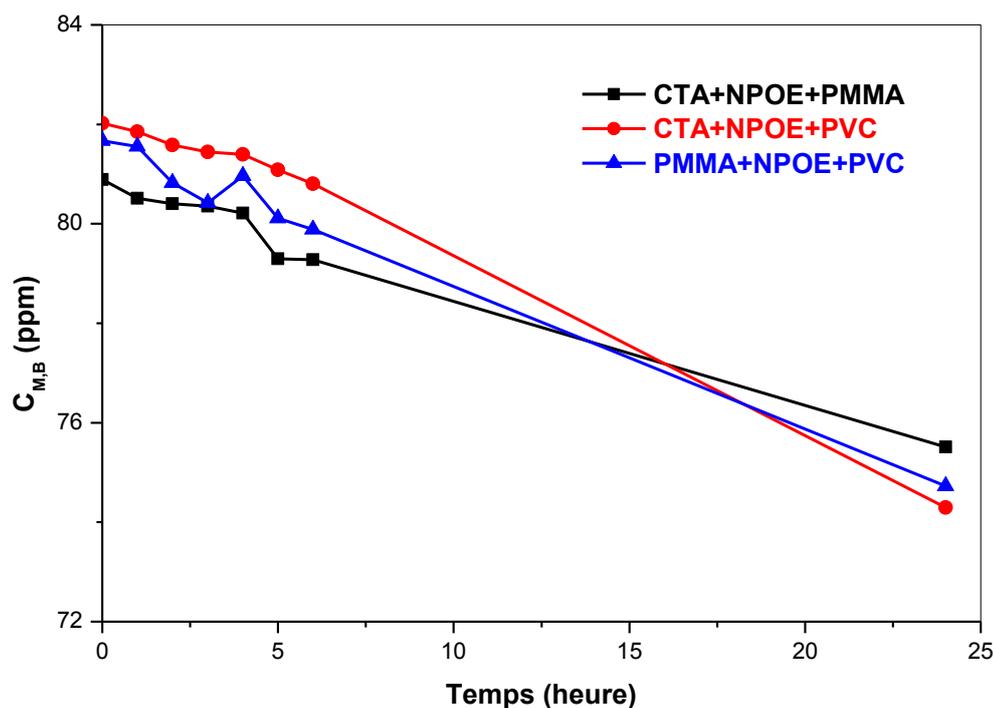


Figure IV.42 : Variation de la concentration du bleu de méthylène dans la phase d'alimentation en fonction du temps

Nous constatons que les trois membranes ne sont pas très performantes en fixant uniquement des quantités très faibles en colorant respectivement 3.88 %, 7.45 % et 6.16 %.

Tableau IV.8 : Concentration du (BM) (en ppm) dans les différents compartiments

Concentration M.B (ppm)	TAC+NPOE+PMMA	TAC+NPOE+PVC	PMMA+NPOE+PVC
C_{0_Amont}	80.89	82.02	81.67
C_{24_Amont}	75.50	74.29	74.72
C_{24_Aval}	2.23	1.61	1.90
$C_{membrane}$	3.14	6.11	5.03
Taux de fixation dans la membrane (%)	3.88	7.45	6.16

IV.3.2. Application de photo-électrodéposition du plomb

Dans cette partie de la thèse, nous avons choisi d'utiliser la membrane (TAC+NPOE+PMMA) qui possède un potentiel zêta le plus négatif et qui reflète donc une charge électrocinétique la plus négative pour un pH = 5.52. La source de pollution étudiée au cours de ce travail est une solution synthétique de chlorures de plomb, qui est un métal très toxique, en fixant la concentration initiale à 65 ppm.

Cette nouvelle technique utilisée est une combinaison de deux procédés classiques de dépollution de l'eau : la photo-catalyse et l'électrodialyse. Ce procédé hybride est appelé la photo-électrodialyse. Son principe est basé sur la photo-réduction des métaux par des semi-conducteurs excités par la lumière visible, les ions métalliques dissouts sont éliminés ou récupérés après une réduction à leurs états élémentaires.

La photo-électrodialyse ne nécessite pas du matériel sophistiqué mais elle offre de nombreux avantages par rapport aux dispositifs électrochimiques à prix élevés. Elle utilise l'énergie solaire qui est propre, gratuite et disponible, surtout en Algérie où le potentiel solaire est énorme ; la constante solaire atteint une valeur de 1300 kW m^{-2} avec une durée d'ensoleillement pouvant atteindre 12 heures/jour.

Le principe de la photo-électrodialyse est représenté par la figure IV.43. Un compartiment anodique qui est le siège d'une photo-oxydation à la surface d'une électrode de type « p » à base de « CuO », et un compartiment cathodique qui est le siège d'une photo-réduction à la surface d'une électrode de type « n » à base de « Ba₂Fe₂O₅ ».

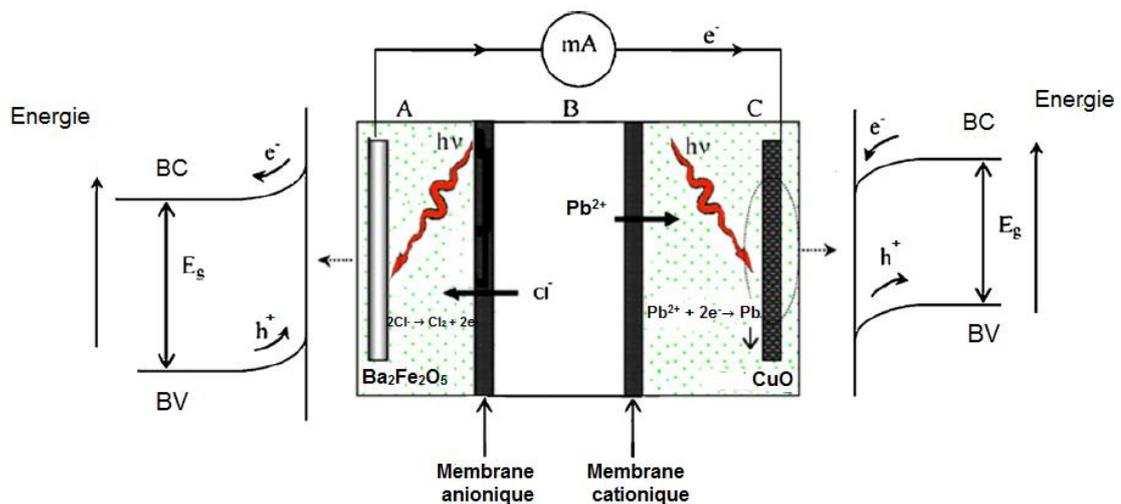


Figure IV.43 : Schéma de la photo-électrodialyse

(BV : bande de valence, BC : bande de conduction, E_g : énergie de gap, A : compartiment anodique, C : compartiment cathodique)

IV.3.2.1. Photo-réduction de Pb²⁺ par une source artificielle (une lampe LED)

La figure IV.44 représente la variation de la concentration de Pb²⁺ dans les deux compartiments d'alimentation (amont) et de réception (aval) en fonction du temps.

La quantité du Plomb photo-réduit a été déterminée par bilan massique. Les deux semi-conducteurs ont été illuminés par une lampe LED de 5 Watt d'intensité de 154000 Luxmètre.

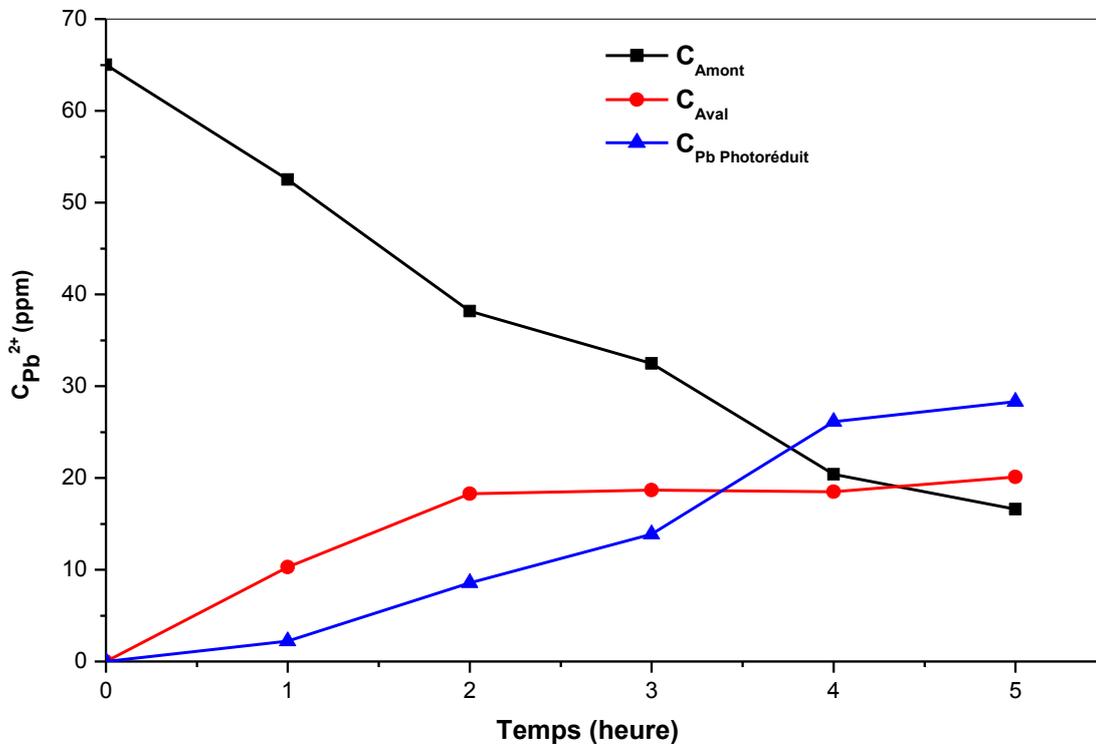


Figure IV.44 : Variation de la concentration du plomb dans les différents compartiments de la cellule en fonction du temps

Nous remarquons que la concentration du plomb diminue fortement dans la phase d'alimentation et augmente considérablement avec le temps dans la phase de réception pour atteindre un maximum à partir de 4 heures. Il est important de noter que la combinaison membranes/semi-conducteurs nous a permis de transférer 74,49% d'ions Pb(II) dont 28,33% photo-réduits.

Il est très important de signaler l'apparition des bulles dans le compartiment aval 2 sur la surface du semi-conducteur Ba₂Fe₂O₅ et en solution. Ce résultat spETACculaire est probablement dû à la formation de Cl₂ gaz suite à l'oxydation des ions chlorures. Cette constatation est justifiée par l'apparition d'une légère coloration en jaune de la solution aqueuse du compartiment de réception.

Le tableau IV.9 regroupe les quantités du plomb dans les différents compartiments.

Tableau IV.9 : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments

T (heure)	C _{Amont} (ppm)	C _{Aval} (ppm)	C _{Pb Photo-réduit} (ppm)	C _{Pb Éliminé} (ppm)	Taux de Pb ²⁺ éliminé (%)
0	65,03	0	0	0	0,00
1	52,506	10,298	2,226	12,524	19,26
2	38,188	18,273	8,565	26,842	41,28
3	32,472	18,679	13,872	32,558	50,07
4	20,387	18,503	26,128	44,643	68,65
5	16,592	20,092	28,333	48,438	74,49

- C_{Amont} : Concentration de Pb²⁺ dans le compartiment d'alimentation (Amont).
- C_{Aval} : Concentration de Pb²⁺ dans le compartiment de réception (Aval/électrode p).
- C_{Pb Photoréduit} : Concentration de Pb²⁺ photo-réduit déterminée à partir du bilan massique : $C_{\text{Pb Photo-réduit}} = C_0 - (C_{\text{Amont}} + C_{\text{Aval}})$.
- C_{Éliminée} : Concentration de Pb²⁺ éliminée du compartiment d'alimentation (Amont) en fonction du temps ($C_0 - C_{\text{Amont}}$).
- Taux de Pb²⁺ éliminé du compartiment Amont (%) : $T = \frac{C_{\text{éliminée}}}{C_0} * 100$

IV.3.2.2. Photo-réduction de Pb²⁺ par une source naturelle (la lumière solaire)

Nous avons essayé par la suite de changer la source d'illumination des deux semi-conducteurs en utilisant la lumière du soleil. Pour cela, nous avons choisi une journée ensoleillée et nous avons programmé l'expérience de 11 heures à 16 heures. Malheureusement, le flux lumineux n'était pas stable à cause d'un passage nuageux inattendu et par conséquent, la manipulation s'est déroulée en périodes alternées (temps ensoleillé / temps nuageux). Il est à noter que sous un ciel nuageux nous avons enregistré un flux lumineux de 20 000 Luxmètre, tandis que, sous le soleil l'éclairement lumineux mesuré est de 83 000 Luxmètre.

La figure IV.45 représente la variation de la concentration de Pb(II) dans les deux compartiments amont et aval et celle du plomb photo-réduit en fonction du temps. Nous remarquons que la concentration du plomb augmente sensiblement avec le temps et le rendement du transfert peut atteindre 42.29% dont seulement 7.37% de photo-réduction. Ceci

confirme que la cinétique de transfert est lente et que l'intensité du faisceau lumineux est un paramètre déterminant pour la bonne excitation des semi-conducteurs et par conséquent pour le bon fonctionnement de la photo-électrodialyse.

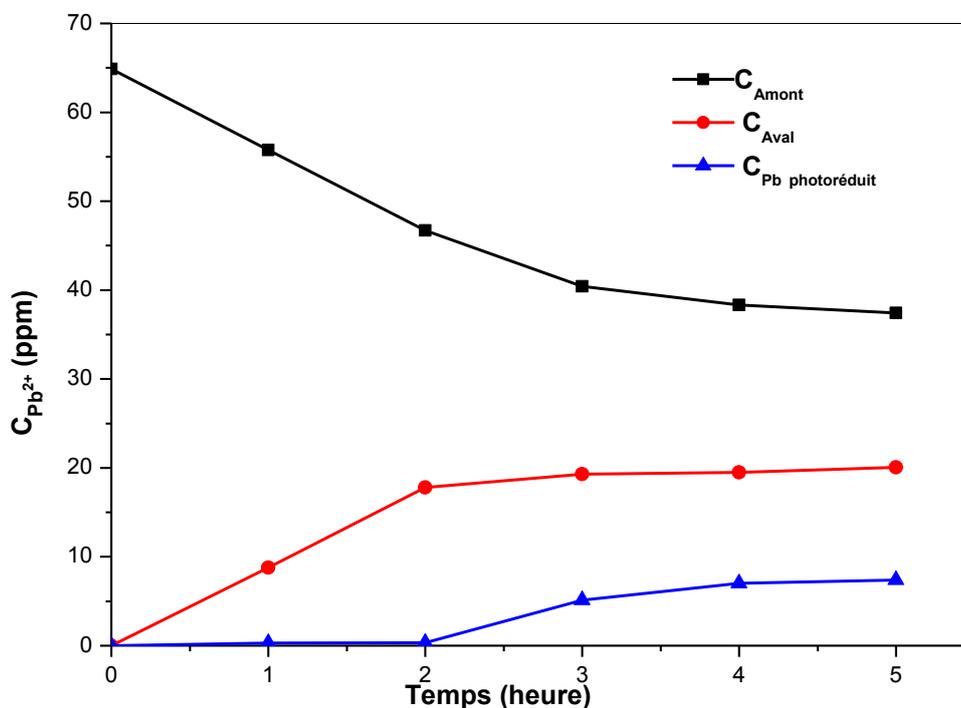


Figure IV.45 : Variation de la concentration du plomb dans les différents compartiments de la cellule en fonction du temps

Le tableau IV.10 regroupe toutes les quantités du plomb dans les différents compartiments de la cellule de photo-électrodialyse.

Tableau IV.10 : Concentration du plomb (en ppm) dans les différents compartiments

T (heure)	$C_{A\text{mont}}$ (ppm)	$C_{A\text{val}}$ (ppm)	$C_{\text{Pb Photo-réduit}}$ (ppm)	$C_{\text{Pb Eliminé}}$ (ppm)	Taux de Pb^{2+} éliminé (%)
0	64,87	0	0	0	0,00
1	55,767	8,796	0,307	9,103	14,03
2	46,725	17,797	0,347	18,145	27,97
3	40,436	19,302	5,132	24,434	37,67
4	38,342	19,503	7,024	26,528	40,89
5	37,437	20,062	7,372	27,433	42,29

D'après le tableau, nous constatons clairement que l'efficacité du procédé de purification des eaux chargées en Pb^{2+} sous la lumière du soleil est plus qu'appréciable (un taux d'élimination de 42,29%) malgré un ciel nuageux. Ceci prouve que ce nouveau procédé

hybride est très prometteur et ouvre de larges perspectives dans le domaine environnemental utilisant les énergies renouvelables.

IV.3.3. Extraction d'alcool par la technique de pervaporation

Des membranes polymériques denses à base du TAC ont été utilisées dans cette technique.

Les membranes étudiées sont caractérisées essentiellement par le flux de pervaporation et le facteur de séparation (α), le perméat obtenu à des intervalles de temps " Δt " permet de déterminer le flux du transfert " J " exprimé en (g/h.m²).

$$J = \frac{m}{s \cdot t} \quad (\text{IV.12})$$

avec " J " flux du perméat ; " m " Masse totale du perméat ; " s " surface active de la membrane et " t " temps de prélèvement du perméat.

Le coefficient de séparation (α) est donné par l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{Y_{EtOH}/Y_{H2O}}{X_{EtOH}/X_{H2O}} \quad (\text{IV.13})$$

avec " α " Coefficient de séparation ; " X" et "Y" représentent respectivement les concentrations dans l'alimentation et dans le pervaporat (perméat).

IV.3.3.1. Variation du flux en fonction de la température

La figure IV.46 présente la variation du flux du perméat en fonction du temps pour des températures variables (30, 40 et 50) °C avec une concentration d'éthanol égale à 10%. Nous observons une augmentation plus prononcée du flux à des températures modérées (30 et 40°C) en fonction du temps. Nous constatons également qu'une durée de 2 heures n'est pas suffisante pour atteindre l'équilibre.

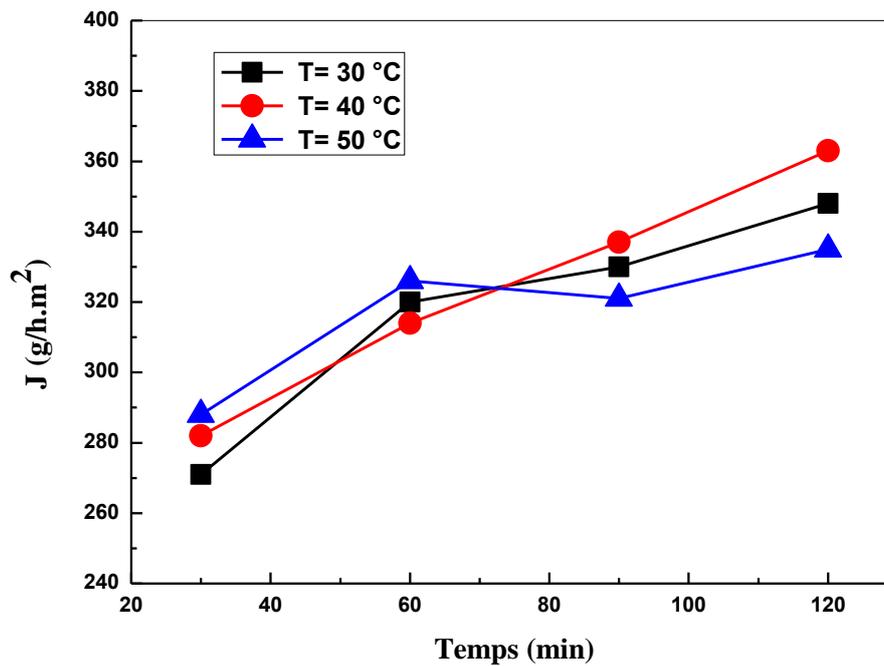


Figure IV.46 : Effet du flux du perméat en fonction du temps pour les températures de (30, 40 et 50) °C, [éthanol]=10%

IV.3.3.2. Variation du flux en fonction du temps

Afin de prévoir l'équilibre de la pervaporation, nous avons prolongé la durée du traitement (de 2 heures à 3 heures et demi). En effet la figure IV.47 montre qu'une durée de 2 heures et demi est nécessaire pour que le flux du transfert atteigne son équilibre ; le temps optimal noté dans cette étude est estimé à trois heures (3h) de fonctionnement. C'est à dire le flux de pervaporat augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre un état stationnaire qui correspond à l'épuisement de l'éthanol ayant plus d'affinité avec la membrane.

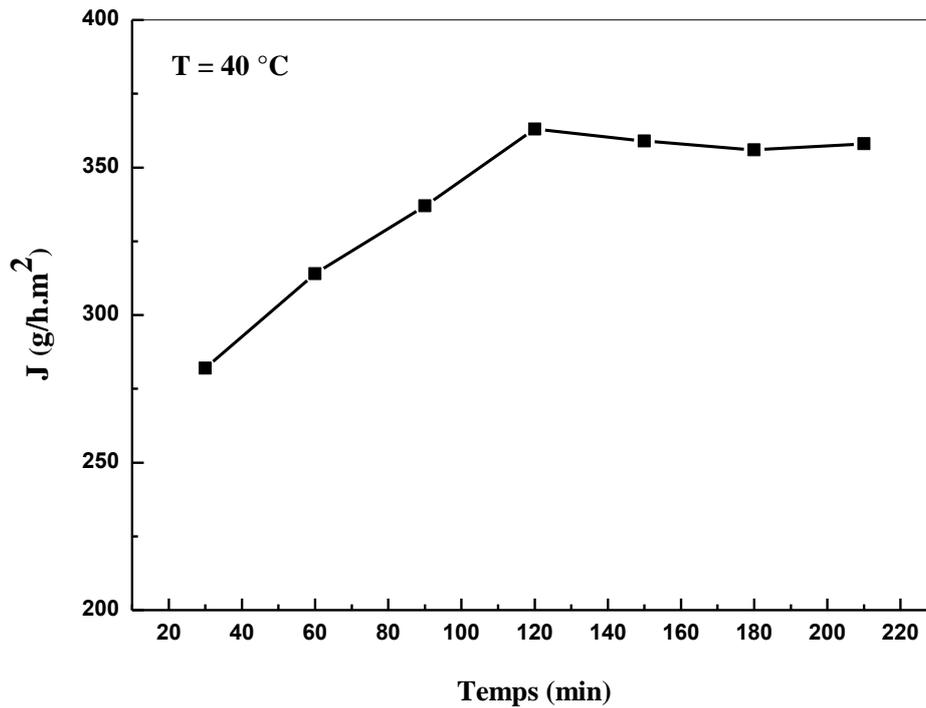


Figure IV.47 : Effet du flux du perméat en fonction du temps pour une température de 40 °C , [éthanol]=10%

IV.3.3.3. Variation du facteur de séparation en fonction de la température

La température est un paramètre essentiel régissant le transfert transmembranaire et responsable des modifications qui peuvent subir des chaînes macromoléculaires. Le facteur de séparation (α) a été déterminé en fonction de la température comme le montre la figure IV.48 pour une concentration de l'éthanol égale à 10%. En effet, les résultats obtenus montrent que le facteur de séparation augmente d'une façon remarquable en fonction de la température de fonctionnement de la pervaporation, ceci est peut-être dû à la diffusion facile de l'éthanol à travers les volumes libres de la membrane.

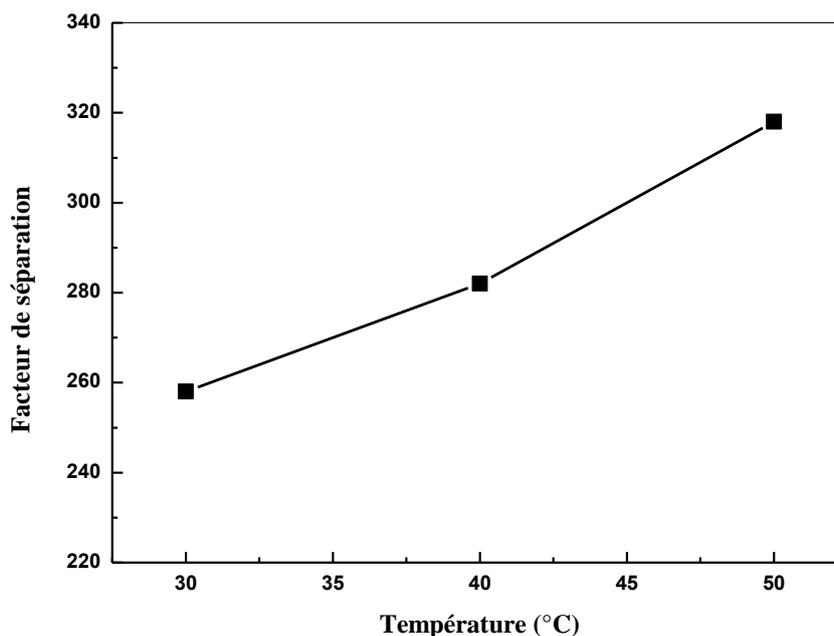


Figure IV.48 : Effet de la température sur le coefficient de séparation, [éthanol]=10%

IV.4. Conclusion

Tout au long de ce chapitre, après avoir caractériser toutes les membranes élaborées par FTIR, ATG, DRX, MEB, potentiel zêta et angles de contact, nous avons trouvé une application adéquate pour chaque membrane. Les membranes à base du polymère PMMA ont données des résultats satisfaisants en dialyse pour la fixation du plomb. La membrane qui reflète la charge la plus négative a donné 75 % de photo-réduction du plomb en utilisant la nouvelle technique combinée entre l'électrodialyse et la photo-catalyse. En définitive, la membrane la plus dense constituée du mélange polymérique (TAC + PVC) et plastifiée par du NPOE a été très favorable à la séparation eau/éthanol en utilisant la pervaporation et ouvre de larges perspectives pour une éventuelle application en cosmétique.

Références bibliographiques :

- [1] S.Y. Lin, H.L. Yu, M.J. Li. Formation of six-membered cyclic anhydrides by thermally induced intramolecular ester condensation in Eudragit E film. *Polymer*, 40 (1999) 3589–3593.
- [2] M. Coskun, I. Erol, M.F. Coskun, K. Demirelli. Thermal degradation behaviour of two methacrylate polymers with side chain amide groups. *Polym. Degrad. Stab.*, 78 (2002) 49–55.
- [3] S. Zulfiqar, A. Piracha, K. Masud. The thermal degradation of poly(allyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.*, 52 (1996) 89–93.
- [4] K. Demirelli, M. Coskun. Synthesis, characterization and thermal degradation of poly[2-(3-p-bromophenyl-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethylmethacrylate]. *Polym. Int*, 48 (1999) 1244–1250.
- [5] H. Ito, M. Ueda, *Polym. Prepr.*, 29 (2), (1998), 368.
- [6] J. H. Lai. Thermal behavior of Random copolymers of methacrylic acid and tert-Butyl methacrylate. *Macromolecules* 17(5), (1984), 1010–1012.
- [7] K. Demirelli, M. Coskun, E. Kaya. A detailed study of thermal degradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.*, 72 (2001) 75–80.
- [8] E. L. Cussler, A. Rutherford, A. Brown. ON the limits of facilitated diffusion. *J. Membr. Sci.* 43 (1989) 149–164.
- [9] R. D. Noble. Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes. *J. Membr. Sci.* 75 (1992) 121–129.
- [10] N. Bayou, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj. Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphineoxyde (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions. *C. R.Chim.* 13 (2010) 1370–1376.
- [11] M. Elimelech, W. H. Chen, J. J. Waypa. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyser. *Desalination*, 95 (1994) 269–266.
- [12] T. P. N. Nguyen et al. Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (TAC/CA)-based membranes for forward osmosis. *J. Membr. Sci.*, 433 (2013) 49–59.
- [13] P. Długolecki, B. Anet, S. J. Metz, K. Nijmeijer, M. Wessling. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations. *J. Membr. Sci.*, 346 (2010) 163–171.
- [14] P. Długolecki, P. Ogonowski, S. J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, M. Wessling. On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport. *J. Membr. Sci.*, 349 (2010) 369–379.
- [15] V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, L. Dammak, V. Nikonenko. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature. *J. Membr. Sci.*, 479 (2015) 28–38.
- [16] H.-J. Lee, D.H. Kim, J. Cho, S.-H. Moon. Characterization of anion exchange membranes with natural organic matter (NOM) during electro dialysis. *Desalination* 151 (2002) 43 – 52.
- [17] H. J. Lee, D.H. Kim, J. Cho, S.-H. Moon. Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electro dialysis. *J. Membr. Sci.*, 203 (2002) 115–126.
- [18] H.J. Lee, M.-K. Hong, S.-D. Han, S.-H. Moon. Influence of the heterogeneous structure on the electrochemical properties of anion exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 320 (2008) 549–555.
- [19] L.V. Karpenko, O. A. Demina, G. A. Dvorkina, S. B. Parshikov, C. Larchet, B. Auclair, N. P. Berezina. Comparative study of methods used for the determination of electroconductivity of ion-exchange membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 37 (2001) 287 – 293.
- [20] M. S. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Moon. Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinylalcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonicacid-co-maleic acid) (PSSA-MA). *J. Membr. Sci.*, 207 (2002) 157–170.

- [21] M.S. Kang, S.-H. Cho, S.-H. Kim, Y.-J. Choi, S.-H. Moon. Electrolytic separation characteristics of large molecular organic acid in highly water-swollen cation-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 222 (2003) 149–161.
- [22] V.I. Zabolotskii, S. A. Loza, M. V. Sharafan. Physicochemical properties of profiled heterogeneous ion-exchange membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 41 (2005) 1053–1060.
- [23] R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair. Conductivité électrique membranaire : étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire. *Europ. Polym. J.*, 35 (1999) 1187 – 1195.
- [24] N. Pismenskaya, V. Nikonenko, E. Volodina, G. Pourcelly. Electrotransport of weak-acid anions through anion-exchange membranes. *Desalination*, 147 (2002) 345-350.
- [25] S. Nouri, L. Dammak, G. Bulvestre, B. Auclair. Comparison of three methods for the determination of the electrical conductivity of ion-exchange polymers. *Europ. Polym. J.*, 38 (2002) 1907 – 1913.
- [26] A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, G. Pourcelly. Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 143 (1998) 249 – 261.
- [27] N.N. Belaid, B. Ngom, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair. Conductivité membranaire : interprétation et exploitation selon le modèle à solution interstitielle hétérogène. *Europ. Polym. J.*, 35 (1999) 879 – 897.
- [28] L. Dammak, R. Lteif, G. Bulvestre, G. Pourcelly, B. Auclair. Determination of the diffusion coefficients of ions in cation-exchange membranes, supposed to be homogeneous, from the electrical membrane conductivity and the equilibrium quantity of absorbed electrolyte. *Electrochim. ATAC*, 47 (2001) 451–457.
- [29] L.V. Karpenko-Jereb, A.-M. Kelterer, N. P. Berezina, A. V. Pimenov. Conductometric and computational study of cationic polymer membranes in H^+ and Na^+ -forms at various hydration levels. *J. Membr. Sci.*, 444 (2013) 127–138.
- [30] S. Nouri, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair. Correlation between ion-exchange membranes characteristics for evaluation of the permselectivity and the diffusion coefficients. *Desalination*, 147 (2002) 363 – 368.
- [31] O.A. Demina, A. V. Demin, V. I. Zabolotskii, N. P. Berezina. The effect of aprotic solvent on the selectivity of ion-exchange membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 47 (2011) 759–767.
- [32] C. Larchet, B. Auclair, V. Nikonenko. Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes. *Electrochim. ATAC*, 49 (2004) 1711–1717.
- [33] N.P. Gnusin, L. V. Karpenko, O. A. Demina, N. P. Berezina. Calculation of the ion-exchange equilibrium constant for MK-40 sulfo cation-exchange membranes from conductometric data. *Russ. J. Phys. Chem.*, 75 (2001) 1550 – 1554.
- [34] N.P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 139 (2008) 3–28.
- [35] V.I. Vasil'eva, E. M. Akberova, V. A. Shaposhnik, M. D. Malykhin. Electrochemical properties and structure of ion-exchange membranes upon thermochemical treatment. *Russ. J. Electrochem.*, 50 (2014) 789–797.
- [36] V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties. *J. Membr. Sci.*, 79 (1993) 181 – 198.
- [37] A.B. Yaroslavtsev, V.V. Nikonenko. Ion-exchange membrane materials: properties, modification, and practical application. *Nanotech. in Russia*, 4 (2009) 137–159.
- [38] E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 285 (2005) 247–258.

- [39] L. V. Karpenko-Jereb, N. P. Berezina. Determination of structural, selective, electrokinetic and percolation characteristics of ion-exchange membranes from conductive data. *Desalination*, 245 (2009) 587–596.
- [40] O. A. Demina, N. P. Berezina, T. Sata, A. V. Demin. Transport–structural parameters of domestic and foreign anion-exchange membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 38 (2002) 896–902.
- [41] X. T. Le. Permselectivity and microstructure of anion exchange membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, 325 (2008) 215–222.
- [42] N. D. Pismenskaya, E. I. Belova, V. V. Nikonenko, C. Larchet. Electrical conductivity of cation- and anion-exchange membranes in ampholyte solutions. *Russ. J. Electrochem.*, 44 (2008) 1285–1291.
- [43] N.P. Gnusin, N. P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina. Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 243 (2004) 301–310.
- [44] W. Garcia-Vasquez, R. Ghalloussi, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, D. Grande. Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite. *J. Membr. Sci.*, 452(2014) 104–116.
- [45] N. Pismenskaya, K. Igritskaya, E. Belova, V. Nikonenko, G. Pourcelly. Transport properties of ion-exchange membrane systems in LysHCl solutions. *Desalination*, 200 (2006) 149 –151.
- [46] O.A. Dyomina, N. P. Berezina, A. V. Dyomin, V. I. Zabolotsky. Influence of aqueous-organic solutions containing aprotic solvent on equilibrium and transport properties of ion-exchange membranes. *Desalination*, 240 (2009) 347 – 350.
- [47] P. Fievet, B. Aoubiza, A. Szymczyk, J. Pagetti. Membrane potential in charged porous membranes. *J. Membr. Sci.*, 160 (1999) 267–275.

*Conclusion
Générale*

Conclusion Générale

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 durant un stage résidentiel de longue durée au sein de l'équipe *Chimie et Ingénierie des Procédés* de l'Institut des Sciences Chimique de l'Université de Rennes 1. Ce travail a été consacré à la mise en œuvre de techniques avancées pour la purification des solutions aqueuses contenant des contaminants organiques ou inorganiques.

Dans une première étape de cette étude, de nouvelles membranes organiques ont été élaborées en utilisant le triacétate de cellulose (TAC), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polychlorure de vinyle (PVC) comme matrice polymérique, le 2-nitrophenyle octyléther (NPOE) et le 2-nitrophenyle pentyléther NPPE comme plastifiants. Toutes les membranes ont été caractérisées par FTIR, ATG, MEB, DRX, mesures électrocinétiques et les angles de contact ont été déterminés.

La spectroscopie FTIR a confirmé la coexistence de tous les composés utilisés pour l'élaboration des membranes. La présence d'interactions spécifiques entre les différents constituants des membranes a été mise en évidence par les perturbations de certaines bandes caractéristiques (disparition, apparition, rétrécissement et élargissement des bandes). Néanmoins, il nous a été 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.

Le comportement thermique des différents matériaux membranaires a été étudié par analyse thermogravimétrie (ATG). Les résultats obtenus ont montré que toutes les membranes élaborées présentent une bonne stabilité thermique et résistent jusqu'à une température de 130°C, température largement supérieure à celle utilisée dans les différents procédés membranaires.

La caractérisation par diffraction des rayons X nous a permis de prévoir le mécanisme du transport à travers ce nouveau type de membrane. Les diffractogrammes des membranes élaborées ont montré que celles-ci ne présentent aucune diffraction. Ceci nous a permis de

Conclusion générale

conclure que le mécanisme de transfert d'ions métalliques à travers ces membranes se fait par diffusion et non pas par saut d'électrons.

La caractérisation des membranes par MEB a confirmé qu'elles présentent une structure dense, où la majorité des pores ont été remplis par le plastifiant et par les chaînes du second polymère conduisant ainsi à des membranes plus épaisses et moins poreuses.

L'analyse des propriétés de surface des membranes effectuées au moyen de mesures électrocinétiques et d'angles de contact a permis d'examiner d'abord, l'effet du plastifiant sur les propriétés de surface de chaque membrane et d'autre part, de contrôler l'effet de l'addition du second polymère dans lequel un étalement préalable du plastifiant réduit l'action du solvant. En outre, nous avons observé que le chauffage du premier film lors de la synthèse (qui accélère l'évaporation du solvant) n'a pas modifié la composition chimique des membranes.

La seconde partie de cette thèse a été consacrée à l'étude des membranes échangeuses d'ions (MEIs) commerciales. L'une des propriétés étudiée est la conductivité électrique de la membrane, qui est une grandeur déterminante en termes de besoin énergétique de fonctionnement du procédé. Elle est obtenue à partir de mesure de résistances électriques, où ces dernières dépendent de la méthode de mesure (nature de courant, contact membrane/électrode, concentration de la solution de mesure...etc.).

La conductivité électrique de quatre MEIs (AMX, CMX, MK-40 et MA-41) a été déterminée par une nouvelle méthode basée sur des mesures de résistance latérale sans contact direct entre les électrodes et les membranes. Nous avons démontré que la conduction ne se produit pas seulement le long de la surface de la membrane, mais sur le volume total de la membrane. De plus, l'agencement parallèle des échantillons de membrane et de la solution d'électrolyte à l'intérieur de la cellule de mesure a permis de déterminer la conductivité de la membrane même à très faible concentration d'électrolyte, contrairement aux cellules habituelles sans contact membrane/électrode.

Les paramètres de transport (coefficients de diffusion du contre-ion et nombre de transport) à l'intérieur de la phase gel des MEIs ont été également déterminés à partir de la conductivité de la membrane mesurée en mode AC et de la combinaison du modèle

Conclusion générale

microhétérogène avec l'approche de l'exclusion de Donnan. Enfin, la conductivité de la membrane en mode DC a été déterminée simultanément à partir des mesures du courant d'écoulement et du potentiel d'écoulement.

Dans la troisième partie de ce travail, les membranes élaborées ont été appliquées pour le traitement de solutions polluées par le plomb (Pb^{2+}) et par un colorant organique le bleu de méthylène, en utilisant la dialyse simple.

Les résultats obtenus ont montré que les trois membranes sont faiblement perméables aux polluants étudiés mais elles peuvent fixer des quantités très appréciables. Ce constat indique que de telles membranes peuvent être utilisées de manière sélective vis-à-vis d'un mélange de contaminants organiques et inorganiques.

L'application de la nouvelle technique hybride appelée : photo-électrodialyse pour la photo-réduction du plomb en utilisant deux photo-électrodes (semi-conducteurs) illuminées par les lumières artificielle et solaire a donné un rendement très appréciable pour une durée d'irradiation de 5 heures.

Enfin, la membrane qui a révélé la structure la plus dense a été utilisée avec succès en pervaporation pour la séparation d'un mélange eau/éthanol où des flux et des facteurs de séparation très appréciables ont été trouvés.