

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université A. MIRA Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté par

M^r Ouazine Louanas

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

THEME

Effet des additifs sur la morphologie des membranes synthétiques. Application au transport des ions métalliques en solution aqueuse.

Devant le jury composé de :

M ^r A. SEKKI	Professeur U. de Sétif	Président
M ^r H. DJIDJELLI	Professeur U. de Béjaia	Examinateur
M ^r M. HAMACHI	Maitre de Conférence U. de Béjaia	Examinateur
M ^r M. BENAMOR	Professeur U. de Béjaia	Rapporteur

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire des matériaux organiques, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, de L'Université Abderrahmane Mira de Béjaia sous la direction du professeur M. BENAMOR.

Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier M^r M. BENAMOR, Professeur à l'université de Béjaia de m'avoir proposé ce sujet et dirigé durant sa réalisation. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.

Ma reconnaissance va également à M^r A. SEKKI, Professeur à l'université de Sétif, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'évaluer ce travail et de présider le jury.

Que M^r H. DJIDJELLI, Professeur à l'université de Béjaia et M^r M. HAMACHI, Maître de Conférence à l'université de Béjaia, trouvent ici mes plus vifs remerciements pour avoir voulu mobiliser leurs temps et leurs compétences pour juger ce travail.

J'exprime ma sincère gratitude à M^r S. BEY, membre de l'équipe de recherche, Maître Assistant à l'université de Béjaia, qui m'a constamment dirigé et encouragé.

Je ne saurais oublier de remercier tous mes collègues de l'équipe surtout Salima, Malek, Zakia, Taous et M^{me} Senhadji et les techniciens du bloc 11, M^r MAMASSE, M^{me} BENAMOR et M^{me} BARADAI, pour l'aide efficace qu'ils m'ont apporté durant toute la période de réalisation de ce mémoire.

Que toute personnes qui par un geste ou une discussion ont apporté bien plus que l'acte, reçoivent mes sincères remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents

Mes frères et sœurs

Toute ma famille

Tous mes amis (es)

O. Louanas

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

CHAPITRE I: MEMBRANES SYNTHETIQUES

I-1 Introduction	9
I-2 Définition de la membrane	9
I-3 Classification des membranes	9
I-4 Préparation et formation des membranes	11
I-4-1 Agglomération	11
I-4-2 Étirement	11
I-4-3 Lixiviation	12
I-4-4 Irradiation-corrosion	12
I-4-5 Inversion de phase	13
I-4-5-1 Précipitation par évaporation du solvant	13
I-4-5-2 Précipitation à partir de la phase vapeur	13
I-4-5-3 Précipitation par évaporation contrôlée	13
I-4-5-4 Précipitation thermique	14
I-4-5-5 Précipitation par immersion	14
I-5 Séparation des phases par immersion-précipitation	14
I-5-1 Aspect thermodynamique	15
I-5-2 Aspect cinétique :	17
I-5-3 Facteurs à l'origine de la structure de la membrane formée	18
I-5-3-1 Polymère	18
I-5-3-2 Système solvant/non-solvant	18
I-5-3-3 Composition de la solution polymère	19
I-5-3-4 Composition du bain de coagulation	19

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

II-1 Matériel	20
II-2 Préparation des membranes	20
II-3 Caractérisation des membranes	21
II-3-1 Analyse au microscope électronique à balayage	21
II-3-2 Absorption de l'eau et porosité apparente	22
II-3-3 La diffraction des rayons X (DRX)	22
II-3-4 Analyse thermique	22
II-3-5 Analyse mécanique	23
II-3-6 Mesures des angles de contact	23
II-4 Application des membranes préparées	23
II-4-1 Test de microfiltration	24
II-4-2 Extraction solide- liquide	24

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 Caractérisation des membranes	25
III-1-1 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)	25
III-1-2 Analyse thermique ATG	28
III-1-3 La diffraction des rayons X (DRX)	31
III-1-4 Porosité des membranes	32
III-1-5 Epaisseur des membranes	33
III-1-6 Test mécanique	34
III-1-7 Angle de contact	35
III-1-8 Absorption de l'eau	36
III-2 Applications des membranes	37
III-2-1 Essai de microfiltration	37

III-2-2 Extraction solide-liquide	39
III-3 Mécanisme de formation des membranes	40
Conclusion	44
Bibliographie	46

Liste des figures

Figure (I-1) : Membrane sélective _____	9
Figure (I-2) : Schéma illustrant la morphologie, les matériaux et la configuration de quelques membranes synthétiques _____	10
Figure (I-3) : Schéma illustrant le processus d'agglomération. _____	11
Figure (I-4) : Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiation-corrosion _____	12
Figure (I-5) : Schéma d'un diagramme de phase ternaire isotherme d'un mélange polymère, solvant et non-solvant. _____	14
Figure (I-6) : Schéma de la cinétique d'inversion de phase par immersion. L représente l'épaisseur initiale de la solution polymère et l(t) son épaisseur à l'instant t. _____	17
Figure (II-1) : Formules chimiques des différents produits utilisés : (a) Polysulfone (PSF), (b) l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA) et (c) dibutylphtalate. _____	20
Figure (II-2) : Installation de micro filtration pour la mesure du flux d'eau. _____	23
Figure (III-1) : Images des membranes (PSF/DBP/DEHPA) obtenues par analyse au microscope électronique à balayage : (a) 100/00/00, (b) 80/20/00, (c) 60/20/20, (d) 50/20/30, (e) 40/20/40 et (f) 60/00/40. _____	27
Figure (III-2) : Courbes ATG et DTG des différentes membranes. _____	29
Figure (III-3) : Composition des membranes préparées. _____	30
Figure (III-4) : Spectre DRX de la membrane à base de PSF vierge. _____	31
Figure (III-5) : Spectres DRX des membranes à base de PSF et PSF/Additifs. _____	32
Figure (III-6) : Porosité des membranes de PSF et PSF/additifs. _____	33
Figure (III-7) : Epaisseurs des membranes PSF et PSF/Additifs. _____	33
Figure (III-8) : Effet de la porosité sur la rigidité des membranes. _____	34
Figure (III-9) : Effet de la concentration du plastifiant et de l'extractant par rapport au polymère sur la résistance des membranes. _____	35
Figure (III-10) : Angle de contact des membranes préparées. _____	36
Figure (III-11) : Absorption d'eau à l'équilibre par les différentes membranes. _____	37
Figure (III-12) : Perméabilité des membranes de PSF et PSF/additifs. _____	38
Figure (III-13) : Flux d'eau en test d'ultrafiltration à travers les membranes de PSF et PSF/Additifs. _____	38
Figure (III-14) : Le pourcentage d'extraction de cadmium par les différentes membranes pour des concentrations de la solution cadmium de 10, 15 et 20 ppm. _____	39

- Figure (III-15) :** Les masses de cadmium extraites par les différentes membranes pour des concentrations initiales de cadmium de 5, 10, 15 et 20 ppm. _____ 40
- Figure (III-16) :** Processus d'inversion de phase : Types de transition de phase. _____ 41
- Figure (III-17) :** Schéma illustrant les différentes étapes de formation des membranes : (a) immersion dans le bain de coagulation, (b) formation de la peau, (c) formation de la couche intermédiaire et (d) formation de la sous couche. _____ 42

Glossaire

- Aliquat 336** : Tricaprylméthylammonium ;
- ATG** : Analyse thermogravimétrique ;
- BSA** : Albumine du sérum de bœuf ;
- CdCl₂** : Chlorure de cadmium ;
- CTA** : Triacétate de cellulose ;
- CYANEX 272** : bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphorique ;
- DBP** : Dibutylphthalate ;
- DEHPA** : Acide di(2-éthylhexyl) phosphorique ;
- DMAc** : Diméthylacétamide ;
- DMF**: Diméthylformamide ;
- DRX** : Diffraction de rayon X ;
- EWC** : Taux de gonflement ;
- FH**: Flory-Huggins;
- HCl** : Acide chlorhydrique ;
- MEB** : Analyse au microscope électronique à balayage ;
- NMP** : N-méthyle-2-pyrrolidinone ;
- NPOE** : 2-nitrophenyloctylether ;
- PEG** : Poly(éthylène glycol) ;
- PES** : Polyethersulfone ;
- PIM** : Polymère à inclusion ;
- PSF** : Polysulfone ;
- PVC** : Chlorure de Polyvinyle ;
- PVP** : Polyvinylpyrrolidone ;
- S.A.A** : Absorption atomique ;
- TBEP**: Tri(2-butoxyethyl) phosphate ;
- TEHP**: Tri(2-éthylhexyl) phosphate.

Introduction

Les techniques séparatives conventionnelles telles que la distillation, la cristallisation, la filtration, l'adsorption, l'échange d'ions et l'extraction par solvant, se sont récemment enrichies d'un groupe de procédés qui, comme élément principal, utilisent des membranes [1]. Les membranes ont plusieurs caractéristiques en commun qui les rendent plus attractives comme outil de séparation. Dans beaucoup de cas, les procédés membranaires sont plus rapides, plus efficaces et plus économiques que les techniques de séparation conventionnelles. Avec des membranes, la séparation est habituellement effectuée à des températures ambiantes, ainsi les constituants thermosensibles ou thermodégradables peuvent être traités sans altérer leurs propriétés physico-chimiques et biochimiques. Ceci est important dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et biotechnologique. Les membranes peuvent également être soigneusement préparées de sorte que leurs propriétés puissent être ajustées sur une tâche spécifique de séparation [2,3]. Les membranes sont capables de séparer les constituants des mélanges chimiques en fonction de propriétés permselectives [1-4].

Les membranes sont actuellement utilisées sur une large échelle pour produire de l'eau douce à partir d'eau de mer ou d'eau saumâtre, pour traiter des effluents gazeux ou liquides et en récupérer éventuellement les constituants valorisables, pour fractionner, purifier des solutions macromoléculaires dans les industries alimentaires et pharmaceutiques, pour débarrasser le sang de l'urée et de toxines diverses [1-4].

L'impact sur l'environnement des métaux lourds issus des effluents industriels devient de plus en plus considérable. Ces polluants minéraux sont déchargés dans la nature impliquant, de ce fait, des risques pour les organismes récepteurs [5]. L'application des techniques d'extraction pour l'extraction et la récupération des métaux est très significative de nos jours [6]. Une demande croissante de la production des métaux a mené à la recherche des méthodes plus efficaces et plus économiques de purification exigées par l'industrie. Les technologies membranaires sont devenues une alternative aux processus classiques utilisés pour les traitements des eaux résiduaires, la séparation et la récupération des métaux. Le transport sélectif des ions métalliques a été largement étudié avec les membranes liquides [7,8].

L'élément le plus important est la membrane elle-même. Au sens large, une membrane permselective est une interphase séparant deux milieux et contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique. Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotrope ou anisotrope, solide ou liquide, ionique ou neutre ; son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres et le transport a lieu par

diffusion ou convection, induit par des gradients de concentration, de pression, de potentiel électrique ou de température. Le terme membrane inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structures [1, 4].

La séparation résulte de différences entre les vitesses de transport. Celles-ci sont déterminées par les forces motrices agissantes sur les constituants, par leur mobilité et leur concentration dans l'interphase membranaire. La mobilité et la concentration déterminent le flux induit par une force motrice donnée ; la mobilité est fonction des dimensions moléculaires des constituants et de la structure du matériau membranaire, tandis que leur concentration dépend de leur compatibilité chimique [4].

La sélectivité, la perméabilité et la durée de vie sont en effet les trois principaux critères de succès d'une membrane et les techniques membranaires n'ont pu se développer qu'avec l'apparition de matériaux, dotés au plan du transport, de performances suffisantes [2].

La majeure partie des membranes utilisées dans les procédés de séparation sont actuellement élaborées par précipitation (coagulation) d'une structure solide cohérente, en général un polymère, à partir d'une solution homogène, selon des procédés qualifiés pour cette raison d'inversion de phases ou à séparation de phases [9-11]. L'intérêt de cette méthode est qu'il permet d'obtenir des structures diverses de membrane allant de structures denses jusqu'à des structures fortement asymétriques [9].

La thermodynamique et la cinétique de l'inversion de phase jouent un rôle important dans le mécanisme de formation et la morphologie finale de la membrane [2,12]. Plusieurs méthodes sont utilisées pour modifier la thermodynamique et la cinétique de l'immersion précipitation induisant à une modification de la structure de la membrane et ses propriétés [13]. L'une des options pour contrôler le processus de formation des membranes, est d'introduire un additif dans la solution de polymère [12].

L'inversion de phase par immersion précipitation est un procédé bien connu pour préparer une variété des membranes asymétriques. Dans cette technique, une solution homogène de polymère contenant un polymère et un solvant adéquat avec ou sans additif est enduit sur un support et immergée dans un bain de coagulation (dans certains cas après une période courte évaporation de solvant). L'interdiffusion du solvant et du non-solvant induit la séparation de phase liquide-liquide, c.-à-d, la formation d'une phase riche en polymère et d'une phase pauvre en polymère, abaissant de ce fait l'énergie libre du mélange. La solidification successive de la phase riche en polymère mène à une structure poreuse ou dense d'une part et symétrique ou asymétrique d'autre part. La morphologie et

la performance des membranes dépendent fortement de la thermodynamique aussi bien que de la cinétique du processus d'inversion de phase [2].

Le rôle de la précipitation de polymère est déterminé à chaque point par l'évolution de la concentration, qui alternativement est régie par la vitesse d'échange. Selon la vitesse de précipitation de polymère, les trois types suivants de membranes peuvent être obtenus [14].

1. Symétrique, avec une porosité presque égale à travers la section transversale de la membrane.
2. Asymétrique, avec une couche supérieure microporeuse ou dense mince sélective sur une sous-couche globulaire ou spongieuse macroporeuse plus épaisse.
3. Asymétrique, avec de grands vides et/ou des cavités sous forme doigt sous la couche supérieure microporeuse.

Une faible vitesse de précipitation mène à des membranes de type (1), tandis qu'une vitesse de précipitation élevée donne des membranes de type (3) [14].

Une des options pour contrôler le processus de formation des membranes ainsi que les propriétés des membranes obtenues est d'introduire un additif dans la solution de polymère. Plusieurs études ont été réalisées dans ce volet. L'ajout des additifs ont pour objectif de modifier la morphologie ou les propriétés thermiques, mécaniques chimiques et/ou sélectives des membranes. Les additifs peuvent être des polymères, des sels minéraux, des sels organiques, des surfactant, des plastifiants ou des extractants.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'effet des additifs à poids moléculaires élevés (polymères) sur la morphologie et les performances des membranes. Le polyvinylpyrrolidone (PVP) et poly(éthylène glycol) (PEG) sont largement utilisés [15-18].

Des membranes de polysulfone (PSF) ont été préparées par B. Chakrabarty et col [15] à partir des solutions polymères contenant 12% de PSF avec deux solvants différents, à savoir N-méthyle-2-pyrrolidinone (NMP) et le Diméthylacétamide (DMAc), séparément et le PEG avec des poids moléculaires moyens de 400Da, 6000Da et 20000Da comme additifs. Les membranes obtenues ont une structure asymétrique. Le PEG 6000 peut être un additif approprié pour préparer des membranes asymétriques ayant une couche superficielle dense et une sous-couche de type éponge. Avec l'augmentation du poids moléculaire de PEG, le nombre de pore aussi bien que la porosité de la membrane préparée ont été augmentés. Cependant, la taille moyenne des pores a été réduite. Ainsi, le PEG a été considéré comme un agent de formation de pores plutôt qu'un agent de réduction de la taille des pores. Le flux d'eau pure et la perméabilité hydraulique des

membranes ont été augmentés considérablement avec l'augmentation du poids moléculaire de PEG. Ils ont observé une augmentation significative de la rétention lors de la séparation de l'albumine du sérum de bœuf BSA quand le poids moléculaire de PEG a été augmenté de 400Da à 6000Da dans la solution polymère et une diminution de la rétention pour le PEG 20000Da.

L'effet de PEG sur la formation des membranes de polysulfone par immersion précipitation a été étudié par J-H. Kim et col [16]. Ils se sont intéressés au système PSF/NMP/Eau et le PEG avec différentes masses moléculaires comme additif. Ils ont constatés l'augmentation de la taille des pores ainsi que la porosité de la couche superficielle des membranes et la diminution de l'épaisseur de la couche superficielle avec l'augmentation de la quantité de PEG (600 g/mol) ou de la masse moléculaires du PEG ajouté à la solution polymère. Le flux d'eau pure augmente et la rétention diminue, avec l'augmentation de la concentration de PEG (600 g/mol) ou du poids moléculaire de PEG.

L'effet de l'ajout de polyvinylpyrrolidone (PVP) à la solution polymère polysulfone(PSF)/diméthylformamide(DMF) sur la morphologie et la perméabilité à l'eau des membranes préparées par immersion précipitation a été étudié par K-W. Lee et col [17]. Ils ont montré que le flux d'eau augmente avec l'ajout d'une faible quantité de PVP représentant un maximum de flux, ce dernier a chuté en augmentant la quantité de PVP. Quant à la morphologie des membranes, ils ont remarqué que les cavités ont été agrandies avec une faible quantité de PVP, celles-ci peuvent être éliminées en augmentant la quantité de PVP.

Le même résultat a été observé par M-J Han et col [18], avec le système PSF/NMP. Les cavités et la perméabilité des membranes ont été agrandies avec l'ajout de 5% de PVP. Celles-ci diminuent avec l'ajout de 10, 15 et 20 % de PVP. Ils ont expliqué cela par le fait que le PVP à 5 % accélère la séparation de phase et au delà de cette concentration, le PVP augmente la viscosité de la solution ce qui induit la séparation retardée des phases.

D'autres additifs sont utilisés à savoir les surfactants. A. Rahimpour et col [14] ont étudié le système PES/PVP/DMAC et un mélange d'eau et d'éthanol comme non solvant pour la préparation des membranes par immersion précipitation avec trois surfactants différents; anionique, cationique et non ionique comme additifs. Le lait et l'eau ont été utilisés comme solution d'alimentation dans les testes d'ultrafiltration. Les résultats obtenus indiquent que l'ajout de petites quantités de surfactants (0.5, 1, 1.5, et 2%) dans la solution

de polymère augmente la porosité de la sous-couche de la membrane, augmentant ainsi le flux d'eau pure et la perméabilité de l'eau du lait.

L'effet du span-80, un surfactant non ionique, sur la formation des membranes à fibres creuses à partir de la solution polymère polysulfone(PSF)/N-méthyle-2-pyrrolidinone(NMP) et leurs perméation de vapeur de la solution aqueuse d'éthanol a été étudié par H.A. Tsai et col [19]. L'ajout du span-80 à la solution polymère, supprime la formation de cavités augmentant ainsi le facteur de séparation et diminuant la vitesse de perméation. La taille des cavités diminue avec l'augmentation de la quantité de span-80 ajoutée.

Les plastifiants et les extractants sont utilisés pour préparer des membranes polymères à inclusion (PIMs). Le rôle de l'extractant est de faciliter le transport des ions métalliques à travers la membrane et celui du plastifiant est d'augmenter la perméabilité aussi bien que la flexibilité de la membrane [20]. Les PIMs sont généralement préparées par évaporation du solvant.

L'effet de l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA) comme extractant cationique et le chlorure de tricaprilméthylammonium (Aliquat 336) comme extractant anionique sur l'efficacité d'extraction de cadmium Cd(II) à partir des solutions aqueuses par des membranes polymère à inclusions a été étudié par O. Kebiche-Senhadjji et col [21]. Les membranes ont été préparées par évaporation de solvant en utilisant la cellulose triacétate (CTA) comme polymère de base, le DEHPA et l'Aliquat 336 comme extractants et le 2-nitrophényloctylether (NPOE) comme plastifiant. Ils ont observé un maximum de flux de transport pour des concentrations de 50% de DEHPA et de 34% d'Aliquat 336 dans la membrane. Ce résultat est expliqué par l'augmentation de la viscosité du milieu qui limite la diffusivité du complexe Cd-extractant dans la membrane. La différence entre la concentration de l'extractant pour atteindre l'optimum est reliée à la différence de la capacité extractive de chaque extractant. Ils ont trouvé aussi, après optimisation de la concentration de l'extractant et le PH de la solution d'alimentation, des efficacités d'extraction de 97,5 et 91,8 % pour le DEHPA et l'Aliquat respectivement. La sélectivité de système vis-à-vis des ions métalliques de cadmium (Cd^{2+}), de zinc (Zn^{2+}) et de plomb (Pb^{2+}) s'avère importante pour le transport des cations bivalents. Mais, aucune sélectivité n'a été observé pour le DEHPA, par contre avec l'Aliquat 336, une certaine sélectivité a été obtenue pour les ions Cd(II) et Pb(II) comparés aux ions Zn(II).

J. D. Gyves et col [22], ont étudié l'effet de la concentration du plastifiant tris(2-n-butoxyethyl) phosphate et de la concentration de l'extractant LIX® 84-I sur le transport du

cuivre à travers une membrane polymère à inclusion à base de CTA en utilisant le chloroforme comme solvant. Un maximum d'extraction a été obtenu pour une composition de 50% d'extractant et à 30 % de plastifiant.

L'effet de différents plastifiants (Tri(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP), Tri(2-éthylhexyl) phosphate (TEHP) 2-nitrophényloctyléther (NPOE)) sur le transport d'indium(III) à travers des membranes de triacétate de cellulose avec de l'acide de bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphorique (CYANEX 272) comme extractant a été étudié par E. R. de San Miguel et col [23]. Ils ont remarqué que le transport varie selon la nature du plastifiant utilisé. Ils ont aussi observé un minimum et un maximum de flux avec l'augmentation de la quantité de plastifiant pour les esters de phosphate (TEHP et TBEP) et le 2-nitrophényloctyléther (NPOE) respectivement. Avec des esters de phosphate (TEHP et TBEP), l'augmentation du flux induite par l'augmentation de la concentration en plastifiant est expliquée par l'effet de plastification. La diminution de flux dans la région de faible concentration en plastifiant est due à l'effet d'antiplastification ; qui réduit la mobilité de plastifiant et d'extractant. Dans le cas de NPOE, ils ont conclu que l'augmentation du flux pour les faibles concentrations, est due à la plastification et la diminution du flux pour les grandes concentrations de plastifiant est liée aux changements des caractéristiques de la matrice de membrane comme la constante diélectrique, qui diminue la mobilité de l'espèce (indium(III)) ou à l'exsudation du plastifiant à la surface de la membrane.

S. D. Kolev et col [24] ont étudié l'extraction de zinc(II) avec des membranes à inclusion de PVC et le DEHPA comme extractant. Les membranes étaient préparées par évaporation de solvant. L'extraction solide-liquide de zinc, a montré que la membrane à 45 % d'extractant présente les conditions optimales d'extraction pour le Zn(II). A pH=3, l'extraction est de l'ordre 100% pour des concentrations de 10, 20 et 30 ppm de zinc. Au delà de 30 ppm, l'efficacité diminue en raison de la faible capacité d'échange ionique de la membrane.

Le transport de Cr(III) à travers une membrane polymère à inclusion à base de triacétate de cellulose et l'acide di(2-éthylhexyl) phosphinique (DEHPA) comme extractant a été rapporté par A. Tor et col [25]. Ils ont déduit que l'efficacité du système augmente avec l'augmentation de la concentration de DEHPA jusqu'à 0.4M puis elle diminue. Cette diminution est due essentiellement à la viscosité de la phase organique. Le transport de Cr(III) augmente avec l'augmentation des concentrations de Cr(III) et de HCl. Le comportement de HCl est bien lié au mécanisme de transport des métaux à travers les

PIMs. Dans la phase réceptrice l'extractant est régénéré par décomplexation du complexe Cr-DEHPA, ainsi le métal est échangé avec un proton de la phase réceptrice.

Le tableau (1) résume quelques additifs utilisés dans la préparation des membranes.

Tableau (1) : Tableau récapitulatif de différents additifs utilisés dans la préparation des membranes.

Polymère/solvant/ non-solvant	Additifs	Méthode d'inversion de phase	Structure des membranes	Référence
PSF/NMP/Eau PSF/DMAc/Eau	PEG	Immersion précipitation	Asymétrique avec une couche superficielle dense	[15]
PSF/NMP/Eau	PEG	Immersion précipitation	Asymétrique Symétrique à 45% de PEG.	[16]
PSF/DMF/Eau	PVP	Immersion précipitation	Asymétrique	[17]
PSF/NMP/Eau	PVP	Immersion précipitation	Asymétrique	[18]
PES+PVP/DMAc/ Eau+Ethanol	SDS CTAB Triton X-100)	Immersion précipitation	Asymétrique	[14]
PSF/NMP/Eau	Span-80	Immersion précipitation	Asymétrique	[19]
CTA/CHCl ₃	DEHPA Aliquat 336 NPOE	Précipitation par évaporation de solvant	Symétrique dense	[21]
CTA/CH ₂ Cl ₂	TBEP LIX® 84-I	Précipitation par évaporation de solvant	Symétrique dense	[22]
CTA/CH ₂ Cl ₂	TEHP TBEP NPOE CYANEX DEHPA	Précipitation par évaporation de solvant	Symétrique dense	[23]
PVC/THF	DEHPA	Précipitation par évaporation de solvant	Symétrique dense	[24]
CTA/CH ₂ Cl ₂	NPOE DEHPA	Précipitation par évaporation de solvant	Symétrique dense	[25]

L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet de DEHPA (extractant) et DBP (plastifiant) sur la morphologie des membranes à base de polysulfone préparées par immersion précipitation. A cet effet, plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les membranes préparées à savoir : la microscopie électronique à balayage, la diffraction aux rayons X, l'analyse thermique, les testes mécaniques et la microfiltration. Egalement, des essais d'extraction solide-liquide de cadmium ont été réalisés.

Ce travail comporte trois chapitres. Le premier chapitre, est consacré aux généralités sur les membranes synthétiques (définition, classification, méthodes de préparation et mécanisme de formation). Dans le deuxième chapitre, la procédure expérimentale et les méthodes de caractérisation utilisées sont décrites. Les résultats expérimentaux et leurs interprétations sont présentés au troisième chapitre, et une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I

Membranes synthétiques

I-1 Introduction

Les membranes synthétiques ont été développées pour différentes applications industrielles, incluant la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse et la séparation de gaz. Chaque application impose des exigences spécifiques, du matériau de la membrane ainsi que, la structure des pores. La morphologie finale de la membrane varie beaucoup, en fonction des propriétés du matériau et des conditions opératoires [4,26].

I-2 Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (voir Figure (I-1)) [27].

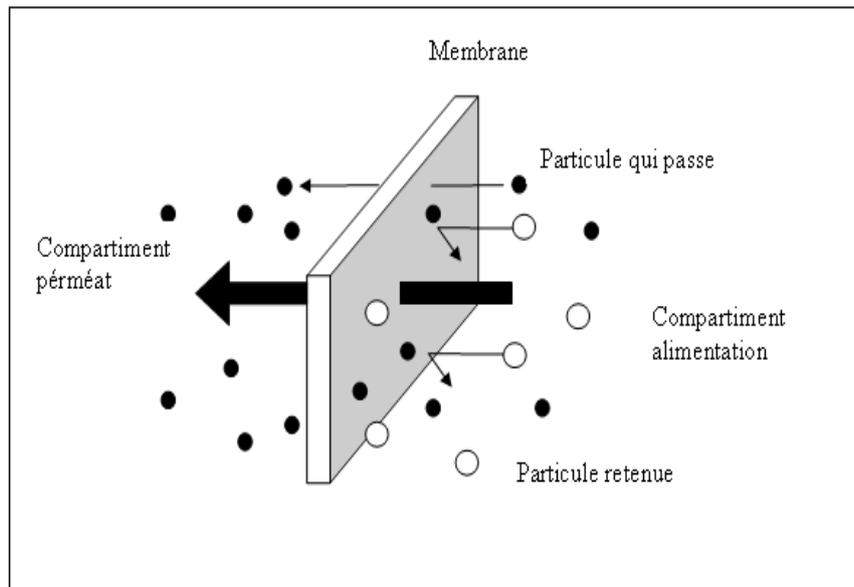


Figure (I-1) : Membrane sélective [27].

Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [27] :

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;
- La charge électrique, etc.

I-3 Classification des membranes

Les membranes synthétiques montrent une grande variété dans leur structure physique et les matériaux dont elles sont faites. Basées sur leur structure, elles peuvent être

classifiées en quatre groupes : membranes poreuses, membranes denses homogènes, membranes denses portant des charges électriques et des liquides ou films denses contenant des porteurs sélectifs. On distingue des membranes symétriques dont la structure est homogène sur toute la section transversale, et des membranes asymétriques dont la structure varie sur la section transversale. Plusieurs matériaux sont utilisés dans la préparation des membranes synthétiques à savoir les polymères, le verre, les métaux et les céramiques ; qu'on peut mettre sous plusieurs configurations en l'occurrence les configurations plates, tubulaires, fibres creuses et spirales (Figure I-2). Ces matériaux peuvent être neutres ou chargés [1].

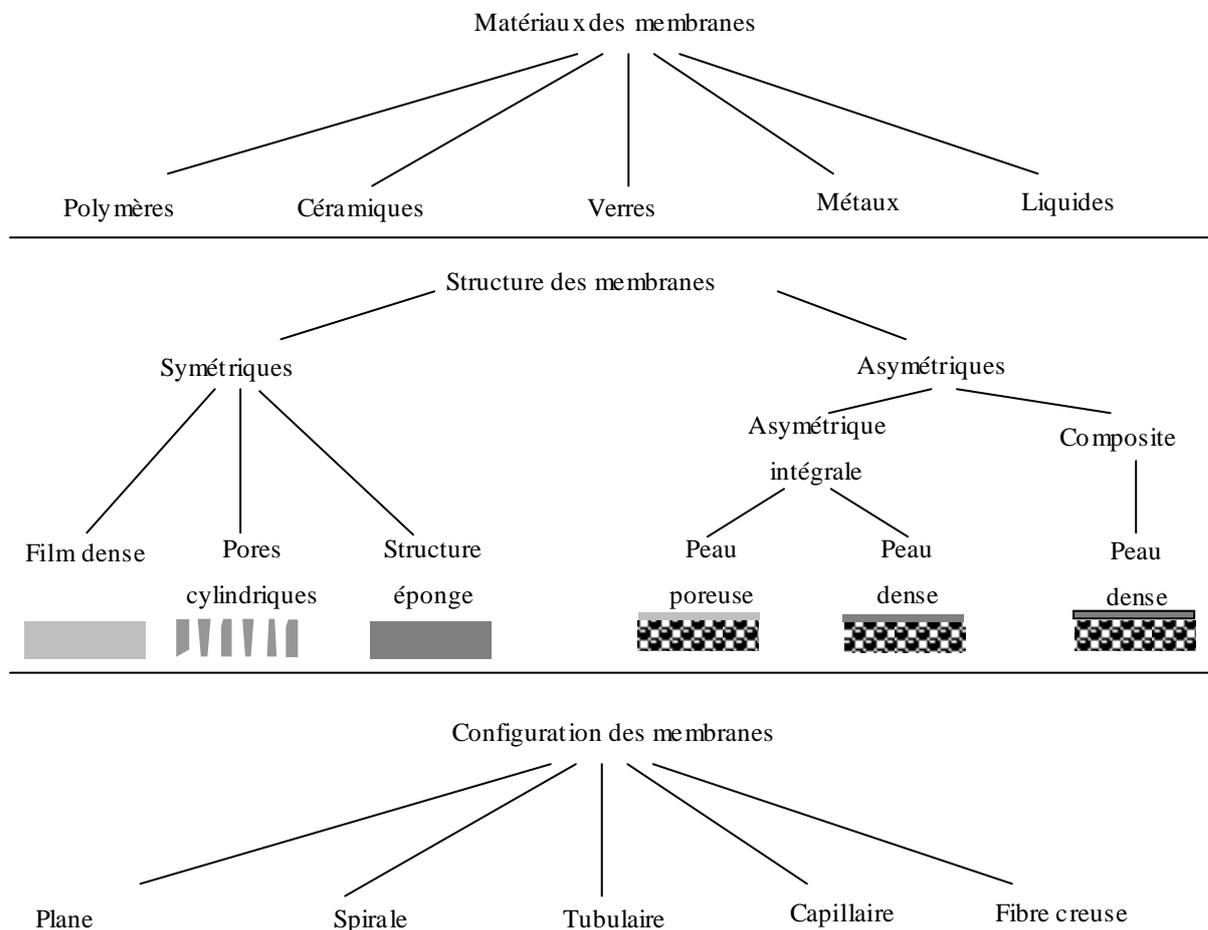


Figure (I-2) : La morphologie, les matériaux et la configuration de quelques membranes synthétiques [1].

I-4 Préparation et formation des membranes

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés pour la préparation des membranes synthétiques, et peuvent être inorganiques (la céramique, le verre, les métaux ...) ou organiques incluant les différents types de polymères. En effet, il est judicieux de choisir la technique la plus appropriée pour la modification de matériaux et obtenir une morphologie bien spécifique, pour une séparation bien définie [2]. A cet effet, plusieurs techniques sont appliquées pour la préparation des membranes synthétiques que ce soit à partir des matériaux inorganiques qu'organiques ; en l'occurrence l'agglomération, l'irradiation-corrosion, la lixiviation, l'étirement et l'inversion de phase [28].

I-4-1 Agglomération

Elle consiste à presser, à température élevée, une poudre composée de particules d'une taille donnée de façon à ce qu'elles s'agglomèrent. Elle permet d'obtenir des membranes poreuses. La température exigée dépend de la matière employée. Pendant l'agglomération, l'interface entre les particules voisines disparaît. Un schéma du procédé de préparation est représenté sur la figure (I-3). Plusieurs matériaux peuvent être utilisés, en particulier les matériaux dont les propriétés mécaniques, chimiques et thermiques sont élevées, à savoir les poudres des polymères (polyéthylène, polytetrafluoroéthylène, polypropylène), des métaux (fer, tungstène), des céramiques (oxydes d'aluminium, oxydes de zirconium), de graphite et de verre. Cette technique permet d'obtenir des diamètres de pores qui varient de 0,1 à 10 μm . Cette limite inférieure est déterminée par la taille minimale des particules utilisées [2].



Figure (I-3) : Schéma illustrant le processus d'agglomération.

I-4-2 Étirement

Il consiste à étirer un film extrudé d'un polymère cristallin (polytétrafluoroéthylène, polyéthylène, polypropylène) perpendiculairement dans la direction de l'extrusion, de sorte que la région cristalline soit localisée parallèle à la direction d'étirement; ce qui induit de petites ruptures et une structure de porosité élevée est obtenue avec des diamètres de pores de l'ordre de 0,1 μm à 3 μm [2,29-31].

I-4-3 Lixiviation

Une autre technique pour préparer les membranes poreuses est la lixiviation d'un des composants d'un film. Des membranes en verre poreux peuvent être préparées par cette technique. Un mélange homogène (1000-1500 °C) d'un système de trois composants (par exemple $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) est refroidi induisant une séparation de phase, une phase composée principalement de SiO_2 qui n'est pas soluble tandis que l'autre phase est soluble. Cette deuxième phase est lavée par un acide ou une base conduisant à une structure microporeuse dont le diamètre de pores est d'environ $0,05 \mu\text{m}$ [2].

I-4-4 Irradiation-corrosion

La géométrie des pores la plus simple dans une membrane est un ensemble de pores cylindriques parallèle de dimension uniforme. De telles structures peuvent être obtenues par l'irradiation-corrosion. Dans cette méthode un film (souvent un polycarbonate) est soumis à un rayonnement de particules d'énergie élevée appliquée perpendiculairement à la surface du film. Les particules endommagent la matrice de polymère et créent des traces. Le film est alors immergé dans un bain acide (ou alcalin) et le matériau polymère est corrodé le long des traces pour former des pores cylindriques uniformes avec une distribution de taille des pores étroite [32-34].

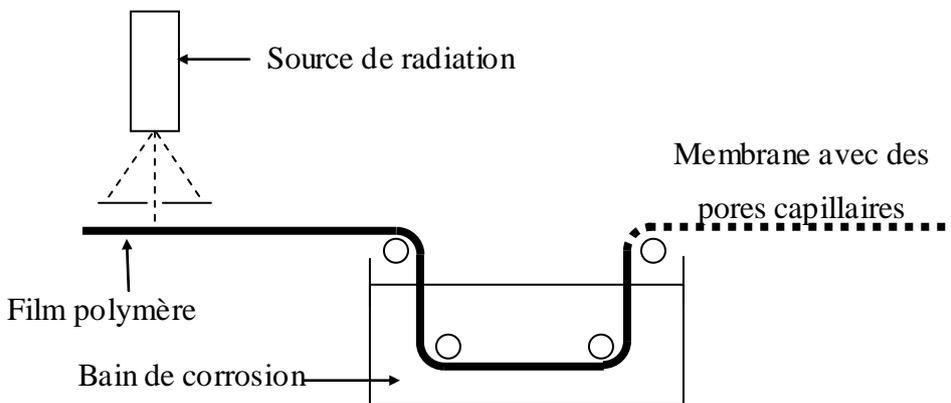


Figure (I-4) : Schéma représentatif de la préparation d'une membrane poreuse par irradiation-corrosion [2].

La porosité de surface est souvent basse (0.1-10% de la surface). La porosité est principalement déterminée par le temps de rayonnement tandis que le diamètre des pores est déterminé par le temps de corrosion [32,34].

I-4-5 Inversion de phase

L'inversion de phase est un procédé par lequel un polymère est transformé d'une façon contrôlée d'un état liquide à un état solide. La solidification est très souvent initiée par la transition d'un seul état liquide en deux liquides (démixtion liquide-liquide). À une certaine étape pendant la séparation de phase, une des phases liquides (la phase riche en polymère) se solidifiera de sorte qu'une matrice solide soit formée. En contrôlant l'étape initiale de la transition de phase, la morphologie de la membrane peut être contrôlée, c.-à-d. des membranes poreuses comme non poreuses peuvent être préparées [9-11,35-38]. La méthode d'inversion de phase est subdivisée en plusieurs techniques en l'occurrence l'évaporation de solvant, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation thermique, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion [11,35,37].

I-4-5-1 Précipitation par évaporation du solvant

Elle consiste à dissoudre un polymère dans un solvant et l'étaler sur un support approprié. Le solvant est évaporé dans un milieu inerte (azote gazeux) pour éviter la vapeur d'eau (humidité de l'air) permettant d'obtenir des membranes homogènes et denses [2].

I-4-5-2 Précipitation à partir de la phase vapeur

La technique est basée sur l'absorption de film polymérique (polymère + solvant), étalé sur un support approprié, de la vapeur de non-solvant se trouvant dans l'air. La séparation de phase est provoquée par la pénétration de non-solvant dans le film polymérique permettant d'obtenir une structure poreuse sans couche superficielle [2,35].

I-4-5-3 Précipitation par évaporation contrôlée

Pour cette méthode, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non-solvant (Le mélange agit comme solvant pour le polymère). Comme le solvant est plus volatil que le non-solvant, son évaporation provoque une augmentation de la concentration en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane [38].

I-4-5-4 Précipitation thermique

Une solution polymérique est refroidie pour provoquer la séparation de phase et par conséquent la formation de la membrane. En général, cette technique est utilisée pour la préparation des membranes pour la microfiltration [39].

I-4-5-5 Précipitation par immersion

Cette technique consiste en l'immersion de la solution polymérique, étalée sur un support approprié, dans un bain contenant le non solvant (coagulant). La séparation de phase (formation de membrane) est due à l'échange diffusif entre le solvant et le non solvant. La structure de la membrane dépend de la vitesse d'échange (transfert de masse) et de la séparation de phase [40,41].

I-5 Séparation des phases par immersion-précipitation

Lors de la préparation des membranes par la technique de précipitation par immersion, la séparation des phases est provoquée par un changement de la composition de la solution. Cette séparation des phases survient lorsque le film de la solution polymère de composition A (Figure (I-5)), est immergé dans un bain de non-solvant (bain de coagulation).

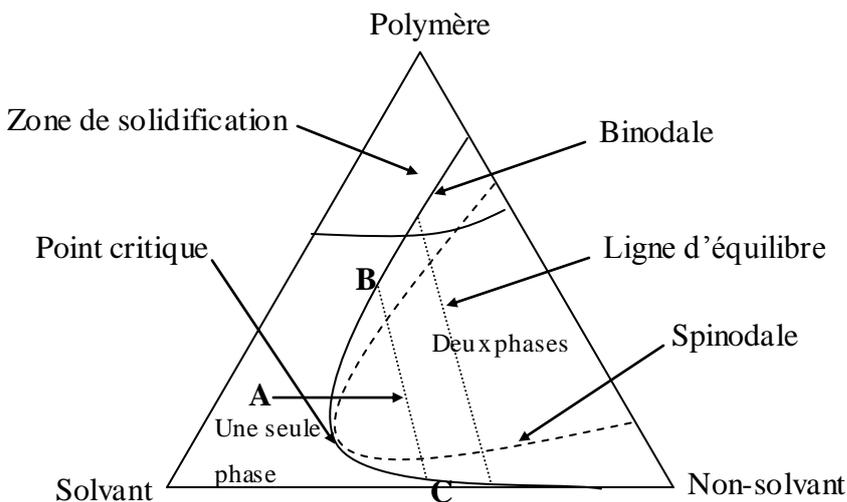


Figure (I-5) : Schéma d'un diagramme de phase ternaire isotherme d'un mélange polymère, solvant et non-solvant.

Comme le non-solvant diffuse vers l'intérieur du film de la solution homogène et que le solvant diffuse vers l'extérieur du film, à savoir, vers le bain de coagulation, la composition du film change. Le passage des molécules de solvant vers le bain de coagulation est dû à l'interaction entre les molécules de solvant et les chaînes de polymère et au gradient de concentration entre le film et le bain de coagulation. Par conséquent, le nombre de molécules de solvant à l'intérieur du film devient insuffisant pour maintenir les chaînes de polymère en solution et deux phases distinctes apparaissent : une phase riche en polymère (composition B) et une phase pauvre en polymère (composition C). Plus précisément, la séparation de phase survient lorsque de fines gouttes de la solution pauvre en polymère (composition C) se forment à différents endroits dans la solution riche en polymère. La taille de ces gouttelettes augmente jusqu'à ce que la solution riche en polymère se solidifie pour former la membrane [2].

I-5-1 Aspect thermodynamique

Afin de pouvoir analyser les processus de formation des membranes et de prévoir leurs structures en fonction des constituants choisis, un modèle thermodynamique a été établi sur l'enthalpie libre de mélange des solutions ternaires.

Pour la description thermodynamique du comportement de phase dans un système ternaire non-solvant(1)/solvant(2)/polymère(3), souvent le modèle classique de Flory-Huggins (FH) est employé [42,43]. Une expression de l'enthalpie libre de mélange ΔG_M d'une telle solution, est donnée par la relation (I-1). Contrairement à la théorie de Flory-Huggins qui utilise des paramètres d'interactions constants, cette expression fait intervenir des paramètres d'interactions g_{ij} entre les constituants qui dépendent de la composition [36,44-46].

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_3 \ln \varphi_3 + g_{12}(u_2) n_1 \varphi_2 + g_{12}(\varphi_3) n_1 \varphi_3 + g_{23}(\varphi_3) n_2 \varphi_3 \quad (\text{I-1})$$

Les indices font référence au non-solvant (1), au solvant (2) et au polymère (3). n_i est le nombre de moles de l'espèce i , φ_i sa fraction volumique. u_2 est donnée par $u_2 = \varphi_2 / (\varphi_1 + \varphi_2)$. g_{12} est le paramètre d'interaction solvant/non-solvant fonction de u_2 , g_{13} le paramètre d'interaction non-solvant/polymère et g_{23} celui de l'interaction solvant/polymère tous les deux fonctions de φ_3 .

Les potentiels chimiques des espèces sont définis par [44,47]:

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i} (\Delta G_M)_{T,P,n_i} \quad (\text{I-2})$$

La courbe binodale (Figure (I-5)) qui délimite la zone de miscibilité de celle de démixtion correspond à l'égalité des potentiels chimiques des constituants dans chacune des phases ; la phase riche en polymère (α) et celle diluée (β) [36,44-46].

De plus, la courbe spinodale (Figure (I-5)) qui sépare les mélanges ternaires non-solvant/solvant/polymère métastables de ceux thermodynamiquement instables est décrite par l'équation suivante [45,46] :

$$G_{22}G_{33} = (G_{23})^2 \quad (\text{I-4})$$

Où :

$$G_{ij} = \frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j} \quad (\text{I-5})$$

Le point critique (Figure (I-5)) où les courbes binodale et spinodale se coupe est thermodynamiquement exprimé comme suite [45] :

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \varphi^2} = \frac{\partial^3 \Delta G}{\partial \varphi^3} \quad (\text{I-6})$$

La courbe binodale sépare la région stable (solution homogène) dans le diagramme de phase de la région métastable. La spinodale est située entre la région métastable et instable (deux phases). Tandis que dans la région instable, la démixtion est spontanée induisant une diminution de l'énergie libre de Gibbs, contrairement à la région métastable où une énergie d'activation est nécessaire pour surmonter les états intermédiaires d'une énergie plus élevée permettant au système de passer vers l'état de plus basse énergie (état diphasique) [47].

En vertu des principes régissant le diagramme ternaire, celui-ci dépend de la température. La zone de démixtion diminue lorsque la température augmente.

I-5-2 Aspect cinétique :

Le processus d'inversion de phase dans les solutions de polymère n'est pas seulement un processus thermodynamique mais également un processus cinétique, par conséquent, il est très difficile de décrire le processus mathématiquement à cause d'une diffusion ternaire, de la mobilité de la couche de diffusion (figure (I-6)) et la variation de la concentration du solvant dans le bain de coagulation [48].

La plupart des modèles proposés dans la littérature [37,39,49] assument ces hypothèses : (i) équilibre local instantané, (ii) aucune dissolution de polymère dans le bain de coagulation, (iii) égalité du flux de solvant et de non-solvant à travers l'interface. Suivant ces hypothèses, les équations des transferts de matière gouvernant le système ternaire peuvent être formulées comme suites [11,37]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \frac{\partial J_i^V}{\partial x} \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{I-7})$$

Où ρ_i et J_i^V sont la concentration massique et le flux de masse du composé i respectivement.

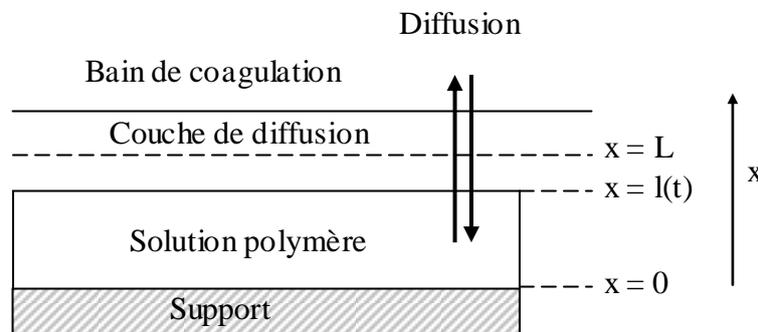


Figure (I-6) : Schéma de la cinétique d'inversion de phase par immersion. L représente l'épaisseur initiale de la solution polymère et $l(t)$ son épaisseur à l'instant t .

Les indices se rapportent au non-solvant (1), au solvant (2), et au polymère (3). La définition de ρ_i est donnée par :

$$\rho_i = \frac{\varphi_i}{V_i} \quad (\text{I-8})$$

Où V_i et ϕ_i sont le volume spécifique partiel et la fraction volumique du composant i , respectivement. Les flux de diffusion, J_i^V peuvent être écrits en termes de coefficient de diffusion, D_{ij} , comme suit :

$$J_i^V = -\sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial x} \quad (\text{I-9})$$

I-5-3 Facteurs à l'origine de la structure de la membrane formée

La structure de la membrane formée à l'aide de la technique de précipitation par immersion dépend de la diffusion du solvant et du nonsolvant à l'intérieur du film de solution et du procédé de séparation des phases. La membrane sera d'autant plus poreuse que la diffusion du solvant et du nonsolvant sont rapides, en d'autres termes la vitesse de précipitation du polymère est rapide. Les principaux éléments qui ont un impact sur ces deux facteurs sont [2,50] :

- le choix de polymère
- le choix du système solvant / nonsolvant
- la composition de la solution polymère (additifs)
- la composition du bain de coagulation et sa température.

I-5-3-1 Polymère

Le choix du polymère est important puisqu'il détermine le caractère hydrophobe ou hydrophile de la membrane en plus de la stabilité chimique et thermique. Il limite aussi le choix des solvants et non-solvants qui peuvent être utilisés pour préparer la membrane [2,50].

I-5-3-2 Système solvant/non-solvant

Plus le solvant est miscible avec le non-solvant .c.à.d. plus les interactions entre le solvant et le non-solvant sont fortes (interactions de van der Waals et ponts hydrogène), plus la diffusion du solvant vers l'extérieur du film et la vitesse de séparation des phases sont rapides i.e. plus la vitesse de précipitation du polymère est importante et plus la structure est poreuse [2,50].

I-5-3-3 Composition de la solution polymère

La présence de non-solvant dans la solution de départ augmente la vitesse de séparation des phases et donc la vitesse de précipitation du polymère. Ceci conduit à une structure plus poreuse [2,50].

I-5-3-4 Composition du bain de coagulation

La présence de solvant dans le bain de non-solvant, diminue la vitesse de séparation des phases et par conséquent la vitesse de précipitation du polymère et la porosité de la membrane [2,50].

Chapitre II

Partie expérimentale

II-1 Matériel

Produits chimiques

Le polysulfone (PSF), le polymère de base utilisé pour la préparation des membranes, est fourni par WESTLAKE (densité : 1.24, Température de transition vitreuse : 180°C, Module d'Young : 2480 MPa). Les produits organiques comme le dibutylphthalate (DBP) (point d'ébullition : 350°C et densité : 1.04), le diméthylacétamide (DMAc) (point d'ébullition : 164.5°C et pureté : 99%) et l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA) (point d'ébullition : 200 °C et densité : 0.976), fournis par Prolabo, Aldrich et Sigma respectivement, sont de grade réactif. Le chlorure de cadmium (CdCl_2), fourni par Rectapur, est utilisé pour préparer les différentes solutions de cadmium et l'eau distillée utilisée comme coagulant.

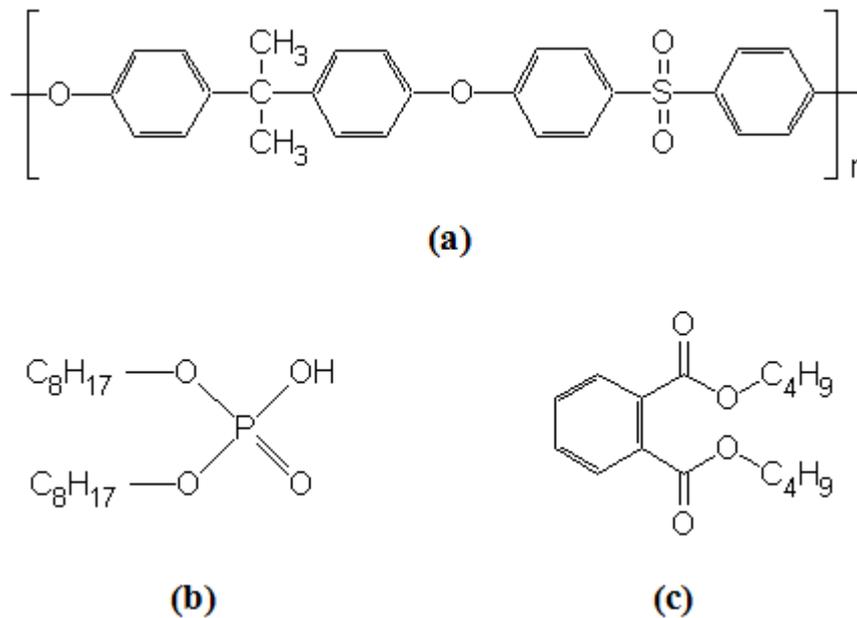


Figure (II-1) : Formules chimiques des différents produits utilisés : (a) Polysulfone (PSF), (b) Acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA) et (c) Dibutylphthalate (DBP).

II-2 Préparation des membranes

Le polysulfone (PSF) est dissout dans le DMAc à température ambiante (14% en masse de PSF). La solution est maintenue sous agitation magnétique pendant 24 heures pour une dissolution complète du polymère. La solution de polymère ainsi obtenue est étalée sur un support en verre à l'aide d'une règle d'étalement (épaisseur de la solution polymère : 250 μm), suivi d'une immersion dans un bain de coagulation contenant l'eau distillée à température ambiante ($\approx 25^\circ\text{C}$). A la fin de la coagulation (formation complète de

la membrane), la membrane est transférée dans un autre bain contenant de l'eau distillée pour enlever les traces restantes de solvant. Un résumé des conditions expérimentales est présenté dans le tableau (II-1). Les membranes sont séchées dans une étuve à 50 °C pendant 24 heures pour leur caractérisation.

Préparation des membranes polysulfone(PSF)/additifs

Les membranes à base de polysulfone(PSF)/additifs sont préparées en ajoutant à la solution polymériques les additifs (DBP et/ou DEHPA) à des concentrations variables (voir tableau II-1). La solution homogène ainsi obtenue est étalée sur un support en verre et introduite dans un bain de coagulation.

Tableau (II-1) : Tableau récapitulatif des conditions opératoires pour la préparation des différentes membranes.

Membrane	PSF/DMAc (%)	PSF/DBP/DEHPA		
		PSF	DBP	DEHPA
M-1-	14/86	100	0	0
M-2-	14/86	80	20	0
M-3-	14/86	60	0	40
M-4-	14/86	60	20	20
M-5-	14/86	50	20	30
M-6-	14/86	40	20	40

II-3 Caractérisation des membranes

Après la préparation des membranes, des techniques sont utilisées afin de les caractériser à savoir la microscopie électronique à balayage, la gravimétrie, l'analyse thermique, la DRX, les tests mécanique et la mesure de l'angle de contact :

II-3-1 Analyse au microscope électronique à balayage

La morphologie des membranes sèches a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage, de type Cambridge Steroscan 360, à 20 KV. Pour la section, les échantillons ont été fracturés dans le nitrogène liquide. Tous les échantillons étaient pulvérisés avec de l'or avant analyse.

III-3-2 Absorption de l'eau et porosité apparente

L'absorption de l'eau est réalisée en mesurant la masse d'une membrane, plongée dans un bêcher contenant l'eau distillée à 25 °C, à intervalle de 2 heures jusqu'à la stabilisation de la masse. Cette dernière est prise comme la masse de la membrane mouillée. La différence de masse entre la membrane mouillée et la membrane sèche donne la quantité d'eau absorbée par la membrane. Le rapport entre la masse d'eau absorbée et la masse de membrane mouillée donne le taux d'absorption [15].

$$\text{EWC (\%)} = \left(\frac{M_m - M_s}{M_m} \right) 100 \quad (\text{II-1})$$

Où, EWC est le taux d'absorption (%), M_m la masse de la membrane mouillée (g) et M_s est la masse de la membrane sèche (g).

L'épaisseur des membranes a été mesurée à l'aide d'un micromètre digital (type Mitoyoto Corporation).

La porosité apparente (ε) des membranes est calculée par l'équation suivante [35] :

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{\text{densité}_{\text{membrane}}}{\text{densité}_{\text{polymère}}} \right) 100 \quad (\text{II-2})$$

Où la densité de la membrane est déterminée par la méthode gravimétrique en pesant un échantillon de la membrane d'une surface et d'une épaisseur connues.

II-3-3 La diffraction des rayons X (DRX)

Des diagrammes de diffraction de rayon X de PSF et de PSF avec additifs ont été obtenus en utilisant un diffractomètre de rayon X de marque Panalytical (modèle X'pert Pro MRD) employant la longueur d'onde $K\alpha$ du Cu comme source (45 kilovolts et 35 mA) avec un intervalle angulaire 2θ entre 10° et 40°.

II-3-4 Analyse thermique

Afin d'étudier les propriétés thermiques, les membranes préparées ont fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique ATG avec SETARAM TG6DTA92. Les échantillons ont été soumis à une montée en température de 10°C/min sous une atmosphère inerte (Nitrogène) jusqu'à la température de 700°C.

II-3-5 Analyse mécanique

Les essais de traction et l'évaluation de la résistance des membranes à la traction sont réalisés en suivant la norme ASTM D882-83. L'appareil utilisé est une machine à essai universel Zwick/Roll Z2.5. Au moins cinq éprouvettes ont été utilisées pour chaque essai.

II-3-6 Mesures des angles de contact

L'angle de contact entre l'eau distillée et la surface supérieure des membranes ont été mesurés à la température ambiante en utilisant un comparateur de faisceau horizontal d'angle-mètre de contact (SCHERR STTUMICO, model 22-2000). Chaque angle de contact présenté est la moyenne d'au moins 5 mesures en différents endroits de la surface de la membrane.

II-4 Application des membranes préparées

Pour une éventuelle application des membranes préparées dans les procédés de microfiltration et dans la séparation des métaux lourds, des tests préalables de microfiltration d'eau et d'extraction solide-liquide de cadmium(II) ont été effectués :

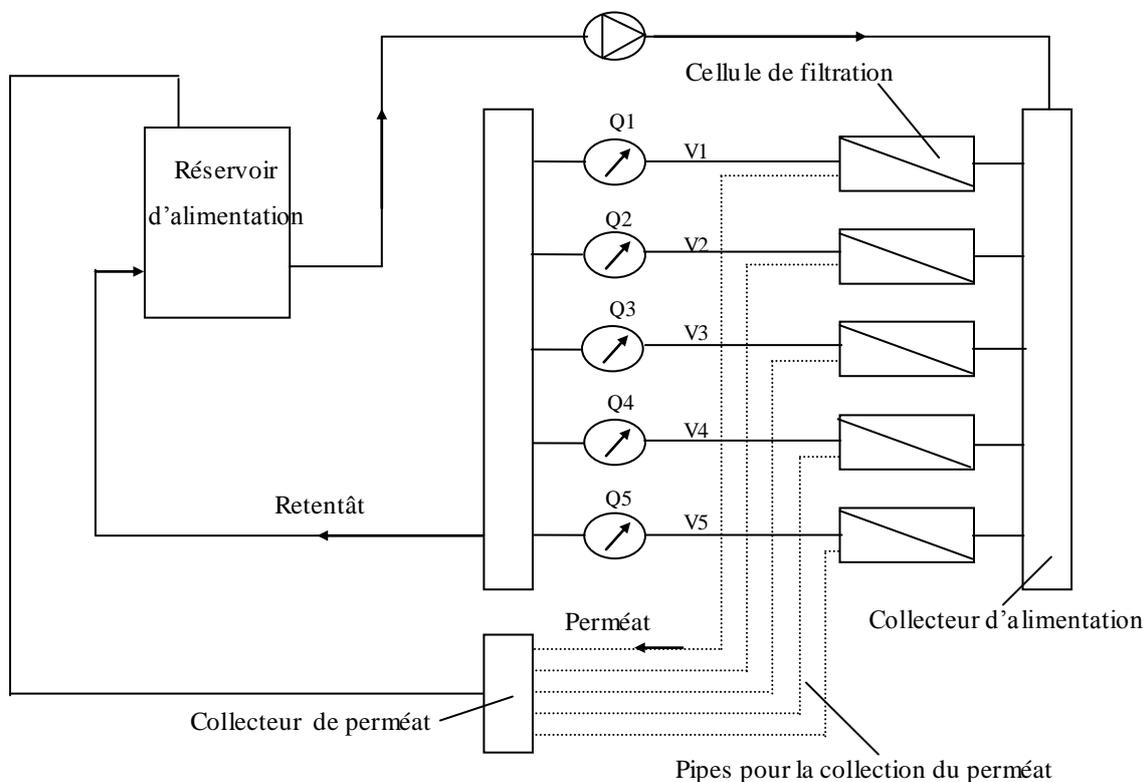


Figure (II-2) : Installation de microfiltration pour la mesure du flux d'eau.

II-4-1 Test de microfiltration

La mesure du flux d'eau en microfiltration a été effectuée en utilisant une installation de microfiltration de type Separem UFSCP (Figure (II-2)), composée de cinq cellules parallèles de filtration, chacune offrant une surface de contact de 19.2 cm². La pression transmembranaire (ΔP) variée de 1 à 4 bars et la température a été fixée à 25°C.

II-4-2 Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide a été effectuée par l'immersion des morceaux carrés de membrane, d'une surface de 1 cm² d'une masse moyenne de 100 mg, dans 100 ml d'une solution aqueuse contenant du Cadmium(II) à 5, 10, 15 et 20 ppm. Les solutions ont été maintenues sous agitation magnétique avec une vitesse de 600 tr/min. Des prélèvements de 0,2 ml ont été effectués avant et à la fin d'extraction (24 h). Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (S.A.A) de marque SCHIMADZU de type AA6500, piloté par un micro-ordinateur.

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1 Caractérisation des membranes

Dans le présent travail, des membranes planes asymétriques à base de polysulfone ont été préparées et caractérisées. L'immersion précipitation a été utilisée pour la préparation des membranes. Des additifs à la solution polymérique ont été ajoutés en l'occurrence l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA) et le dibutylphtalate (DBP). Pour étudier l'effet de ces additifs sur la morphologie et les propriétés des membranes, l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique (ATG), l'essai de traction, la mesure des angles de contact et l'absorption de l'eau à l'équilibre ont été utilisées.

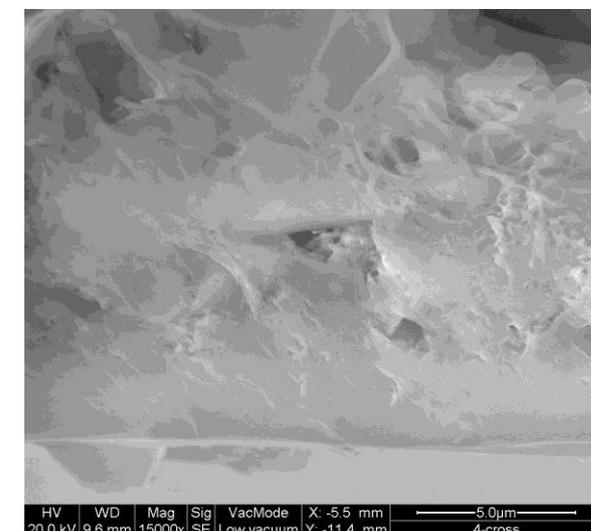
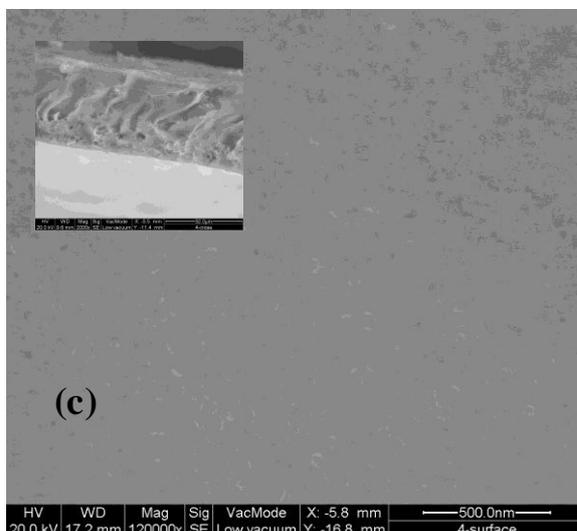
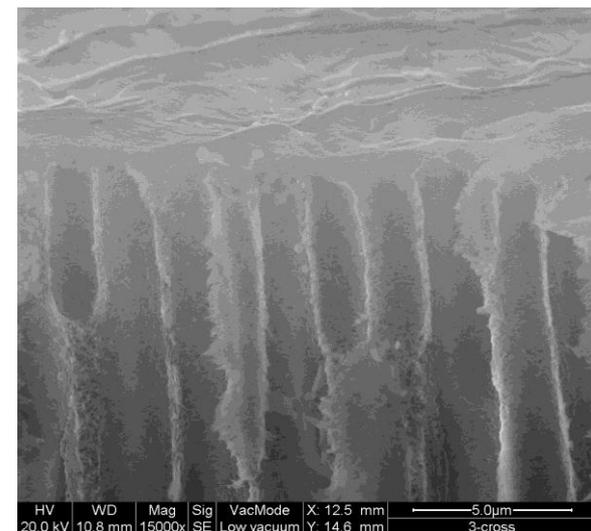
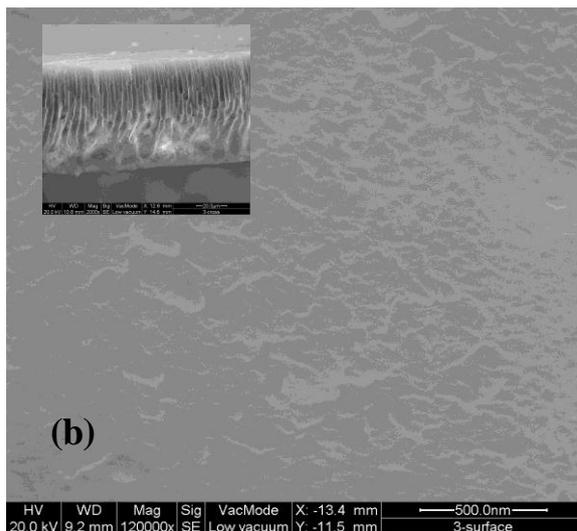
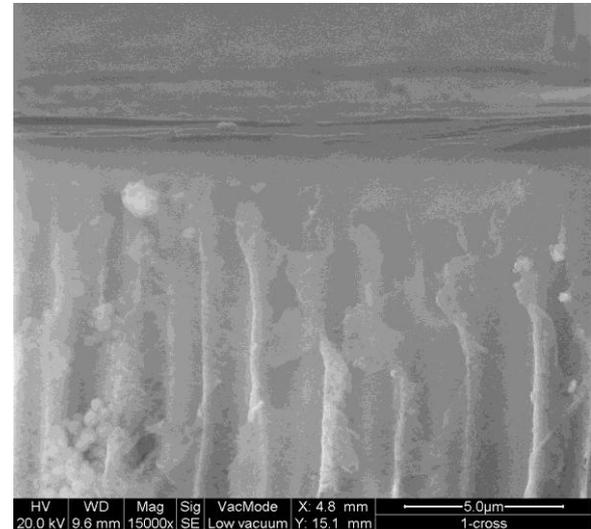
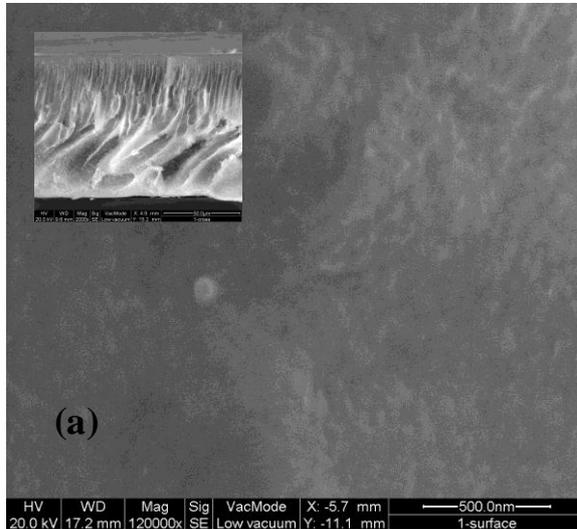
III-1-1 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

En général, des membranes asymétriques avec une couche superficielle dense ou poreuse supportée par une sous couche microporeuse sont obtenues lors de l'immersion précipitation. Cette couche superficielle, formée par la différence de vitesse d'échange entre le solvant et le coagulant, joue un rôle important dans plusieurs applications, à savoir l'osmose inverse, la microfiltration, la nanofiltration, la pervaporation et la séparation des gaz [2].

Dans notre cas, deux types de membranes ont été préparées à partir des solutions polymériques dopées par le DEHPA et le DBP, des membranes asymétriques denses et microporeuses. La figure (III-1) illustre les différentes morphologies des membranes sans/avec des additifs. L'ajout des additifs au PSF affecte considérablement la structure de la membrane. Elle varie d'un état à surface lisse (80/20/00) vers une surface rugueuse (PSF vierge). Par contre, la section montre des structures différentes. Nous avons obtenu une structure de type doigts allongeant sur toute la section dans le cas de polysulfone vierge et avec 20% de DBP (membranes (a) et (b)). Contrairement à l'ajout de DEHPA seul ou avec le DBP des microcavités sont apparues avec une structure spongieuse de la section. Cependant, des membranes poreuse et non poreuse ont été obtenues. Comme dans le cas des membranes 60/00/40, 60/20/20, 50/20/30 et 40/20/40 respectivement, où une couche superficielle dense est obtenue.

La morphologie de la membrane est reliée aux phénomènes de transfert de masse se produisant pendant l'étape d'immersion. Il existe deux types de séparation de phase ayant lieu pendant le processus d'inversion de phase ; la séparation de phase instantanée et la séparation de phase retardée. Les membranes formées par la séparation de phase instantanée sont généralement composées d'une sous-couche fortement poreuse (avec des

macro-vides) et d'une couche superficielle finement poreuse et mince. Les membranes formées par la séparation de phase retardée sont souvent composées d'une sous-couche à cellules-fermées et macros-vides-libres et d'une couche superficielle dense et relativement épaisse [15].



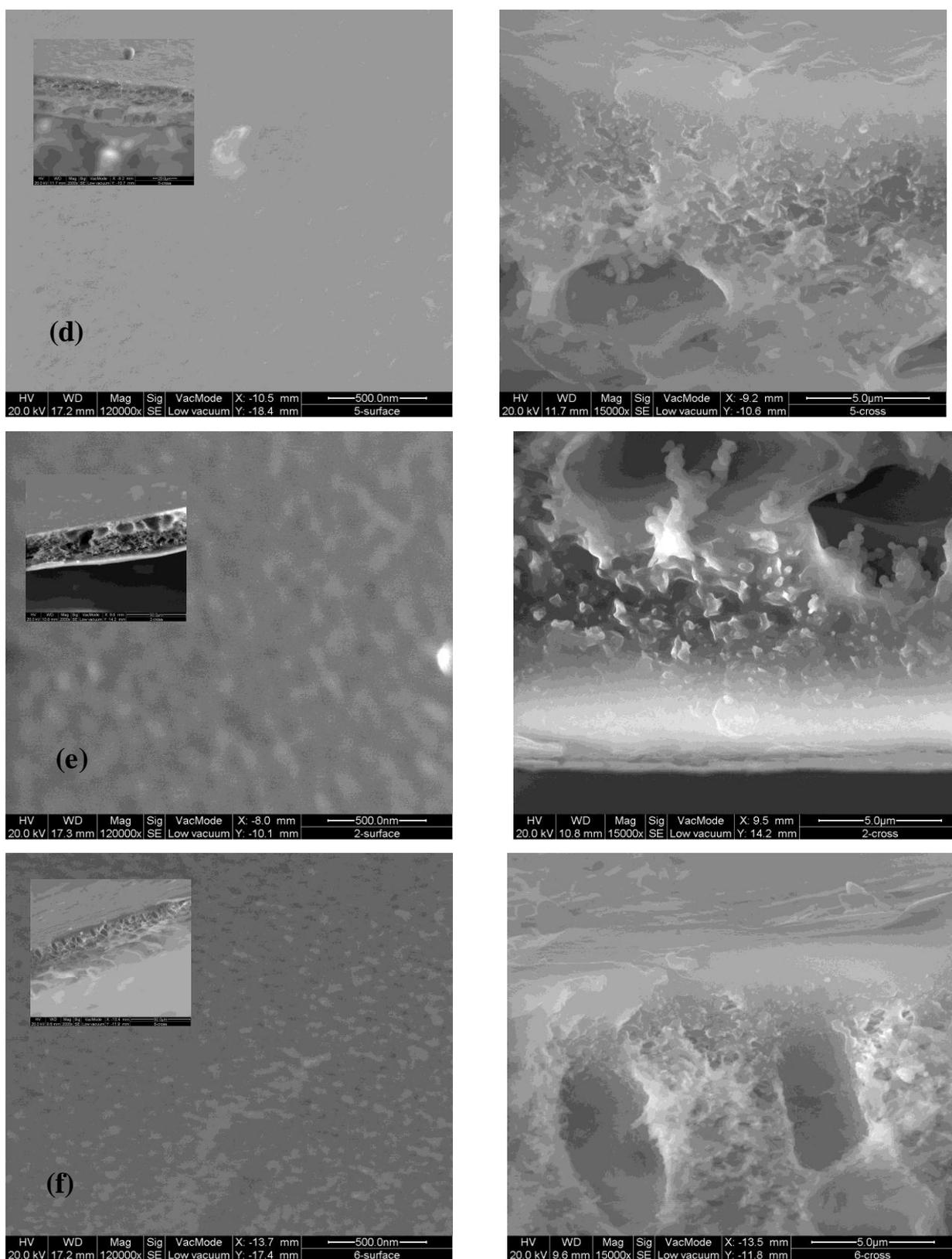


Figure (III-1) : Images des membranes (PSF/DBP/DEHPA) obtenues par analyse au microscope électronique à balayage : (a) 100/00/00, (b) 80/20/00, (c) 60/20/20, (d) 50/20/30, (e) 40/20/40 et (f) 60/00/40.

Les membranes (c) et (d), (e) et (f) sont formées par un mécanisme de séparation de phase retardée et les membranes (a) et (b) sont formées par une séparation de phase instantanée. Ainsi, l'extractant a tendance à retarder le phénomène de démixtion. Le mécanisme de formation des membranes est présenté au paragraphe (III-3), où une description détaillée des différentes étapes de la formation des membranes est mise en évidence.

III-1-2 Analyse thermique ATG

Les courbes ATG et DTG des membranes PSF et PSF/Additifs sont représentées sur la figure (III-2) représentant le pourcentage de la perte de masse et la différentielle du pourcentage de perte de masse en fonction de l'élévation de température.

La courbe ATG de la membrane PSF vierge montre une seule étape de perte de poids à 458-539 °C, qui peut être attribuée à la décomposition de la chaîne principale du polymère [51,52]. Le PSF est thermiquement stable en raison de sa structure aromatique rigide [53].

La courbe ATG de PSF/DBP montre deux étapes de perte de poids à 214–324 °C et à 457–520 °C, respectivement. La première perte de poids est attribuée à la volatilisation du DBP (point d'ébullition 350°C). La deuxième perte de masse, observée à 457 °C, marque le commencement de la décomposition de la chaîne principale du polymère. La courbe DTG montre que les maximums de perte de masse sont situés à 251 °C et à 488 °C. Le DBP ne modifie pas la décomposition de la chaîne polymérique de PSF et sa volatilisation à 214 °C, inférieure à sa température d'ébullition 350 °C, est due à son interaction avec la chaîne de PSF qui est moins faible que les interactions DBP-DBP.

Pour la membrane PSF/DEHPA (60/40), la courbe ATG présente deux étapes de perte de masse à 197-259 °C et 390-456 °C. La courbe DTG présente deux maximums de perte de masse le premier à 241 °C et le deuxième à 425 °C. La première étape de perte de masse correspond à la volatilisation du DEHPA (point d'ébullition 200 °C) et la deuxième correspond à la décomposition de la chaîne de PSF. L'extractant induit une diminution de la température de dégradation de chaîne de PSF.

Pour les membranes PSF/DBP/DEHPA, les courbes ATG présentent deux étapes de perte de poids à 197-270 °C et à 390-458 °C. Les maximums de DTG sont situés à 250 °C pour la première étape. Pour la deuxième étape, la membrane 60/20/20 présente un maximum DTG à 440 °C et les membranes 50/20/30 et 40/20/40 présente un maximum à 425 °C. Ces pertes de masse sont liées à la volatilisation du plastifiant et de l'extractant

pour la première étape et à la décomposition de la chaîne principale du PSF. La diminution de la température de dégradation du PSF est liée à la présence du DEHPA.

Les intervalles de pertes de masse du DBP (214-324°C) et de DEHPA (197-259 °C) observés sur les thermogrammes des membranes PSF/DBP et PSF/DEHPA sont si proche qu'ils représentent un seul intervalle de perte de poids sur les thermogrammes des membranes PSF/DBP/DEHPA (197-270 °C).

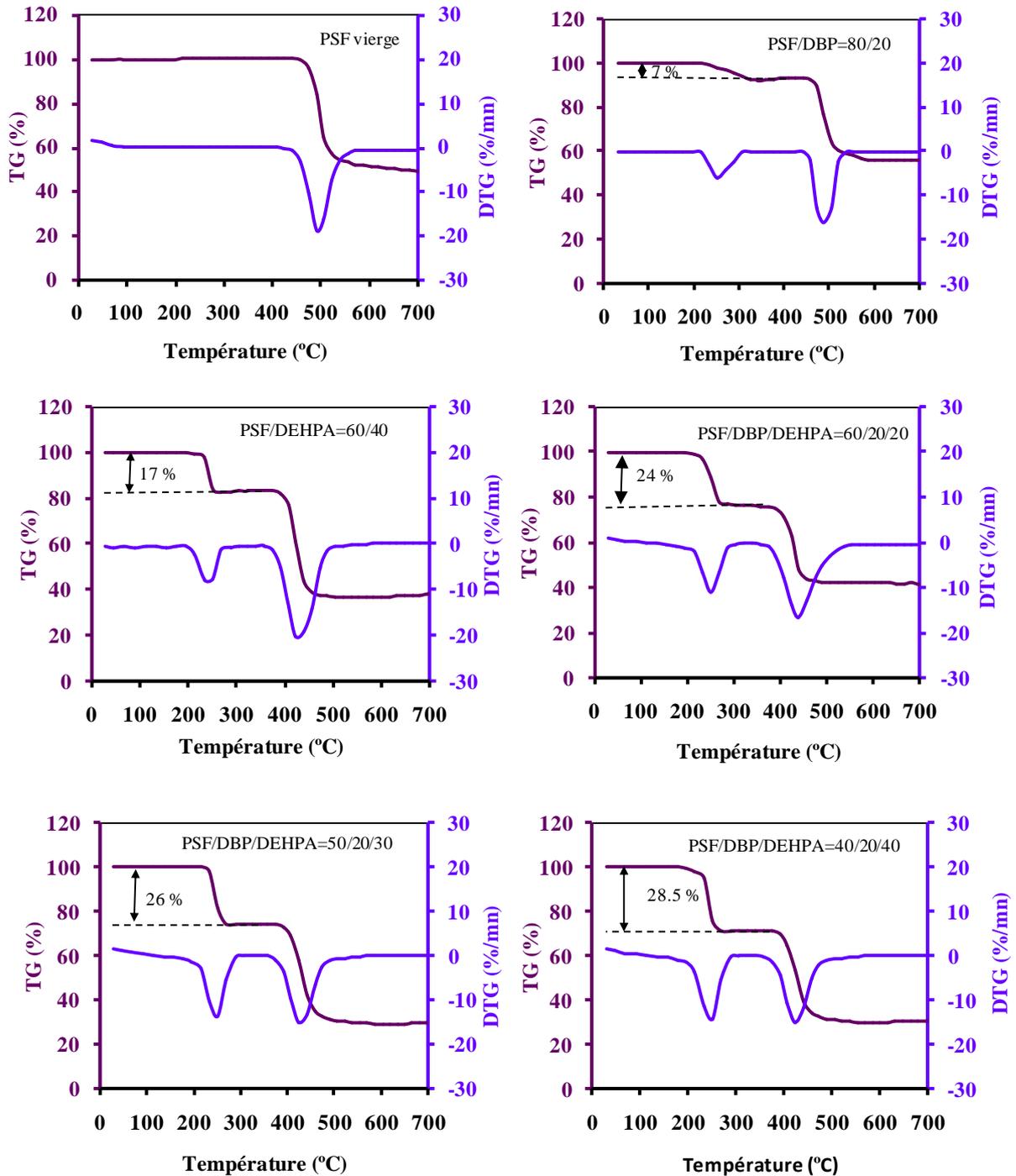


Figure (III-2) : Courbes ATG et DTG des différentes membranes.

Les courbes ATG obtenues nous ont permis de reconstituer la composition des membranes préparées en se basant sur les quantités utilisées initialement des différents composés et les quantités de perte de masse observées sur les thermogrammes (Tableau (III-1)). Pour les trois premières membranes les compositions sont déduites directement des thermogrammes.

Tableau (III-1) : La composition des différents composés avant et après la formation de la membrane.

Membrane (PSF/DBP/DEHPA)	Composition de la solution polymérique				Composition de la membrane			
	PSF (%)	DBP (%)	DEHPA (%)	DBP+DEHPA (%)	PSF (%)	DBP (%)	DEHPA (%)	DBP+DEHPA (%)
100/00/00	100	0	0	0	100	0	0	0
80/20/00	80	20	0	20	93	7	0	7
60/00/40	60	0	40	40	83	0	17	17
60/20/20	60	20	20	40	76	12	12	24
50/20/30	50	20	30	50	74	10.4	15.6	26
40/20/40	40	20	40	60	71.5	9.5	19	28.5

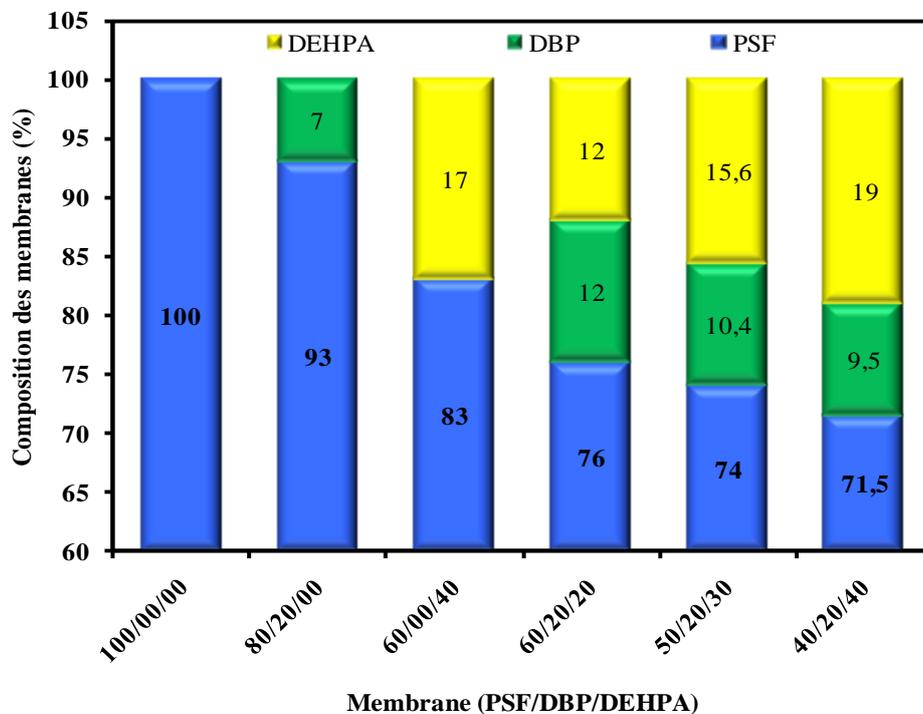


Figure (III-3) : Composition des membranes préparées.

Le chevauchement des intervalles de perte masse du DBP et de DEHPA pour les trois dernières membranes rend la détermination de la composition difficile. Mais vu les pertes de masse observées sur les ATG des membranes PSF/DBP et PSF/DEHPA, nous constatons que les quantités du plastifiant et d'extractant diffusées vers le bain de coagulation, lors de la préparation des membranes, sont d'ordre de 70%, ainsi que la non solubilité du PSF dans le bain de coagulation, nous permet de reconstituer la composition des membranes. Les compositions des membranes sont représentées sur la figure (III-3).

III-1-3 La diffraction des rayons X (DRX)

Le polysulfone PSF est connu comme un polymère amorphe avec une structure rigide [52]. La figure (III-4) montre le spectre DRX de la membrane préparée avec le polysulfone, indiquant la présence d'un seul pic large situé approximativement à 19° , généralement obtenu pour le polysulfone [51,54], ce qui confirme le caractère amorphe de la membrane.

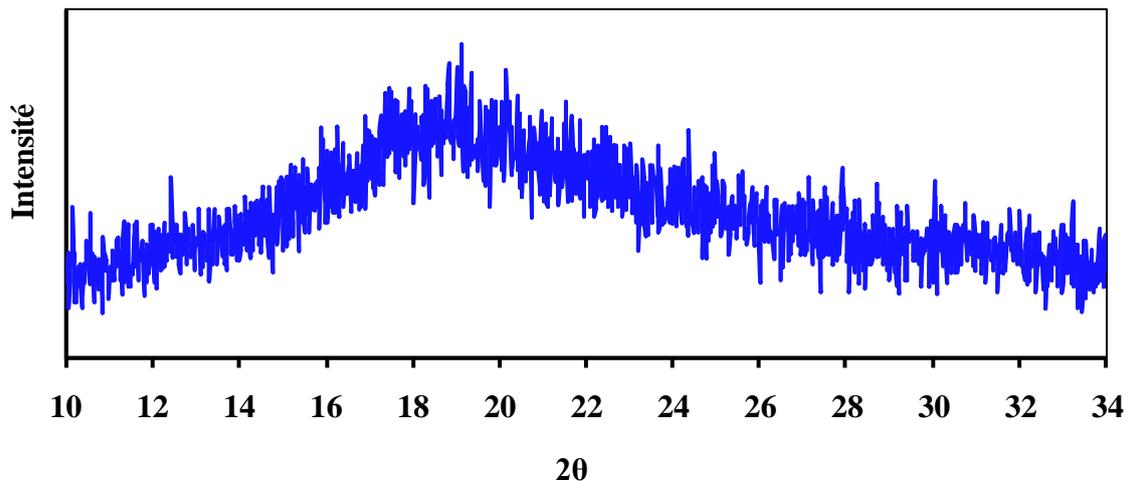


Figure (III-4) : Spectre DRX de la membrane à base de PSF vierge.

Sur la figure (III-5) sont représentés les spectres DRX des membranes de polysulfone et de polysulfone avec additifs. Les spectres des membranes de polysulfone avec additifs n'ont pas une différence remarquable par rapport à celui de la membrane à base de PSF seul, montrant qu'aucune modification sur la cristallinité des membranes n'est survenue en présence du plastifiant et de l'extractant. Toutefois, le DBP a tendance à augmenter l'intensité du pic à 19° et le DEHPA à en diminuer l'intensité. En effet, en

augmentant la concentration de l'extractant de 0 à 40%, l'intensité du pic diminue (plastifiant à 20%).

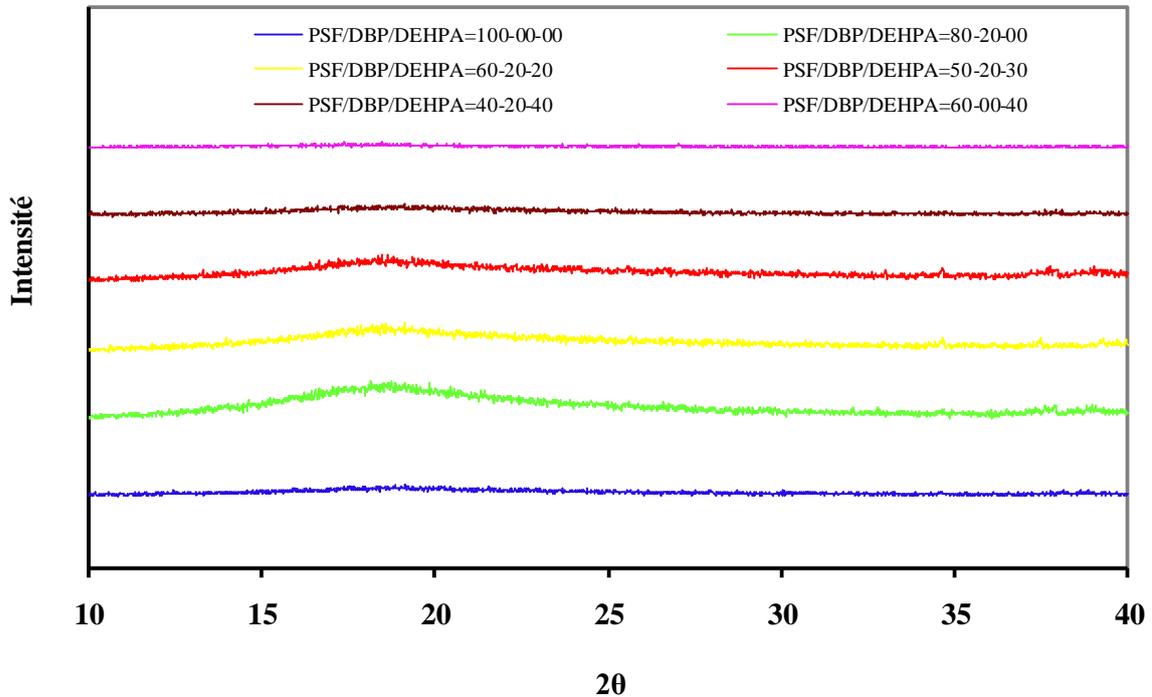


Figure (III-5) : Spectres DRX des membranes à base de PSF et PSF/Additifs.

III-1-4 Porosité des membranes

La membrane de PSF a une porosité très élevée (84,56 %). Le plastifiant et l'extractant ont tendance à diminuer cette porosité comme le montre la figure (III-6). En effet, avec 20 % de DBP ajouté à la solution polymère, la porosité est de 74,55 % et avec l'extractant à différentes concentrations elle atteint les 50 %. Toutefois, il est à noter que cette porosité calculée d'après la formule (II-2) est apparente et ne tiens pas compte de l'asymétrie de la membrane. La partie sélective dans une membrane est la couche superficielle, les autres couches jouent le rôle de support [9,11,12], celles-ci ont certaines caractéristiques (résistance mécanique, chimique et thermique) qui dépend parfois de la porosité.

La porosité dépend du mécanisme de formation de la membrane. Cette dernière est poreuse si la séparation de phase est instantanée et dense si la séparation de phase est lente [47,55]. Dans ce dernier cas, la croissance de la phase pauvre en polymère, qui forme ultérieurement les pores, avant la solidification du polymère détermine la porosité des membranes. Une explication détaillée est donnée au paragraphe (III-3).

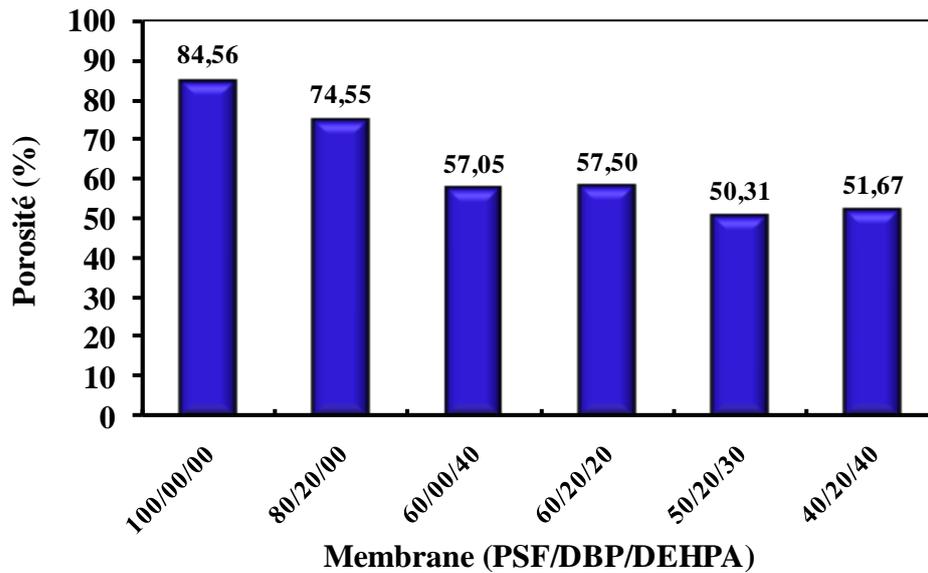


Figure (III-6) : Porosité des membranes de PSF et PSF/additifs.

III-1-5 Epaisseur des membranes

L'épaisseur des membranes formées avec précipitation immersion est souvent située entre l'épaisseur de la solution étalée sur le support et l'épaisseur qu'aurait la membrane s'il était complètement dense. C'est le phénomène de rétrécissement dû à la diffusion du solvant de la solution polymère étalée avant la solidification du polymère [56].

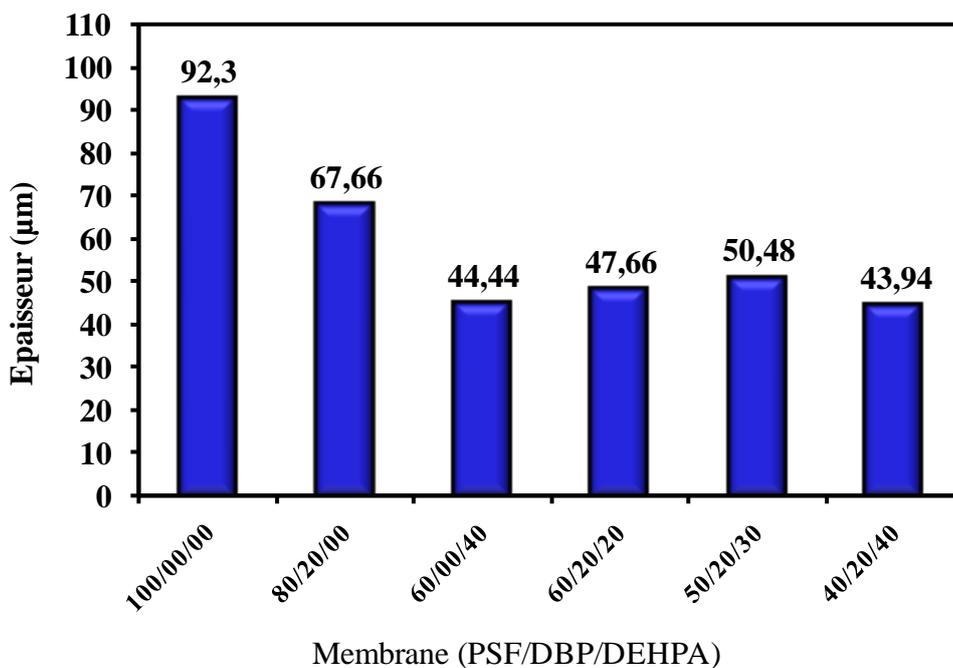


Figure (III-7) : Epaisseurs des membranes PSF et PSF/Additifs.

La figure (III-7) représente les valeurs des épaisseurs des membranes en fonction des concentrations des additifs. Nous constatons que la présence des additifs affecte l'épaisseur des membranes. En effet, l'épaisseur de la membrane sans additifs est de 92 μm . en présence de 20% de DBP elle diminue à 67 μm et atteint 44 μm en ajoutant 40% de DEHPA. Cela peut être expliqué par la diffusion des additifs vers le bain de coagulation.

III-1-6 Test mécanique

Le polysulfone est un polymère rigide, son module d'Young s'élève à 2480 MPa [57-59]. La membrane de polysulfone vierge présente un module d'Young de 150 MPa (Figure (III-9)), signifiant qu'elle a une structure rigide. Des valeurs de 650 [58], 110 [60] et 384 MPa [61] ont été trouvées pour des membranes poreuses de PSF vierge. Ces valeurs sont largement inférieures à la valeur de 2480 MPa, cela est dû à la présence de pores dans les membranes [58,62].

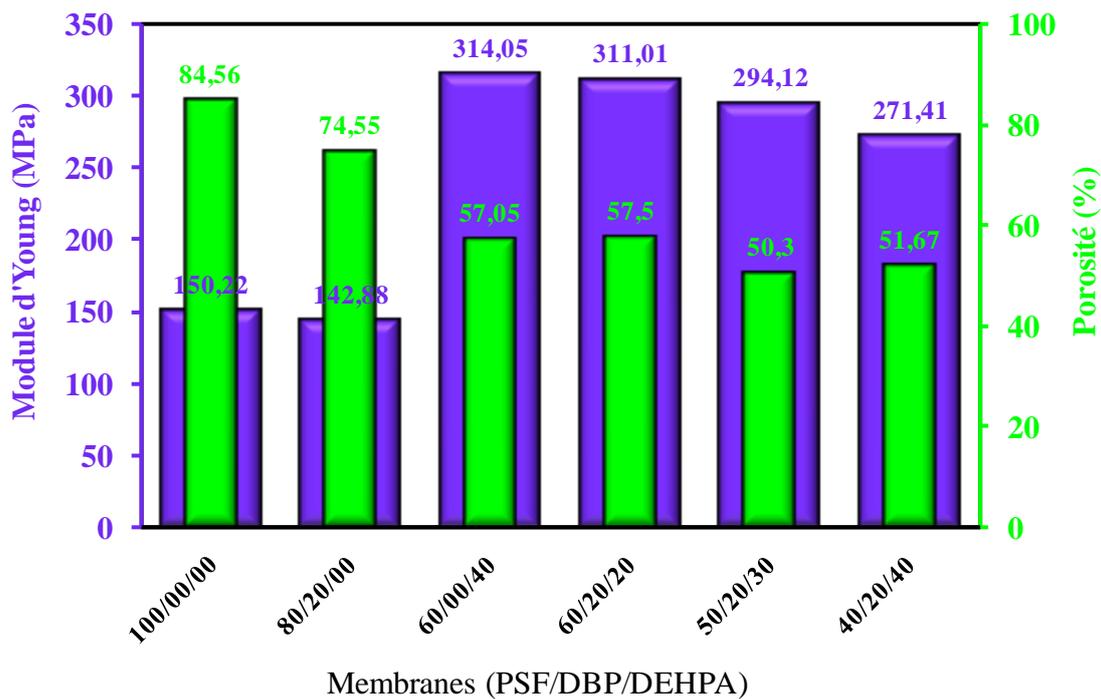


Figure (III-8) : Effet de la porosité sur la rigidité des membranes.

La rigidité est fortement liée à la porosité; elle diminue avec l'augmentation de la porosité [58]. La figure (III-8) représente les modules d'Young et les porosités des membranes. La diminution de la porosité augmente la rigidité de la membrane. On constate que l'ajout de DEHPA seul ou avec le DBP engendre l'augmentation de module de Young

d'environ 100% de sa valeur pour le PSF vierge (membrane 60/00/40, 60/20/20, 50/20/30 et 40/20/40). Contrairement, à l'ajout de DBP seul, le module d'Young reste quasiment invariable (même ordre de grandeur) malgré une faible porosité de la membrane comparée à celle de PSF vierge. Cela peut être expliqué par l'effet plastifiant du DBP et DEHPA et la variation de la porosité des membranes. Les additifs permettent de diminuer les interactions entre les chaînes polymères de polysulfone [20,23,63] diminuant ainsi le module d'Young. Cette plastification est fonction de la concentration des plastifiants [20]. En effet sur la figure (III-9), on remarque, pour des porosités proches, que le module D'Young diminue avec l'augmentation de la concentration des additifs dans la membrane.

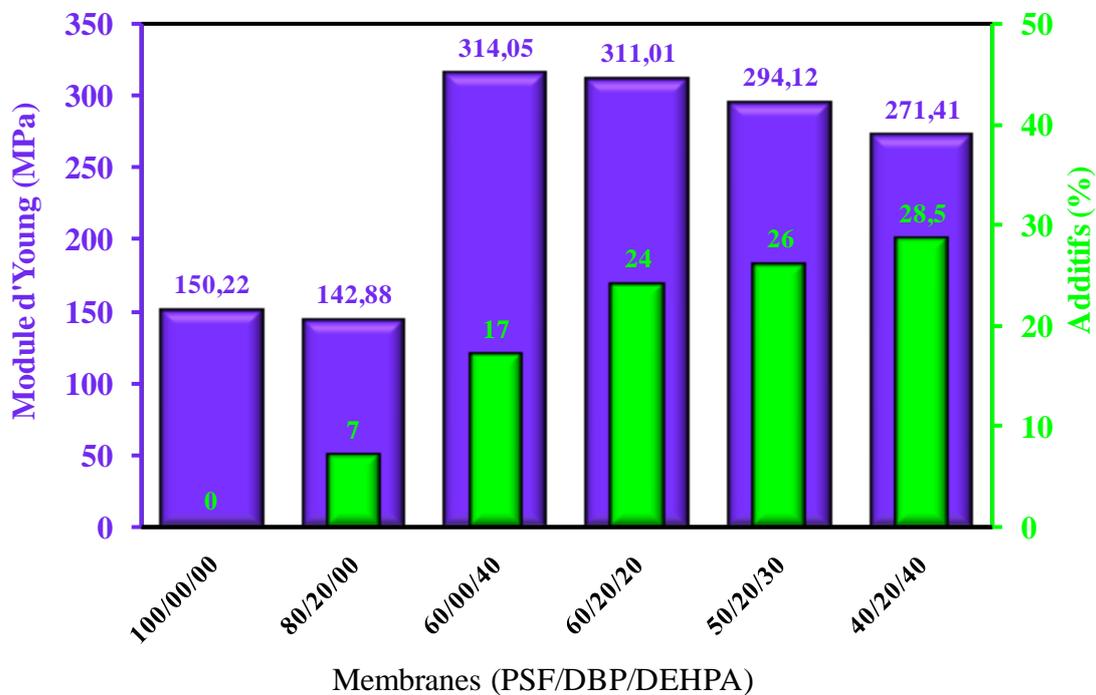


Figure (III-9) : Effet de la concentration du plastifiant et de l'extractant par rapport au polymère sur la résistance des membranes.

III-1-7 Angle de contact

L'angle de contact permet d'étudier l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité des matériaux. Plus la valeur est grande (en général $> 90^\circ$) le matériau est hydrophobe ; et plus la valeur de l'angle de contact est petite ($< 90^\circ$) le matériau est hydrophile [64]. La figure (III.10) illustre les valeurs de l'angle de contact des différentes membranes. On constate que le PSF vierge a la tendance d'être plus hydrophobe que les membranes avec additifs. Le même résultat a été obtenu par S. Gupta et col [64], Z. Fan et col [61] et S-H. Chen et col [66] pour le polysulfone vierge ; 89° , 79° et 83° respectivement. Cette variation dans

l'angle de contact peut être attribuée d'une part à la composition des membranes, et d'autre part à la porosité, le diamètre des pores ainsi que l'état de surface (rugueuse ou lisse) [67]. Pour Ulbricht et col [68] l'augmentation de diamètre des pores, pour le même matériau et le même procédé de préparation, engendre la diminution de l'angle de contact due à la porosité élevée.

On remarque, également que l'angle de contact n'est affecté qu'avec la présence des deux additifs. La présence de DBP seul avec une constante diélectrique $\epsilon=4$ [69], ayant une faible polarité, n'affecte pas l'angle de contact. Par contre, le DEHPA donne le caractère hydrophile à la membrane, en particulier en présence de DBP, due au groupement fonctionnel acide.

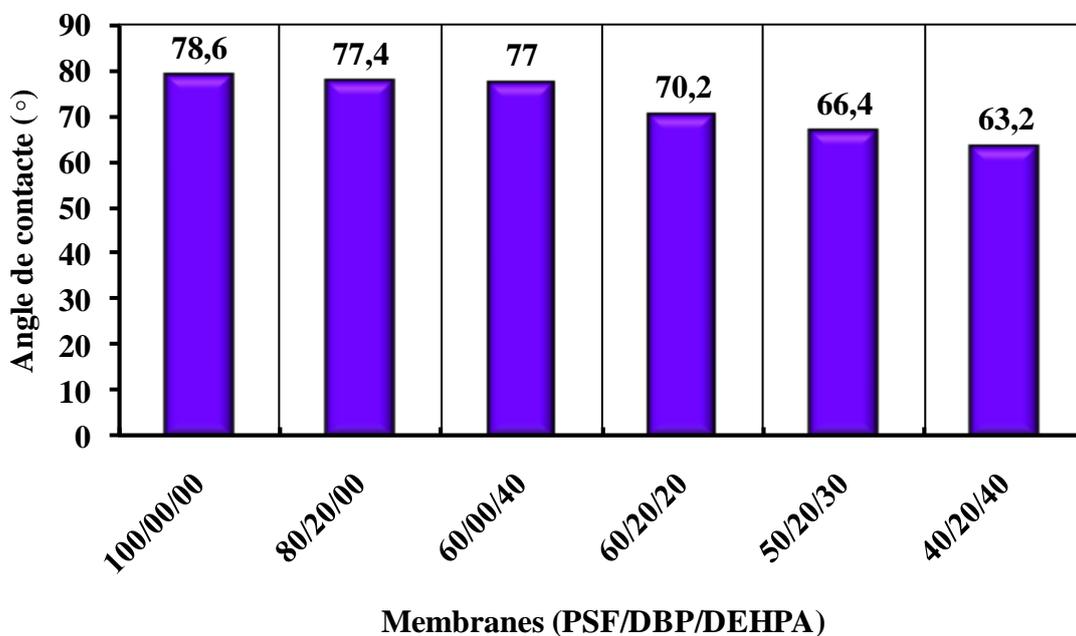


Figure (III-10) : Angle de contact des membranes préparées.

III-1-8 Absorption de l'eau

L'absorption de l'eau à l'équilibre par les différentes membranes est représentée sur la figure (III-11). La membrane de polysulfone a un faible taux d'absorption d'eau à l'équilibre, 17% (g d'eau/ g de la membrane mouillée). Avec, l'ajout de 20% de plastifiant ce taux diminue à 7% et en présence de 40% de DEHPA, il augmente jusqu'à 36%. Le taux d'absorption de l'eau est aussi fonction de la concentration en DEHPA; il augmente avec la concentration de l'extractant. On constate que la présence de DEHPA (>30)

favorise le caractère hydrophile de la membrane et la rétention de l'eau. Contrairement à la présence de DBP seul ou avec 20% de DEHPA le caractère hydrophobe DBP (constante diélectrique $\epsilon=4$) prédomine et diminue la rétention à l'eau.

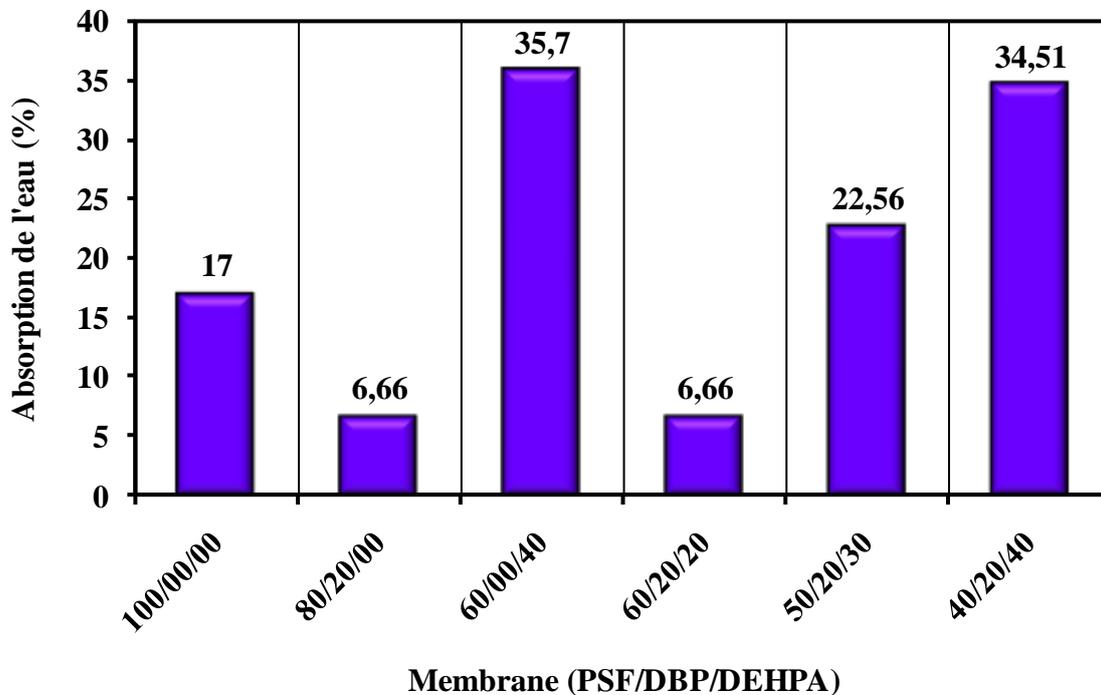


Figure (III-11) : Absorption d'eau à l'équilibre par les différentes membranes.

III-2 Applications des membranes

Les membranes préparées ont une structure asymétrique avec une couche superficielle dans certains cas microporeuse. De ce fait, une application dans le domaine de la microfiltration est envisageable de plus la présence d'extractant dans les membranes donne une autre perspective d'application de ces membranes au transport des métaux lourds.

III-2-1 Essai de microfiltration

La figure (III-12) et (III-13) représentent la perméabilité à l'eau des différentes membranes. On constate que l'ajout de DBP et de DEHPA réduit la perméabilité à l'eau de 51,48 l/m².h.bar à zéro. En d'autres termes des membranes asymétriques ont été obtenues avec une couche superficielle, dans certains cas, dense, imperméable à l'eau. Comme dans le cas des membranes 80/20/00, 60/20/20 et 50/20/30 (voir figure (III-1)).

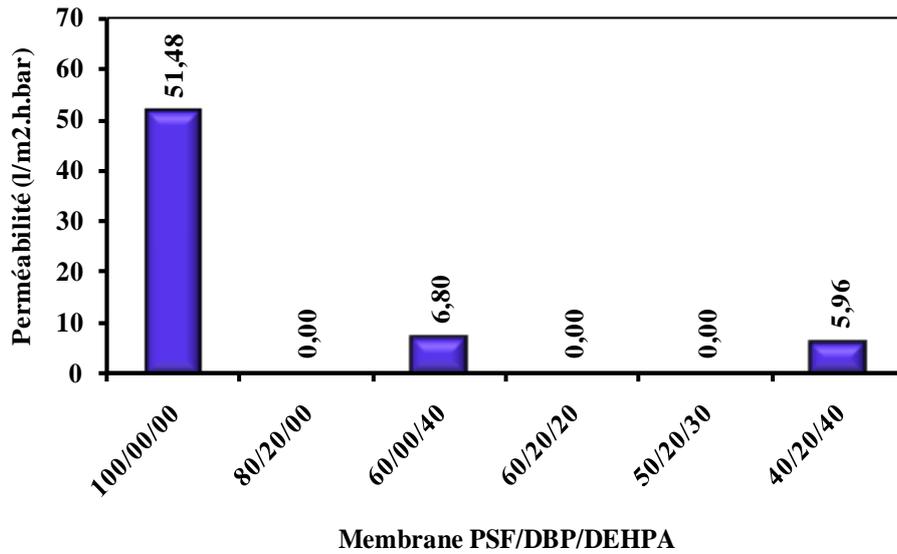


Figure (III-12) : Perméabilité des membranes de PSF et PSF/additifs.

Les flux des membranes perméables (figure (III-13)) sont non linéaires en fonction de la pression appliquée, sauf pour la membrane 60/00/40. Cela est dû probablement à la distribution de la taille des pores. Ainsi, nous avons choisis de présenter la perméabilité moyenne des perméabilités calculées pour chaque pression et les résultats sont présentés sur la figure (III-12).

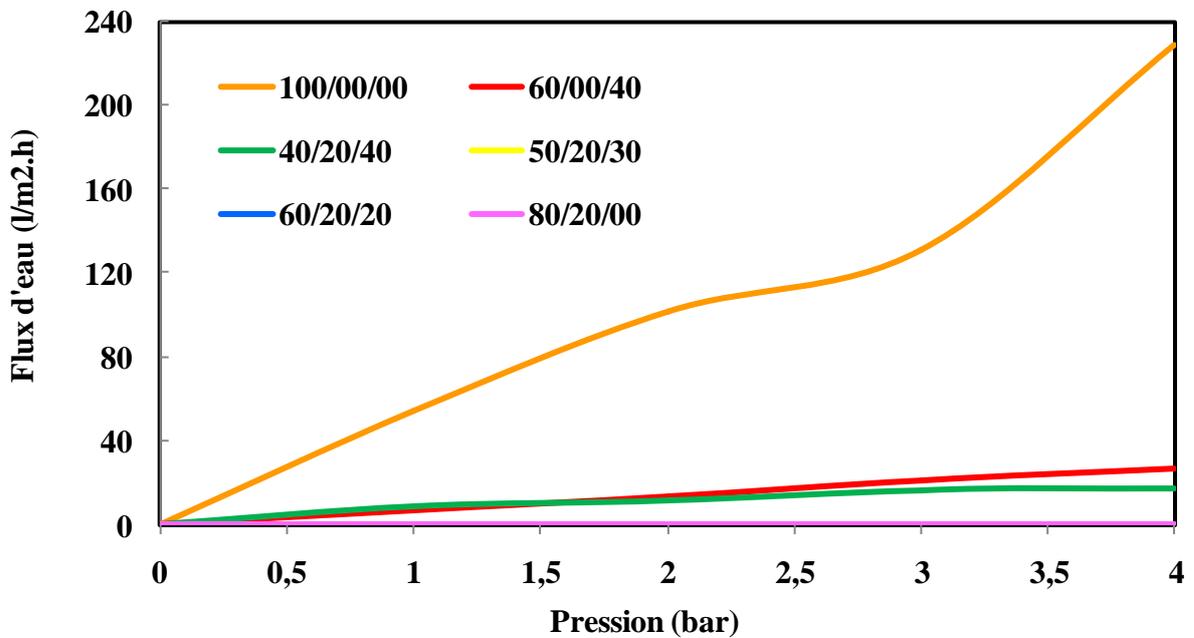
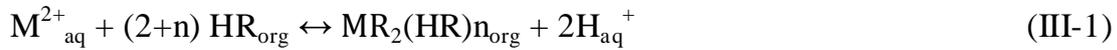


Figure (III-13) : Flux d'eau en test d'ultrafiltration à travers les membranes de PSF et PSF/Additifs.

III-2-2 Extraction solide-liquide

Le mécanisme d'extraction d'ions bivalents par le DEHPA s'écrit comme suit [20] :



Sur la figure (III-14) est représenté le pourcentage d'extraction du cadmium par les différentes membranes. L'extraction du cadmium n'est observée que sur les membranes contenant l'extractant capable de former un complexe avec le cadmium (équation (III-1)). Le pourcentage d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant dans la membrane et aussi avec la diminution de la concentration de la solution de cadmium cela est dû à la stœchiométrie de la réaction de complexation du cadmium par le DEHPA (équation (III-1)). Le plastifiant augmente aussi le pourcentage d'extraction. En effet, en présence de plastifiant, l'efficacité d'extraction augmente de 55% à 100% pour une concentration de 5 ppm en cadmium. Cela est dû au fait que le plastifiant augmente la perméabilité du cadmium dans la membrane par effet de plastification [19,21].

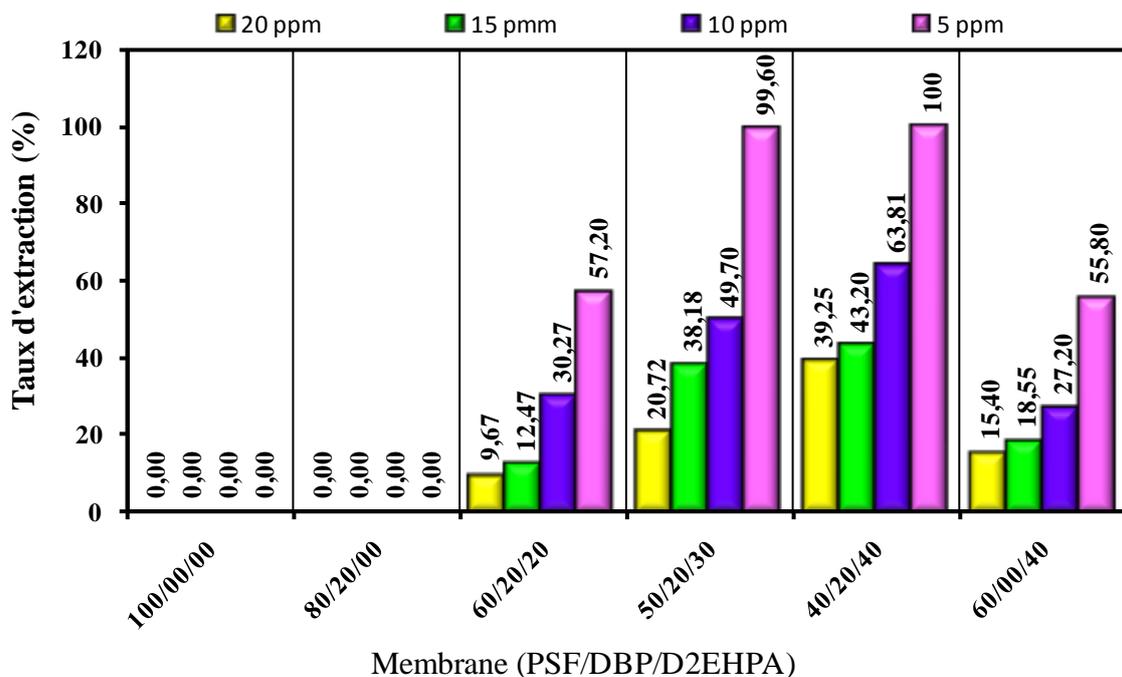


Figure (III-14) : Le pourcentage d'extraction de cadmium par les différentes membranes pour des concentrations de la solution cadmium de 10, 15 et 20 ppm.

Il est préférable de présenter les résultats en terme de la masse de cadmium extraite telle qu'on voit sur la figure (III-15), où la concentration de la solution de cadmium n'a pas vraiment d'effet sur la masse extraite, la masse du cadmium extraite est presque identique pour chaque membrane. Cela est dû au fait que tout le DEHPA a été complexé [24]. Pour chaque quantité d'extractant correspond une quantité maximale de cadmium qu'il peut extraire. Ainsi la membrane 40/20/40 permet d'extraire tout le métal présent dans la solution 5 ppm. Mais cette quantité maximale de cadmium dépend aussi du plastifiant, elle augmente avec l'augmentation de la concentration de plastifiant.

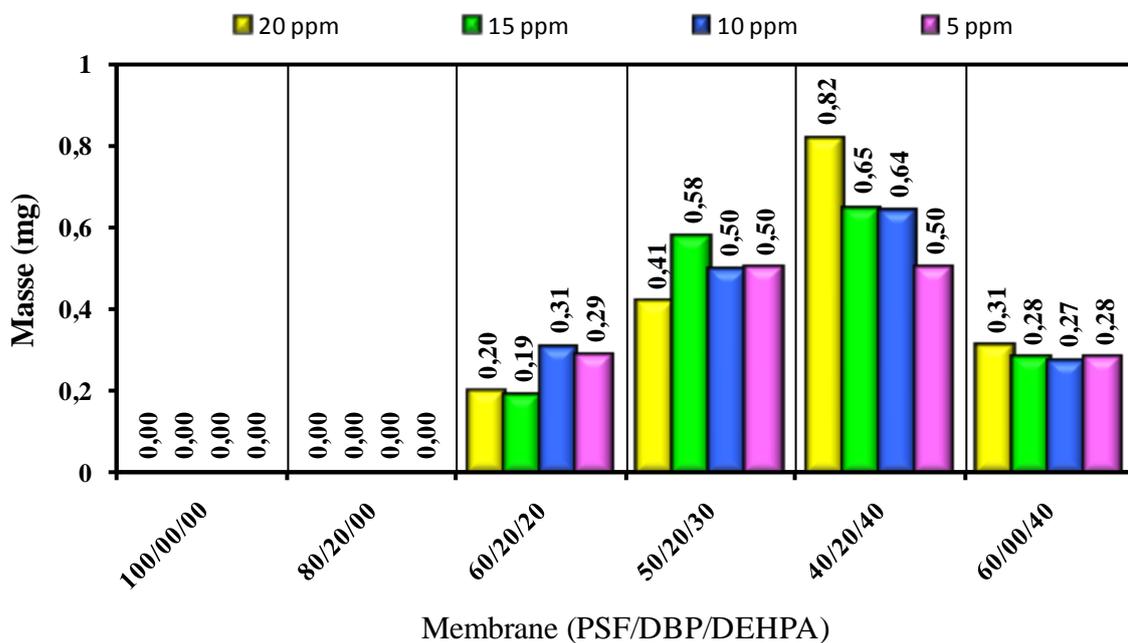


Figure (III-15) : Les masses de cadmium extraites par les différentes membranes pour des concentrations initiales de cadmium de 5, 10, 15 et 20 ppm.

III-3 Mécanisme de formation des membranes

Le processus d'inversion de phase inclut deux types différents de transition de phase (figure (III-16)) ; la transition de phase liquide-liquide, chemin (I→II) sur la figure (III-16), et la transition de phase liquide-solide, chemin (I→III et II→III). Dans le chemin (I→III), la viscosité de la solution polymère croît jusqu'à une certaine concentration où la mobilité des chaînes polymères devient limitée formant ainsi un film solide dense. Par contre, le chemin (I→II) mène la solution polymère vers la courbe binodale où le système se sépare en deux phases; une phase riche en polymère qui forme la matrice polymère suivant le chemin (II→III) et phase riche en solvant qui forme les pores [47,70].

La couche superficielle de la membrane se forme en premier lieu du côté de l'interface solution polymère/bains de coagulation, où il n'y a aucune résistance à la diffusion du solvant, du non-solvant et des additifs. Suivant le type de séparation de phase la couche superficielle peut être poreuse ou dense. Les deux chemins sont liés au rapport entre la vitesse de diffusion du solvant et du non-solvant. La couche superficielle formée déterminera la structure de la couche inférieure. Si la peau n'exerce aucune résistance à la diffusion des différents composés, la membrane sera symétrique avec la même structure que la couche superficielle. Si la couche superficielle formée diminue la diffusion des différents composés, deux cas se présentent ; dans le cas où la peau est formée par le chemin (I→III), la transition de phase change de chemin vers (I→II) donnant ainsi une membrane avec une couche superficielle dense avec une sous-couche poreuse et dans le cas où la couche superficielle est formée par le chemin (I→II), la résistance à la diffusion du solvant vers le bain de coagulation permet à la phase riche en solvant de se croître ainsi que des coalescences entre les pores peuvent se produire donnant une membrane avec une couche superficielle microporeuse et une sous-couche macroporeuse. Dans les deux cas la taille des macropores sera déterminée par la vitesse de solidification de la phase riche en polymère [70].

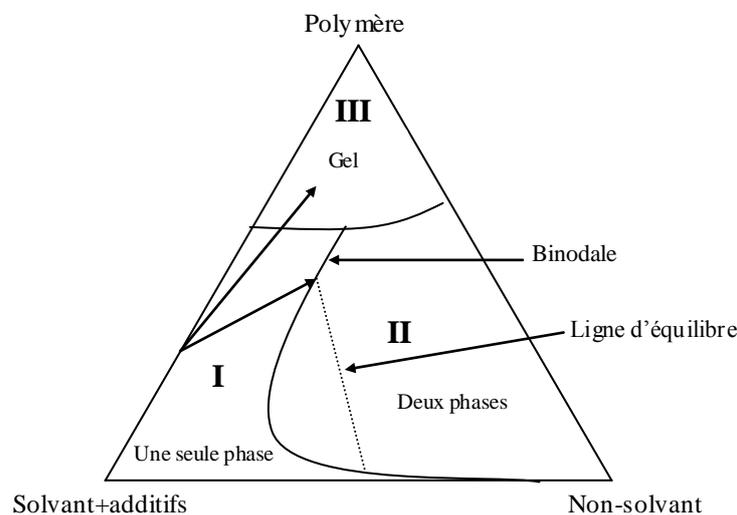
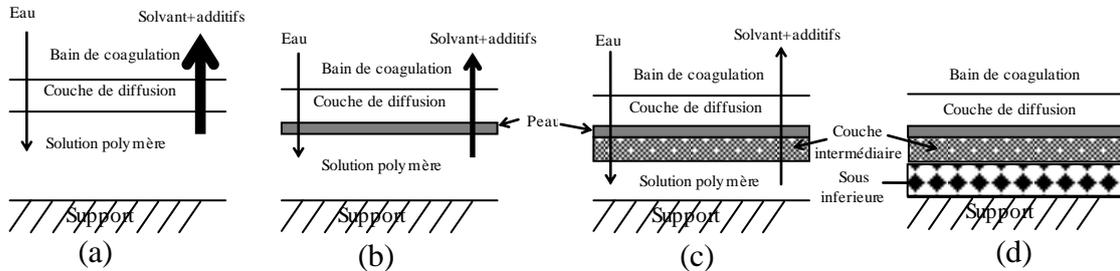


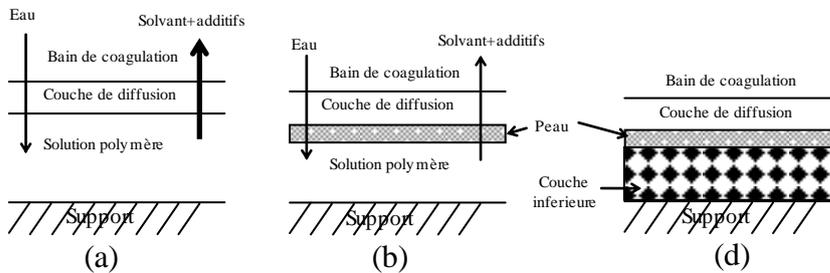
Figure (III-16) : Processus d'inversion de phase : Types de transition de phase.

Les membranes, 100/00/00 et 80/20/00 sont formées en deux étapes (figure (III-17) (2)). La diffusion du solvant (DMAc) vers le bain de coagulation et l'eau vers la solution polymère, mène le système vers une transition de phase liquide-liquide donnant une couche superficielle microporeuse. La couche superficielle formée ainsi, limite la diffusion

du solvant et la vitesse de solidification de la phase riche en polymère, la phase riche en solvant aura le temps de croître formant une couche inférieure macroporeuse. La présence de pores dans la couche superficielle lui permet d’avoir une épaisseur plus importante que les autres membranes et les pores d’être sous forme de cellules ouvertes.



(1) Membranes 100/00/00, 80/20/00, 60/20/20 et 50/20/30



(2) Membranes 60/00/40 et 40/20/40

Figure (III-17) : Etapes de formation des membranes : (a) immersion dans le bain de coagulation, (b) formation de la peau, (c) formation de la couche intermédiaire et (d) formation de la sous couche.

Les membranes 60/20/20, 50/20/30, 40/20/40 et 60/00/40 sont formées en trois étapes (figure (III-17) (1)). La rapidité de la diffusion de solvant (DMAc) vers le bain de coagulation par rapport à la diffusion d’eau vers la solution polymère, au voisinage de l’interface eau-solution polymère, mène le système vers une transition de phase liquide-solide donnant une couche superficielle dense. Les couches superficielles denses formées ainsi, exercent une résistance à la diffusion du solvant induisant une séparation de phase liquide-liquide, mais le flux de solvant est assez important donc la vitesse de solidification de la phase riche en polymère et très rapide donnant ainsi une couche intermédiaire poreuse. En présence des deux couches, la diffusion du solvant et la vitesse de solidification de la phase riche en polymère seront très réduits, la phase riche en solvant aura le temps de croître formant une couche inférieure macroporeuse. Pendant ces trois

étapes, les additifs ont un effet considérable sur la diffusion du solvant et la vitesse de solidification de la phase riche en polymère.

Conclusion

Dans le présent travail, des membranes asymétriques denses et poreuses, à base de polysulfone vierge et avec additifs, dissous dans le diméthyle acétamide, ont été préparées par le procédé de précipitation par immersion. Les plastifiants dibutylephtalate (DBP) et l'extractant di-2-éthylexyl phosphate (DEHPA) ont été utilisés. Les résultats des caractérisations des membranes par la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction aux rayons X (DRX) et l'analyse thermogravimétrie (ATG) et l'essai de traction, nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

- La technique de précipitation d'un film polymère par évaporation (utilisation d'un solvant volatil) reste la technique la plus attractive, en particulier pour la préparation des membranes polymère à inclusion (PIM) destinées à la récupération des métaux lourds. En effet, la technique de précipitation par immersion, à cause de l'interdiffusion des différents constituants entre la solution polymérique (polymère, additifs et solvant) et le bain de coagulation, engendre une perte considérable des constituants actifs (plastifiant et extractant).
- L'analyse au microscope électronique à balayage a révélé que les membranes sont asymétriques avec des morphologies qui varient de poreuses à denses. Il est à noter que seules les membranes à base de polysulfone et avec l'ajout de DBP sont poreuses.
- L'analyse à la DRX a montré que les structures des membranes restent amorphes, et les tests mécaniques montrent une faible rigidité des membranes.
- Les membranes obtenues ont une bonne stabilité thermique. En effet, la température de dégradation de polymère reste élevée (390 °C).
- Les additifs, DBP et DEHPA, augmente l'hydrophilicité des membranes d'après les angles de contact de la surface de la membrane avec l'eau. Mais les tests d'absorption d'eau à l'équilibre ont montré que le DEHPA augmente le taux d'absorption et le DBP le diminue.
- Les membranes contenant l'extractant (DEHPA) ont un grand taux d'extraction de cadmium (Cd(II)), laissant prévoir une application au transport de métaux lourds. Le plastifiant augmente ce taux d'extraction.

Perspectives :

Ce travail peut être suivi par une étude approfondie de certains paramètres :

- L'effet de la température,
- La concentration du plastifiant, et du polymère,
- La variation du plastifiant, de l'extractant, du solvant et du non-solvant,
- La méthode de préparation des membranes,
- L'application des membranes dans différents procédés membranaires comme la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse, la perméation de gaz et le transport de métaux lourds.

Bibliographie

- [1] S. Heiner, G. Lidietta, D. Enrico. An introduction to membrane science and technology. Institute of membrane technology. Italy 2006.
- [2] M. Muder. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academy Publishers, Dordrecht, 1990.
- [3] S.P. Nunes, K.V. Peinemann. Membrane Technology in the Chemical Industry. Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim. Germany, 2001.
- [4] M.C. Porter. Handbook of industrial membrane technology. Noyes Publications. Westwood, New Jersey, U.S.A. 1990.
- [5] F. Hassaine-Sadi, L. Sadoun. Treatment of industrial wastes containing toxic metals (chromium). Purification by liquid membranes. Desalination 185 (2005) 335–340.
- [6] R. Molinari, T. Poerio, P. Argurio. Selective removal of Cu^{2+} versus Ni^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} by using a new carrier in a supported liquid membrane. Journal of Membrane Science 280 (2006) 470–477.
- [7] M. Resina, J. Macanas, J. de Gyves, M. Munoz. Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic–inorganic Hybrid Membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier. Journal of Membrane Science 268 (2006) 57–64.
- [8] O. Kebiche-Senhadji. Transport des métaux par membranes d’affinité. Etude et application. Département de génie chimique. Faculté des sciences et science de l’ingénierie. Université de Béjaia 2007.
- [9] S.A. Altinkaya, H. Yenil, B. Ozbas. Membrane formation by dry-cast process, model validation through morphological studies. Journal of Membrane Science 249 (2005) 163–172.
- [10] H. Matsuyama, Y. Takida, T. Maki, M. Teramoto. Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation. Journal of Polymer 43 (2002) 5243–5248.
- [11] S.A. Altinkaya, B. Ozbas. Modelling of asymmetric membrane formation by dry-casting method. Journal of Membrane Science 230 (2004) 71–89.
- [12] B. Yung, J.K. Yoon, B. Kim, H.W. Rhee. Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes. Journal of membrane science 243 (2004) 45-57.
- [13] N. Vogrin, C. Stropnik, V. Musil, M. Brumen. The wet phase separation: the effect of cast solution thickness on the appearance of macrovoids in the membrane forming

- ternary cellulose acetate/acetone/water system. *Journal of Membrane Science* 207 (2002) 139–141.
- [14] A. Rahimpour, S.S. Madaeni, Y. Mansourpanah. The effect of anionic, non-ionic and cationic surfactants on morphology and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration. *Journal of membrane science* 296 (2007) 110-121.
- [15] B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal, M.K. Purkait. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Journal of Membrane Science* 309 (2008) 209–221.
- [16] J-H. Kim et K-H. Lee. Effect of PEG additive on membrane formation by wet phase inversion. *Journal of Membrane Science* 138 (1998) 153–163.
- [17] K-W. Lee, B-K. Seo, S-T. Nam, M-J. Han. Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membranes. *Desalination* 159 (2003) 289-296.
- [18] M-J. Han, S-T. Nam. Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane. *Journal of Membrane Science* 202 (2002) 55–61.
- [19] H.A. Tsai, D.H. Huang, S.C. Fan, Y.C. Wang, C.L. Li, K.R. Lee, J.Y. Lai. Investigation of surfactant addition effect on the vapor permeation of aqueous ethanol mixtures through polysulfone hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* 198 (2002) 245–258.
- [20] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 7–41.
- [21] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. 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.
- [22] J. de Gyves, A.M Hernandez-Andaluz, E. Rodriguez de San Miguel. LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport: Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX® 84-I. *Journal of Membrane Science*. 268 (2006) 142–149.
- [23] E. Rodriguez de San Miguel, Julio Cesar Aguilar, Josefina de Gyves. Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of

- transport profiles on nature of active plasticizer. *Journal of Membrane Science* 307 (2008) 105–116.
- [24] S.D. Kolev, Y. Baba, R.W. Cattrall, T. Tasaki, N. Pereira, J.M. Perera, G.W. Stevens. Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier. *Talanta* 78 (2009) 795–799.
- [25] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktas, Y. Cengeloglu, M. Ersoz. Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA). *Journal of Membrane Science* 329 (2009) 169–174.
- [26] P. van der Witte. P.J. Dijkstra. J.W.A. van den Berg. J. Feijen. Phase separation process in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science* 117 (1996) 1-31.
- [27] A. Paul Tamas. Étude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface. Faculté des sciences et de génie, Université Laval, Québec. Octobre 2004.
- [28] M. Temtem, T. Casimiro, A. Aguiar-Ricardo. Solvent power and depressurization rate effects in the formation of polysulfone membranes with CO₂-assisted phase inversion method. *Journal of Membrane Science* 283 (2006) 244–252.
- [29] J. Kima, S.S. Kima, M. Park, M. Jang. Effects of precursor properties on the preparation of polyethylene hollow fiber membranes by stretching. *Journal of Membrane Science* 318 (2008) 201–209.
- [30] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreaux, A. Aji. Microporous membranes obtained from polypropylene blend films by stretching. *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 772–782.
- [31] F. Sadeghi, A. Aji, P.J. Carreau. Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching. *Journal of Membrane Science* 292 (2007) 62–71.
- [32] D.A. Trofimov, V.M. Shkinev, B.Y. Spivakov, F. Schué. Improvement of pore geometry and performances of poly(ethylene terephthalate) track membranes by a protective layer method using plasma-induced graft polymerization of 1H,1H,2H-perfluoro-1-octene monomer. *Journal of Membrane Science* (2008).
- [33] M. Toufik, A. Mas, V. Shkinev, A. Nechaev, A. El Harfi, F. Schué. Improvement of performances of PET track membranes by plasma treatment. *European polymer journal* 38 (2002) 203-209.

- [34] P.L. Hanks, K.J. Kaczorowski, E.B. Becker, D.R. Lloyd. Modeling of uni-axial stretching of track-etch membranes. *Journal of Membrane Science* 305 (2007) 196–202.
- [35] H. Sun, S. Liu, B. Ge, L. Xing, H. Chen. Cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapour phase. *Journal of Membrane Science* 295 (2007) 2–10.
- [36] Y-M. Weia, Z-L. Xua, X-T. Yanga, H-L. Liu. Mathematical calculation of binodal curves of a polymer/solvent/nonsolvent system in the phase inversion process. *Desalination* 192 (2006) 91–104.
- [37] Y. Yip, A.J. McHugh. Modeling and simulation of nonsolvent vapour-induced phase separation. *Journal of Membrane Science* 271 (2006) 163–176.
- [38] M. Sossna, M. Hollas, J. Schaper, T. Scheper. Structural development of asymmetric cellulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method. *Journal of Membrane Science* 289 (2007) 7–14.
- [39] J. Zhou, Y. Lin, Q. Du, W. Zhong, H. Wang. Effect of MPEG on MPEG-grafted EAA membrane formation via thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science* 283 (2006) 310–319.
- [40] M. Karimi, W. Albrecht, M. Heuchel, M.H. Kish, J. Frahn, T. Weigel, D. Hofmann, H. Modarress, A. Lendlein. Determination of water/polymer interaction parameter for membrane-forming systems by sorption measurement and a fitting technique. *Journal of Membrane Science* 265 (2005) 1–12.
- [41] D-J. Lin, C-L. Chang, C-K. Lee, L-P. Cheng. Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions. *European Polymer Journal* 42 (2006) 2407–2418.
- [42] X-L. Wang, H-J. Qian, L-J. Chen, Z-Y. Lu, Z-S. Li. Dissipative particle dynamics simulation on the polymer membrane formation by immersion precipitation. *Journal of Membrane Science* 311 (2008) 251–258.
- [43] M. Karimi, M. Heuchel, W. Albrecht, D. Hofmann. A lattice-fluid model for the determination of the water/polymer interaction parameter from water uptake measurements. *Journal of Membrane Science* 292 (2007) 80–91.
- [44] A.M.W. Bulte, E.M. Naafs, F. van Eaten, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, H. Strathmann. Equilibrium thermodynamics of ternary membrane-forming system nylon, formic acid and water. *Polymer* 37 (1996) 1647-1655.

- [45] J. Barzin, B. Sadatnia. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems. *Polymer* 48 (2007) 1620-1631.
- [46] J.Y. Kim, H.K. Lee, K.J. Baik, S.C. Kim. Liquid–Liquid Phase Separation in Polysulfone/Solvent /Water Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 65 (1997) 2643–2653.
- [47] S.P. Nunes. Recent Advances in the controlled formation of pores in membranes. *Reviews TRIP* 5 (1997) 187-192.
- [48] Q-Z. Zheng, P. Wang, Y-N. Yang, D-J. Cui. The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 286 (2006) 7–11.
- [49] S.K. Karode, A. Kumar. Formation of polymeric membranes by immersion precipitation: an improved algorithm for mass transfer calculations. *Journal of Membrane Science* 187 (2001) 287–296.
- [50] S. Fradette. Membranes bioactives robustes: étude du rôle de la structure sur les propriétés mécaniques et biocatalytiques des membranes polymères fabriquées par la méthode d'inversion de phase et contenant des biocatalyseurs microbiens. Département de génie chimique. Faculté des sciences et de génie. Université Laval, Québec novembre 1997.
- [51] B. Smitha, D. Anjali Devi, S. Sridhar. Proton-conducting composite membranes of chitosan and sulfonated polysulfone for fuel cell application. *International journal of hydrogen energy* 33 (2008) 4138–4146.
- [52] Y. Devrim, S. Erkana, N. Bac, I. Eroglu. Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *International journal of hydrogen energy* 34 (2009) 3467–3475.
- [53] J. Zhou, M. Unlu, J.A. Vega, P.A. Kohl. Anionic polysulfone ionomers and membranes containing fluorenyl groups for anionic fuel cells. *Journal of Power Sources* 190 (2009) 285–292.
- [54] M.H. Kunita, A.W. Rinaldi, E.M. Giroto, E. Radovanovic, E.C. Muniz, A.F. Rubira. Copper sulfide coated polysulfone films. *Applied Surface Science* 252 (2006) 3707–3713.
- [55] S.P. Nunes, T. Inoue. Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. *Journal of Membrane Science* 111 (1996) 93–103.

- [56] Č. Stropnika, V. Musil, M. Brumen. Polymeric membrane formation by wet-phase separation; turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes. *Polymer* 41 (2000) 9227–9237.
- [57] A. Freeman, S.C. Mantell, J.H. Davidson. Mechanical performance of polysulfone, polybutylene and polyamide 6/6 in hot chlorinated water. *Solar Energy* 79 (2005) 624–637.
- [58] S. Noorani, J. Simonsen, S. Atre. Nano-enabled microtechnology: polysulfone nanocomposites incorporating cellulose nanocrystals. *Cellulose* 14 (2007) 577–584.
- [59] J.E. Mark. *Polymer data handbook*. Oxford University Press. New York. 1999.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] S.A. McKelvey, W.J. Koros. Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science* 112 (1996) 29-39.
- [63] M. Rahman, C.S. Brazel. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science*. 29 (2004) 1223–1248.
- [64] K. Boussu. Influence of membrane characteristics on flux decline and retention in nanofiltration. Departement chemische ingenieurstechnieken. Faculteit ingenieurswetenschappen. Katholieke Universiteit. Leuven, Belgium, 2007.
- [65] S. Gupta, Yogesh, S. Javiya, M. Bhambi, C.S. Pundir, K. Singh, A. Bhattacharya. Comparative study of performances of lipase immobilized asymmetric polysulfone and polyether sulfone membranes in olive oil hydrolysis. *International Journal of Biological Macromolecules* 42 (2008) 145–151.
- [66] S-H. Chen, R-M. Liou, Y-Y. Lin, C-L. Lai, J-Y. Lai. Preparation and characterizations of asymmetric sulfonated polysulfone membranes by wet phase inversion method. *European Polymer Journal* 45 (2009) 1293–1301.
- [67] M.G. Buonomenna, A. Gordano, E. Drioli. Characterisation and performance of new nanoporous PEEKWC films. *European Polymer Journal* 44 (2008) 2051-2059.

- [68] M. Ulbricht, G. Belfort. Surface modification of ultrafiltration membrane by low temperature plasma. I. Treatment of polyacrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science* 56 (1995) 325-343.
- [69] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak. Applicability of liquid membrane in chromium(VI) transport with amine carriers. *Journal of Membrane Science* 266 (2005) 143-150.
- [70] T-H. Young, L-W. Chen. Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process. *Desalination* 103 (1995) 233-247.