

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université A. MIRA de Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'études

Présenté par

Mr. BELKHIR Kedafi

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

THEME

Elaboration et caractérisation des membranes
polymères composites, application à la
perméation gazeuse

Encadré par

Mme. O.SENHADJI

Année universitaire

2011-2012

À ma famille,

À mes amis

À Sara

Remerciements

Les travaux de ce mémoire ont été réalisés dans deux laboratoires : Le laboratoire « Polymères, Biopolymères, Surfaces », FRE 3101, alliant le CNRS, l'Université et l'INSA de Rouen, sous la direction de mademoiselle FATYEYEVA, maître de conférences à l'université de Rouen et monsieur MARAIS, professeur des universités. Et le laboratoire des matériaux organiques, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, de L'Université Abderrahmane Mira de Béjaia sous la direction de madame SENHADJI, docteur à l'université de Béjaia et le professeur BENAMOR.

Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné le courage, la patience et les moyens de réaliser ce travail, et de m'avoir mis entre de bonnes mains.

Je tiens à remercier Kateryna FATYEYEVA, maître de conférences à l'université de Rouen, de m'avoir encadré et orienté durant mon stage et de m'avoir aidé à effectuer les différentes procédures avant le début du stage.

J'exprime toute ma reconnaissance à Stéphane MARAIS, professeur des universités, de m'avoir permis d'effectuer mon travail de recherche au sein du laboratoire.

Je suis particulièrement honoré de l'attention que Ounissa SENHADJI, directrice de recherche à l'université de Béjaia, a bien accordé à mon travail, et je lui adresse mes remerciements pour son apport précieux en matière de savoir, de contribution pour la réussite de la collaboration avec le laboratoire PBS et pour m'avoir intégré avec beaucoup d'efficacité dans un domaine qui m'a enthousiasmé, et je reconnait avoir tiré grand profit de sa rigueur et son œil attentif qui m'ont beaucoup aidé durant la rédaction de ce mémoire.

Je remercie Mouhamed BENAMOR, professeur à l'université de Béjaia, pour tous ses encouragements, ainsi que pour l'idée de collaboration qu'il a beaucoup soutenu.

Je remercie tous les membres de l'équipe du laboratoire des matériaux organiques de l'université de Béjaia, monsieur Bey, madame Ouaghli, mademoiselle Aitali, mademoiselle Moulahcene, monsieur Ouazine...

J'adresse aussi mes remerciements à tous les membres de l'équipe MPBM, Ghania et Rabah AZOUZ, Nadine Tenn, Raphael CRETOIS, Alexandre MONIER, Hidouche AIT YOUCEF, Faris BEDJAOUI, Adel, Vincent, Lamia, Fatiha, j'en oublie...

Pour finir, je remercie chaleureusement ma famille, mes parents pour leur soutien, Aziz et Razik de m'avoir financé et aidé pour effectuer mon travail, mes sœurs, Sara, toute la section du génie des procédés, mes amis.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures.....	8
Liste des tableaux.....	11
Notations	12
Introduction.....	16
Chapitre I Généralités sur la perméation gazeuse et les membranes polymères de perméation.....	20
I.1-La perméation gazeuse	21
I.1.1-Principe et terminologie de la séparation gazeuse.....	22
I.1.2- Le coefficient de diffusion D.....	23
I.1.3-La solubilité S	24
I.1.4-La permselectivité.....	25
□.1.5- Perméation et diffusion gazeuses.....	26
□.1.5.1- Points communs à la diffusion gazeuse et à la perméation gazeuse	27
□.1.5.2- Caractères particuliers à la diffusion gazeuse	28
I.1.5.3- Caractères particuliers à la perméation gazeuse : mécanisme de transfert.....	28
I.2-Membranes et membranes polymères plastifiées (MPP)	30
I.2.1-Définitions.....	30
I.2.2Matériaux et structures des membranes synthétiques.....	31
I.2.3 Classification des membranes.....	32
I.2.3.1 Membranes symétriques et asymétriques.....	32
I.2.3.2 Membranes denses homogènes.....	33
I.2.3.3 Membranes d'échange ionique.....	33

Sommaire

I.2.3.4 Membranes liquides	33
I.2.3.5 Membranes à transporteurs fixés.....	34
I.2.3.6 Autres membranes.....	34
I.3 Les liquides ioniques	34
I.4 Le transport facilité.....	35
I.5 Transfert de matière et séparation membranaires des gaz	36
I.6 Influence des propriétés de la membrane et des grandeurs opératoires sur les performances de la séparation.....	40
I.6.1 Influence de de la configuration d'écoulement.....	40
I.6.2 Effet de la permsélectivité	42
I.6.3 Influence de la température	43
I.6.4 Influence de la pression.....	44
I.6.5 Influence de la cristallinité.....	45
I.7 Résistance d'une membrane.....	46
Chapitre II Matériels et méthodes.....	47
II.1 Présentation des matériaux.....	48
II.1.1 Matrice polymère : triacétate de cellulose (TAC).....	48
II.1.2 Le plastifiant.....	49
II.1.3 Les liquides ioniques.....	50
• Le 1-n-Butyl-3-méthylimidazolium chloride 96% (L1).....	50
• Le 1-n-Butyl-1-méthylpyrrolidinium bis (trifluorométhylsulfonyl)imide 98%(L2) ...	50
II.1.4 Le solvant.....	50
II.2 Préparation des membranes.....	52

II.3 Caractérisation structurale.....	52
II.3.1 Mesure de l'épaisseur.....	52
II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
II.3.3 Analyse infrarouge (FTIR-ATR).....	56
II.3.4 Mesure de l'angle de contact.....	57
II.3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	58
II.3.6 Traction mécanique	59
II.3.7 Propriétés de transport.....	62
Chapitre III Résultats et discussion.....	66
Partie A : Caractérisation structurale.....	67
III.1 Profil et homogénéité de l'épaisseur des membranes élaborées.....	67
III.1.1 Epaisseur des membranes.....	67
III.1.2 Profil et homogénéité de l'épaisseur des membranes.....	69
III.2 Porosité et caractéristiques de surface.....	70
III.2.1 Porosité.....	70
III.2.2 Symétrie des membranes.....	72
III.2.3 Tranches des membranes.....	74
III.3 Analyse des interactions entre le TAC, le plastifiant et les liquides ioniques.....	77
III.4 Etude du caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces des membranes en fonction de leur composition.....	82
III.4.1 Effet de la concentration superficielle du plastifiant sur l'énergie de surface des membranes.....	85
III.4.2 Effet de la concentration des liquides ioniques sur l'énergie de surface des membranes.....	86

III.5 Comportement thermique des membranes.....	87
III.5.1 Effet du plastifiant sur le comportement thermique des membranes.....	86
III.5.2 Effet des liquides ioniques sur le comportement thermique des membranes	89
III.6 Propriétés mécaniques des membranes.....	91
III.6.1 Effet de la présence du plastifiant sur les propriétés mécaniques de cette dernière..	92
III.6.2 Effet de la présence des liquides ioniques sur les propriétés mécaniques des membranes	93
Partie B : Propriétés de perméation gazeuse.....	95
III.7 Perméabilité aux différents gaz.....	96
III.8 Sélectivités des membranes	99
Conclusion.....	100
Références bibliographiques	102

Liste des figures

Chapitre I Généralités sur la perméation gazeuse et les membranes polymères de perméation

Figure I.1 : Schéma de principe de la perméation intégrale.....	22
Figure 1.2 Principe de séparation par une membrane et terminologie.....	24
Figure 1.3 Diffusion à travers un pore.....	28
Figure 1.4 Représentation schématique d'une membrane sélective.....	31
Figure I.5 Représentation schématique des différentes structures membranaires (a) membrane symétrique, (b) membrane asymétrique.....	33
Figure 1.6 Représentation schématique de la diffusion d'un soluté à travers une membrane à transporteur enchainé.....	37
Figure 1.7 Schéma de principe de la séparation gazeuse.....	37
Figure 1.8 Illustration schématique de la différence entre la diffusion visqueuse et la diffusion de Knudsen.....	38
Figure 1.9 Effet de la configuration d'écoulement sur les performances de séparation.....	42
Figure 1.10 Influence de la permsélectivité dans le cas de la séparation de l'air.....	43

Chapitre II Matériels et méthodes

Figure II.1 Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).....	49
Figure II.2 Principe schématisé de la plastification.....	50
Figure II.3 : Formule chimique du 2-NPPE.....	51
Figure II.4 : Formules chimiques des liquides ioniques utilisés. (a): L1, (b) :L2.....	52
Figure II.5 Formule chimique du DCM.....	52
Figure II.6 Micromètre (Palmer).....	54

Liste des figures

Figure II.7 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	55
Figure II.8 Représentation schématique d'un appareil de microscopie électronique à balayage.....	56
Figure II.9 Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).....	57
Figure II.10 Schéma principe de détermination de l'angle de contact.....	58
Figure II.11 Schéma de principe de mesure de l'angle de contact.....	60
Figure II.12 Schéma de principe de l'ATG.....	61
Figure II.13 Epruvette de type 2 (normes NF EN ISO 527-3).....	62
Figure II.14 Schéma représentatif du perméamètre intégrale.....	63
Figure II.15 Courbe en quantité type obtenue en perméation intégrale.....	64
Figure II.16 Schéma représentant la mise de la membrane de TAC entre deux feuilles de silicone.....	65
Figure II.17 Schéma de principe tenant compte de l'effet des feuilles de silicone.....	66

Chapitre III. Résultats et discussion

Figure III.1 Profils d'épaisseur des membranes de différente composition.....	71
Figure III.2 Micrographies MEB des membranes. (a) TAC ; (b) TAC + L1 ; (c) TAC + L2 ; (d) TAC + NPPE ; (e) TAC + NPPE + L1.....	72
Figure III.3 Images MEB des tranches des membranes.....	76
Figure III.4 Morphologies des membranes pour différentes compositions. (A) pure TAC ; (B) TAC plastifié avec du 2-NPOE.....	77
Figure III.5 Images MEB de (a) la membrane en TAC seul ; (b) la membrane en TAC avec le 2-NPOE ; (c) la membrane en TAC contenant le DEHPA (morphologie de la section et de la tranche).....	78

Liste des figures

Figure III.6 Spectre infrarouge de la membrane en TAC seul.....	79
Figure III.7 Spectre infrarouge du plastifiant.....	79
Figure III.8 Spectre IR de la membrane en TAC + L1.....	80
Figure III.9 Spectres IR de la membrane en TAC + L2.....	81
Figure III.10 Superposition des spectres IR obtenus.....	82
Figure III.11 Effet de la concentration superficielle en NPPE dans la membrane sur l'énergie de surface de cette dernière.....	86
Figure III.12 Effet de la concentration superficielle des liquides ioniques L1 (a) et L2 (b) sur l'énergie de surface des membranes.....	87
Figure III.13 Courbe ATG et DTG du TAC.....	88
Figure III.14 Thermogramme du TAC.....	89
Figure III.15 Courbe ATG et sa dérivée d'une membrane en TAC plastifiée à 35,44% en masse.....	90
Figure III.16 Courbes DTG dérivées de membranes préparées avec (a) 35,57% en masse de L1 et (b) 56,2% en masse de L2.....	91
Figure III.17 Courbe de traction de la membrane en TAC.....	92
Figure III.18 Courbe de traction de la membrane de TAC plastifiée.....	93
Figure III.19 Représentation graphique des valeurs des perméabilités de différentes membranes.....	99

Liste des tableaux

Chapitre II Matériels et méthodes

Tableau II.1 Energie de surface des liquides utilisés et ses composantes.....	60
---	----

Chapitre III Résultats et discussion

Tableau III.1 Variation de l'épaisseur des membranes en fonction de leur composition.....	69
---	----

Tableau III.2 Comparaison entre les faces air et verre.....	74
---	----

Tableau III.3 Valeurs et liaisons correspondantes au spectre de l'échantillon de TAC.....	79
---	----

Tableau III.4 Valeurs et liaisons correspondantes au spectre de NPPE.....	80
---	----

Tableau III.7 Angle de contact et énergie de surface des membranes.....	84
---	----

Tableau III.8 Angle de contact avec l'eau de quelques membranes de TAC.....	85
---	----

Tableau III.9 Valeurs des paramètres mécaniques suite à l'addition des liquides ioniques....	94
--	----

Tableau III.10 Perméabilités des différentes membranes aux gaz.....	97
---	----

Tableau III.11 Perméabilités des membranes en polyimides.....	98
---	----

Tableau III.12 Diamètres cinétiques des molécules gazeuses considérées.....	98
---	----

Tableau III.13 Sélectivités des membranes.....	100
--	-----

Tableau III.14. Permsélectivités des membranes de TAC.....	100
--	-----

Notations

Abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique.

ATR : Réflexion totale atténuée.

BDAF : bis[4-(4-Aminophenoxy)phenyl hexafluoropropane].

BP : Basse pression.

CARDO : 9,9-bis(4-Aminophenyl)fluorene.

COV : Composée organiques volatiles.

D2EHPA : l'acide (2-ethylhexyl)phosphorique.

DBP : Dibutylphtalate.

DCM : Dichlorométhane.

DEHPA : l'acide di-2ethylhexyl phosphoric.

DTG : Dérivée thermogravimétrique.

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.

HP : Haute pression.

IR : Infrarouge.

L1 : Le 1-n-Butyl-3-méthylimidazolium chloride 96%.

L2 : Le 1-n-Butyl-1-méthylpyrrolidinium bis (trifluorométhylsulfonyl)imide 98%.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MLS : Membranes liquides supportées.

MP : Moyenne pression.

MPI : Membrane polymère à inclusion.

MPP : Membranes polymères plastifiées.

NPOE : 2-Nitrophényl octyl éther.

NPPE : 2-Nitrophényl pentyl éther.

ODA : Oxydialine.

Notations

PSF : Polysulfone.

PVC : Polychlorure de vinyle.

STP : Conditions standards de température et de pression.

TAC : Triacétate de cellulose.

TEHP : tris ethylhexyl phosphate.

TG : Thermogravimétrie.

TOPO : l'oxyde de trioctyl phosphine.

Symboles

A : aire de la surface de membrane exposée au flux.

a : Activité.

C : Concentration.

D : coefficient de diffusion.

D_0 : Coefficient de diffusion lorsque la concentration en soluté dans la membrane est nulle.

d_{gaz} : diamètre de la molécule gazeuse.

E : Module de Young.

E_D : Energie d'activation de la diffusion.

e_m : Epaisseur de la couche active de la membrane.

E_{Pe} : Energie d'activation du processus de perméation.

F : Charge de traction.

I : Intensité lumineuse.

J : flux molaire du gaz.

k : constante de Boltzmann

k_k : Coefficient de partition décrivant la solubilité de l'espèce k dans la membrane.

L : coefficient phénoménologique.

L_{si} : Epaisseur de la feuille de silicone.

L_{TAC} : Epaisseur de la membrane de TAC.

Notations

l : épaisseur de la membrane.

l_0 : Longueur de référence de l'éprouvette.

M : Masse molaire.

P : Pression.

Pe : Coefficient de perméabilité.

Pe_0 : Coefficient de perméabilité lorsque la concentration en soluté dans la membrane est nulle.

Q : la quantité de pénétrant passant au travers de la membrane.

R : constante des gaz parfaits.

r : Rayon du pore.

R_m : Résistance hydraulique de la membrane.

S : Solubilité.

s : Section transversale initiale de l'éprouvette.

S_0 : Solubilité lorsque la concentration en soluté dans la membrane est nulle.

T : Température.

t : temps.

V : Vitesse de transfert à travers la membrane.

x : Abscisse dans la direction du flux.

x_k : fraction molaire de l'espèce k du côté perméat.

y_k : fraction molaire de l'espèce k du côté d'alimentation.

Symboles grecs

α : Permselectivité (sélectivité)

β : Terme négatif qui représente la densification de la matrice polymère sous l'effet de la pression.

γ : Energie de surface.

ΔH_1 : Enthalpie molaire de mélange.

Notations

ΔH_{cond} : Enthalpie molaire de condensation.

ΔH_s : Enthalpie molaire de solubilisation.

Δl : Variation de la longueur de l'éprouvette.

ε : Déformation (allongement).

θ : Angle de contact.

λ : Libre parcours moyen de la molécule gazeuse.

μ_k^m : Potentiel chimique de l'espèce k dans la membrane m.

σ : Contrainte en traction.

τ : La tortuosité.

Φ : Coefficient de fugacité.

Ω : Terme d'accroissement de la concentration par la plastification du polymère.

ω : Fraction volumique de zone cristalline.

Introduction

Introduction

Introduction

Les méthodes de séparation des gaz, en particulier par voie thermique, sont grandes consommatrices d'énergie, et des économies importantes pourraient être réalisées en substituant partiellement ou totalement des méthodes classiques comme la distillation par des procédés faisant appel aux phénomènes de perméation à travers des membranes polymères.

La perméation gazeuse, une des principales techniques de séparation des gaz par membranes, est sans doute, de l'ensemble des procédés à membranes, celui dont la réalité industrielle est des plus récentes.

Dans de nombreux domaines d'application, la perméation gazeuse s'avère très compétitive, comparée aux procédés industriels tels que la cryogénie, l'adsorption ou l'absorption: ses avantages sont inhérents aux techniques membranaires et portent principalement sur le rendement énergétique, la compacité et la souplesse des installations, l'automatisation et la sécurité.

Cette technique a connu au cours des deux dernières décennies un fort développement des applications industrielles pour la séparation et la purification des gaz. Elle est aujourd'hui largement utilisée pour la production d'azote à partir de l'air, pour la récupération de l'hydrogène dans des sources diluées, pour le traitement du gaz naturel ou, encore, pour le séchage ou le traitement des composés organiques volatiles (COV).

Si la perméation gazeuse a trouvé sa place technique et économique dans des domaines traditionnellement réservés à des procédés bien en place (distillation, adsorption, lavage...), c'est en raison de progrès accomplis dans l'ensemble des éléments constitutifs d'une "solution membrane":

-dans le domaine des matériaux polymères: amélioration des sélectivités;

-dans la technologie des modules, en taille, en qualité, en arrangements dans la circulation des fluides;

-dans la mise en œuvre de ces modules, dans des systèmes intégrant les fonctions nécessaires à la protection des films (ou fibres) contre le risque d'un vieillissement prématuré ou d'une pollution accidentelle, et ainsi que régulations et contrôles nécessaires à une bonne exploitation des membranes, en régime de production comme dans les phases d'arrêt ou de démarrage;

-et enfin dans l'analyse technico-économique pour un meilleur positionnement des membranes dans la panoplie des solutions. La perméation gazeuse permet avant tout de concentrer ou

Introduction

d'appauvrir un mélange en l'un de ses constituants; elle se prête moins bien à des séparations complètes visant la production de gaz de haute pureté.

La perméation gazeuse a pour atout principal la simplicité d'un procédé "sec" à température modérée, permettant un traitement continu après une étape de compression ou en profitant d'une pression disponible. De multiples variantes intéressantes introduisant des recyclages, des compressions multiples, des balayages, ont été décrites. Pour autant, la solution membrane aura d'autant plus de chance d'être la plus adaptée qu'on cherchera à l'utiliser pour ce qu'elle sait faire, et en privilégiant les arrangements les plus simples [1].

L'utilisation de membranes de perméation gazeuse dans le traitement des gaz est en pleine expansion, notamment pour le fractionnement afin d'ajuster la composition des mélanges, ou pour l'épuration.

La technique de perméation gazeuse repose sur les propriétés des membranes qui doivent être adaptées à chaque cas particulier d'application, mais la construction des modules ainsi que l'agencement des flux à l'intérieur de ces modules sont des paramètres tout aussi déterminants. L'évaluation des potentialités qu'offre la perméation gazeuse face à une application particulière relève du génie des procédés [2].

Une membrane peut être plus ou moins complexe en structure et en fonction. Elle peut être solide ou liquide, homogène ou hétérogène, isotrope ou anisotrope dans sa structure. Elle peut être une fraction de micromètres ou plusieurs millimètres d'épaisseur. Une autre propriété caractéristique des membranes est que leur perméabilité pour divers composés est très différente de l'une à l'autre, certaines sont perméables, d'autres sont semi-perméables et d'autres sont barrières. La perméabilité d'une membrane est une mesure de la vitesse avec laquelle un composé donné est transporté à travers cette dernière dans des conditions spécifiques de concentration, température, pression et/ou de champ électrique. La perméabilité d'une membrane est déterminée par sa structure et par la taille du composé perméant, et par la nature chimique et la charge électrique du matériau de la membrane et du composé perméant. Le transport de certains composés à travers une membrane peut être facilité par certains composés chimiques, couplés au transport d'autres composés, ou activés par des réactions chimiques ayant lieu dans la membrane. Ces phénomènes se réfèrent au transport facilité, couplé ou activé ; parmi ces composés, nous citons les liquides ioniques.

Un intérêt grandissant est actuellement porté aux liquides ioniques qui d'une part, satisfont des critères environnementaux et d'autre part, permettent de solubiliser un très grand nombre de composés organiques et inorganiques. Leur usage industriel reste toutefois limité

Introduction

pour des raisons financières mais aussi par un manque de connaissances fondamentales lié à une importante diversité des liquides ioniques.

Ces derniers ont montré des propriétés intéressantes dans le domaine de la perméation membranaire, telles que l'augmentation des perméabilités des membranes polymères incluant des liquides ioniques, modification de leur perméabilité, amélioration de propriétés mécaniques et thermiques.

Les membranes polymères sont des membranes constituées d'une interphase de polymère et dotées d'une perméabilité sélective à certaines espèces chimiques.

Nous nous intéressons dans ce travail à des membranes polymères du type réactif dont le polymère de base est le triacetate de cellulose (TAC), plastifié et contenant des liquides ioniques. Les matériaux élaborés sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse et leur potentialité pour la perméation gazeuse est évaluée.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

-Le chapitre « généralités sur la perméation gazeuse et les membranes de perméation » fait un rappel général sur la perméation gazeuse, ses différents aspects et paramètres intervenant dans cette technique ainsi que les grandeurs caractérisant l'efficacité de cette dernière. Quelques notions sur les différents types de membranes, le mécanisme de transport dans les membranes, les facteurs l'influençant ainsi que quelques notions sur les liquides ioniques, y sont également intégrés.

-Le deuxième chapitre « matériels et méthodes » est dédié à la présentation des constituants des membranes étudiées et les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation de nos matériaux. Nous détaillerons en particulier la méthode utilisée pour étudier les propriétés de transport à travers ces systèmes.

-Dans le chapitre « résultats et discussions », nous distinguerons deux parties :

La partie A qui sera consacrée à la caractérisation des matériaux,

La partie B qui sera axée sur l'intérêt majeur de ce travail, à savoir l'étude de la perméation gazeuse à travers les membranes élaborées

Chapitre I Généralités sur la perméation gazeuse et les membranes polymères de perméation

Chapitre I Généralités sur la perméation gazeuse et les membranes polymères de perméation

I.1-La perméation gazeuse

La perméation est le phénomène se traduisant par le passage d'un fluide (gaz ou liquide) à travers une paroi solide. La technique, consistant à mesurer la quantité de fluide ayant traversée la paroi, qualifiée de test de perméation, permet de déterminer la perméabilité du matériau vis-à-vis du fluide utilisé. Cet essai peut être réalisé sur tous les types de matériaux, avec n'importe quel type de fluide. La figure I.1 illustre un schéma de la perméation intégrale

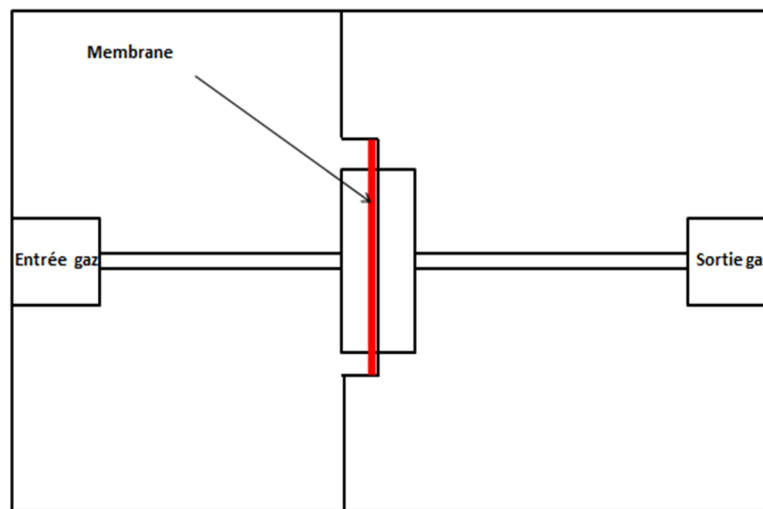


Figure I.1 Schéma de principe de la perméation intégrale

Le transfert d'un gaz à travers les polymères résulte d'un mécanisme de solution-diffusion, le gaz se dissout d'abord dans la phase polymère avant d'être transporté par un processus de diffusion [1].

La perméabilité d'un matériau caractérise sa capacité à se laisser traverser par un gaz ou un liquide. La grandeur qui représente ce phénomène est le coefficient de perméabilité, noté P_e , et est le produit de deux grandeurs : la solubilité S et la diffusion D

$$P_e = S(C) \cdot D(C) \quad (1.1)$$

La solubilité et la diffusion sont des grandeurs qui dépendent, de manière générale, de la concentration C du gaz dans le polymère. Toutefois, dans le cas de faibles concentrations, dans la limite de la loi d'Henry, il est possible d'écrire :

$$Pe_0 = S_0 \cdot D_0 \quad (1.2)$$

Pe_0 , S_0 et D_0 sont respectivement le coefficient de perméabilité, la solubilité et le coefficient de diffusion lorsque la concentration en soluté est nulle dans la membrane.

Pe_0 ne dépend finalement que de la nature du couple gaz/polymère et de la température [3].

I.1.1-Principe et terminologie de la séparation gazeuse

Contrairement à la plupart des autres technologies de séparation, la séparation par perméation gazeuse est un procédé *cinétique*. Ce procédé est basé sur les différences de vitesses de perméation à travers une membrane des constituants d'un mélange gazeux. Les performances de séparation de la technologie de perméation gazeuse dépendent des :

- permselectivités définies par les natures des gaz et du matériau utilisé ;
- des forces motrices disponibles (généralement des différences de pressions partielles) ;
- l'agencement des différents flux à l'intérieur des modules des membranes.

La séparation d'un mélange gazeux par un procédé membranaire est rendue possible par une perméation sélective des différents constituants du mélange à travers une membrane. Dans un tel procédé, un flux d'alimentation, généralement en haute pression, est mis en contact avec une membrane pour permettre à la partie la plus perméable de ce flux de traverser la membrane jusqu'à l'autre côté, maintenu en basse pression. Le flux du gaz perméé, celui du perméat, est enrichi en constituants les plus perméables (constituants rapides) tandis que le flux du gaz non perméé, celui du rétenat ou encore du résidu est concentré en constituants les moins perméables (constituants lents).

Dans certains cas, il est utile de faire circuler un flux de balayage, exempt de (ou pauvre en) constituants les plus perméables, du côté du perméat d'une membrane afin d'accroître la différence des pressions partielles des deux côtés de la membrane [1].

La figure I.2 illustre le principe de séparation gazeuse par perméation différentielle

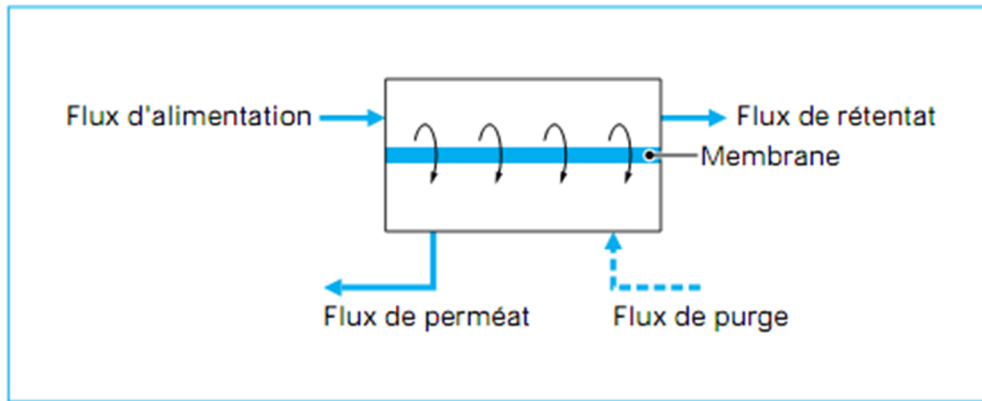


Figure 1.2 Principe de séparation par une membrane et terminologie [1]

I.1.2- Le coefficient de diffusion D

La diffusion, dans le cas de la perméation à travers une membrane polymère, est le processus par lequel une molécule va traverser une phase polymère par une succession de mouvements aléatoires. C'est une grandeur dynamique qui reflète la mobilité de la molécule au sein du polymère.

Considérons une membrane de polymère d'épaisseur l , de surface A en contact avec le fluide. Soit Q la quantité de pénétrant passant au travers de la membrane au cours du temps t . On peut définir le flux J de fluide passant au travers de la membrane par unité de temps et de surface :

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (1.3)$$

La première loi de Fick établit, en régime permanent, une dépendance linéaire entre le flux J et le gradient de concentration C

$$J = -D \cdot \nabla C \quad (1.4)$$

où D est le coefficient de diffusion en m^2/s .

En régime transitoire, la concentration de l'espèce diffusante est fonction du temps et de la position dans la membrane. La quantité de gaz retenue dans un volume unitaire est égale

Chapitre I

à l'accroissement de la concentration en fonction du temps. C'est la deuxième loi de Fick qui s'écrit, dans le cas unidimensionnel (x) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

Cette équation différentielle est intégrable à l'aide des conditions initiales et des conditions aux limites et la solution donne le profil de concentration dans la membrane.

La nature des interactions polymère-soluté est prépondérante dans la cinétique des phénomènes de transport au sein d'une matrice polymère. L'état du polymère permet de distinguer trois types de régimes :

- la diffusion fickienne : la vitesse de diffusion est très lente par rapport à la vitesse de relaxation du polymère. Le régime stationnaire est très vite établi.
- la diffusion non-fickienne correspond à une vitesse de diffusion très grande par rapport aux cinétiques de relaxation du polymère.
- la diffusion anormale où les vitesses de diffusion et de relaxation des chaînes de polymères sont comparables. La diffusion est alors affectée par les micro-vides présents au sein de la matrice et par la structure géométrique du polymère.

I.1.3-La solubilité S

La solubilité est une propriété d'équilibre. Elle quantifie la quantité de gaz absorbée au sein du matériau en contact avec une phase gazeuse.

A température fixée, la concentration C de gaz dissous dans le polymère est reliée à la pression P par :

$$C = S(C) \cdot P \quad (1.6)$$

La solubilité dépend de la concentration et de la pression. A faible concentration, l'équation (1.6) se ramène à la loi d'Henry et la solubilité est alors indépendante de la concentration ou de la pression. A haute pression, plusieurs modes d'absorption peuvent intervenir, la solubilité peut alors varier avec la pression.

L'intégration de l'équation (1.5) sur toute l'épaisseur de la membrane permet de déterminer le flux de perméation stationnaire, de l'espèce k, en fonction de la différence de pression (en supposant le coefficient de diffusion constant et la loi d'Henry valable) :

$$J_k = \frac{D_k \cdot S_k}{l} (y_k \cdot P_H - x_k \cdot P_B) = \frac{P \cdot q_k}{l} (y_k \cdot P_H - x_k \cdot P_B) \quad (1.7)$$

avec P_H, P_B pressions totales du côté de l'alimentation (la partie haute) et du côté perméat (la partie basse).

y, x fractions molaires du côté de l'alimentation et du côté du perméat.

Les perméabilités peuvent être exprimées de différentes manières, nous retrouvons toutefois

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ N.cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{s.cm}^2 \cdot \text{cmHg}) = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ N.cm}^3 \cdot \text{m}/(\text{h.cm}^2 \cdot \text{bar})$$

dans les conditions normales de pression et de température [1].

Selon les matériaux et les molécules gazeuses, on pourra obtenir des perméabilités gouvernées par la mobilité ou par la solubilité. Dans les polymères denses, on obtiendra un ordre de passage gouverné par la vitesse de diffusion, tandis que, dans les élastomères, c'est au contraire la solubilité de la molécule gazeuse dans le matériau membranaire qui prévaut. L'équation (1,8) montre aussi que pour avoir un flux de perméation important, il faut avoir une perméabilité élevée – propriété intrinsèque d'un polymère- et une faible épaisseur de membrane.

L'épaisseur d'une membrane étant souvent une grandeur mal connue (à cause de l'inhomogénéité de cette dernière) il est souvent plus pratique d'utiliser les coefficients de perméance à la place des perméabilités :

$$Q_k = \frac{P \cdot q_k}{l} \quad (1.8)$$

Les coefficients de perméance sont couramment exprimés en $\text{N.m}^3/(\text{h.m}^2 \cdot \text{bar})$.

I.1.4-La permsélectivité

La capacité d'une membrane à séparer deux gaz A et B peut être caractérisée par la permsélectivité, qui est égale au rapport des coefficients de perméabilité de ces deux gaz :

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_{\mathcal{A}}}{P_{\mathcal{B}}} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{S_A}{S_B} \quad (1.9)$$

La perméabilité d'un matériau polymère caractérise la capacité de production de ce matériau tandis que la permselectivité caractérise la qualité de séparation de celui-ci. Plus la permselectivité est grande, plus il est facile de séparer les deux gaz et plus la pureté du gaz produit est élevée.

D'une manière générale, les perméabilités des gaz dans les matériaux polymères ne sont pas constantes et varient avec la pression mais aussi avec la composition en raison des interférences cinétiques et/ou thermodynamiques entre les différents constituants et de la plastification des matériaux polymères. Par ailleurs, elles varient fortement avec la température selon la loi d'Arrhenius. Les perméabilités ainsi que les sélectivités pour un mélange gazeux sont donc généralement différentes de celles obtenues avec des gaz purs. En pratique, il est souvent préférable de déterminer les propriétés de perméation par des mesures expérimentales dans des conditions opératoires proches de celles utilisées dans les procédés de séparation [1].

□.1.5- Perméation et diffusion gazeuses

Le procédé de séparation par diffusion gazeuse à travers une barrière poreuse est fondé sur le phénomène de diffusion moléculaire isotherme. Dans une enceinte close en équilibre thermique avec son voisinage se trouvent les molécules du mélange gazeux. Les molécules du gaz ayant une plus grande énergie cinétique moyenne frappent plus souvent les parois de l'enceinte. Si l'on perce dans une paroi un trou assez petit (figure I.3) pour que les molécules n'en sortent qu'une à une, ce trou laissera donc sortir de l'enceinte une proportion plus grande de molécules ayant la plus grande vitesse moyenne. Une barrière de diffusion gazeuse est formée de nombreux pores parallèles [4]. La figure I.3 illustre le comportement des molécules gazeuses qui diffusent à travers une barrière poreuse

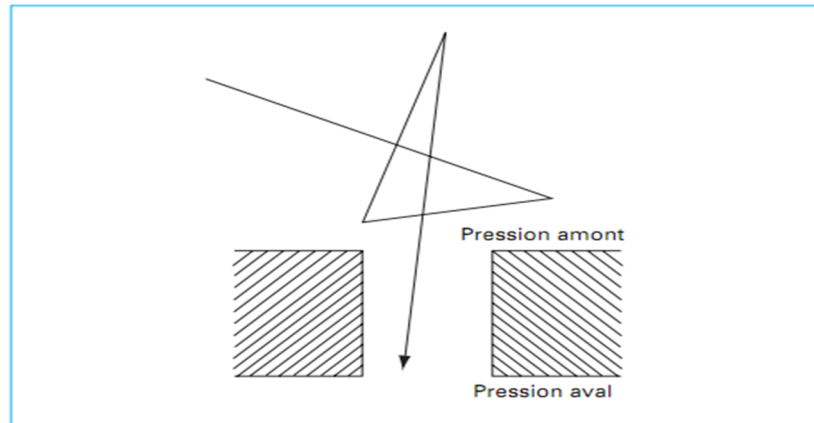


Figure 1.3 Diffusion à travers un pore.

□.1.5.1- Points communs à la diffusion gazeuse et à la perméation gazeuse [1]

Chacune de ses techniques utilise comme force motrice un gradient de pression à travers une membrane.

L'écoulement est continu et tangentiel : le mélange de gaz à traiter, flux entrant ou flux à haute pression HP, se divise au niveau de la membrane en deux flux de compositions différentes :

- le flux perméé (qui passe à travers la membrane) ou flux à basse pression BP ;
- le flux non perméé (qui est retenu par la membrane) ou flux moyenne pression MP.

Le flux valorisé est, selon le cas, le flux basse pression ou le flux moyenne pression.

Les qualités requises pour les membranes concernent principalement leur sélectivité, leur perméabilité et leurs propriétés chimiques et mécaniques qui doivent être compatibles avec les fluides et les conditions opératoires du procédé.

Pour concilier perméabilité importante et tenue mécanique, le concept de membrane composite ou membrane asymétrique s'est imposé en diffusion gazeuse et en perméation gazeuse.

La durée de vie des membranes est un autre paramètre important, dans lequel le coût et les possibilités de régénération entrent en compte.

□.1.5.2- Caractères particuliers à la diffusion gazeuse [1]

Les membranes utilisées dans la diffusion gazeuse sont poreuses et perméables, elles comportent une couche séparatrice microporeuse et un substrat macroporeux qui peut être de nature organique ou minérale.

A l'état gazeux, dans les milieux poreux, deux régimes d'écoulement sont habituellement rencontrés : un flux visqueux, ou flux de Poiseuille, non séparatif, et un flux moléculaire, ou flux de Knudsen, séparatif.

La sélectivité α obéit à la loi de Graham et est donnée, dans le cas d'un mélange binaire de gaz A et B de masses molaires M_A et M_B , par l'expression :

$$\alpha = \frac{V_A}{V_B} = k \cdot \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1.10)$$

avec V_A et V_B vitesses respectives de transfert de A et B à travers la membrane.

Pour atteindre la valeur la plus proche de l'idéal, il est nécessaire que le flux moléculaire (de Knudsen) soit prépondérant, et dans ce cas, le coefficient k est proche de l'unité et les rayons des pores de la membrane sont très inférieurs aux libres parcours moyens des molécules ; ils sont en général de l'ordre de quelques angströms à quelques dizaines d'angströms.

Même sous cette condition, les sélectivités restent faibles.

I.1.5.3- Caractères particuliers à la perméation gazeuse : mécanisme de transfert

Contrairement aux membranes de diffusion gazeuse, les membranes de perméation gazeuse sont denses et exclusivement de nature polymérique : le procédé de perméation gazeuse est en effet basé sur le fait que la plupart des polymères sont plus ou moins perméables aux gaz et aux vapeurs.

Graham, en 1866, avait déjà franchi l'étape suivante en postulant l'existence d'un mécanisme de dissolution-diffusion.

Chapitre I

En raison principalement de ses caractéristiques de sélectivités nettement plus élevées, la perméation gazeuse offre des perspectives plus vastes et plus compétitives pour le traitement des mélanges de gaz relativement courants

Le phénomène de perméation gazeuse à travers une membrane peut être décomposé classiquement en trois étapes :

- adsorption à l'interface amont.
- diffusion dans la membrane.
- désorption à l'interface aval.

Localement, les deux lois de Fick s'écrivent :

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial q_i}{\partial x} \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \cdot \frac{\partial q_i}{\partial x} \right) \quad (1.12)$$

avec J_i ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) flux massique de molécules i .

C_i ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) concentration du composé i .

D_i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) coefficient de diffusion du composé i .

$0 < x <$ épaisseur de la membrane.

t (s) le temps.

Si la loi d'Henry est vérifiée, les conditions aux limites s'écrivent [2]

$$C_{1i} = S_i P_{1i}$$

$$C_{2i} = S_i P_{2i}$$

C_{1i} et P_{1i} concentration et pression du composé i en amont de la membrane.

C_{2i} et P_{2i} concentration et pression du composé i en aval.

S_i solubilité du constituant i dans la membrane [2].

I.2-Membranes et membranes polymères plastifiées (MPP)

I.2.1-Définitions

Une définition précise et complète d'une membrane, permettant de couvrir tous ses aspects, est plutôt difficile même lorsqu'on se limite à des structures synthétiques.

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert va permettre ou empêcher le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La force de transfert recouvre le gradient de pression, de concentration, d'activité ou de potentiel électrique. De ce fait les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification [5].

La figure 1.4 illustre comment le mécanisme de sélectivité s'opère dans une séparation membranaire

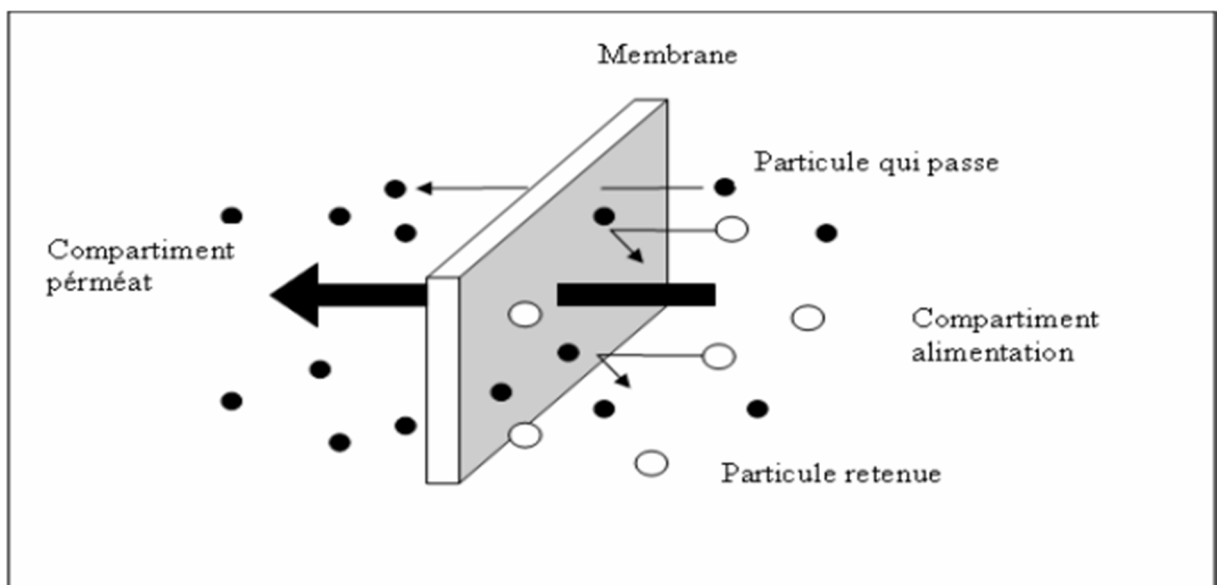


Figure 1.4 Représentation schématique d'une membrane sélective

Une membrane peut être homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique dans sa structure. Elle peut être solide ou liquide, constituée de matériau organique ou inorganique. Elle peut être neutre ou conductrice de charges positives ou négatives. Son épaisseur va de moins de 100 nm à plus d'1 mm. Sa résistance électrique peut varier de $1000000 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ à moins de $1 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ [6].

Le terme membrane inclut donc une grande variété de matériaux et de structures, et une membrane est souvent mieux décrite par sa fonction que par sa structure.

Tous les matériaux fonctionnant telle une membrane ont une propriété caractéristique commune : ils restreignent le passage de différents composants de manière très spécifique.

La séparation des mélanges dans un procédé membranaire est le résultat de la différence des vitesses de transport des différents composants à travers la membrane. La vitesse de transport d'un composant à travers une membrane est déterminée par les forces motrices telles que la concentration, la pression, la température, le gradient de potentiel électrique ainsi que la concentration et la mobilité du composant dans la matrice de la membrane [6].

Les membranes polymères plastifiées sont un nouveau type de membrane qui présente une stabilité relativement élevée.

Une membrane polymère plastifiée est un système constitué dans notre cas, d'un liquide ionique piégé dans une matrice polymère plastifiée en utilisant un plastifiant approprié.

La phase membranaire est alors composée d'un liquide ionique et d'un plastifiant mélangés avec le polymère de base déjà solubilisé dans un solvant adéquat.

Plusieurs études ont été réalisées sur l'utilisation de MPP pour l'extraction des métaux par exemple : Senhadji et al [23] ont utilisé des MPP à base de TAC et de chlorure de polyvinyle (PVC) contenant l'Aliquat 336 comme transporteur et le 2-nitro phényloctyl éther (2-NPOE) comme plastifiant, pour l'étude de l'extraction du Cr(VI), en milieu aqueux.

I.2.2 Matériaux et structures des membranes synthétiques

Les membranes synthétiques montrent une grande variété dans leur structure physique et dans les matériaux dont elles sont fabriquées. Sur la base de leur structure, elles peuvent être classées en différents groupes:

- les membranes poreuses,
- les membranes homogènes solides,
- les membranes composites
- les membranes solides portant des charges électriques,
- les films liquides ou solides contenant des transporteurs sélectifs.

Les matériaux dont sont préparées les membranes peuvent être des polymères, des céramiques, du verre, des métaux, ou des liquides [5].

I.2.3 Classification des membranes [5]

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes en vue d'un type de séparation donné repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité, sélectivité ou rétention, durée de vie) dans les conditions réelles. On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à une séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie [8].

I.2.3.1 Membranes symétriques et asymétriques

Dans les membranes à structure symétrique, les propriétés de transport sont identiques dans toute la section du film et c'est l'épaisseur de la membrane entière qui détermine le flux. Les membranes symétriques sont essentiellement utilisées en dialyse. Dans les membranes asymétriques, aussi bien la structure que les propriétés de transport varient dans la membrane entière. Une membrane asymétrique est composée d'une fine couche de 0,1 à 1 μm d'épaisseur sur une substructure poreuse de 100 à 200 μm . La fine couche représente la barrière sélective de la membrane asymétrique. Ces membranes ont été utilisées à l'origine dans les processus d'osmose inverse, d'ultrafiltration, ou de séparation de gaz et de vapeur.

Sur la figure I.5 sont représentées les deux structures de membrane symétrique et asymétrique

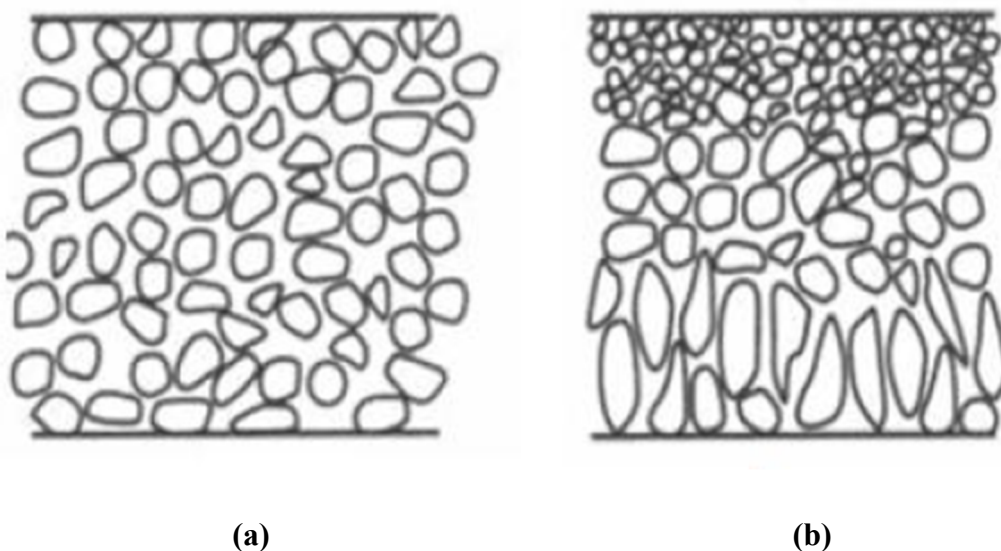


Figure I.5 Représentation schématique des différentes structures membranaires

(a) membrane symétrique, (b) membrane asymétrique [9]

I.2.3.2 Membranes denses homogènes

Ce sont des films denses à travers lesquels un mélange de molécules est transporté par un gradient de pression, de concentration ou de potentiel électrique. Les membranes denses homogènes se rapportent au type de membrane fonctionnant selon le principe de solution-diffusion. Les membranes homogènes sont essentiellement utilisées pour séparer des composés qui ont des tailles similaires mais qui sont de nature chimique différente, dans des procédés comme l'osmose inverse, la séparation de gaz et la pervaporation.

I.2.3.3 Membranes d'échange ionique

Ce sont des films portant des groupements chargés. Ils se composent de gels hautement gonflés portant des charges positives ou négatives fixes. Bien qu'il existe un certain nombre de matériaux inorganiques à échange d'ions, ce sont plutôt les matériaux polymères qui sont les plus nombreux. Leur principal domaine d'application est l'électrodialyse et l'électrolyse.

I.2.3.4 Membranes liquides

Les membranes liquides sont essentiellement utilisées en combinaison avec ce qu'on appelle le transport facilité qui est basé sur le transport sélectif de certains composés (ions métalliques par exemple) moyennant des complexants appelés transporteurs dans ce cas. En général, il n'y a pas de difficulté pour préparer des films fluides fins, cependant il est difficile de maintenir et de contrôler ces films et leurs propriétés pendant le processus de séparation, d'où la nécessité d'un renforcement de la membrane liquide par un support solide. Ces membranes sont utilisées à l'heure actuelle à l'échelle pilote, pour la récupération sélective des métaux lourds ou de certaines molécules organiques des effluents industriels. Elles ont été plus efficacement employées pour la séparation de l'oxygène et de l'azote.

I.2.3.5 Membranes à transporteurs fixés

Ces membranes consistent en des structures homogènes ou poreuses avec des groupements fonctionnels, qui transportent sélectivement certains composés chimiques. Les membranes à transporteurs fixés peuvent avoir une structure symétrique ou asymétrique en fonction de leur application. Actuellement, elles sont utilisées en co- et contre-transport et dans la séparation des mélanges alcane/alcène.

I.2.3.6 Autres membranes

Au cours des dernières années, de nouvelles membranes inorganiques ont été préparées à partir de zéolites et plus récemment de perovskites. Ces membranes ont été étudiées et ont été aussi appliquées à l'échelle industrielle [5].

I.3 Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion basse (en général inférieure à 100°C et souvent même inférieure à la température ambiante). Certains liquides ioniques sont à l'état liquide à température ambiante et sont appelés des liquides ioniques à température ambiante. Ces derniers ont des avantages pratiques vis-à-vis des liquides ioniques à plus haute température de fusion et sont donc plus utilisés.

La liste des liquides ioniques ne cesse d'augmenter. Les cations sont généralement de type dialkylimidazolium, tétraalkylammonium, tétraalkylephosphonium ou alkylpyridinium. Les anions sont de type tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, halogénure, mésylate, tosylate ou triflate. Ils forment des liquides seulement constitués de cations et d'anions. Ils sont employés de plus en plus comme substituts aux solvants organiques traditionnels dans les réactions chimiques.

Les propriétés physiques et chimiques, notamment la température de fusion ou les propriétés de solubilité d'un liquide ionique dépendent à la fois du cation et de l'anion.

Les liquides ioniques possèdent de très bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques et inorganiques.

1. Ils sont stables à haute température
2. Ils ont une pression de vapeur quasiment nulle
3. Ils sont non-inflammables (à l'exception de toute une classe de liquides ioniques dits énergétiques, composés d'anions nitrate ou picrate, par exemple).
4. Ils sont généralement de faible viscosité. La viscosité des liquides ioniques est essentiellement déterminée par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par leur force d'interaction de Van der Waals. Elle augmente avec la longueur des chaînes des cations.

L'augmentation de la taille de l'anion fait baisser la température de fusion. Des faibles interactions intermoléculaires et une bonne distribution de la charge dans le cation abaissent aussi la température de fusion. La stabilité thermique des liquides ioniques est limitée par la force des liaisons carbone-hétéroatome et de la liaison hétéroatome-hydrogène. Ils sont généralement stables à de plus hautes températures que les solvants organiques.

Dans les procédés membranaires, les liquides ioniques sont utilisés comme extractants de certaines molécules des milieux aqueux ou comme transporteur dans la membrane. Pour la perméation gazeuse, l'intérêt des liquides ioniques réside dans l'amélioration des sélectivités des membranes par le biais des différences d'affinités de ces liquides en vers les différents gaz. Un mécanisme de transport facilité est envisageable lors de la présence des liquides ioniques dans la membrane.

I.4 Le transport facilité

Les membranes d'affinité (à transport facilité) sont des membranes synthétiques qui permettent la séparation de différentes espèces grâce à la présence d'un agent complexant sélectif localisé dans la membrane.

Le transport de solutés dans cette matrice s'opère par un mécanisme de diffusion au sein du polymère assisté par des réactions sélectives de complexation-décomplexation au niveau des sites de complexation.

Les premiers essais en transport facilité ont été réalisés avec des membranes liquides, parmi lesquelles figurent les membranes liquides supportées (MLS), qui ont cependant rarement été utilisées dans l'industrie en raison de leur instabilité (dégradation par perte du transporteur dans les phases aqueuses principalement).

Le développement des membranes polymères à inclusion (MPI) à transport facilité, dans lesquelles le transporteur est piégé dans une matrice polymère plastifiée, représente une alternative intéressante à ce problème [5].

La figure I.6 représente les étapes survenant dans le mécanisme de transport facilité

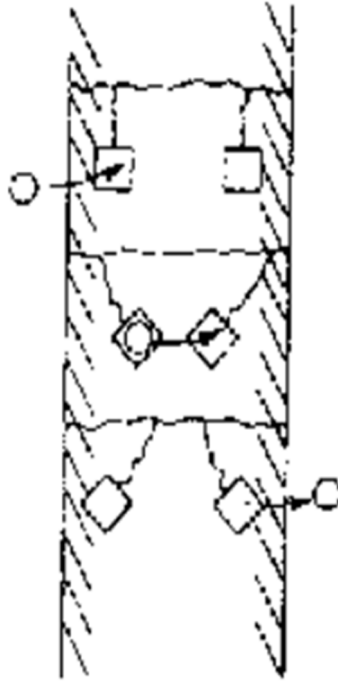


Figure 1.6 Représentation schématique de la diffusion d'un soluté à travers une membrane à transporteur enchainé [5]

I.5 Transfert de matière et séparation membranaires des gaz

Le principe de la séparation gazeuse est illustré sur la figure I.7 qui montre un mélange de deux gaz différents séparés par une membrane. La force motrice permettant au gaz de traverser la membrane est le gradient de pression [6].

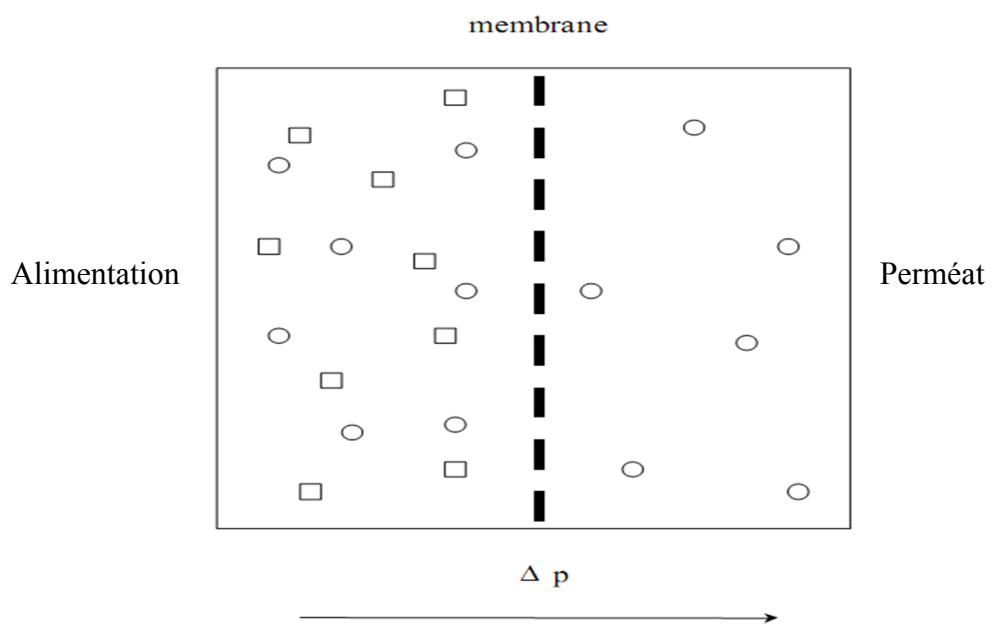


Figure 1.7 Schéma de principe de la séparation gazeuse.

Dans la séparation gazeuse, les membranes poreuses et les membranes denses sont utilisées comme des barrières sélectives. Pour les membranes poreuses, le transport des gaz est basé sur la diffusion de Knudsen, cette diffusion pouvant être considérée comme un flux visqueux dans des pores étroits, c'est-à-dire des pores dont le diamètre est inférieur au libre parcours moyen des molécules du gaz (le libre parcours moyen étant la distance moyenne que parcourt une molécule entre deux chocs successifs avec d'autres molécules du gaz), ce parcours dépend de la nature du gaz, de la température et de la pression. Il est donné par :

$$\lambda = \frac{k.T}{\pi \cdot d_{gaz} \cdot P \cdot \sqrt{2}} \quad (1.13)$$

λ étant le libre parcours moyen de la molécule gazeuse, k est la constante de Boltzmann, d_{gaz} est le diamètre de molécule gazeuse et P est la pression hydrostatique [6]

La différence entre un flux visqueux et la diffusion de Knudsen est illustrée sur la figure 1.8, cette figure représente deux membranes dont les diamètres des pores sont différents.

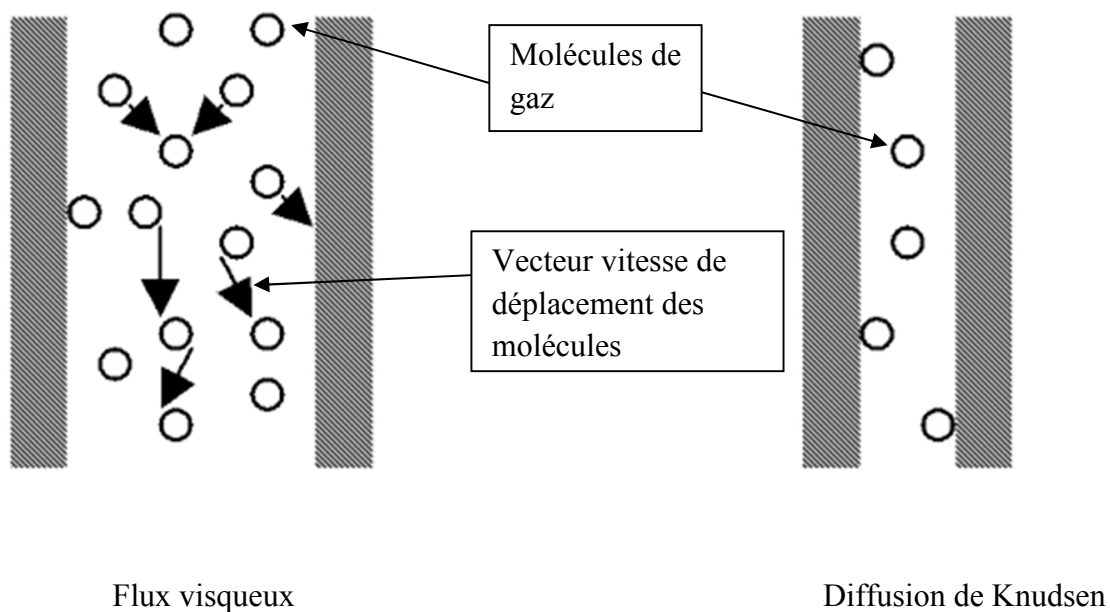


Figure 1.8 Illustration schématique de la différence entre la diffusion visqueuse et la diffusion de Knudsen.

Le libre parcours moyen des gaz dans les conditions normales de température et de pression est de l'ordre du nanomètre. Ceci signifie que seules des membranes de taille moyenne des pores inférieure à l'ordre du nanomètre sont aptes à la séparation gazeuse par mécanisme de diffusion de Knudsen.

Le flux dans le cas de la diffusion de Knudsen est donné par :

$$J_i = \frac{\pi n r D_i^k \Delta P}{R T \tau \Delta z} \quad (1.14)$$

J_i est le flux de l'espèce i , n le nombre de moles de gaz, r le rayon du pore, D_i^k le coefficient de diffusion de Knudsen, P la pression, z l'épaisseur de la membrane et τ la tortuosité du milieu.

Le coefficient de diffusion de Knudsen est donné par :

$$D_i^k = 0,66r \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_w}} \quad (1.15)$$

L'équation (1.15) montre que le coefficient de diffusion de Knudsen est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire. Ainsi, la séparation de deux gaz, basée sur la diffusion de Knudsen, est dépendante de la racine carrée des masses moléculaires de ces derniers.

La force motrice pour le transport des gaz dans des membranes de solution-diffusion est le gradient d'activité du composant perméant, dans la phase membranaire m , qui est liée aux pressions partielles du composant à l'alimentation et au perméat. Le flux d'un composant en séparation gazeuse par membrane et sans flux visqueux ni couplage de flux est donné par :

$$J_k = L_k g r a \frac{\mu^m}{\mu} \quad (1.16)$$

Ici μ_k^m est le potentiel chimique du composant k dans la membrane et L_k est le coefficient phénoménologique.

Chapitre I

Le potentiel chimique d'un composant dans la membrane est identique à celui du composant à l'interface entre la membrane et la phase externe adjacente, c'est-à-dire qu'on peut supposer un équilibre entre la membrane et le phase externe.

Le gradient de potentiel chimique du composant k dans la membrane est donné par :

$$\frac{d \mu_k^m}{d z} = R T \frac{d \ln a_k^m}{d z} = \frac{R T d a_k^m}{a_k^m d z} = \frac{R T \Delta a_k^m}{a_k^m \Delta z} \quad (1.17)$$

Où a_k^m est l'activité du constituant k dans la membrane

Le potentiel chimique du composant dans la membrane est lié à sa pression partielle dans la phase externe par la relation suivante :

$$\Delta a_k^m = \frac{\Delta p_k \Phi_k}{p_k} \quad (1.18)$$

avec Φ_k le coefficient de fugacité du composant k dans le mélange, p_k est la pression partielle et p_k° est la pression standard du composant k .

en introduisant les équations (1.17) et (1.18) dans l'équation (1.16) on obtient :

$$J_k = -L_k \frac{R T \Delta p_k \Phi_k}{a_k^m p_k \Delta z}$$

(1.19)

Le coefficient phénoménologique peut être relié à la diffusion de Fick tel que montré ci-dessous :

$$D_k^m = -L_k \frac{R T}{C_k^m} \quad (1.20)$$

Et

$$k_k = \frac{1}{a_k^m p_k} \quad (1.21)$$

Ici k_k est le coefficient de partition décrivant la solubilité du composant k dans le matériau de la membrane et a_k^m est le coefficient d'activité du composant k dans la membrane.

En établissant une relation entre le coefficient phénoménologique L_k , le coefficient de diffusion et le coefficient de partition, c'est-à-dire les équations (1.20), (1.21) et (1.19), on aboutit à :

$$J_k = -D_k^m k_k \frac{p_k' \Phi_k' - p_k \Phi_k}{\Delta z} = -P_k \frac{p_k' \Phi_k' - p_k \Phi_k}{\Delta z} \quad (1.22)$$

Ici (') et (") réfèrent respectivement au mélange à l'alimentation et au perméat.

Le produit des coefficients de diffusion et de partition donne le coefficient de perméabilité.

$$P_k = D_k^m k_k \quad (1.23)$$

P_k est la perméabilité de la membrane pour le composé k .

Dans l'équation (1.22) pour le transport de masse dans une membrane de solution-diffusion, il est supposé que la sorption et la désorption sont rapides comparées à la diffusion à travers la membrane, et ainsi, l'équilibre est atteint aux interfaces. On rappelle aussi que les coefficients de diffusion et de solubilité sont fonctions de la température et des concentrations des composants dans la membrane.

Pour des applications pratiques, le rendement de la séparation de la membrane est un paramètre crucial. En perméation gazeuse, le rendement de séparation d'une membrane est exprimé par la sélectivité de cette dernière.

I.6 Influence des propriétés de la membrane et des grandeurs opératoires sur les performances de la séparation [1]

La performance d'une séparation sur membrane est le résultat combiné des propriétés intrinsèques à la membrane :

- Sélectivité ;
- Perméabilité ;

et des paramètres opératoires (la pression, la température, ou l'agencement des écoulements dans les modules).

En fonction du problème à résoudre, certains facteurs pourront s'avérer critiques sur la qualité du résultat final ou, au contraire, d'influence négligeable.

I.6.1 Influence de la configuration d'écoulement

Les différentes configurations d'écoulement conduisent à des performances de séparation différentes. Pour illustrer l'impact de la configuration d'écoulement, nous allons considérer le cas de la séparation de l'air, une des applications les plus importantes pour les membranes de perméation. Pour cette application, un système membranaire permet de produire de l'air enrichi en azote (côté rétenat) et de l'air enrichi en oxygène (côté perméat), grâce à l'utilisation de polymères vitreux avec une sélectivité O_2/N_2 de l'ordre de 5 à 8.

La figure 1.9 donne une comparaison des performances de séparation obtenues avec les trois configurations d'écoulement : contrecourant, croisé et cocourant.

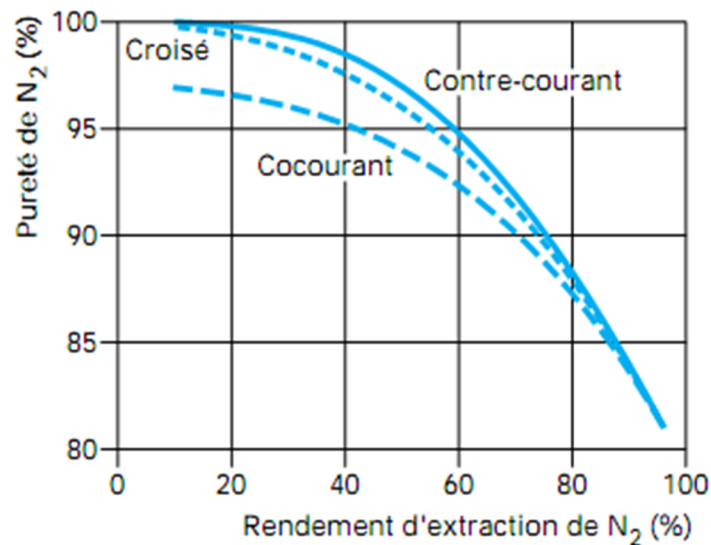


Figure 1.9 Effet de la configuration d'écoulement sur les performances de séparation[1]
 Résultats obtenus pour la séparation de l'air avec une sélectivité O_2/N_2 de 5 (O_2 est le gaz rapide), une pression basse de $P_B = 1,1$ bar, une pression haute de $P_H = 10$ bar.

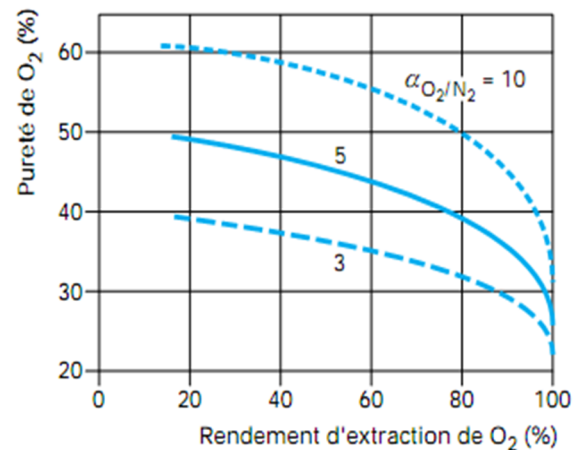
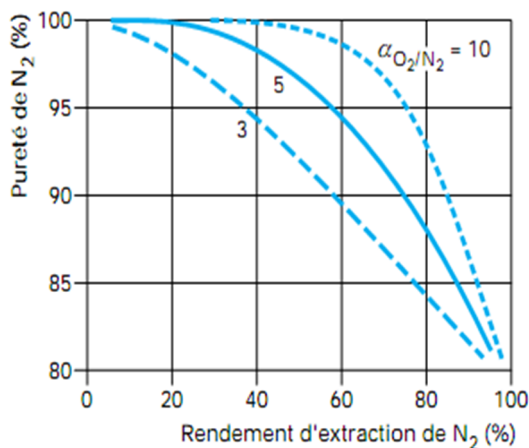
Le rendement d'extraction de N_2 est défini par la fraction du flux d'azote dans le rétenat et du flux d'azote dans l'alimentation. On voit que parmi les trois configurations le fonctionnement à contrecourant offre une meilleure efficacité de séparation avec à la fois une meilleure pureté et un meilleur rendement. Le fonctionnement croisé a des performances légèrement inférieures alors que l'écoulement à cocourant aboutit à des résultats de séparation nettement moins performants.

La figure I.9 montre également un autre point important de la séparation par perméation gazeuse, à savoir qu'il existe un compromis entre la pureté d'un produit et le rendement d'extraction de celui-ci. Par exemple, dans le cas de l'écoulement à contrecourant, on obtient un rendement de 58% pour produire 95% d'azote et ce rendement n'est plus que de 25% pour

une pureté de 99%. Cela montre que les membranes sont surtout adéquates pour une séparation modérée et qu'une séparation très poussée pour obtenir une pureté très élevée nécessite une surface de membrane et donc un investissement anormalement important.

I.6.2 Effet de la permsélectivité

La permsélectivité est l'origine de la séparation sur membrane et constitue de ce fait l'un des paramètres les plus importants d'un système membranaire. L'influence de la permsélectivité est illustrée sur la figure I.10, toujours pour le cas de la séparation de l'air qui est notamment caractérisée par une permsélectivité O_2/N_2 modérée (5 à 10). On peut observer une grande sensibilité de la performance de séparation à la permsélectivité et une augmentation relativement modeste de 3 à 5 peut améliorer considérablement le rendement de 40% à 60% pour une pureté d'azote de 95%.



(a) pureté et rendement d'extraction de l'azote dans le résidu

(b) pureté et rendement d'extraction de l'oxygène dans le perméat

Conditions : $\alpha_{O_2/N_2} = 5$, $P_B = 1,1 \text{ bar}$; $P_H = 10 \text{ bar}$ et écoulement à contrecourant

Figure 1.10 Influence de la permsélectivité dans le cas de la séparation de l'air [1].

S'il est possible de produire de l'azote (le gaz lent) assez pur (>95%) même avec une permsélectivité relativement faible (Figure a), la figure 6b montre que la situation est très différente pour l'oxygène (le gaz rapide). En effet, la pureté d'oxygène du flux de perméat reste inférieure à 60% même avec une sélectivité O_2/N_2 élevée de 10, une valeur déjà au-delà des permsélectivités des polymères utilisés dans les systèmes membranaires industriels pour la séparation de l'air.

Chapitre I

La production d'un gaz de pureté élevée par un système membranaire (avec une simple passe) n'est possible que si la permselectivité de ce gaz vis-à-vis des autres gaz est suffisamment grande, lorsque le gaz en question est un gaz rapide pour la membrane.

C'est précisément le cas pour la séparation de l'hydrogène sur membrane. En effet, l'hydrogène est un gaz très rapide et présente une excellente sélectivité vis-à-vis de la plupart des autres gaz en raison de la petite taille de la molécule d'hydrogène pour une majorité des matériaux polymères (notamment du type vitreux).

Ces résultats montrent qu'en pratique, il est souvent souhaitable de rechercher des matériaux polymères avec des meilleures sélectivités. Toutefois, il ne faut pas oublier que les effets bénéfiques obtenus avec un meilleur rendement de séparation dû à une meilleure permselectivité peuvent être partiellement annulés du fait que l'augmentation de la sélectivité s'accompagne souvent d'une diminution de la perméabilité et donc d'une augmentation de la surface de membrane nécessaire.

I.6.3 Influence de la température

Dans le cas où les grandeurs de transport ne dépendent pas de la pression, leur dépendance à la température peut s'écrire sous la forme de la loi d'Arrhenius [10,11] :

$$P_{e_0} = P_{e_0}^0 \exp\left(-\frac{E_{P_e}}{R T}\right) \quad (1.24)$$

$$D_0 = D_0^0 \exp\left(-\frac{E_D}{R T}\right) \quad (1.25)$$

$$S_0 = S_0^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{R T}\right) \quad (1.26)$$

où $P_{e_0}^0$, D_0^0 et S_0^0 sont des constantes et R la constante des gaz parfaits.

L'énergie d'activation du processus de perméation est E_{P_e} et elle est égal à la somme de E_D , l'énergie d'activation de la diffusion, et de ΔH_s , l'enthalpie molaire de solubilisation.

$$E_{P_e} = E_D + \Delta H_s \quad (1.27)$$

Le signe et l'amplitude de E_{P_e} dépendent des signes et des valeurs relatifs de E_D et ΔH_s . Comme la diffusion augmente toujours avec la température, E_D est toujours positif.

A l'inverse, ΔH_S dépend de la nature des interactions gaz/polymère. On peut décomposer la solubilisation en deux étapes : la condensation de la phase gaz en phase liquide et le mélange du gaz condensé avec le polymère. On introduit alors l'enthalpie molaire de condensation ΔH_{cond} et l'enthalpie molaire partielle de mélange ΔH_1 :

$$\Delta H_S = \Delta H_{\text{cond}} + \Delta H_1 \quad (1.28)$$

Pour des gaz supercritiques à température ambiante, CH_4 par exemple, il est raisonnable de considérer que l'enthalpie de condensation est très faible, voire inexistante. ΔH_S dépend alors de la valeur de l'enthalpie de mélange ΔH_1 . Le processus de mélange étant plutôt endothermique (sauf interactions fortes entre le soluté et le polymère), ΔH_1 est positif et donc la solubilité, et la perméabilité, augmentent avec la température d'après les équations (1.26) et (1.24).

Pour des gaz sous critiques à température ambiante, comme CO_2 , H_2S ou les hydrocarbures (hormis le méthane), l'enthalpie de condensation ΔH_{cond} est très importante et devient prépondérante sur l'enthalpie de mélange. La condensation est exothermique et ΔH_{cond} est négative ainsi que ΔH_S . La solubilité diminue donc avec l'augmentation de la température. L'énergie d'activation de la perméation dépend des valeurs relatives de E_D et ΔH_S , si bien que quand la température augmente, la perméabilité peut augmenter, diminuer ou varier très faiblement en fonction de la nature du couple gaz/polymère.

I.6.4 Influence de la pression

La dépendance de la perméabilité à la pression varie grandement selon les systèmes et les gammes de pressions étudiés. Pour des gaz peu solubles, dont la température critique est basse (inférieure à la température ambiante), les coefficients de diffusion et la solubilité sont indépendants de la pression, et le régime de Henry s'étend jusqu'à des pressions élevées.

Pour les gaz, dont la température critique est plus haute, cela n'est vrai que pour des pressions faibles. A des pressions plus importantes, des déviations peuvent être observées, dues à la non-idéalité du gaz, il est possible alors d'écrire l'équation (1.6) comme :

$$C = S(T) \cdot \Phi \quad (1.29)$$

avec la fugacité Φ du gaz. Cependant, lorsque les concentrations en gaz sont plus élevées, d'autres modèles thermodynamiques doivent être adoptés, qui prennent en compte la dépendance de la solubilité vis-à-vis de la concentration $S(T,C)$.

Le coefficient de diffusion est, quant à lui, affecté par deux phénomènes opposés. Sous l'effet de la pression, la matrice a tendance à se resserrer et combler les espaces libres où les molécules de gaz peuvent se déplacer. Mais, la pression fait aussi augmenter la concentration en molécules, ce qui peut plastifier le polymère et faire augmenter le volume libre. Naito et al [12] propose la relation suivante pour décrire le coefficient de diffusion :

$$D(P,C) = D_0 \exp(\beta P + \Omega C) \quad (1.30)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion lorsque $P \rightarrow 0$ et $C \rightarrow 0$, β est un terme négatif qui représente la densification de la matrice polymère sous l'effet de la pression, et Ω est le terme d'accroissement de la concentration par la plastification du polymère.

I.6.5 Influence de la cristallinité

Le modèle à deux phases de Michaels et al [13] sert de base pour de nombreux modèles de perméabilité des polymères. Michaels et al [13] ont montré que la solubilisation et la diffusion de gaz ne s'effectuent que dans les régions amorphes, dans le cas de polymères à structure sphérolitique, comme le polyéthylène. Les régions cristallines ne permettent pas de solubiliser des molécules de gaz et n'influencent pas non plus le mode d'absorption de la phase amorphe. Concernant la diffusion, les zones cristallines jouent le rôle d'obstacle en rallongeant le parcours des molécules de gaz et en réduisant la mobilité des chaînes dans la phase amorphe, à cause des chaînes piégées dans les parties cristallines adjacentes. Le modèle à deux phases introduit le facteur de tortuosité τ et le facteur d'immobilisation β . Les coefficients de solubilité et de diffusion, pour une fraction volumique de zones cristallines ω , s'écrivent alors

$$S_\omega = (1-\omega) S_{\text{amorphe}} \quad (1.31)$$

$$D_\omega = \frac{D_{\text{amorphe}}}{\beta \tau} \quad (1.32)$$

Chapitre I

où S_{amorphe} et D_{amorphe} sont les coefficients de solubilité et de diffusion du polymère 100% amorphe dans les mêmes conditions de température et de pression. Le terme de tortuosité τ est un facteur purement géométrique qui traduit le fait que la molécule distante doit faire un chemin plus long pour diffuser dans un semi-cristallin par rapport à un polymère amorphe, pour éviter les zones cristallines. Michaels et al [13] reportent des valeurs de tortuosité s'échelonnant de 2,0 à 5,1 pour différents polyéthylènes dont le taux de phase amorphe varie. Le terme d'immobilisation β dépend beaucoup de la température. Il traduit la faible mobilité des chaînes de la phase amorphe aux abords de la phase cristalline, et plus généralement le fait que les parties cristallines forment un réseau, d'une certaine rigidité, qui gêne la relaxation des zones amorphes. Les termes d'immobilisation estimés par Michaels [14] pour différents polyéthylènes sont compris entre 1,2 et 2,5.

Il est important de souligner que si ce modèle est totalement vérifié pour le polyéthylène, il n'est pas valable pour tous les polymères, comme le polyéthylène téréphtalate par exemple [14].

I.7 Résistance d'une membrane

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{P_e} \quad (1.33)$$

En supposant que les pores d'une membrane sont cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme suit :

$$R_m = \frac{8 e_m}{n_p \pi r_p^4} \quad (1.34)$$

où e_m est l'épaisseur de la couche active de la membrane, n_p est le nombre de pores par unité de surface et r_p est le rayon des pores. Cette équation montre que la résistance d'une membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Chapitre II

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les différents constituants des membranes ainsi que leur préparation. Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux seront ensuite décrites. Enfin, nous détaillerons la méthode utilisée pour étudier les propriétés de perméation de nos membranes.

II.1 Présentation des matériaux

II.1.1 Matrice polymère : triacétate de cellulose (TAC)

Le triacétate de cellulose, aussi appelé triacétate, est un polymère artificiel. En effet, il est fabriqué par traitement de la cellulose par l'acide acétique et/ou l'anhydride acétique. L'acétylation remplace les groupes hydroxyles de la cellulose par des groupes acétyles, ce qui rend le polymère plus soluble dans les solvants organiques. La formule chimique du TAC est représentée sur la figure II.1.

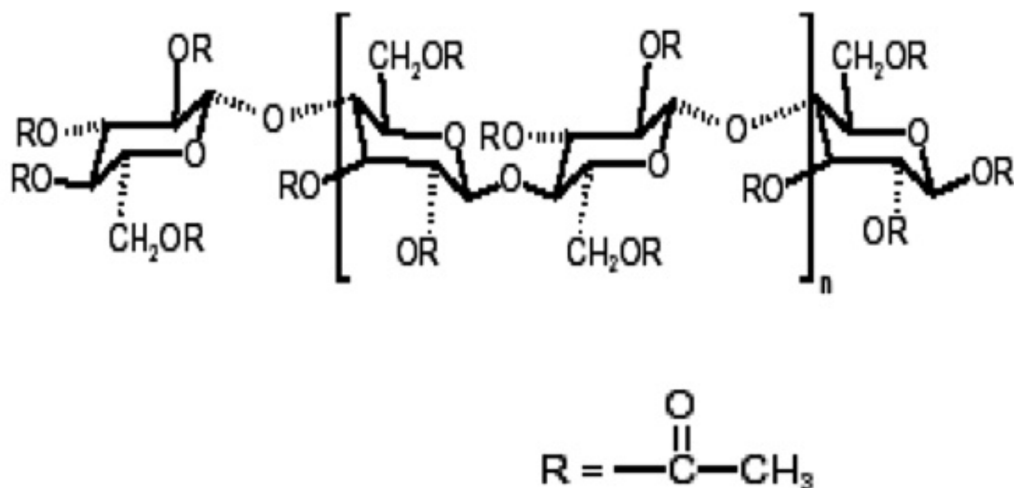


Figure II.1 Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC)

Sous forme de membrane, le triacétate de cellulose présente certaines propriétés intéressantes

-Il résiste à la graisse, l'huile, hydrocarbures aromatiques et certains solvants.

Chapitre II

- Des films de surface dure et brillante
- Excellente clarté optique
- Constante diélectrique élevée
- Facile à stratifier, enduire, plier et découper

Le TAC présente un très haut degré de cristallinité [15]

II.1.2 Le plastifiant

L'ajout d'un plastifiant à un polymère de base permet de diminuer sa rigidité et d'obtenir une membrane flexible et d'augmenter la distance entre les molécules du polymère, et réduire ainsi l'intensité des forces intermédiaires qui existent entre les chaînes du polymère [6].

Les deux caractéristiques principales d'un plastifiant sont : la constante diélectrique et la viscosité. Ces deux paramètres ont une grande influence sur les flux de transport.

L'addition d'un plastifiant peut améliorer les propriétés de transport de la membrane et sa résistance mécanique.

La figure II.2 illustre le principe de la plastification d'un polymère

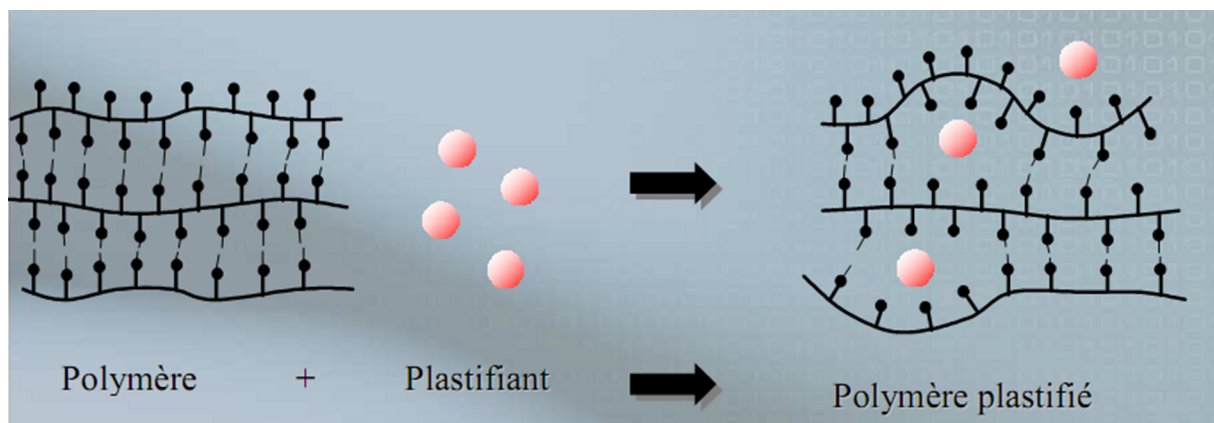


Figure II.2 Principe schématisé de la plastification

Chapitre II

Le plastifiant utilisé dans ce travail étant le 2-Nitrophenyl pentyl éther (NPPE)

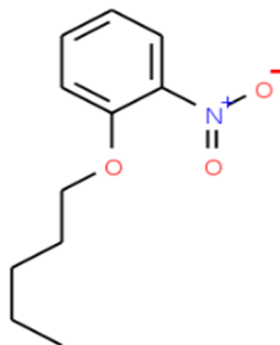


Figure II.3 : Formule chimique du NPPE

Poids moléculaire $M=209,24\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, liquide à température ambiante, transparent jaunâtre, sa température d'ébullition est de 177 à 178°C, il a une densité de $1,098\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20°C.

II.1.3 Les liquides ioniques

Nous avons utilisé deux liquides ioniques :

- **Le 1-n-Butyl-3-méthylimidazolium chloride 96% (L1)**

Il est fourni par SIGMA ALDRICH.

Masse molaire 174,6735 g/mol

Solide à température ambiante

Température de fusion 73°C

Hygroscopique

- **Le 1-n-Butyl-1-méthylpyrrolidinium bis (trifluorométhylsulfonyle)imide 98% (L2)**

Il est fourni par SIGMA ALDRICH

Liquide à température ambiante

Chapitre II

Température de fusion $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Masse molaire $422,41\text{ g/mol}$. Densité $1,40\text{ g/cm}^3$.

La figure II.4 illustre les formules chimiques des liquides ioniques utilisés.

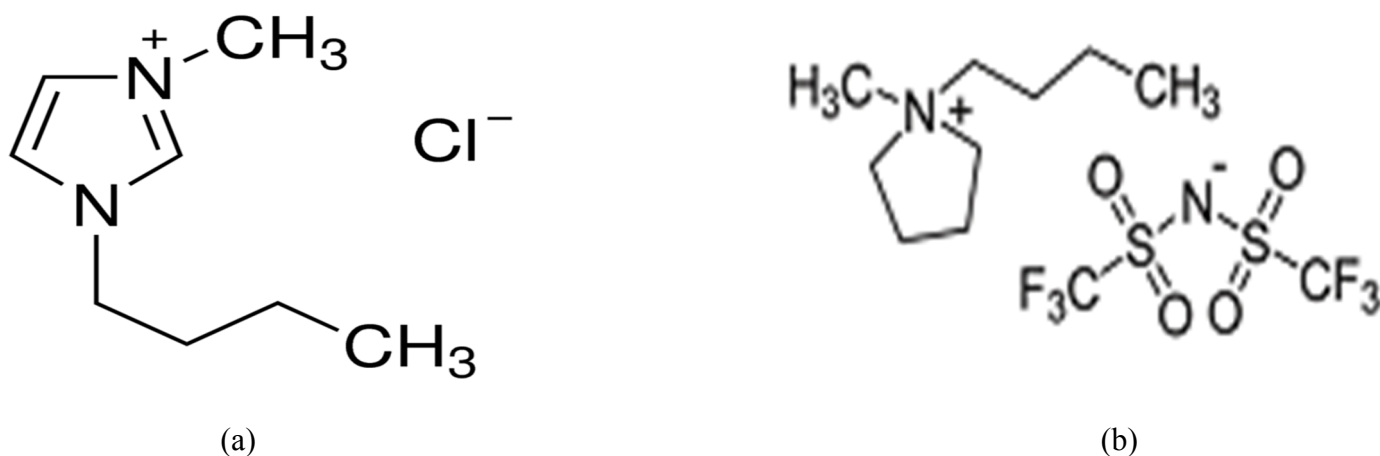


Figure II.4 : Formules chimiques des liquides ioniques utilisés. (a): L1, (b) :L2.

II.1.4 Le solvant

Le dichlorométhane (DCM) est utilisé pour la préparation des membranes. Ce solvant, également appelé chlorure de méthylène, se présente à température ambiante comme un liquide incolore et très volatil.

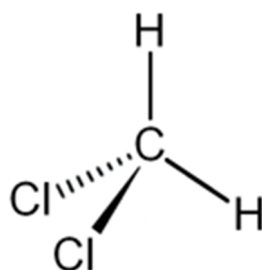


Figure II.5 Formule chimique du DCM

Masse molaire $84,933\text{ g/mol}$

Chapitre II

Température de fusion - 95,1 °C

Température d'ébullition 40°C

Pression de vapeur saturante 47,4 kPa à 20°C

Il est peu soluble dans l'eau (13 à 20 g/l à 20 °C), il est miscible avec la plupart des solvants organiques, il est efficace avec de nombreux produits organiques (graisses, huiles, résines...).

II.2 Préparation des membranes

Les membranes ont été préparées par évaporation de solvant utilisée par Senhadji et al [16] en utilisant le DCM comme solvant.

Cette méthode consiste à solubiliser le polymère de base (triacetate de cellulose) dans un solvant organique (dichlorométhane), la solution est ensuite transvasée dans une boîte de pétrie et couverte de façon à laisser le solvant s'évaporer, le polymère se précipite et forme la membrane au fond de la boîte.

Pour l'addition des liquides ioniques ainsi que le plastifiant, à différentes concentrations superficielles, ces derniers sont solubilisés dans le même solvant, et la solution est ajoutée à celle du polymère.

II.2 Caractérisation structurale

II.2.1 Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur des membranes a été mesurée avec un micromètre (Palmer) dans l'objectif de connaître l'homogénéité des membranes du point de vue de leur épaisseur, et de connaître aussi la gamme d'épaisseur de ces dernières, paramètre essentiel pour l'étude de la perméation.

On a utilisé un micromètre MITUTOYO, représenté sur la figure II.6.

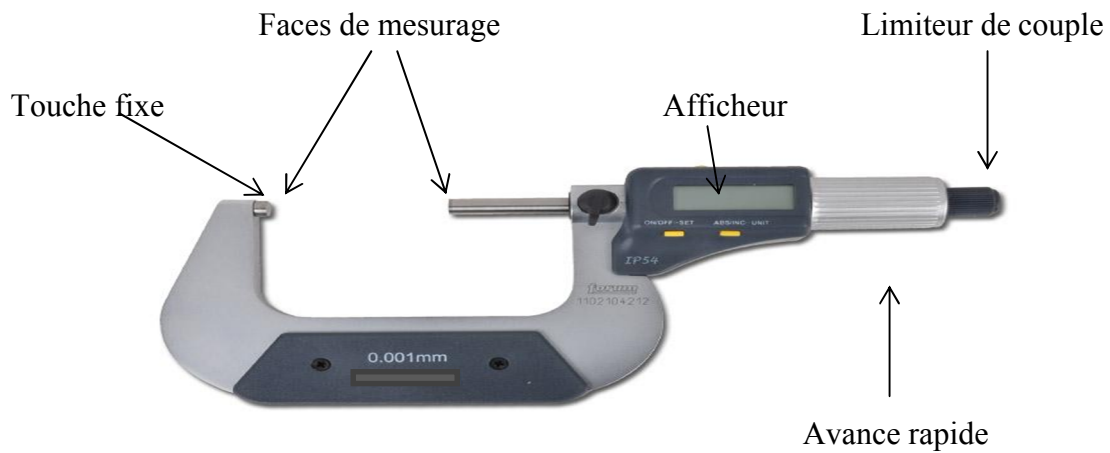


Figure II.6 Micromètre (Palmer)

Son avantage réside dans la vis micrométrique qui lui donne une bonne précision ($\pm 1\mu m$) ainsi qu'une bonne fidélité.

II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Son fonctionnement est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé 'poire d'interaction'. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collision multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons.
- Absorption d'électrons.
- Courants induits.

Chapitre II

- Potentiels électriques.
- Elévation de température locale.
- Vibration du réseau.

La figure II.7 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

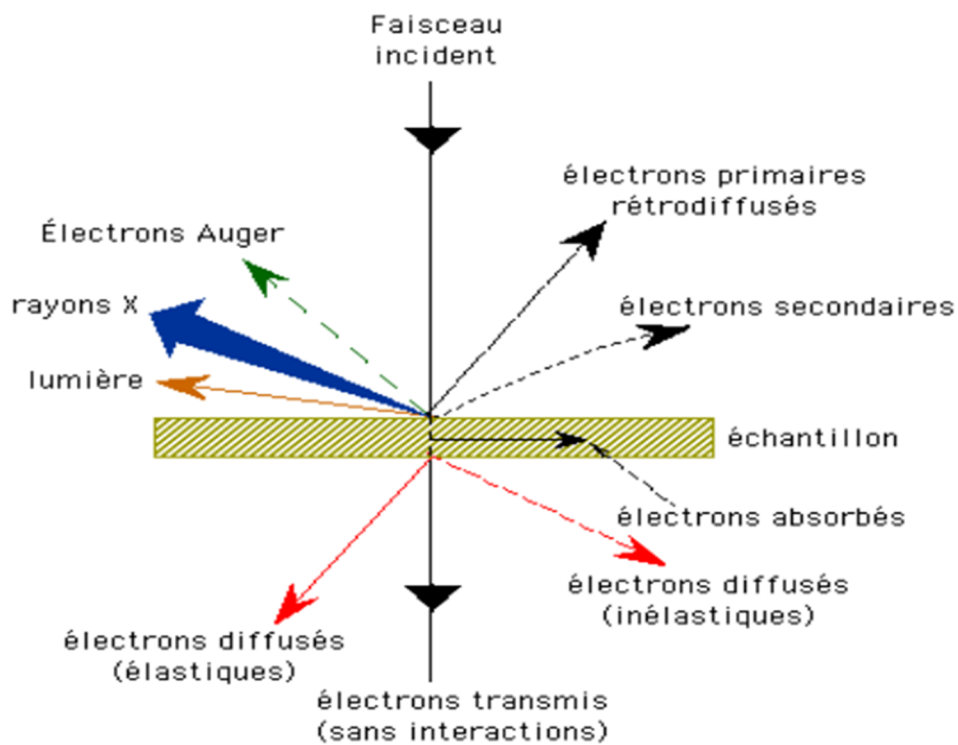


Figure II.7 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et le surface d'un échantillon.

Sur la figure II.8, on représente un schéma d'un appareil de microscopie électronique à balayage (MEB) et ses différents composants

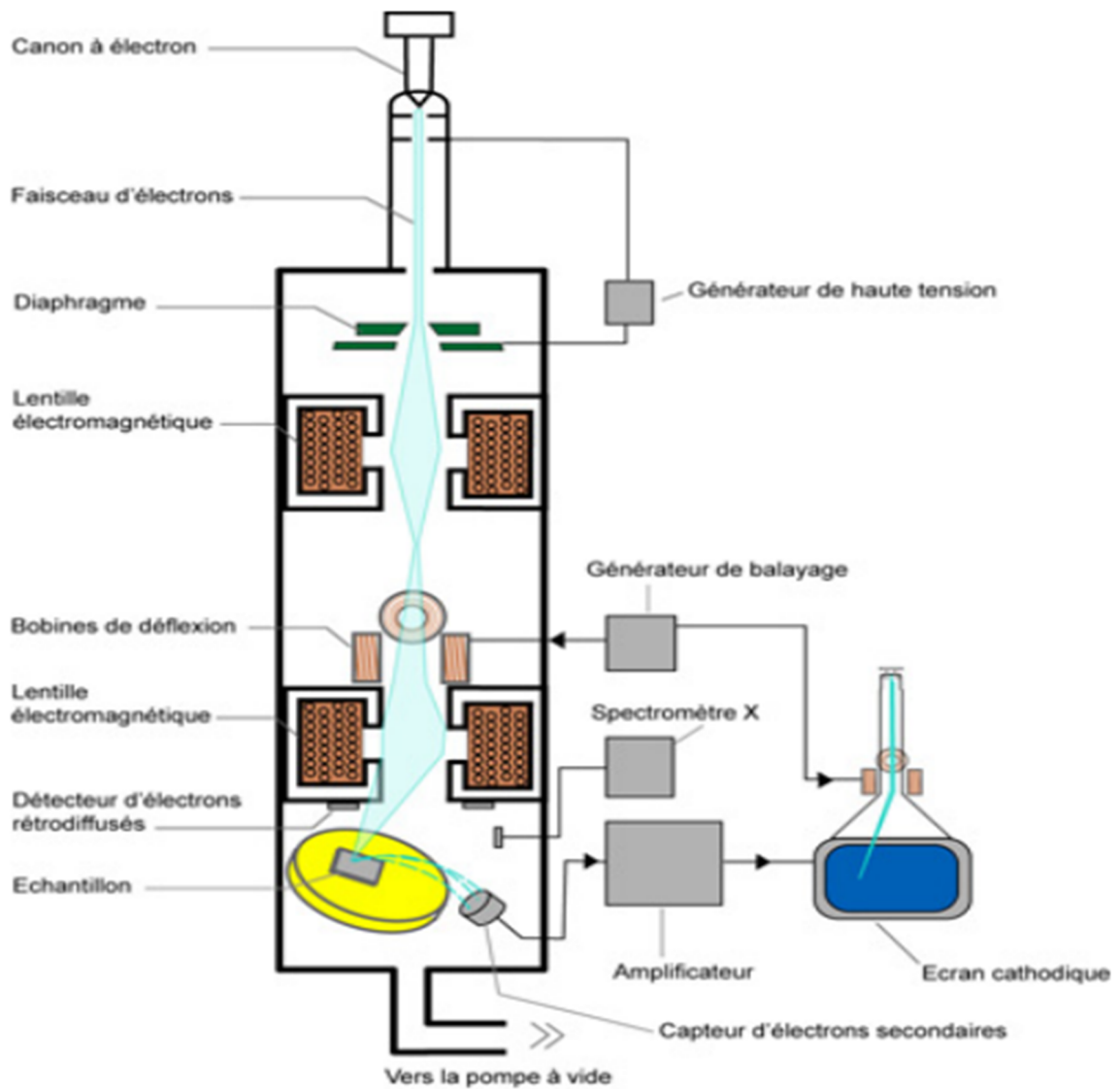


Figure II.8 Représentation schématique d'un appareil de microscopie électronique à balayage

Les membranes élaborées ont été scannées avec un microscope électronique à balayage de type JSM 35 CF (JEOL). Les échantillons ont été cryofracturés en azote liquide et métallisés avec de l'or.

II.2.3 Analyse infrarouge (FTIR-ATR)

L'analyse infrarouge a été effectuée pour vérifier la présence d'éventuelles interactions entre les différents composants des membranes.

On utilise le mode ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'ATR est détaillé sur la figure II.9.

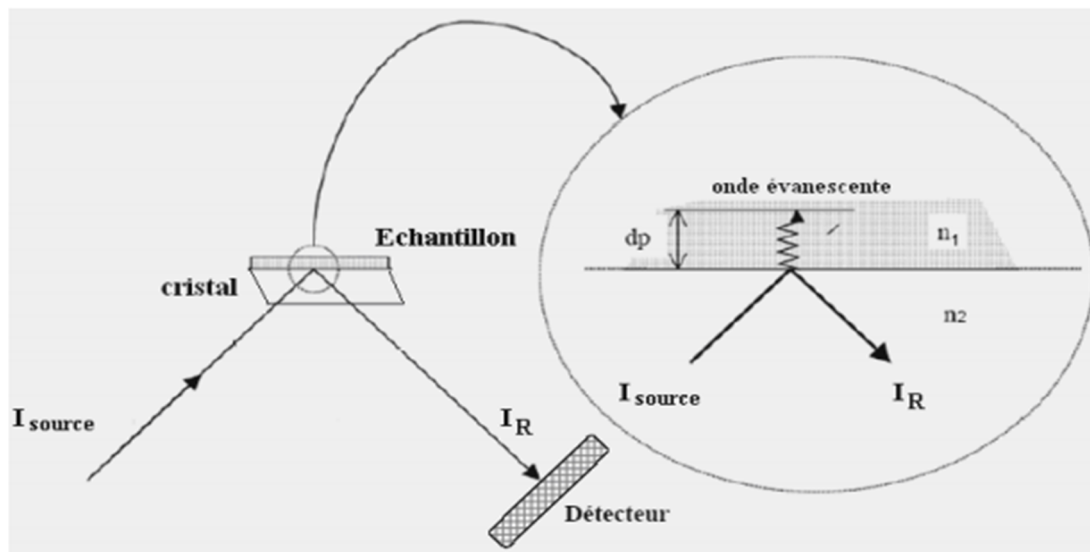


Figure II.9 Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal transparent en IR mais d'indice de réfraction (n_2) élevé (il s'agit d'un cristal de germanium dans notre cas) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1).

En première approximation, le faisceau IR initial d'intensité I_{source} traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée.

L'intensité de la lumière réfléchie I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence.

La réflectance R est $R=I_R/I_0$. % R : Pourcentage de réflexion.

II.2.4 Mesure de l'angle de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ), tel que illustré sur la figure II.10.

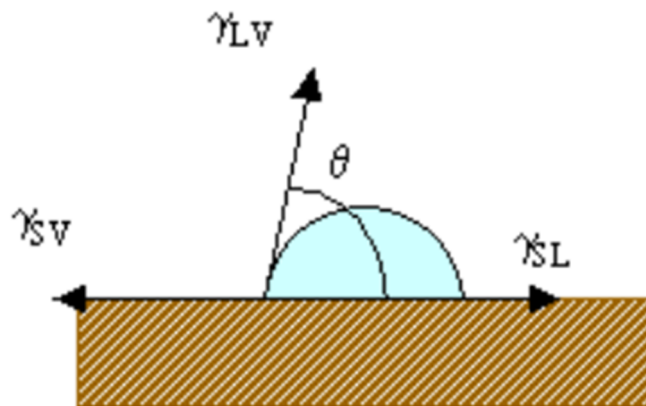


Figure II.10 Schéma principe de détermination de l'angle de contact.

La mesure de cet angle nous donne trois types d'information [17]

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- Si on utilise plusieurs liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie en utilisant le modèle de Good Van Oss ou celui d'Owens Wendt.

Chapitre II

- Si on mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte on obtient des renseignements sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL}
- La tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} (γ_S)
- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} (γ_L)

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) = 0 \quad (2.1)$$

Seul γ_{LV} et θ sont mesurables, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues γ_{SL} et γ_{SV} . Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnues : modèle de Neumann, modèle de Good Van Oss et le modèle d'Owens Wendt que nous avons utilisé dans ce travail et qui est décrit ci-dessous [17]

Dans le modèle d'Owens et Wendt on considère que l'énergie de surface s'exprime sous la forme :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (2.2)$$

où γ_S^d est la composante dispersive

γ_S^p est la composante polaire (non-dispersive)

L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors :

$$\gamma_L(1+\cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_S^d} \sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\gamma_L^p} \quad (2.3)$$

Ce model calcule l'énergie de surface et caractérise la polarité de cette dernière.

Pour le calcul de l'énergie de surface, nous avons effectué la mesure de l'angle de contact en utilisant trois liquides de polarités différentes : l'eau, le glycérol et le diiodométhane.

Tableau II.1 Energie de surface des liquides utilisés et ses composantes [17]

Liquides	Energie de surface mj/m²	Composante polaire mj/m²	Composante dispersive mj/m²
Eau	72,8	51	21,8
Glycérol	64	30	34
Diiodométhane	50,8	0	50,8

La figure II.11 illustre l'appareil et le principe de la mesure :

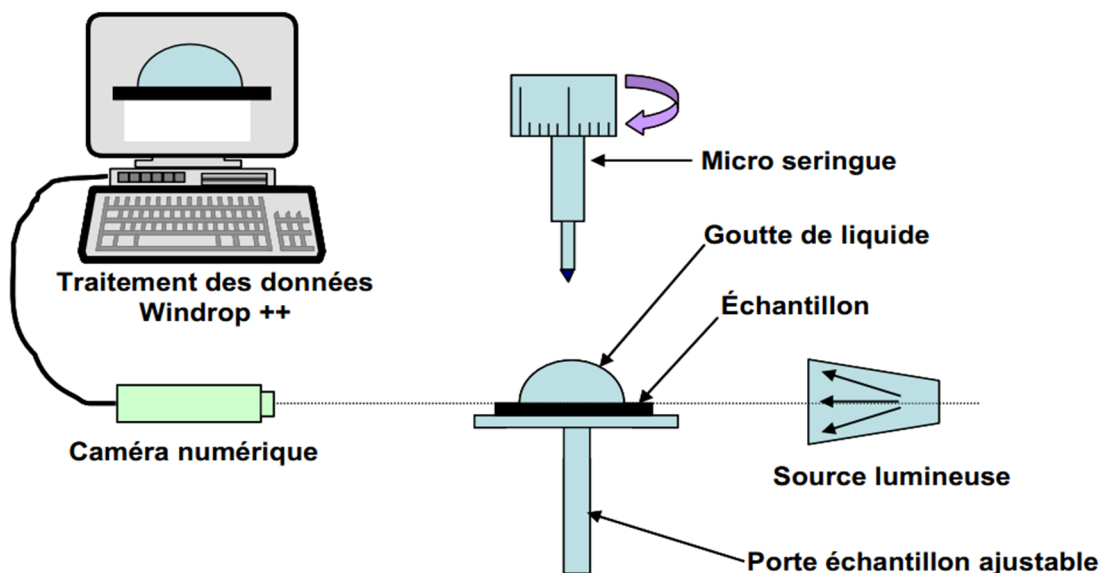


Figure II.11 Schéma de principe de mesure de l'angle de contact.

II.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (thermogravimétrie ou TG en abrégé) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière.

L'ATG a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps.

Les mesures sont réalisées avec le module TGAQ500 de TA instruments. Une masse de 5 à 10 mg d'échantillon est déposée dans une nacelle en platine. Une thermobalance pèse cette masse sous un flux gazeux inerte d'azote à 90 ml/min. La vitesse de montée en température est de 20°C/min de 30°C jusqu'à 700°C maximum.

La figure II.12 illustre une représentation schématique du principe de l'ATG :

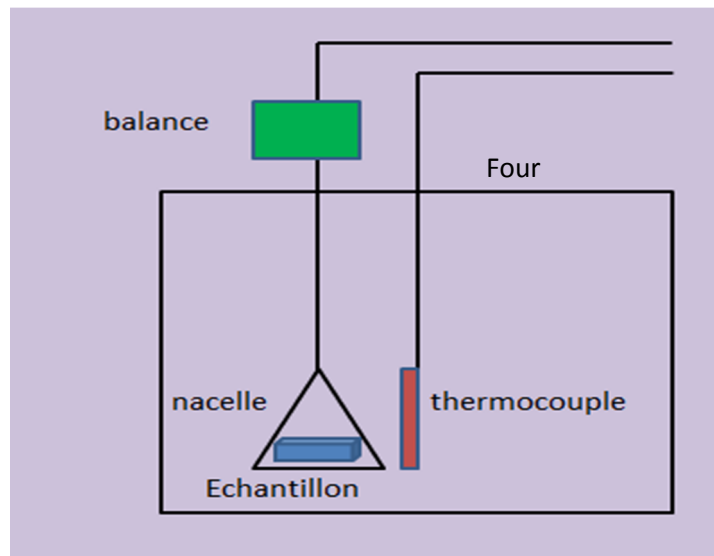


Figure II.12 Schéma de principe de l'ATG

En même temps que le thermocouple mesure la température, la balance mesure la masse de l'échantillon, ce qui permet de tracer le thermogramme ATG représentant la variation du pourcentage de la masse de l'échantillon par rapport à sa masse initiale en fonction de la température

Le logiciel pilote de l'appareil permet également de tracer la courbe dérivée de la variation de la masse en fonction de la température, et le pic de cette dernière correspond à la vitesse de dégradation maximale (température de maximum de dégradation).

II.2.6 Traction mécanique

Afin d'évaluer l'apport des différents additifs sur les propriétés mécaniques de nos membranes, nous avons, par essais de traction, mesuré le module d'élasticité E (module de Young), la contrainte à la rupture σ_r et le taux de déformation à la rupture ϵ_r de nos différents échantillons. Pour cela, nous avons réalisé des éprouvettes conformément au schéma de la figure II.13 :

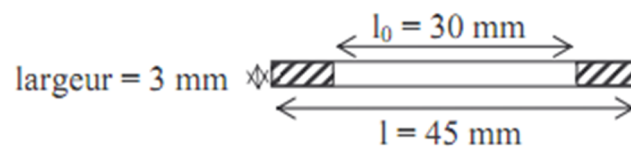


Figure II.13 Eprouvette de type 2 (normes NF EN ISO 527-3)

Les mesures de traction ont été réalisées sur une machine INSTRON 5543 munie d'un capteur 500 N. Les éprouvettes ont été étirées le long de l'axe principal, à une vitesse constante de 5 mm/min, jusqu'à la rupture de ces dernières.

En pratique, la charge de traction (F) appliquée à l'éprouvette est enregistrée en fonction du déplacement (Δl) de la traverse. De ces éléments on déduit :

-Les contraintes en traction (σ) : rapport de l'effort de traction sur l'unité de surface de la section transversale initiale de l'éprouvette (s).

$$\sigma = \frac{F}{s} \quad (2.4)$$

-Les déformations (ou allongements) (ϵ) : rapport adimensionnel de l'allongement sur la longueur de référence de l'éprouvette (l_0)

$$\epsilon\% = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (2.5)$$

La représentation de la contrainte σ en fonction de la déformation ϵ donne accès aux trois caractéristiques mécaniques principales :

-Le module élastique en traction ou module de Young E (exprimé en MPa) : la valeur du module est fournie par la pente à l'origine de la courbe contrainte-déformation :

$$E = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (2.6)$$

-La contrainte à la rupture σ_r (exprimée en MPa) : contrainte en traction au moment de rupture de l'échantillon.

-La déformation à la rupture ε_r (exprimée en %) : déformation correspondante à la valeur de σ_r .

II.2.7 Propriétés de transport

L'étude des propriétés de transport de nos membranes vis-à-vis de l'azote, de l'oxygène et du dioxyde de carbone a été réalisée en perméation intégrale dite "time lag".

Le dispositif utilisé, basé sur la mesure barométrique, est représenté sur la figure II.14 :

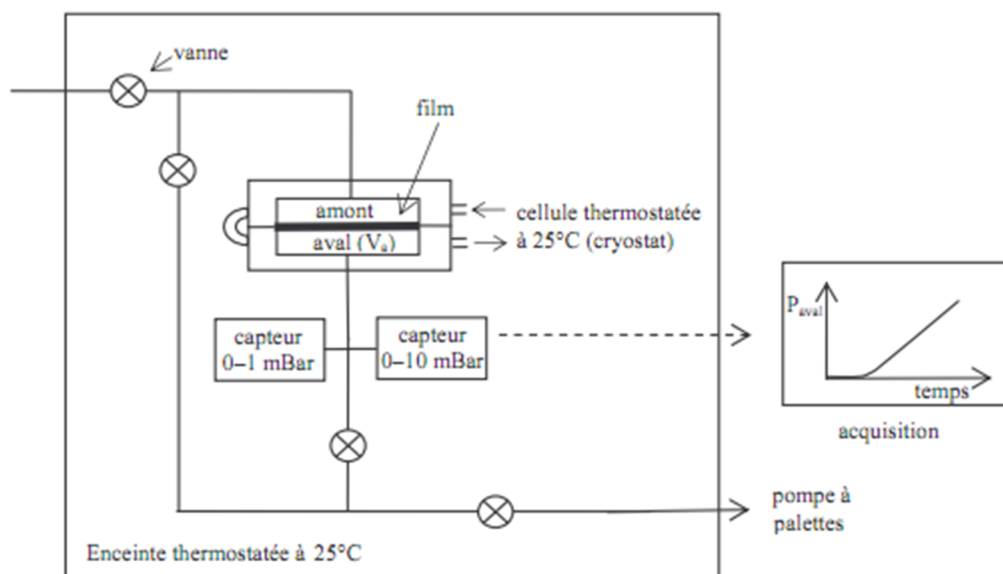


Figure II.14 Schéma représentatif du perméamètre intégrale

Le film est introduit dans la cellule de mesure. Celui-ci sépare alors la cellule en deux compartiments, amont et aval. Dans un premier temps, l'ensemble du dispositif est mis sous vide à l'aide d'une pompe à palettes. Ensuite, le compartiment amont de la cellule est isolé du

Chapitre II

compartiment aval, lui-même isolé du vide. Une pression de 4 bar est alors appliquée en amont du film tandis que la partie aval reste sous vide.

Sous l'effet de cette différence de pression entre les deux compartiments, le gaz présent en amont du film est absorbé et diffuse dans l'épaisseur de la membrane pour ensuite être désorbé dans le compartiment récepteur. La quantité cumulée du gaz dans le volume aval ($V_a=70,3 \text{ cm}^3$), Q_{av} , est alors mesurée en suivant la remontée de pression au cours du temps par l'intermédiaire de deux capteurs de pression (capteur 0-1 mbar et capteur 0-10 mbar). Toutes les mesures ont été réglées à 25°C .

Le dispositif utilisé (perméation intégrale) permet d'obtenir la quantité $Q(t)$ accumulée à l'aval en fonction du temps, on distingue alors les régimes transitoire et stationnaire (figure II.15)

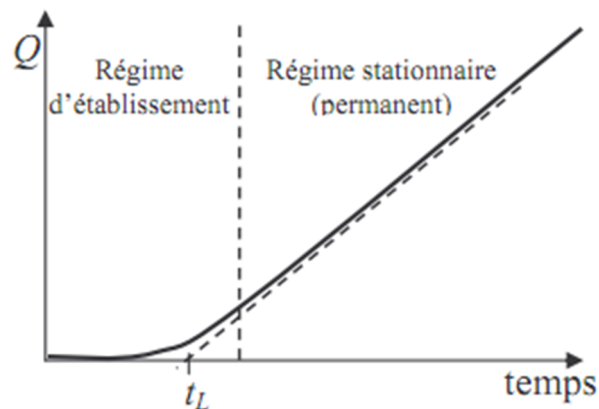


Figure II.15 Courbe en quantité type obtenue en perméation intégrale.

En perméation, le régime stationnaire permet d'accéder directement au coefficient de perméabilité P (équation 2.7) [18]

$$J_{st} = P e \frac{\Delta P}{L} \quad (2.7)$$

Où J_{st} est le flux stationnaire

$P e$ le coefficient de perméabilité

ΔP le gradient de pression de part et d'autre et de la membrane

Chapitre II

L l'épaisseur de la membrane

Le coefficient de perméabilité est accessible pour les temps longs, c'est-à-dire lorsque le régime permanent est atteint. La variation de Q_{av} en fonction du temps est alors une droite affine dont la pente dQ_{av}/dt correspond au flux stationnaire J_{st} , d'où :

$$P_e = \frac{L \cdot J_{st}}{\Delta P} = \frac{L}{\Delta P} \frac{dQ_{av}}{A \cdot dt} \quad (2.8)$$

Avec A la section de membrane exposée à la diffusion (ici $A=3,087 \text{ cm}^2$)

Le coefficient de perméabilité est exprimé en barrer tel que

1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ dans les conditions standard de température et de pression (STP) $T=273,15\text{K}$ et $p=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm).

Vue la fragilité des membranes en TAC utilisées, nous avons pris l'initiative de mettre ces dernières entre deux feuilles de silicone poreuses, comme le montre la figure II.16, dans le but d'obtenir un système de plus grande résistance mécanique au gradient de pression appliqué la figure 2.16 illustre ce système :

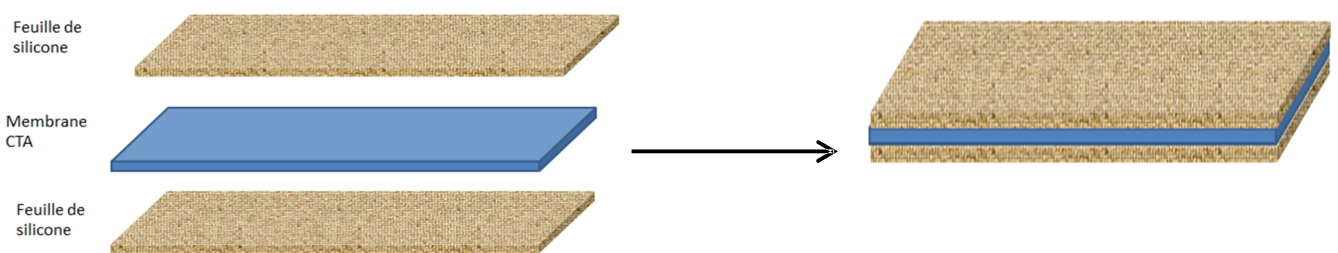


Figure II.16 Schéma représentant la mise de la membrane de TAC entre deux feuilles de silicone

Chapitre II

Pour tenir compte de l'effet des feuilles de silicone, ces dernières ont été soumises au même test de perméation, ensuite, leur effet a été soustrait en faisant appel au principe d'additivité des résistances à la diffusion schématisé sur la figure II.17

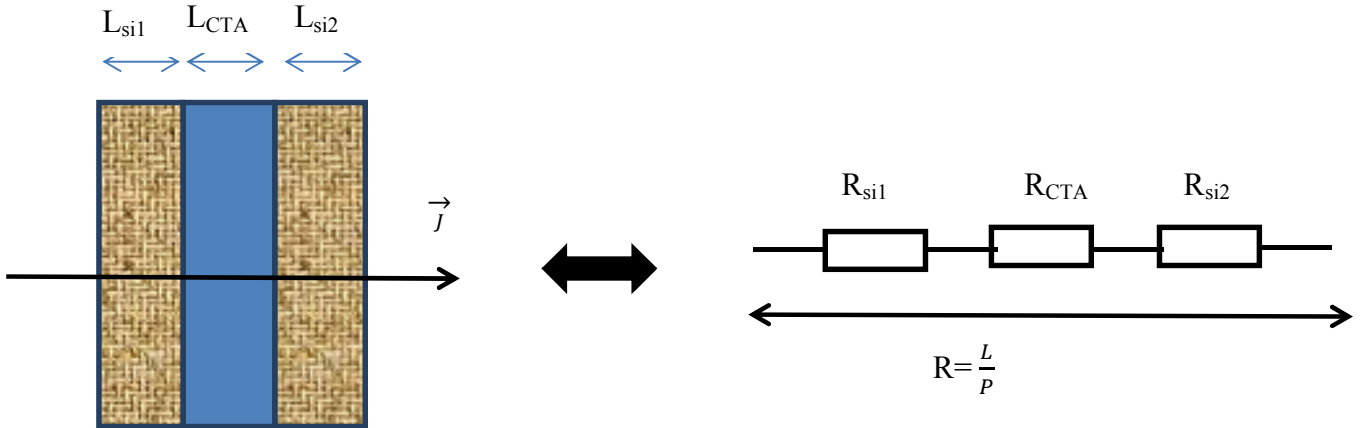


Figure II.17 Schéma de principe tenant compte de l'effet des feuilles de silicone

$$R = R_{si1} + R_{CTA} + R_{si2} = R_{si} + R_{CTA} \quad (2.9)$$

Sachant que la résistance dans notre cas est l'inverse de la perméabilité, l'équation (2.9) devient :

$$\frac{L}{P} = \frac{L_{si}}{P_{si}} + \frac{L_{CTA}}{P_{CTA}} \quad (2.10)$$

L'équation (2.10) permet de tirer la valeur de la perméabilité de nos membranes.

Chapitre III

Résultats et discussion

Partie A : Caractérisation structurale

III-Résultats et discussion

Partie A : Caractérisation structurale

Avant de nous intéresser aux propriétés de perméation des membranes élaborées, il convient dans un premier temps de caractériser structurellement ces dernières. Les résultats de cette caractérisation font l'objet de cette partie.

Les principaux points qui sont présentés sont :

- L'homogénéité des membranes du point de vue profil d'épaisseur.
- Etude de leur porosité, leur symétrie et leur aspect superficiel.
- Interactions entre le TAC et le plastifiant utilisé.
- Caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces des membranes ainsi que l'influence de leur composition sur ce caractère.
- Taux réels du plastifiant et des liquides ioniques dans les membranes et leur résistance thermique.
- Résistances et propriétés mécaniques des membranes.

III.1 Profil et homogénéité sur l'épaisseur des membranes élaborées

III.1.1 Epaisseur des membranes

Les flux et les perméabilités augmentent avec la diminution de l'épaisseur de la membrane, car en régime diffusionnel, la vitesse de transport est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane.

L'épaisseur des membranes a été mesurée à l'aide d'un micromètre, la mesure a été effectuée sur plusieurs points le long d'un segment de 40 mm prélevé du milieu de la membrane afin d'éviter les effets des extrémités, on a ensuite calculé la moyenne entre les valeurs trouvées, les résultats sont regroupés dans le tableau III.1, sachant que la quantité de polymère de base utilisé est le même pour toutes les membranes (0,2 g) tandis que les quantités de plastifiant et de liquides ioniques diffèrent d'une membrane à l'autre.

Tableau III.1 Variation de l'épaisseur des membranes en fonction de leur composition

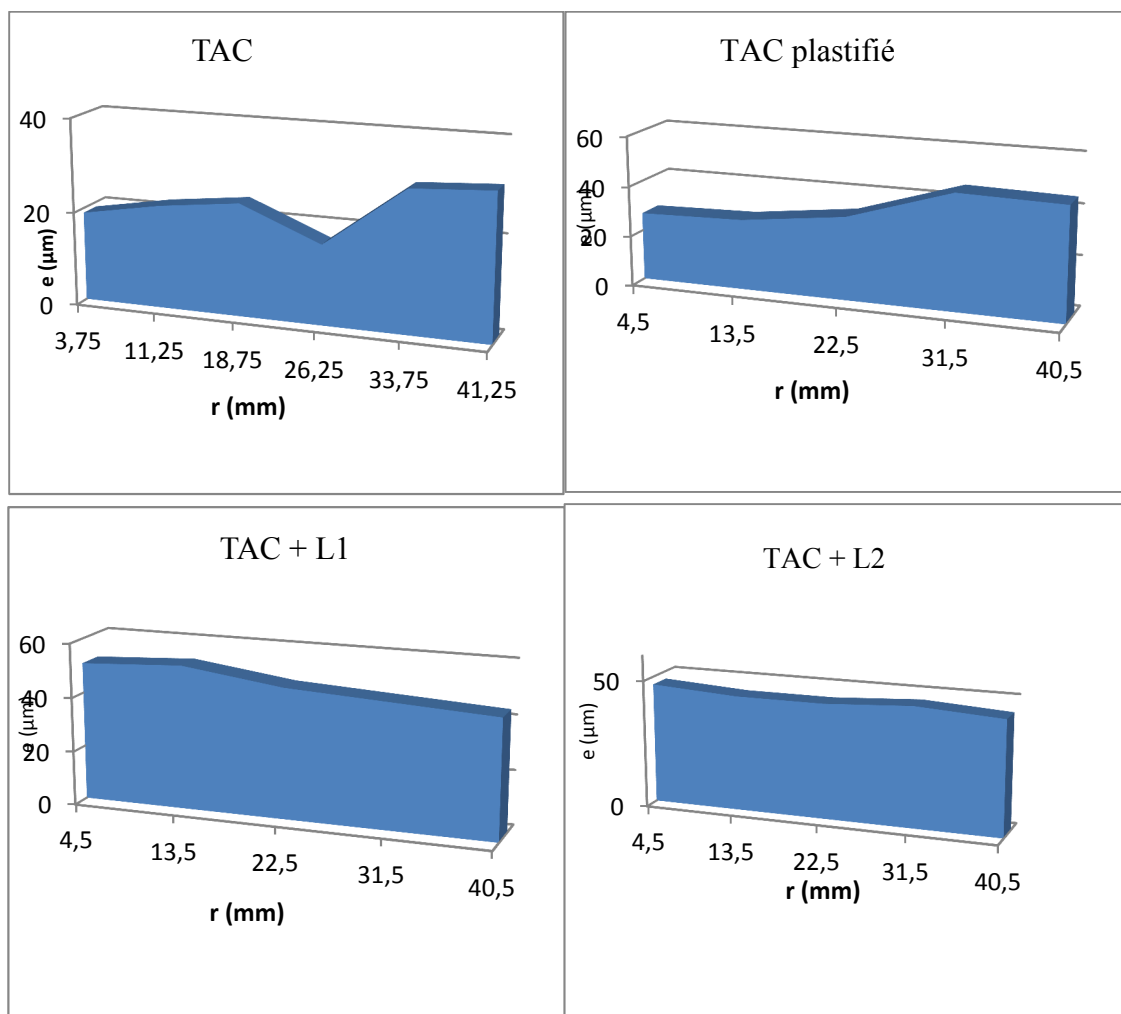
Taux de TAC (% massique)	Taux de NPPE (plastifiant) (% massique)	Taux de (L1) (% massique)	Taux de (L2) (% massique)	Epaisseur en μm
100	0	0	0	24
37,8	62,2	0	0	39
31,03	52,3	16,67	0	36
64,29	0	35,71	0	48
25,25	41,67	0	33,08	52
42,61	0	0	57,39	46
-	-	-	-	-
34,31	56,43	0	9,26	75
31,4	51,65	0	16,95	70,2
28,95	47,61	0	23,44	46
26,84	44,16	0	29	73
23,45	38,57	0	37,98	66
21,42	35,22	0	43,36	76
-	-	-	-	-
36,29	59,71	4	0	50
34,9	57,42	7,68	0	43
33,61	55,29	11,1	0	39
32,42	53,32	14,26	0	69
30,26	49,77	19,97	0	70
28,81	47,41	23,78	0	100
-	-	-	-	-
56,53	31,03	12,44	0	26
43,09	47,41	9,5	0	40
50,28	27,6	22,12	0	31
39,38	43,3	17,32	0	47
47,64	26,16	26,2	0	36
37,74	41,51	20,75	0	52

L'épaisseur des membranes préparées est relativement faible pour une application de type perméation intégrale.

Les membranes composites (contenant le plastifiant et/ou les liquides ioniques) sont clairement plus épaisses que la membrane en TAC seul.

III.1.2 Profil et homogénéité de l'épaisseur des membranes

La figure III.1 illustre le profil de l'épaisseur de membranes de différentes compositions, l'épaisseur est portée sur l'axe des ordonnées, et la distance en parcourant le diamètres des membranes est portée sur l'axe des abscisses.



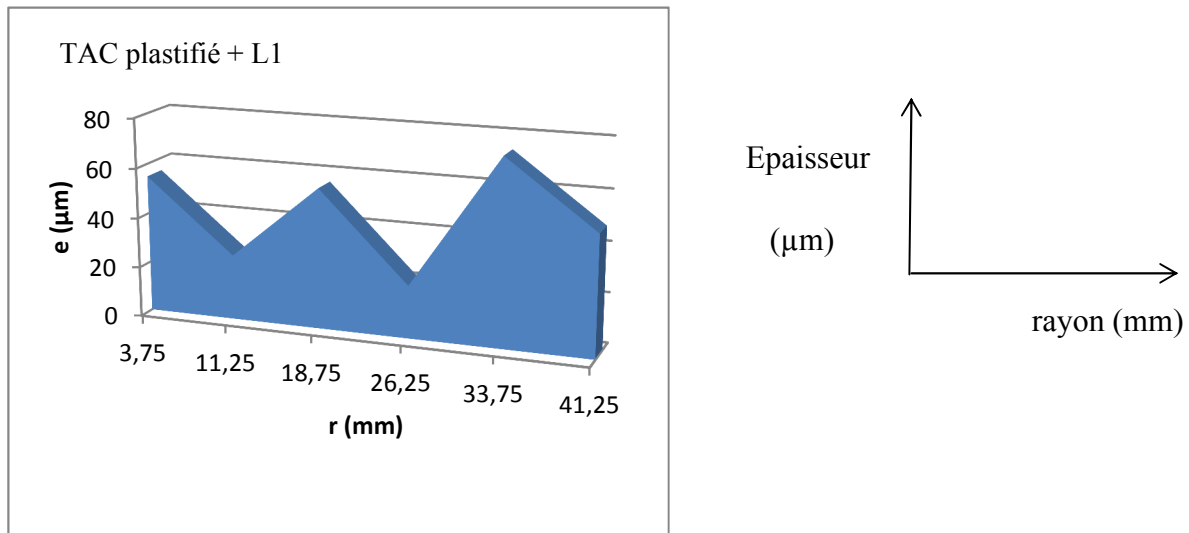


Figure III.1 Profils d'épaisseur des membranes de différente composition

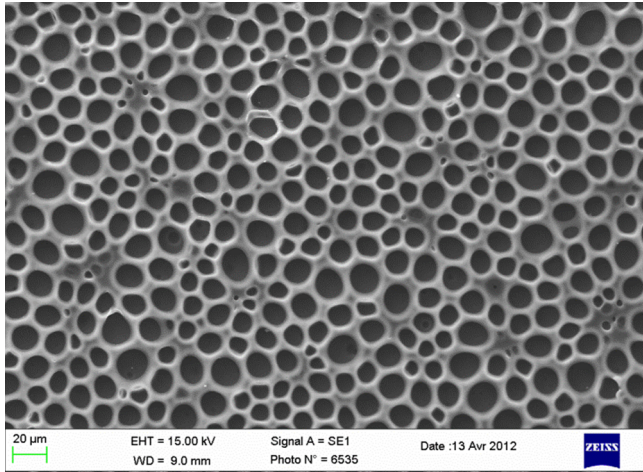
La figure III.1 montre que les membranes préparées ne sont pas homogènes du point de vue épaisseur, et que leur profil diffère suivant leur composition. Pour la membrane en TAC seul, on remarque une forte hétérogénéité de l'épaisseur moyenne en parcourant un segment de diamètre de la membrane, ce qui est également le cas pour la membrane en TAC plastifiée et contenant le liquide ionique L1. En revanche, la membrane de TAC contenant le liquide ionique L2 montre un profil relativement homogène et la variation de l'épaisseur de cette membrane le long de son diamètre est faible.

Ceci peut être expliqué par le fait que les liquides ioniques, présents dans la solution initiale lors de la préparation, influencent de différentes façons la vitesse d'évaporation du solvant de la solution, et plus cette vitesse est faible, plus le profil d'épaisseur obtenu est homogène. Fait auquel s'ajoute la différence de vitesses d'évaporation de solvant entre le centre de la membrane et ses extrémités car l'ouverture par laquelle le solvant s'échappe est tout au long de l'extrémité de la boîte de pétrie. Nous pouvons ajouter la différence d'agrégation des additifs d'un endroit à l'autre dans la membrane.

III.2 Porosité et caractéristiques de surface

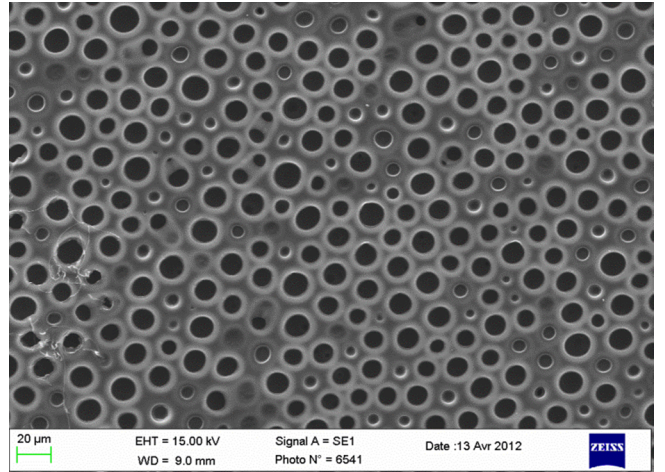
III.2.1 Porosité

Sur la figure III.2 sont présentés les clichés MEB les plus représentatifs de la porosité des membranes étudiées



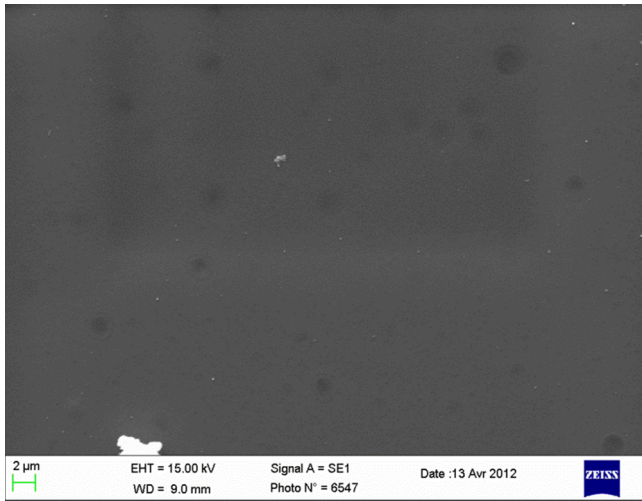
TAC (x1000)

(a)



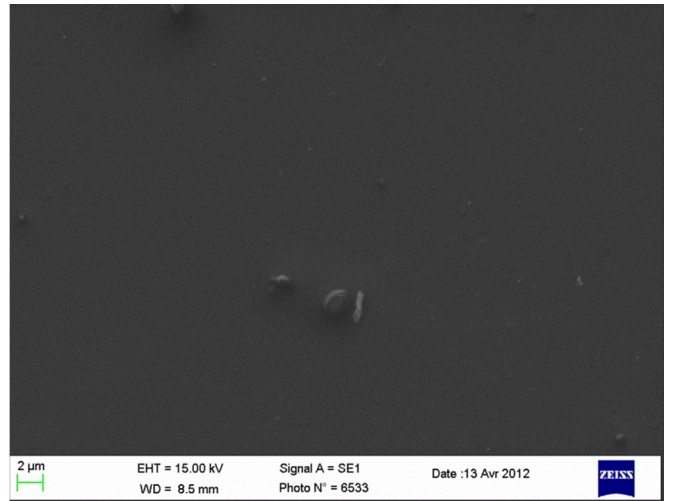
TAC + L1 (x300)

(b)



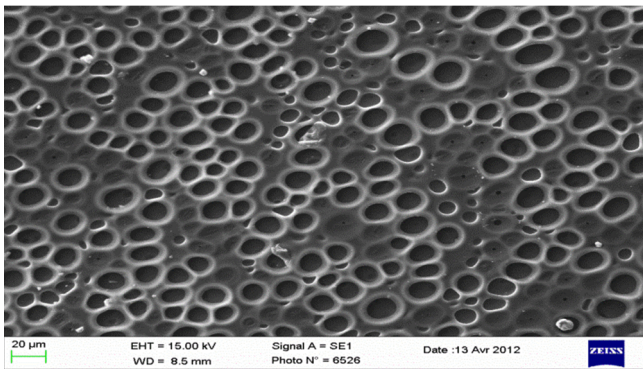
TAC + L2 (x2000)

(c)



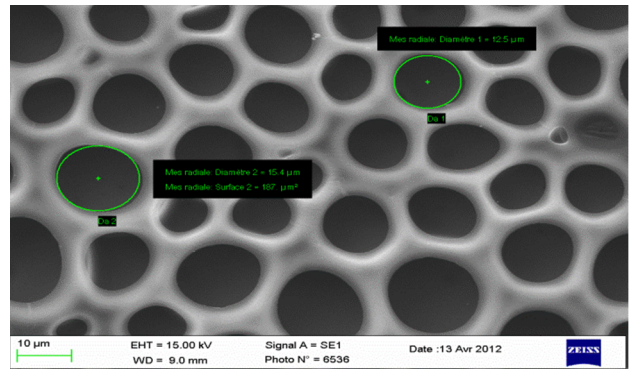
TAC plastifié (x2000)

(d)



TAC plastifié + L1 (x300)

(e)



TAC (x1000)

(f)

Figure III.2 Micrographies MEB des membranes. (a) TAC ; (b) TAC + L1 ; (c) TAC + L2 ; (d) TAC + NPPE ; (e) TAC + NPPE + L1 ; (f) TAC.

Chapitre III

Tel que le montre la figure III.2, la membrane en TAC seul présente une forte porosité, le diamètre des pores ne varie pas beaucoup d'un pore à l'autre, il a une valeur moyenne de 12 μm (mesure effectuée avec le logiciel pilote sur une image MEB pour plusieurs pores, figure III.2.(f)), il s'agit d'une microporosité relativement uniforme.

Lors de l'addition du liquide ionique L1, on remarque que la porosité de la membrane est légèrement affectée, on obtient une plus faible porosité avec un diamètre moyen de 11 μm relativement uniforme sur toute la surface de la membrane.

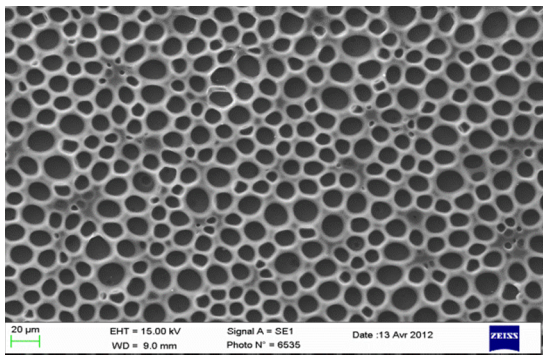
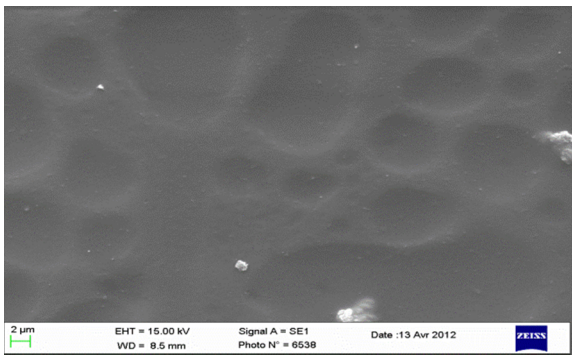
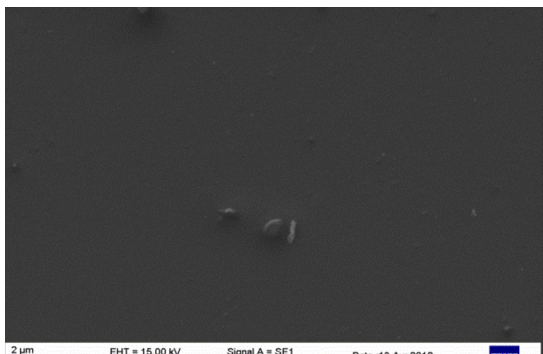
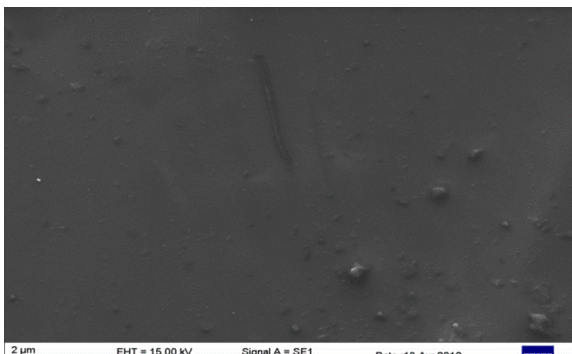
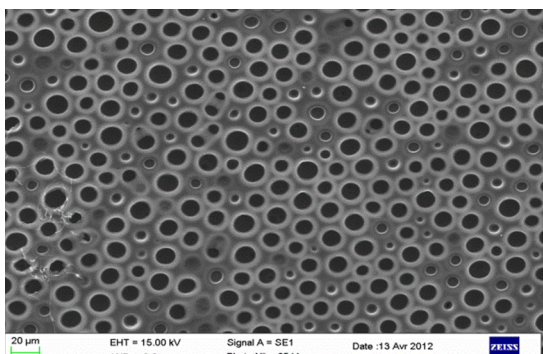
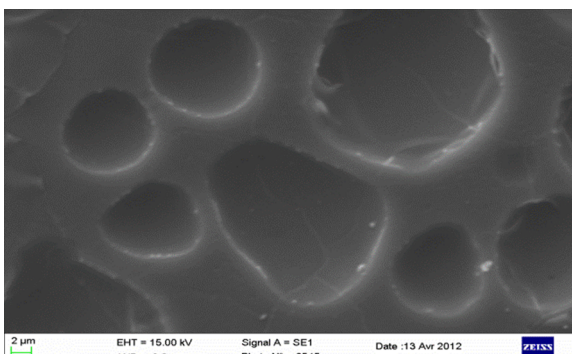
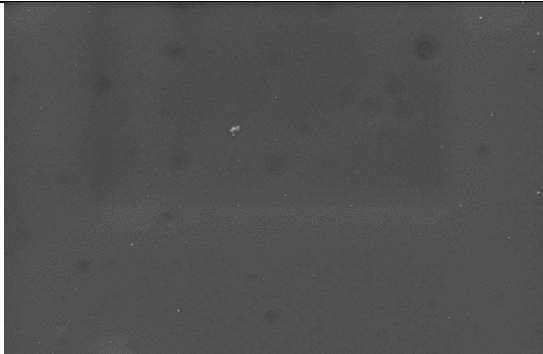
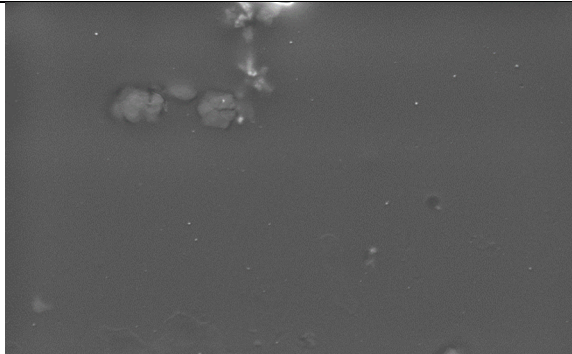
En revanche, l'ajout du plastifiant ou du liquide ionique L2 conduit, dans les deux cas, à des membranes denses et fait disparaître la structure poreuse (les deux additifs ont un même effet sur la porosité de la membrane).

Pour la membrane contenant le plastifiant et le liquide ionique L1, on remarque que la porosité est influencée, on distingue des zones qui tendent à être denses et des zones poreuses, cette structure ressemble à celle de la membrane contenant L1 et ne contenant pas de plastifiant, ce qui signifie qu'en présence de L1, le NPPE ne rend pas la membrane dense.

III.2.2 Symétrie des membranes

Pour avoir une idée sur la symétrie (ou l'asymétrie) des structures de nos membranes, nous avons pris des images MEB sur les deux faces des membranes, face air : correspond à la face exposée à l'air lors de l'évaporation du solvant, face verre : correspond à la face en contact du verre (fond de la boîte).

Tableau III.2 Comparaison entre les faces air et verre

Membrane	Face air	Face verre
TAC		
TAC Plastifié		
TAC + L1		
TAC + L2		

D'après le tableau III.2, la membrane en TAC est une membrane asymétrique, elle présente une forte porosité du côté air tandis que la face verre est dense. Ce qui est aussi le cas pour la membrane contenant le liquide ionique L1.

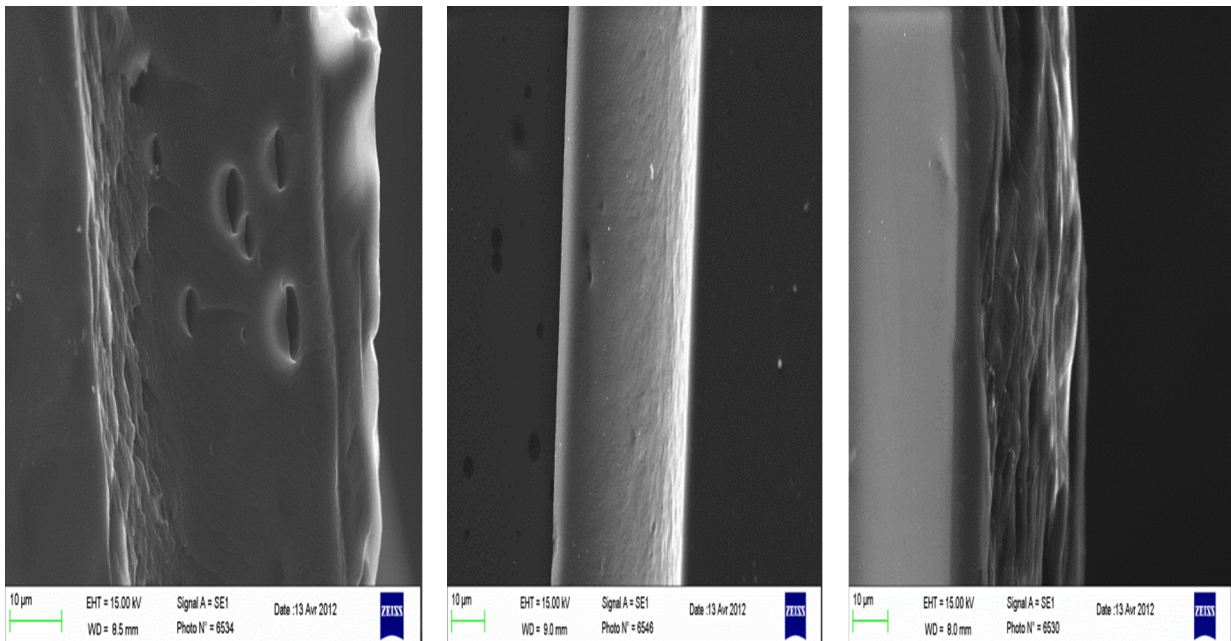
En revanche, les membranes en TAC contenant le plastifiant ainsi que le liquide ionique L2 sont denses des deux côtés, on parle dans ce cas de membranes symétriques.

L'effet du plastifiant et du liquide ionique L2, sur la porosité, étant le même, les membranes contenant ces deux additifs sont également symétriques contrairement à celles contenant le plastifiant avec le liquide ionique L1.

Nous pouvons expliquer ça par le fait que les différents additifs agissent de différentes manières sur la vitesse d'évaporation de solvant de la solution lors de la préparation des membranes, de sorte que plus la vitesse d'évaporation de solvant est élevée, plus la structure obtenue est poreuse et vice versa.

III.2.3 Tranches des membranes

Pour observer l'organisation de la structure des membranes en fonction de leur composition, nous avons réalisé des images MEB sur des sections verticales (sur l'épaisseur) qu'on a obtenue après avoir provoqué des cassures dans des segments de membranes mis dans de l'azote liquide, la figure III.3 montre ces dernières



TAC

TAC + L2

TAC plastifié

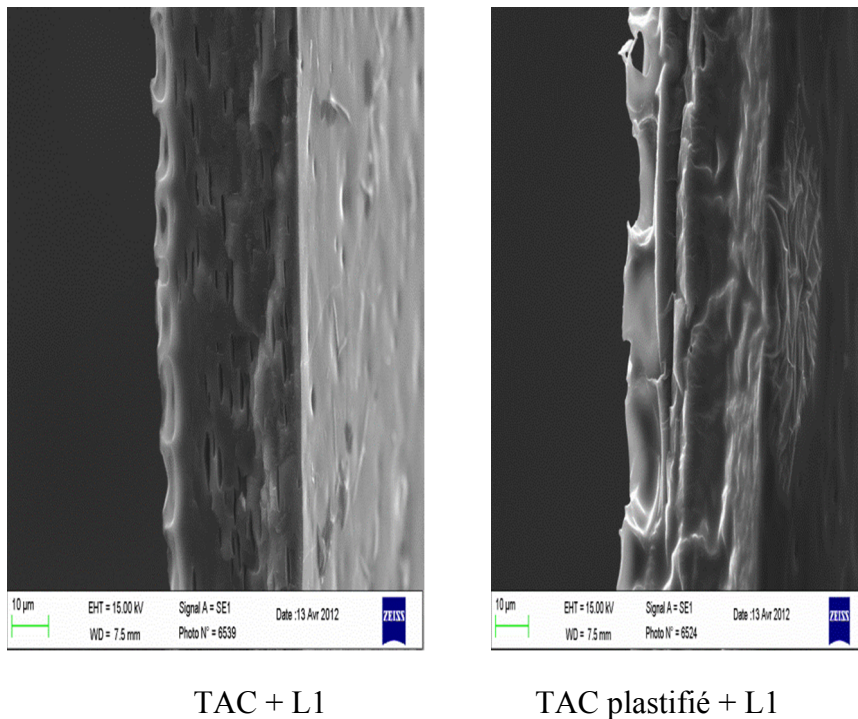
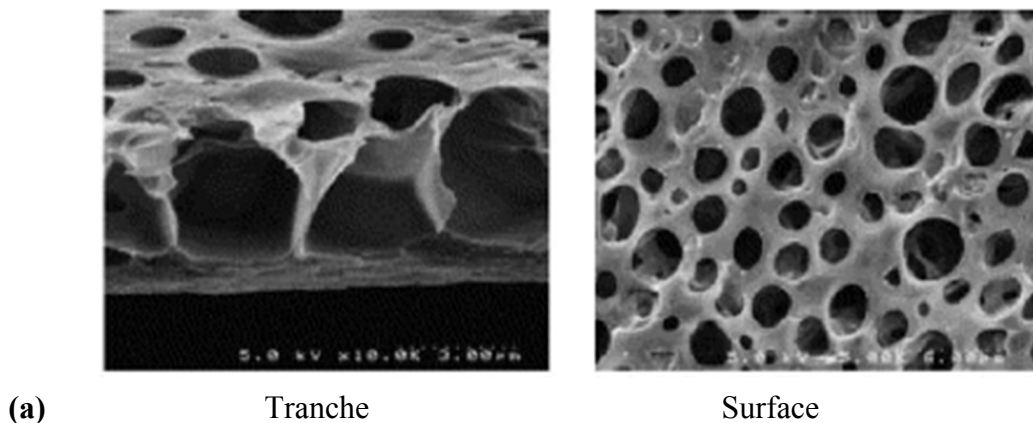
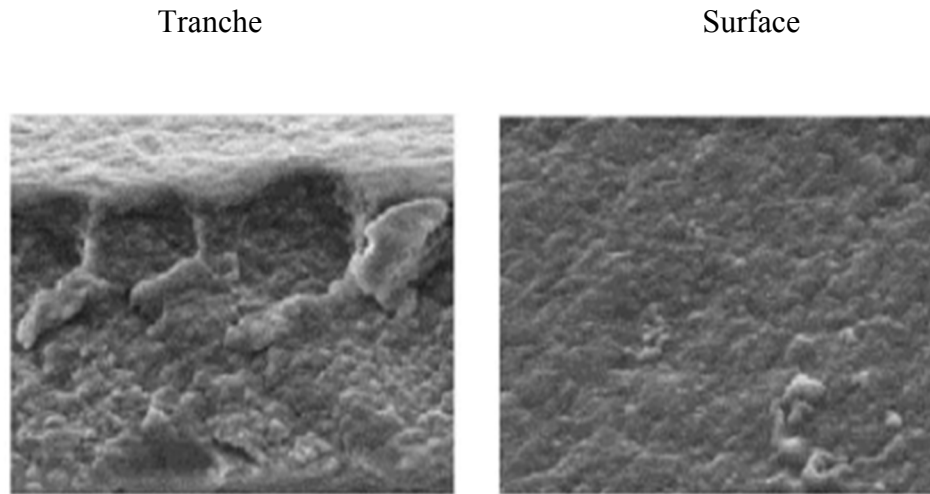


Figure III.3 Images MEB des tranches des membranes.

Nous constatons que, à l'exception de la membrane en TAC seul, contrairement aux membranes non plastifiées, les membranes contenant le plastifiant présentent une structure en couches successives lorsque nous parcourons leur épaisseur.

Les résultats que nous avons obtenu sont en accord avec ceux obtenus par Arous et al [19], dans sa publication sur l'extraction et le transport d'ions métalliques en utilisant des membranes polymères à inclusion (MPI). La figure III.4 montre les images MEB qu'il a pu obtenir pour une membrane en TAC seul et une membrane plastifiée avec du 2-Nitrophenyl octyl ether (NPOE) comme plastifiant.





(b)

Figure III.4 Morphologies des membranes pour différentes compositions. (A) pure TAC ; (B) TAC plastifié avec du NPOE [19].

Il a constaté que les membranes de TAC seul étaient très poreuses, et que par l'addition du plastifiant on obtient des membranes denses.

En revanche, dans un travail de Senhadji et al [20] sur la perméation gazeuse à travers des MPIs, les membranes de TAC seul étaient des membranes denses, la figure III.5 montre les images MEB obtenues avec une membrane en TAC seul, une membrane en TAC plastifiée avec du NPOE et une membrane en TAC contenant l'acide di-2ethylhexyl phosphoric (DEHPA) comme transporteur.

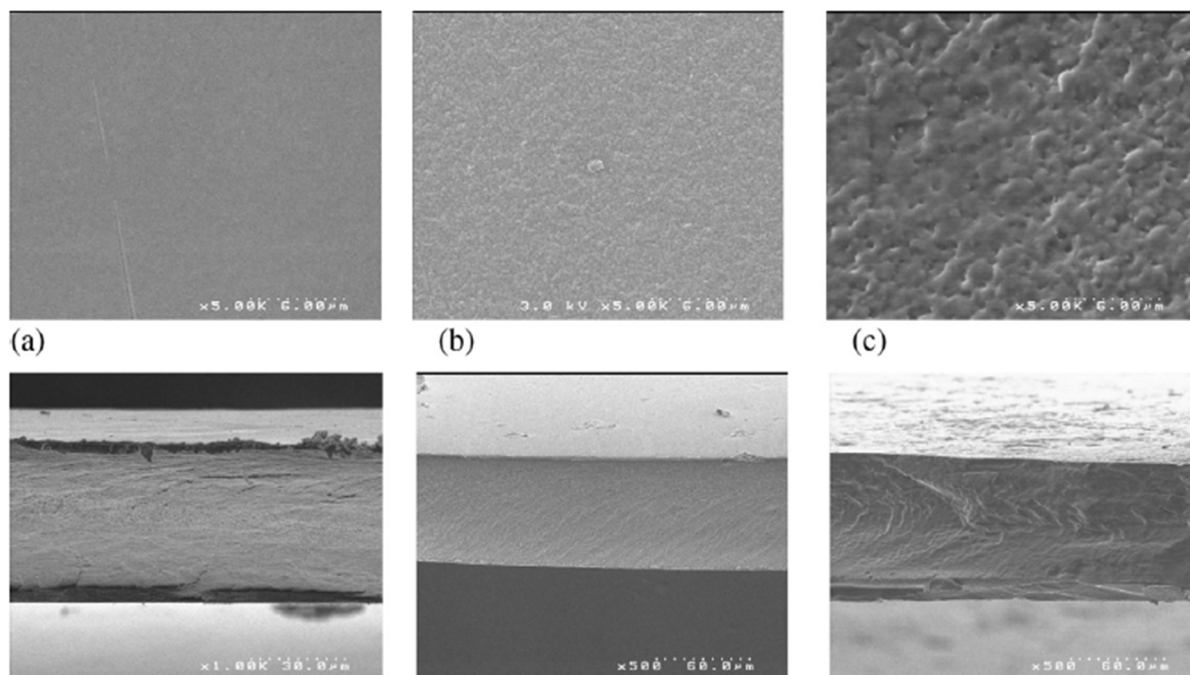


Figure III.5 Images MEB de (a) la membrane en TAC seul ; (b) la membrane en TAC avec le NPOE ; (c) la membrane en TAC contenant le DEHPA (morphologie de la section et de la tranche) [20].

Les résultats de Senhadji et al [20] montrent que les membranes de TAC seul sont denses, cette différence est peut être survenue lors de l'élaboration des membranes, en particulier dans le contrôle de la vitesse d'échappement du solvant de la solution.

III.3 Analyse des interactions entre le TAC, le plastifiant et les liquides ioniques

Nous avons effectué l'analyse infrarouge en mode ATR de la membrane en TAC seul, du plastifiant ainsi que de la membrane en TAC plastifié et celles contenant les liquides ioniques.

La figure III.6 illustre le spectre IR de la membrane de TAC seul

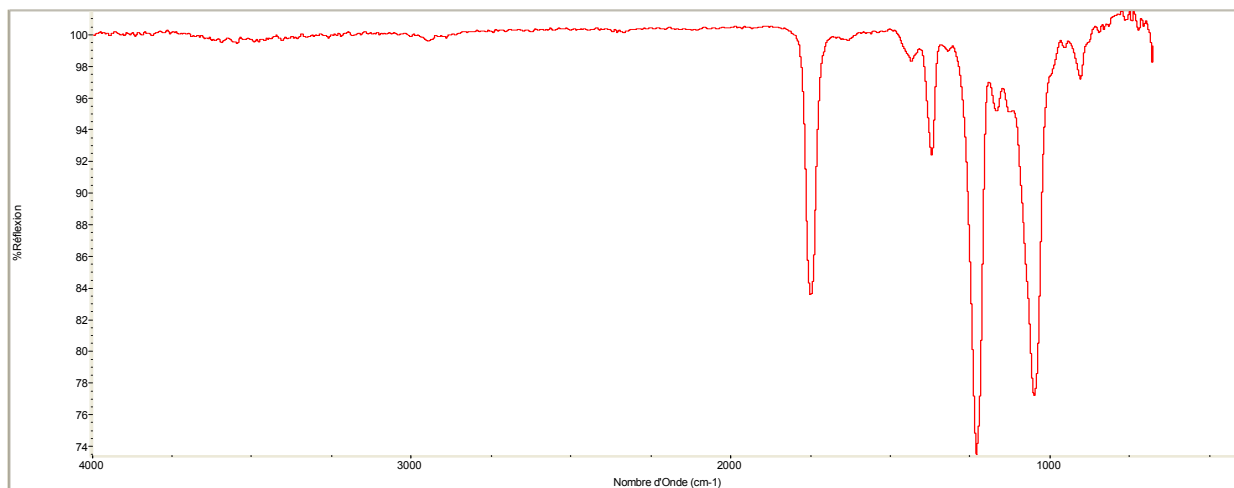


Figure III.6 Spectre infrarouge de la membrane en TAC seul

Tableau III.3 Valeurs et liaisons correspondantes au spectre de l'échantillon de TAC

Nombre d'ondes (cm-1)	Liaison	Type de vibration
1745,44	C=O	Elongation
1369,17	CH ₃	Déformation
1228,03 et 1046,74	C-O	Elongation
709,28	C-H	Déformation

(e) : élongation, (d) : déformation.

Le spectre infrarouge du plastifiant est représenté sur la figure III.7

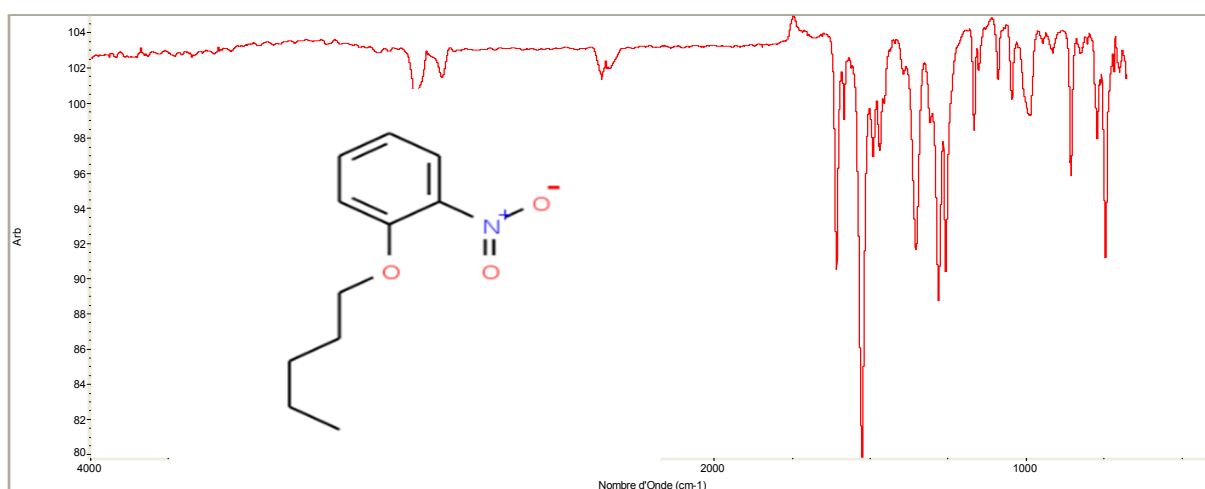
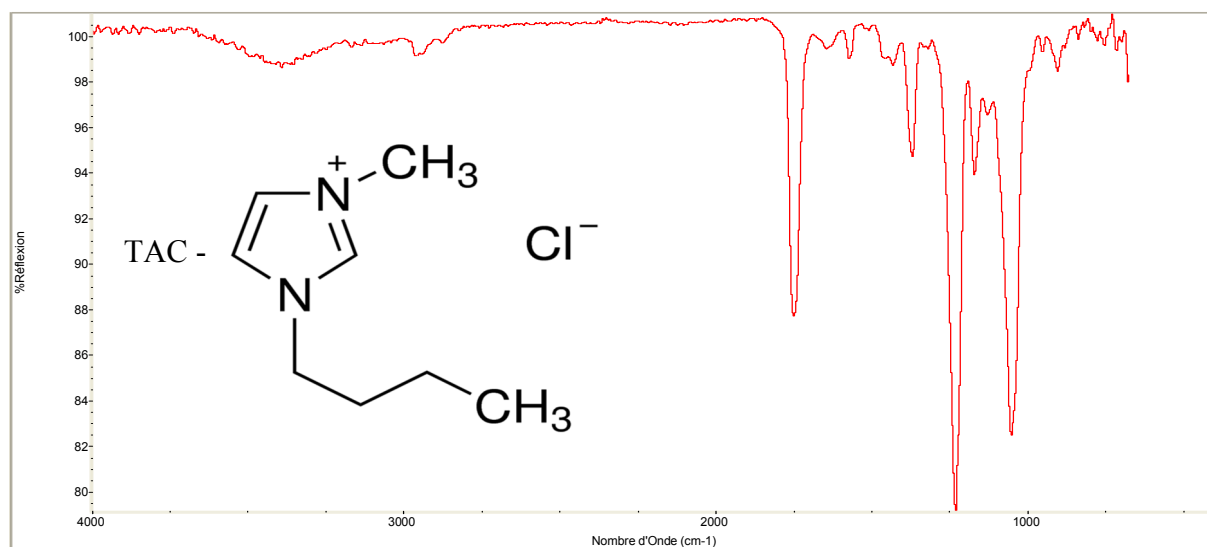


Figure III.7 Spectre infrarouge du plastifiant

Tableau III.4 Valeurs et liaisons correspondantes aux pics du spectre de NPPE

Nombre d'ondes (cm-1)	Liaison	Type de vibration
1608,9	C=C	Elongation du cycle benzénique
1525,7 et 1353	-NO ₂	Elongation
1165,9	C-N	Elongation
1281,8 et 1258,1	C-O	Elongation

Les spectres infrarouges des membranes de TAC contenant les liquides ioniques L1 est représenté sur la figure III.8

**Figure III.8 Spectre IR de la membrane en TAC + L1**

La figure III.9 représente le spectre IR de la membrane de TAC contenant le liquide ionique L2

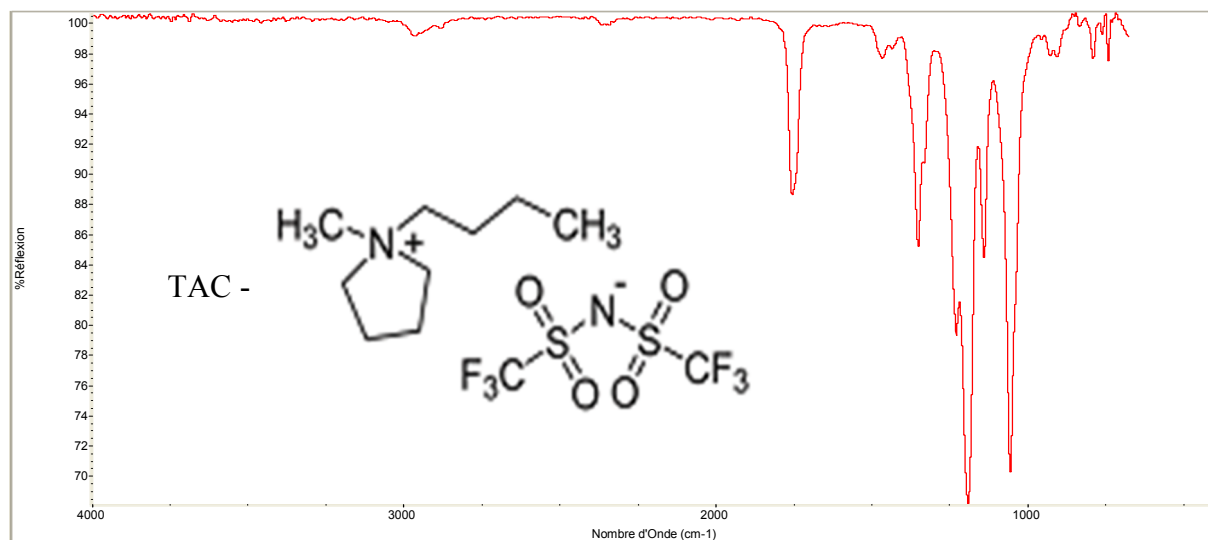


Figure III.9 Spectre IR de la membrane en TAC + L2

La superposition des spectres obtenus avec les différentes membranes utilisée est illustrée sur la figure III.10

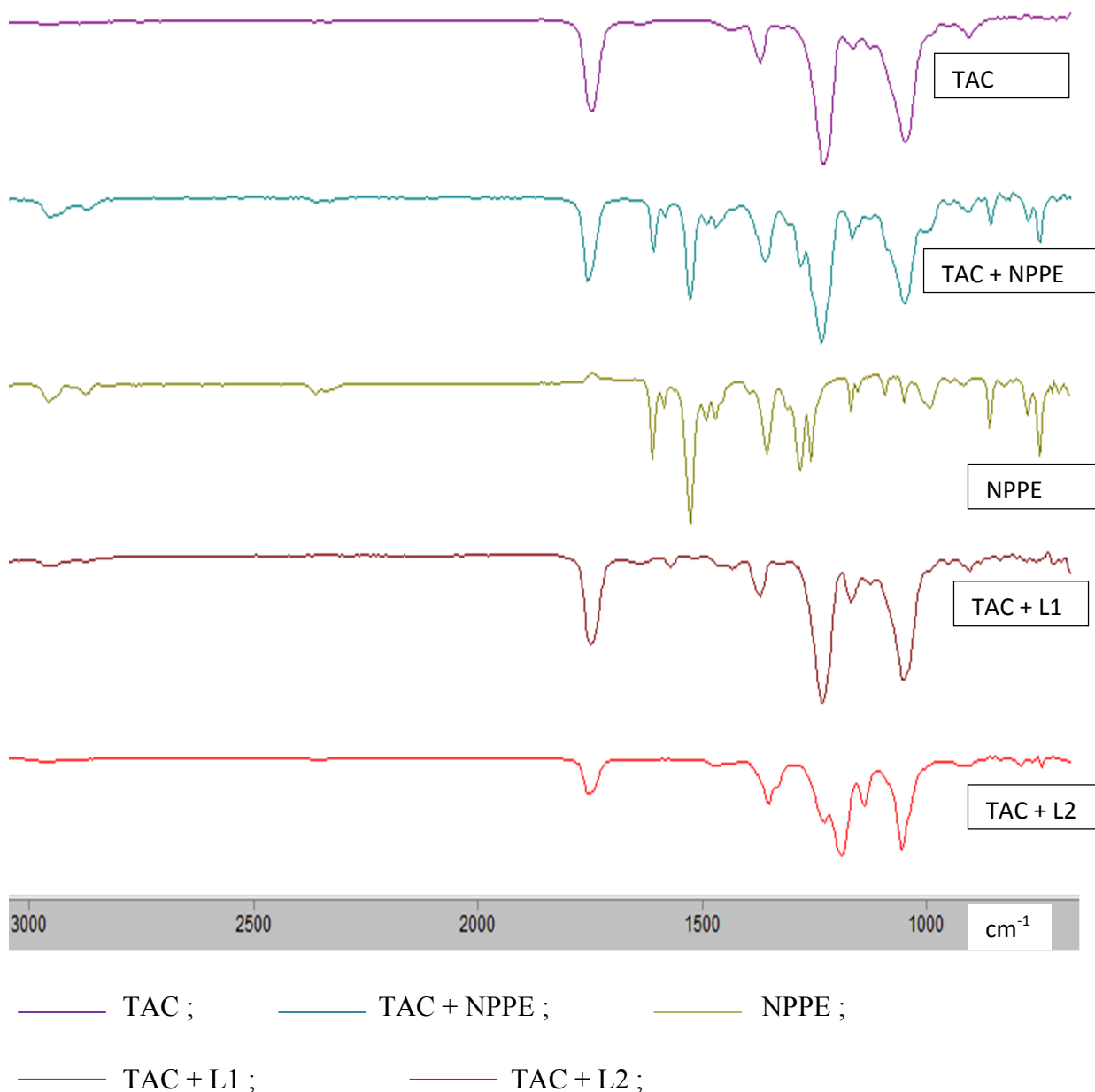


Figure III.10 Superposition des spectres IR obtenus.

Les pics présents dans le spectre du TAC ainsi que ceux présents dans le spectre du plastifiant sont présents dans le spectre du TAC plastifié, aucun décalage n'a été observé concernant les nombres d'ondes correspondants aux différents pics.

III.4 Etude du caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces des membranes en fonction de leur composition

Cette étude a été effectuée en mesurant l'angle de contact que décrit le surface de chaque membranes avec trois liquides différents (eau, glycérol et diiodométhane), ce qui nous a permis également de calculer l'énergie de surface de nos membranes et de déduire leur caractère hydrophile ou hydrophobe.

Le tableau III.7 présente les valeurs d'angle de contact avec les trois liquides considérés pour les membranes de différentes compositions ainsi que leurs énergies de surface.

Le calcul de l'énergie de surface est effectué en utilisant le model d'Owens-Wendt

$$\gamma_L(1+\cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_s^d} \sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\gamma_L^p} \quad (3.1)$$

avec

γ_L la tension superficielle du liquide

θ L'angle de contact entre le liquide et la surface du solide

γ_s^d la composante dispersive de l'énergie de surface du solide

γ_L^d la composante dispersive de l'énergie de surface du liquide

γ_s^p la composante polaire de l'énergie de surface du solide

γ_L^p la composante polaire de l'énergie de surface du liquide

Tableau III.7 Angle de contact et énergie de surface des membranes

Composition de la membrane	Angle de contact (°)			Energie de surface (mJ/m ²)		
	Eau	Glycérol	Diiodométhane	Γ_d	Γ_p	$\Gamma = \sum_{p,d} \Gamma$
CTA	63	61	42	36,8	8,2	45
CTA + P	59	67	30	40,7	6,2	46,9
CTA+P+L1(10 μ mol/cm ²)	43	49	34	39,9	15,3	55,2
CTA+L1(10 μ mol/cm ²)	73	85	50	30,9	3,2	34,1
CTA+P+L2(10 μ mol/cm ²)	58	69	23	42,6	5,6	48,2
CTA+L2(10 μ mol/cm ²)	57	70	45	33,8	9	42,7
CTA+P+L2(2 μ mol/cm ²)	54	67	21	43,2	6,8	50
CTA+P+L2(4 μ mol/cm ²)	56	70	23	42,5	6	48,5
CTA+P+L2(6 μ mol/cm ²)	55	69	23	42,7	6,3	48,9
CTA+P+L2(8 μ mol/cm ²)	55	69	22	42,9	6,1	49,1
CTA+P+L2(12 μ mol/cm ²)	60	66	36	38,7	7,2	45,9
CTA+P+L2(15 μ mol/cm ²)	64	68	26	42,6	4,6	47,2
CTA+P+L1(2 μ mol/cm ²)	50	60	30	40,7	10,1	50,8
CTA+P+L1(4 μ mol/cm ²)	53	66	36	38	9,1	47,1
CTA+P+L1(6 μ mol/cm ²)	58	61	37	38,7	8,8	47,4
CTA+P+L1(8 μ mol/cm ²)	43	78	35	36,2	9,4	45,5
CTA+P+L1(12 μ mol/cm ²)	43	58	43	34,7	15,7	50,4
CTA+P+L1(15 μ mol/cm ²)	43	47	37	38,8	16,4	55,2
CTA+P(8,25 μ mol/cm ²)+L1(4 μ mol/cm ²)	56	69	29	40,6	6,7	47,3
CTA+P(16,5 μ mol/cm ²)+L1(4 μ mol/cm ²)	59	65	31	40,8	6,8	47,6
CTA+P(8,25 μ mol/cm ²)+L1(8 μ mol/cm ²)	45	52	45	34,4	17	51,4
CTA+P(16,25 μ mol/cm ²)+L1(8 μ mol/cm ²)	58	52	34	41	9,6	50,7
CTA+P(8,25 μ mol/cm ²)+L1(10 μ mol/cm ²)	54	66	31	40	8,2	48,2
CTA+P(16,25 μ mol/cm ²)+L1(10 μ mol/cm ²)	41	56	52	30,4	19,7	50,1

P : Plastifiant à 24,75 μ mol/cm²

Arous et al [21], dans un article publié récemment sur l'efficacité du transport facilité du plomb et du cadmium à travers des membranes de TAC, ont mesuré l'angle de contact que décrivent des membranes de TAC contenant le NPOE et le tris ethylhexyl phosphate (TEHP)

comme plastifiants, l'acide (2-ethylhexyl)phosphorique (D2EHPA) et l'oxyde de trioctyl phosphine (TOPO) comme transporteurs, et ce avec l'eau comme liquide pour la mesure.

Tableau III.8 Angle de contact avec l'eau de quelques membranes de TAC [21]

Membrane	Angle de contact avec l'eau (°)
TAC	46,4
TAC-NPOE	80,5
TAC-TEHP	75,8
TAC-NPOE-TOPO	79,2
TAC-TEHP-TOPO	76,3
TAC-NPOE-D2EHPA	78,8
TAC-TEHP-D2EHPA	76,1

La valeur de l'angle de contact avec l'eau pour la membrane de TAC que Arous et al [21] ont trouvé (46,4°) est inférieure à celle que nous avons trouvée (63°), ce qui peut être dû à l'intervalle de temps entre l'instant de dépôt de la goutte et l'instant de prise de l'image pour la mesure de l'angle (3 secondes pour nos résultats).

Florea-Spiroiu et al [22], dans leur travail sur des membranes en polysulfone (PSF), polymère très utilisé dans la perméation gazeuse, ont déterminé l'énergie de surface de ces membranes $\gamma_{\text{PSF}} = 30,64 \text{ mJ/m}^2$. Cette valeur est inférieure à celle trouvée pour le TAC et pour toutes les autres membranes de TAC composites que nous avons utilisées, ce qui signifie que la membrane de TAC est plus hydrophile que celle du polysulfone.

III.4.1 Effet de la concentration superficielle du plastifiant sur l'énergie de surface des membranes

La figure III.11 illustre la variation de l'énergie de surface des membranes en fonction de leur concentration superficielle en plastifiant

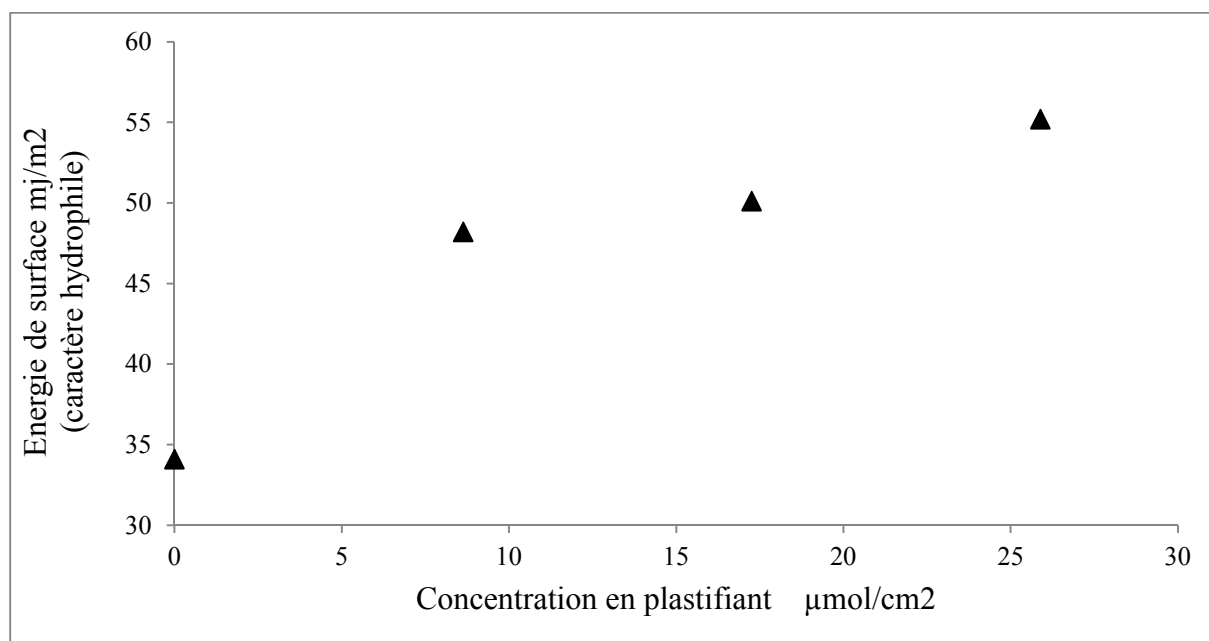


Figure III.11 Effet de la concentration superficielle en NPPE dans la membrane sur l'énergie de surface de cette dernière.

Les mesures sont réalisées sur des membranes contenant $10\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ de L1, à température ambiante, pour différentes concentrations superficielles en NPPE.

L'énergie de surface de la membrane croît sensiblement lorsque la concentration superficielle en plastifiant augmente.

La formule chimique du plastifiant, comportant un groupement hydrophile et une queue hydrophobe, nous laisse supposer que ce composé se lie à la membrane par son côté hydrophobe et expose son groupement hydrophile vers l'extérieur.

Pour Arous et al [21], l'addition des plastifiants (NPOE et TEHP) fait augmenter l'angle de contact, ce qui n'est pas le cas pour notre plastifiant (NPPE) qui fait diminuer l'angle de contact et rend la membrane plus hydrophile.

III.4.2 Effet de la concentration des liquides ioniques sur l'énergie de surface des membranes

Pour l'étude de l'effet de la concentration des liquides ioniques sur l'énergie de surface, nous avons fait varier la concentration des liquides ioniques dans la membrane dans l'intervalle de 2 à 16 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ en maintenant les masses du TAC et du plastifiant fixes. La figure III.12 illustre les résultats obtenus après calcul

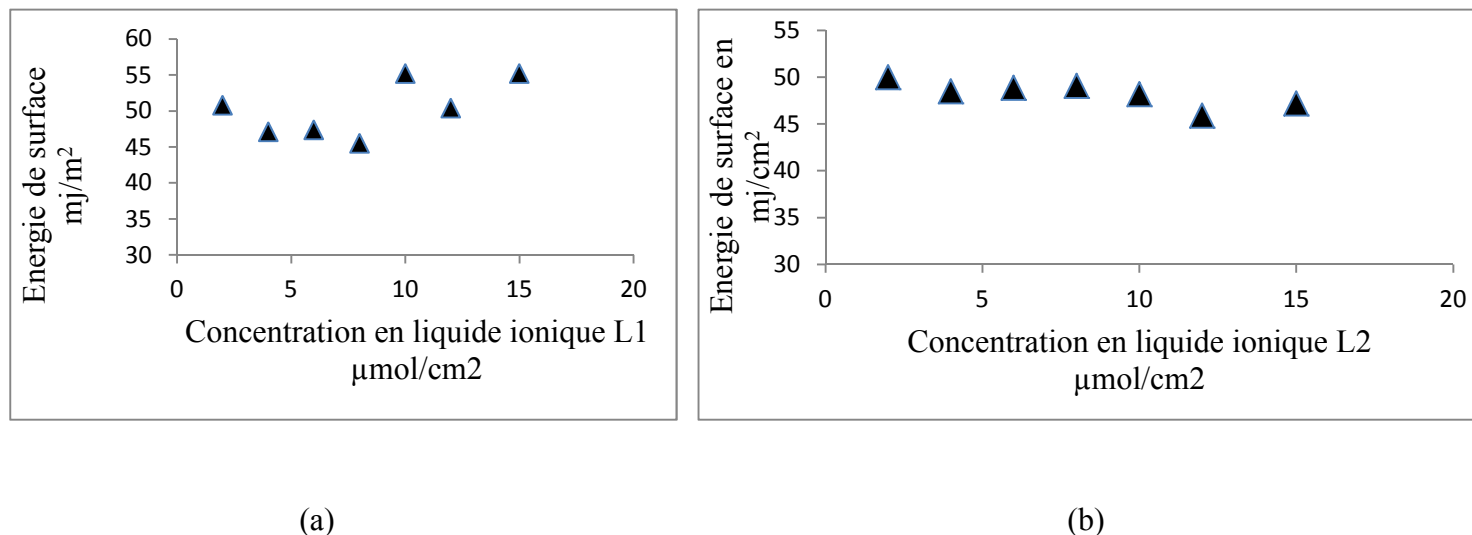


Figure III.12 Effet de la concentration superficielle des liquides ioniques L1 (a) et L2 (b) sur l'énergie de surface des membranes

Résultats obtenus pour des membranes contenant $24,75\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ de NPPE, les mesures sont effectuées à température ambiante.

La figure (a) montre que l'énergie de surface de la membrane diminue lorsque la concentration en liquide ionique L1 augmente jusqu'à une valeur de $8\mu\text{mol}/\text{cm}^2$, puis à partir de cette valeur, l'énergie de surface a tendance à augmenter.

Par contre, la courbe (b) présente moins de fluctuations et plus de régularité et elle montre que l'énergie de surface de la membrane a tendance à diminuer lorsque la concentration en L2 augmente.

Cela peut être attribué à la différence d'hydrophilicité des membranes contenant les liquides ioniques qui sont de natures chimiques différentes.

III.5 Comportement thermique des membranes

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées pour observer le comportement thermique des membranes ainsi que le taux réel des additifs contenus dans les membranes.

La figure III.13 représente les courbes ATG et DTG de la membrane en TAC

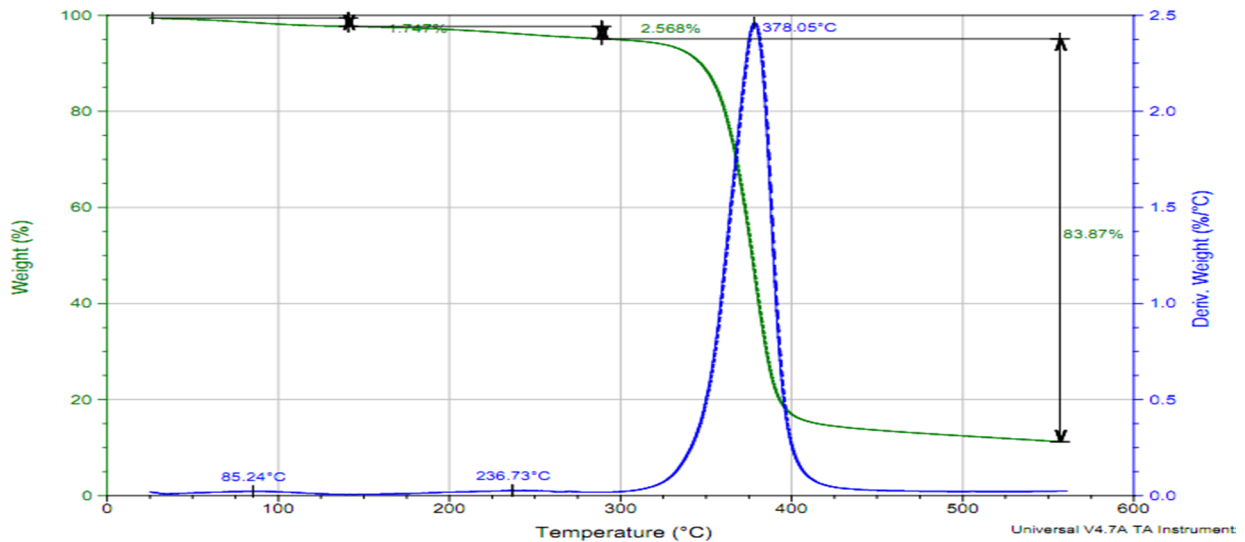


Figure III.13 Courbes ATG et DTG du TAC

La courbe ATG de la membrane en TAC seul montre trois étapes essentielles de dégradation, la première étape est entre 25 et 300°C, dans cette dernière on distingue deux pics, l'un à 85,24°C et l'autre à 236,73°C. Le taux de matière dégradée durant cette étape est faible (1,747% pour le premier pic et 2,568% pour le second), cette étape correspond à l'évaporation de l'eau adsorbée et liée au TAC, ce dernier étant relativement hydrophile, et la volatilisation des traces de solvant (DCM) dont le température d'ébullition est de 40°C.

La deuxième étape, et la plus importante en termes de quantité de matière dégradée, est entre 300 et 400°C avec un pic correspondant à un maximum à la température de 378,05°C. C'est l'étape de la dégradation de la chaîne principale de TAC (83,87% de la matière est dégradée durant cette étape).

Une troisième étape, étape de carbonisation des produits en cendres, commence à partir d'environ 400°C.

Senhadji et al [23] ont constaté que la membrane en TAC seul est thermiquement dégradée en une seule étape, après la perte de l'eau, à une température de 325°C, et que 81% de la masse initiale est perdue dans cette étape après laquelle les composés formés seront carbonisés. Le thermogramme obtenu est sur la figure III.14

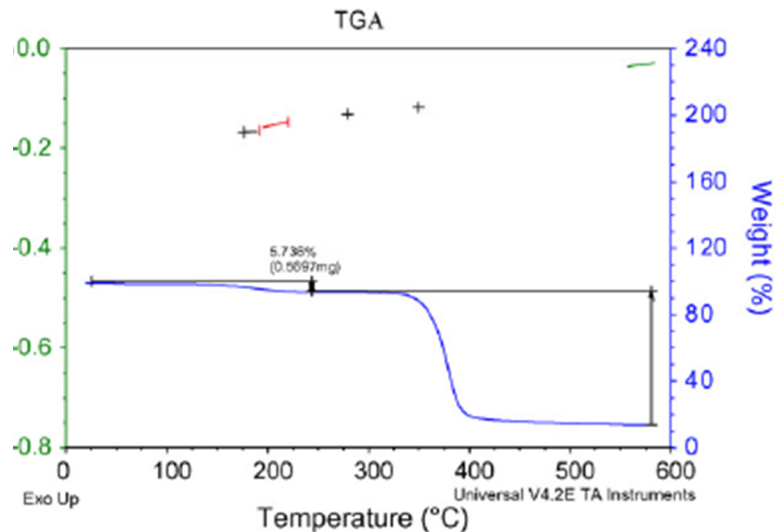


Figure III.14 Thermogramme du TAC [23]

Nous remarquons que le pourcentage de masse de TAC dégradée pendant l'étape principale est proche de celui que nous avons trouvé, même remarque pour le pourcentage de masse perdue lors de la volatilisation de l'eau.

III.5.1 Effet du plastifiant sur le comportement thermique des membranes

La figure III.15 montre les courbes ATG et DTG d'une membrane préparée avec 35,44% en masse de plastifiant.

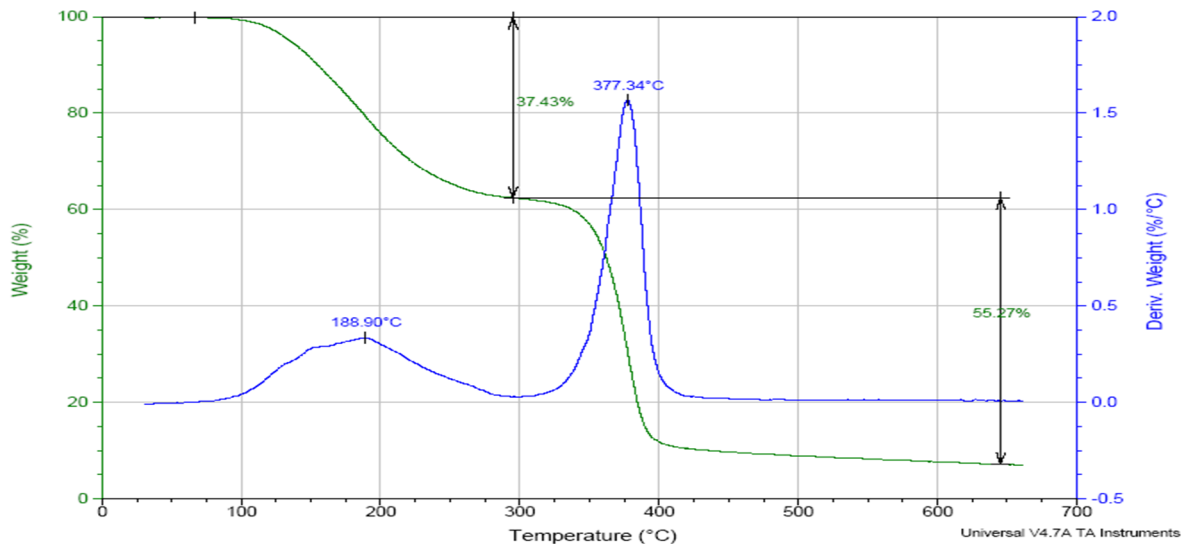
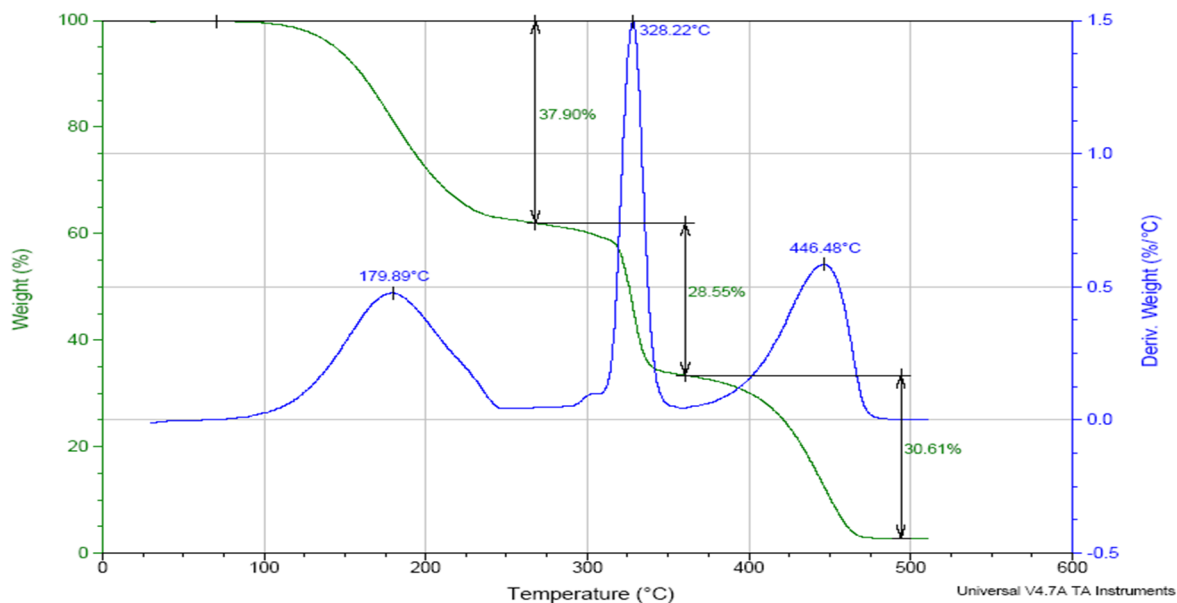


Figure III.15 Courbe ATG et sa dérivée d'une membrane en TAC plastifiée à 35,44% en masse.

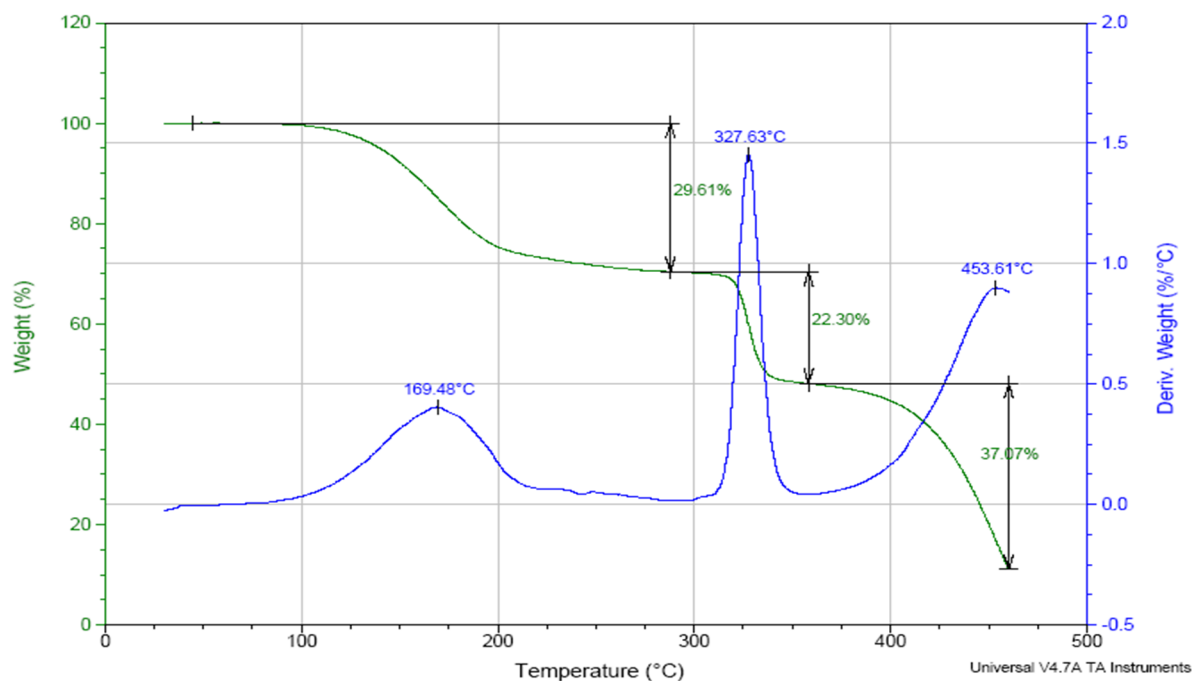
Sur la figure III.15 on voit l'apparition d'une nouvelle perte de masse par rapport à la courbe de TAC seul, cette chute correspond à la volatilisation du plastifiant à 188,9°C. Sachant que la température d'ébullition de NPPE est entre 177 et 178 °C, le pic est donc décalé vers la droite de 10°C par rapport à la température d'ébullition du plastifiant, ce qui signifie que ce dernier est relativement retenu par les chaînes de TAC. Le pourcentage de masse dégradée est de 37,43% et la membrane est préparée avec 35,44%, cette légère différence de 1,99% peut s'expliquer par l'évaporation de l'eau et la volatilisation des matières volatiles, étape confondue dans ce même intervalle.

III.5.2 Effet des liquides ioniques sur le comportement thermique des membranes

La figure III.16 représente les courbes ATG et DTG pour les membranes de TAC contenant les liquides ioniques.



(a)



(b)

Figure III.16 Courbes DTG dérivées de membranes préparées avec (a) 35,57% en masse de L1 et (b) 56,2% en masse de L2.

En présence de liquides ioniques, nous constatons que les membranes présentent trois chutes de masse alors que les membranes ne contiennent que la matrice polymères et le liquide

ionique. Nous remarquons aussi que le pic correspondant à la dégradation principale des chaînes de TAC recule, en présence des liquides ioniques, d'environ 50°C, ce qui nous laisse supposer l'existence d'interactions entre les liquides ioniques et la matrice polymère, ou suite la première dégradation, il y a formation d'un nouveau composé, dû à la présence du liquide ionique, et ce dernier se dégrade avant la température de carbonisation du TAC et laisse apparaître la troisième dégradation observée sur la figure III.16.

Pour le liquide ionique L1, il est présent à 35,57% en masse dans la membrane et la première perte de masse de la membrane concernée est de 37,9%, cette dernière peut donc correspondre à la volatilisation de L1 (et de l'eau). Mais pour L2, il est présent à 56,2% de la membrane, et la première chute de masse est de 29,61% pour la membrane le contenant, d'où l'hypothèse des interactions entre les liquides ioniques et le TAC.

III.6 Propriétés mécaniques des membranes

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques et notamment la rigidité de nos matériaux nous avons réalisé des mesures de traction uni axiale conformément au protocole défini dans le paragraphe II.2.6.

La courbe de traction de la membrane en TAC seul, représentant la contrainte appliquée sur l'éprouvette en fonction du taux de déformation du matériau, est illustrée sur la figure III.17.

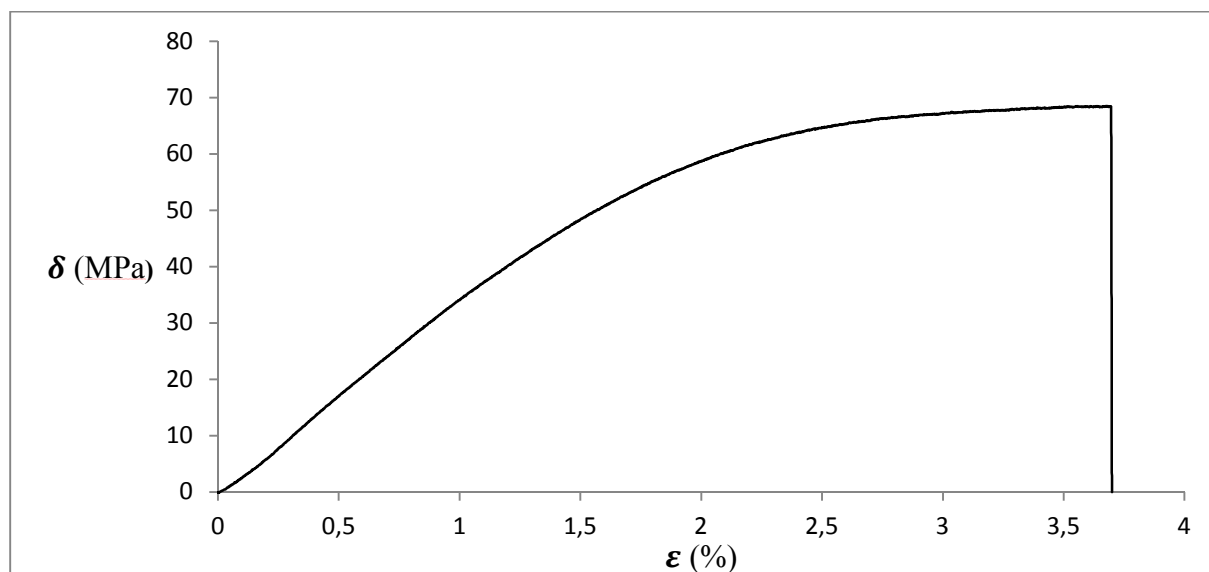


Figure III.17 Courbe de traction de la membrane en TAC.

De la courbe de traction de TAC, nous déduisant la contrainte à la rupture qui est $\sigma_r=62$ MPa. Cette valeur de contrainte à la rupture est assez élevée pour une membrane polymère. Le taux de déformation maximal (déformation à la rupture) $\epsilon_r=6,6\%$, ce qui est un taux très faible pour un matériau polymère. Le module de Young correspondant est $E= 3365$ MPa, cette valeur très élevée du module de Young traduit le caractère non élastique (rigide) de la membrane en TAC seul.

Nous comparons ces résultats avec ceux obtenus par Ouazine [24] sur des membranes de polysulfone (PSF) qui sont très utilisées en perméation gazeuse, il a trouvé pour la membrane de PSF vierge un module de Young $E=150$ MPa, des valeurs de 650 MPa [25], 110 MPa [26] et 384 MPa [27] ont également été trouvées par d'autres auteurs pour des membranes en PSF vierges. Ces valeurs sont nettement inférieures à celle que nous avons trouvé pour la membrane de TAC vierge, ce qui signifie que cette dernière est beaucoup plus rigide, ce qui explique la préférence du PSF pour des applications de perméation gazeuse.

III.6.1 Effet de la présence du plastifiant sur les propriétés mécaniques de cette dernière

La figure III.18 illustre la courbe de traction que nous avons obtenu avec une membrane de TAC plastifiée.

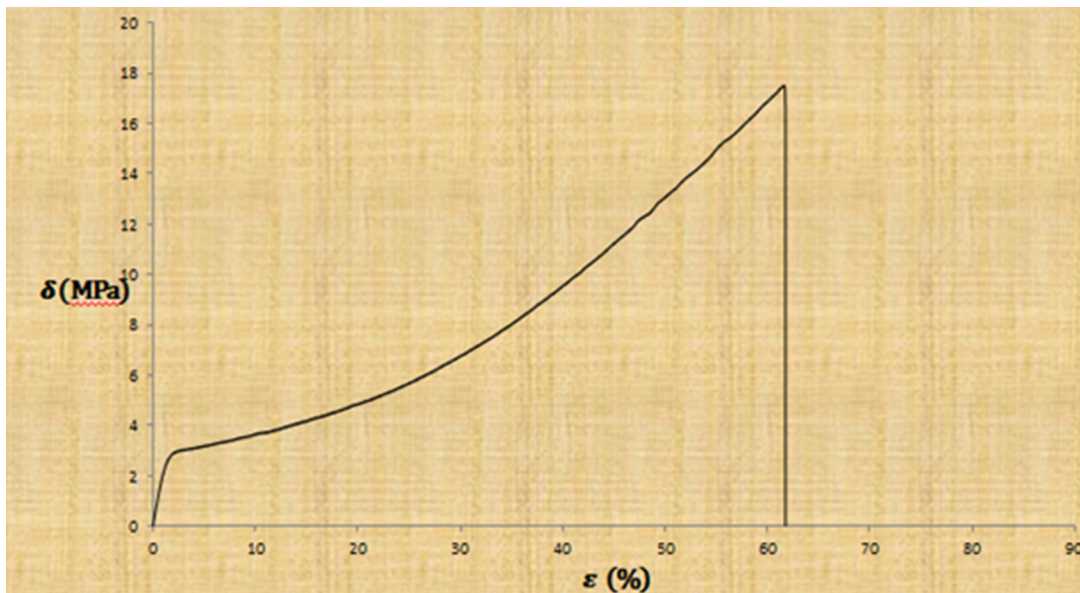


Figure III.18 Courbe de traction de la membrane de TAC plastifiée

Chapitre III

La courbe de traction de la membrane en TAC plastifié est une courbe caractéristique d'un comportement élastique.

Le module de Young tiré de cette courbe est $E = 350$ MPa, ce qui reflète une très grande élasticité par rapport au cas de la membrane non plastifiée. La valeur de la contrainte à la rupture diminue jusqu'à $\sigma_r = 14$ MPa ce qui traduit l'acquisition d'un caractère ductile par la membrane suite à l'addition du plastifiant, ce constat est également soutenu par une augmentation du taux de déformation jusqu'à $\epsilon_r = 60\%$.

Ouazine [24] a également déterminé le module de Young pour une membrane de PSF plastifiée avec le dibutylphtalate (DBP) comme plastifiant. Il a obtenu une valeur de $E = 142,88$ MPa pour un taux de 20% de DBP. Ce qui signifie une diminution du module d'élasticité de 22% après addition du plastifiant, nous avons observé le même résultat lors de l'addition du NPPE à la membrane de TAC, le module de Young dans notre cas diminue de 3365 MPa à 350 MPa, c'est-à-dire de 10,4%, pour un taux de 62,2% de NPPE. Il est donc évident que l'effet du DBP sur le PSF est plus important que celui du NPPE sur le TAC en terme d'augmentation de l'élasticité des membranes.

III.6.2 Effet de la présence des liquides ioniques sur les propriétés mécaniques des membranes

Tableau III.9 Valeurs des paramètres mécaniques suite à l'addition des liquides ioniques

	Déformation	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (MPa)
TAC	6,6	62	3365
TAC + L1	44	18	157
TAC + L2	40	8	89
TAC + P	60	14	350

L'effet des deux liquides ioniques sur les propriétés mécaniques des membranes est similaire à celui du plastifiant.

Par addition des liquides ioniques et du plastifiant, la membrane gagne en élasticité et en taux de déformation, mais sa résistance à la rupture diminue.

Chapitre III

Ceci peut s'expliquer par l'effet de la plastification du polymère, les molécules du plastifiant se mettent entre les chaînes du polymère, ce qui augmente le volume libre entre ces dernières et leur procure une facilité de glisser les unes sur les autres, ce qui rend le matériau plus étirable mais moins résistant à la rupture.

L'effet inverse a été constaté par Ouazine [24] sur les membranes de PSF lors de l'addition de l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) comme extractant et en absence de plastifiant, tel que cet additif a fait croître le module de Young de $E=150,22$ MPa à $E=314,05$ MPa, et donc donne une membrane plus rigide. Noter que les transporteurs utilisés dans notre cas (L1 et L2) diffèrent du D2EHPA.

Ceci s'explique par le fait que la matrice polymère et le transporteur utilisés par Ouazine [24] sont différents des nôtres de part leur nature chimique.

Chapitre III

Partie B : Propriétés de perméation gazeuse

Chapitre III Résultats et discussion

Partie B : Propriétés de perméation gazeuse

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier les propriétés de perméation gazeuse des films de TAC, de TAC plastifié et de TAC contenant le liquide ionique L2, et ceci à partir des cinétiques de perméation réalisées pour trois diffusants : l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone. Ces molécules sont susceptibles de générer des interactions spécifiques avec les différentes phases de la membrane, à savoir : la matrice, la charge, ainsi que l'interface matrice/charge.

III.7 Perméabilité aux différents gaz

Les valeurs des perméabilités sont obtenues pour les trois gaz, en utilisant des membranes de différentes composition ainsi que le support de silicone utilisé, et ce, à 25°C et sous un gradient de pression de 4 bar.

Tableau III.10 Perméabilités des différentes membranes aux gaz.

Perméabilité en barrer	O ₂	N ₂	CO ₂
CTA	8,01	2,57	34,1
CTA + Plastifiant	7,45	2,94	51,19
CTA + L2	21,2	14,27	146,9
silicone	453,5	210,3	1620,9

D'après les résultats obtenus, on constate que le CO₂ est le gaz le plus rapide à travers les membranes utilisées, ceci pouvant être expliqué par deux facteurs essentiels : le premier c'est que le CO₂ est d'une grande affinité aux polymères, dans l'écrasante majorité des polymères, le CO₂ est un gaz rapide, le second c'est que la molécule de CO₂ possède un diamètre cinétique très faible, ce qui facilite sa diffusion à travers la matrice solide.

En revanche, l'azote (N₂) possédant un diamètre cinétique plus élevé et moins d'affinité aux polymères, s'avère comme étant le gaz le plus long à travers nos membranes.

Chapitre III

Pour l'oxygène (O₂), il est d'une perméabilité intermédiaire entre les deux gaz précédents.

$$Pe(CO_2) > Pe(O_2) > Pe(N_2)$$

Ce classement des perméabilités est en accord avec celui trouvé par Senhadji et al [28] avec des MPI à base de TAC plastifiées par le NPPE et contenant le D2EHPA comme transporteur.

Les polyimides sulfonés sont également très utilisés en perméation gazeuse, nous comparons les valeurs de perméabilité que nous avons obtenu avec celle obtenues par F.Piroux et al [29] dans son travail sur le mécanisme de transport gazeux dans les polyimides sulfonés préparés à base des diamines suivant :

9,9-bis(4-Aminophenyl)fluorene (CARDO)

bis[4-(4-Aminophenoxy)phenyl hexafluoropropane] (BDAF)

oxydialine (ODA)

Tableau III.11 Perméabilités des membranes en polyimides [29]

	O ₂	N ₂	CO ₂
CARDO	24	4,5	164
CARDO/ODA	11	1,7	70
BDAF	3,6	0,64	23
ODA	0,83	0,1	5,2

Pour chaque gaz utilisé, les valeurs obtenues par Piroux [29] pour les polyimides sont de même ordre de grandeur que celles que nous avons obtenu.

On voit que le classement des valeurs de perméabilités est même que celui que nous avons obtenus et est le même que celui obtenu par Senhadji et al [28]. Il est donc question de la nature du gaz plus que la nature du polymère. En plus de leur solubilité, le diamètre cinétique des gaz est un paramètre déterminant dans la perméation.

Tableau III.12 Diamètres cinétiques des molécules gazeuses considérées [30]

Gaz	O ₂	N ₂	CO ₂
Diamètre cinétique en (pm)	346	364	330

Chapitre III

Nous remarquons que plus le diamètre cinétique est faible, plus la perméabilité du gaz est grande, et ce, pour les différents polymères cités.

Du point de vue composition des membranes, on déduit que l'addition du liquide ionique L2 augmente la perméabilité aux trois gaz, l'addition du plastifiant augmente la perméabilité au CO₂ et à l'azote et diminue la perméabilité à l'oxygène. Ceci est illustré sur la figure III.19

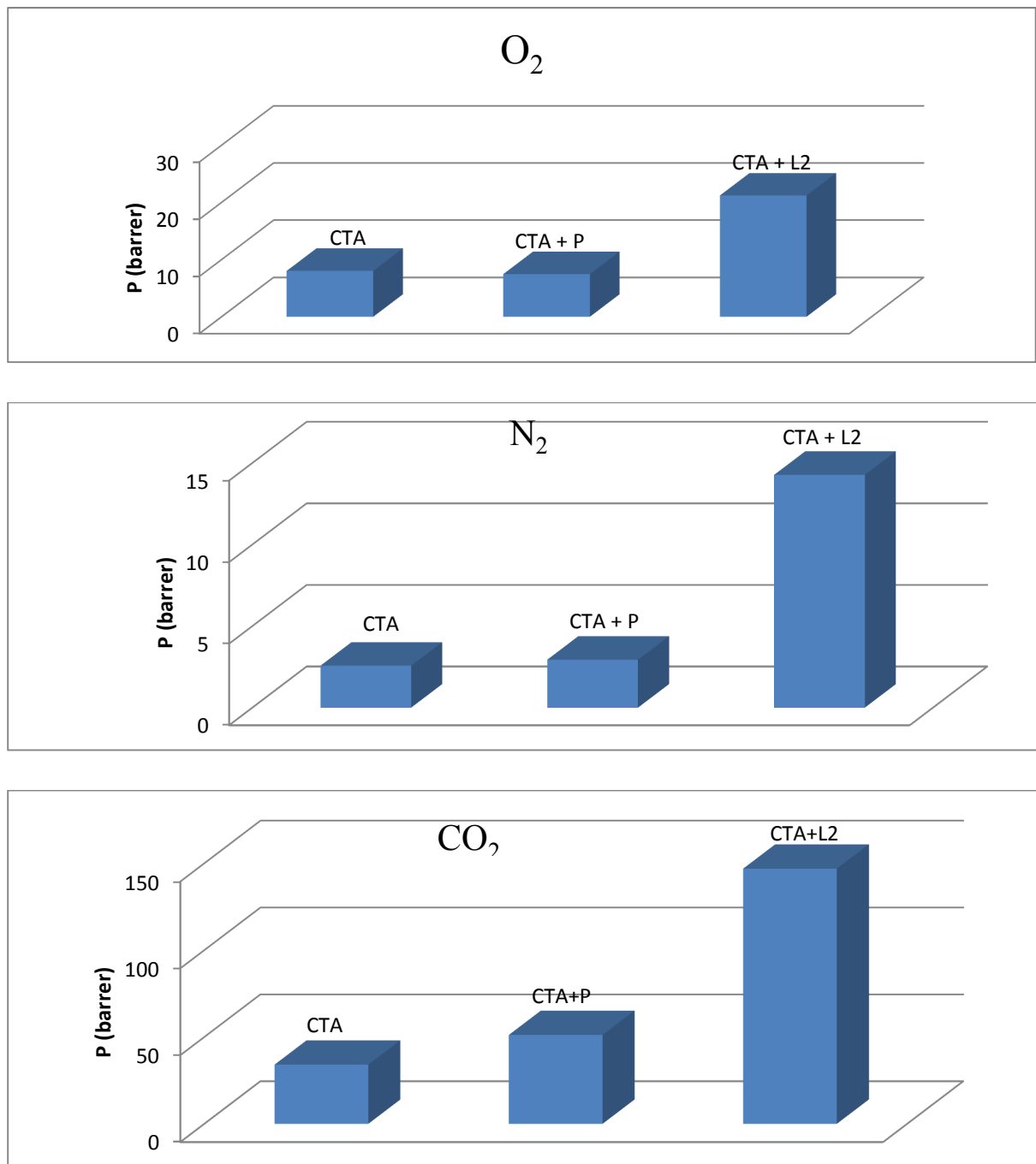


Figure III.19 Représentation graphique des valeurs des perméabilités de différentes membranes.

III.8 Sélectivités des membranes

L'aptitude des membranes à réaliser des séparations entre les gaz utilisés est caractérisée par les sélectivités des membranes vis-à-vis des différents couples de gaz envisageables. Le tableau III.13 montre les valeurs des sélectivités obtenues après calcul

Tableau III.13 Sélectivités des membranes

	α_{CO_2/N_2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/O_2}
CTA	13,3	3,1	4,3
CTA + Plastifiant	17,4	2,5	6,9
CTA + L2	11,3	1,6	6,9
Silicone	7,7	2,1	3,6

Ces résultats montrent que pour la séparation du couple CO_2/N_2 , la membrane de TAC plastifié est d'une meilleure performance. Pour le couple O_2/N_2 , la membrane de TAC seul présente une plus grande sélectivité. Et pour le couple CO_2/O_2 , la membrane de TAC contenant le liquide ionique L2 et celle de TAC plastifiée sont les mieux adaptées.

O.Senhadji [28] a également déterminé les sélectivités des membranes en TAC, en TAC plastifiée et en TAC contenant du DEHPA comme transporteur.

Tableau III.14 Permsélectivités des membranes de TAC [25]

	α_{CO_2/N_2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/O_2}
TAC	26	4,3	6
TAC + 2-NPOE	21,6	2,4	9
TAC+2-NPOE+ DEHPA	16,2	2,3	7

Pour la séparation CO_2/N_2 , Senhadji et al [28] ont trouvé de meilleures sélectivités tant en utilisant la membrane de TAC seul ou avec plastifiant, pour les couples O_2/N_2 et CO_2/O_2 , ses valeurs sont proches des nôtres.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

A travers ce travail, nous avons été amenés à étudier la perméation de membranes composites de matrice polymère, et de caractériser nos matériaux.

Les membranes préparées sont de faible épaisseur, et leur profil d'épaisseur est irrégulier, à l'exception des membranes contenant le liquide ionique L2, celles-ci montrent un profil relativement homogène. Il est donc possible de régulariser le profil des membranes en agissant sur leur composition en ce liquide ionique.

Nous avons pu agir sur la porosité des membranes de TAC, initialement très poreuse, en introduisant les différents additifs, et nous avons constaté que chaque additif affecte d'une manière spécifique cette porosité, de cette manière, on peut moduler la porosité des membranes selon les besoins de la perméation gazeuse.

L'asymétrie des membranes de TAC a pu être franchie, et on a obtenu des membranes symétriques mais denses.

Nous n'avons pas constaté d'interaction entre le plastifiant et la matrice polymère, mais l'analyse thermique nous laisse supposer des interactions entre les liquides ioniques et le TAC.

Le TAC étant relativement hydrophile, nous avons remarqué que ce caractère peut être accentué par l'addition du plastifiant ou du liquide ionique L1 à la membrane, et que le liquide ionique L2 fait diminuer l'énergie de surface du TAC .

La matrice de TAC a montré une résistance thermique allant jusqu'à 378°C, ce qui est une température assez élevée et qui élargie l'application de ces membranes pour la séparation gazeuse au niveau industriel.

Le problème de la rigidité des membranes de TAC a pu être touché, et ce, en introduisant le plastifiant et les liquides ioniques, ce qui a donné des membranes plus élastiques et plus ductiles, mais avec une résistance à la rupture plus faible.

L'addition du plastifiant et du liquide ionique L2 font augmenter la perméabilité des membranes de TAC, et ce vis-à-vis des trois gaz considérés.

Les membranes deviennent plus sélectives pour le CO₂, et moins sélectives pour l'oxygène.

Conclusion

En perspectives, il serait intéressant de faire une étude poussée sur les interactions entre les liquides ioniques utilisés et le TAC, et de faire des modifications de surface des membranes, il est de même pour l'application de ces dernières à la séparation d'autres gaz, tels que l'hydrogène et l'oxygène, et d'étudier leur comportement en milieux aqueux, et ce, pour une applications allant jusqu'à la pile à combustible.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Lian-Ming SUN , Jean-Yves. THONNELIER. Perméation gazeuse, j2810 Techniques de l'Ingénieur (2012)
- [2] Jean-Pierre AGOSTINI, Jean CHARPIN. Perméation gazeuse, j2800 Techniques de l'Ingénieur. (2012)
- [3] Klopffer, M. H. and Flaconnèche, B. Transport properties of gases in polymers: bibliographic review. Oil and Gas Science and Technology 56(3). (2001)
- [4] Michel ALEXANDRE, Jean-Pierre QUAEGEBEUR .Enrichissement de l'uranium – Procédés d'enrichissement. Bn3596. Techniques de l'ingénieur. (2012).
- [5] Ounissa SENHADJI-KEBBICHE. Transport des Métaux par Membranes d’Affinité. Etude et Application. Thèse de doctorat. Laboratoire des matériaux organiques de l’université de Béjaia, Algérie. (2008).
- [6] H. Strathmann. University of Colorado. Introduction to membrane science and technology. (2000)
- [7] YKENE BOUCHAKOUR Zohra. Transport facilité des cations Zn^{+2} et Cd^{+2} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP). Mémoire de magister. Université de Tizi Ouzou, Algérie. (2011)
- [8] NECHAD Amel. Elaboration d’une membrane de filtration d’eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggai. Mémoire de magister. Université de Chlef. Algérie. (2009)
- [9] Yannick LANTERI. Transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté. France. (2009).

Références bibliographiques

- [10] Klopffer, M. H. and Flaconnèche, B. Transport properties of gases in polymers: bibliographic review. *Oil and Gas Science and Technology* 56(3), 223–244 (2001).
- [11] Mark, J. E., editor. *Physical properties of polymers handbook*, chapter 61. Springer, 2nd edition (2007).
- [12] Naito, Y., Kamiya, Y., Terada, K., Mizoguchi, K., and Wang, J. S. Pressure dependence of gas permeability in a rubbery polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 945–950 (1996).
- [13] Michaels, A. S. and Parker Jr, R. B. Sorption and flow of gases in polyethylene. *J. of Polymer Science* 41, 53–71 (1959).
- [14] Michaels, A. S., Vieth, W. R., and Barrie, J. A. Solution of gases in poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Phys.* 34, 1–12 (1963).
- [15] Long D. Nghiema, Patrick Mornanea, Ian D. Potter, Jilska M. Perera, Robert W. Cattrall, Spas D. Kolev, Long D. Nghiema, Patrick Mornanea, Ian D. Potter, Jilska M. Perera, Robert W. Cattrall, Spas D. Kolev.
- [16] Aitali Salima, Kebiche-Senhadji Ounissa, Mansouri Lynda and Benamor Mohamed. Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs). Elsevier (2012). 33, 38-46.
- [17] Gaëlle GUILLEMOT. Compréhension des mécanismes à l'origine de l'adhésion de *Saccharomyces cerevisiae* sur acier inoxydable - Implications pour l'hygiène des surfaces en industrie agroalimentaire. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. France. (2006).
- [18] Benjamin ALEXANDRE. Etude des propriétés de transport d'un matériau hybride polyamide 12/montmorillonites. Thèse de doctorat. Université de Rouen. France. (2008).
- [19] 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 (2) (2004) 177–185.

Références bibliographiques

- [20] O. Kebiche-Senhadji, S. Bey , G. Clarizia, L. Mansouri, M. Benamor. Gas permeation behavior of CTA polymer inclusion membrane (PIM) containing an acidic carrier for metal recovery (DEHPA). *Separation and Purification Technology*. (2011) 80, 38-44.
- [21] Omar Arous, Fairouz Saad Saoud, Mourad Amara, Hacène Kerdjoudj. Efficient Facilitated Transport of Lead and Cadmium across a Plasticized Triacetate Membrane Mediated by D2EHPA and TOPO. *Materials Sciences and Applications*, 615-623. (2011).
- [22] Manuela Florea-Spiroiu , Mihaela Olteanu , Viorica Stanescu _ and G. Nechifor. Surface tension components of plasma treated polysulfone membranes. ARS Docendi Publishing House. (2008)
- [23] Ounissa Kebiche-Senhadji, Lynda Mansouri, Sophie Tingry, Patrick Seta, Mohamed Benamor. Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers. *Journal of Membrane Science* 310 (2008) 438–445.
- [24] Louanas OUAZINE. Effet des additifs sur la morphologie des membranes synthétiques. Application au transport des ions métalliques en solution aqueuse. Mémoire de magister. Université de Béjaia. Algérie. (2009).
- [25] S. Noorani, J. Simonsen, S. Atre. Nano-enabled microtechnology: polysulfone nanocomposites incorporating cellulose nanocrystals. *Cellulose* 14 (2007) 577–584.
- [26] Y-L. Liu, C-H. Yu, L-C. Ma, G-C. Lin, H-A. Tsai, J-Y. Lai. The effects of surface modifications on preparation and pervaporation dehydration performance of chitosan/polysulfone composite hollow-fiber membranes. *Journal of Membrane Science* 311 (2008) 243–250.

Références bibliographiques

[27] Z. Fan, Z. Wang, N. Sun, J. Wang, S. Wang. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers. *Journal of Membrane Science* 320 (2008) 363–371.

[28] F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, M. Pinéri, G. Gebel. Gas transport mechanism in sulfonated polyimides Consequences on gas selectivity. *Journal of Membrane Science* (2002) 241-253.

[29] Rémy AUDINOS. Membranes semi-perméables, Membranes de perméabilité gazeuse. k367. *Techniques de l'ingénieur*. (2012).

Résumé

Nous avons élaboré, par évaporation de solvant, des membranes polymères composites, à base de triacétate de cellulose, nous avons utilisé comme additifs un plastifiant et deux liquides ioniques.

Après élaboration, nous avons effectué la caractérisation des membranes par différentes méthodes : mesure de l'épaisseur, microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge, mesure d'angle de contact, analyse thermogravimétrique et traction mécanique.

Cette caractérisation nous a permis de connaître le profil d'épaisseur de nos membranes, et nous avons déduit que ce dernier peut être contrôlé. La porosité des membranes est également modulable d'après ce que montre l'analyse MEB qui montre aussi que les membranes élaborées peuvent être symétriques ou asymétriques selon leur composition. Nous n'avons pas constaté d'interaction entre le plastifiant et la matrice polymère, mais l'analyse thermique nous laisse supposer des interactions entre les liquides ioniques et le polymère utilisé. Les différents additifs utilisés ont un effet sur l'hydrophilicité des membranes. L'analyse thermogravimétrique a montré que le triacétate de cellulose est d'une résistance thermique assez élevée pour des applications de perméation gazeuse. La matrice polymère seule est rigide, mais par ajout de plastifiant et des liquides ioniques, elle devient plus élastique mais moins résistante à la rupture.

Nous avons aussi soumis les membranes élaborées à des tests de perméation gazeuse en utilisant comme gaz : l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'azote.

Nous avons trouvé que la perméabilité aux trois gaz devient plus importante en présence des additifs utilisés, et par addition de ces derniers, les membranes deviennent plus sélectives pour le dioxyde de carbone et moins sélectives pour l'oxygène.