

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahlab de Blida 1

Faculté des Sciences
Département de chimie



Mémoire de Master

Présenté pour l'obtention du diplôme de master

En : chimie

Spécialité : chimie organique

Thème

**Synthèse des pré-polymères à base de phénol utilisés
comme charges dans des membranes à matrice recyclable**

Présenté par :

Ahmedou Abidine Ahmed Salem ET Kerram Abderrzak

Soutenu le 06 Juillet 2023, devant le jury :

Mr S. HAMMANI	Maître de conférences A	USDBlida 1	Président.
Mme N. BENSEMMANE	Maître de conférences B	USDBlida 1	Examinatrice.
Mr A.OURADI	Maître de conférences A	USDBlida 1	Encadreur.

Résumé :

Ce travail porte sur le recyclage des déchets de polystyrène en vue de l'utiliser dans le domaine de filtration membranaire. A l'aide de la technique d'inversion de phases et en utilisant le THF comme solvant, nous avons préparé des membranes à partir des mélanges de polystyrène expansé (PSE), récupéré du déchet des emballages, et les additifs à base de résines phénoliques et de bisphénol A (BPA) que nous avons synthétisés. Ces additifs ont été caractérisés par Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), par point de fusion et par calcul de rendement. Alors que les membranes élaborées ont été caractérisées par Microscopie électronique à balayage (MEB), par transport de matière dans un procédé de dialyse et par filtration à l'aide d'une cellule de filtration frontale. A travers les expériences que nous avons réalisées, nous avons obtenu des membranes avec différentes valeurs de perméabilités et de flux d'électrolyte selon le type d'additif utilisé à savoir les additifs purs, les additifs modifiés et les mélanges Résole (50%) /PEG (50%), BPA (50%)/ PEG (50%) et Novolaque (50%) / PEG(50%).

Les mots clé :

Recyclage; polystyrène ; bisphénol A ; Membrane ; résine phénolique.

Abstract :

This work focuses on the recycle waste polystyrene for using in the membrane filtration field. Using the phase inversion technique with THF as a solvent, we prepared membranes from blending of expanded polystyrene (EPS), recovered from packaging waste, and additives based on phenolic resins and bisphenol A (BPA) that we have synthesized. Those additives we synthesized were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), melting point and yield calculation. While the elaborated membranes were characterized: by scanning electron microscopy (SEM). By the Transport of matter in a process of dialysis and by there frontal filtration cell. Through the experiments we have carried out, we have obtained membranes with different permeability and electrolyte flow values depending on the type of additive used, namely pure additives, modified additives and Resole (50%) / PEG (50%), BPA (50%) / PEG (50%) and Novolac (50%) / PEG (50%).

The key words:

Recycling; polystyrene; bisphenol A ; Membrane ; phenolic resins.

ملخص :

هذا العمل يركز على إعادة تثمين نفايات البوليسترين لاستخدامها في مجال الترشيع الغشائي. و باستخدام تقنية "انعكاس الطور" و استعمال المذيب "THF" ، قمنا بإعداد أغشية بمزج البوليسترين الممدد (PSE المسترجع من نفايات التعبئة والتغليف) والمواد المضافة من مستخلص راتنجات الفينول و البيسفينول أ (BPA) التي قمنا بتحضيرها. تم التأكد من هذه المواد المضافة التي قمنا بتحضيرها بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) درجة حرارة الانصهار وحساب عائد التفاعل. بينما تم التأكد من الأغشية المصنعة: عن طريق المسح المجهر الإلكتروني MEB وعن طريق نقل المادة في عملية الدياليز. وعن طريق الترشيع باستعمال مرشح خاص. من خلال التجارب التي أجريناها ، حصلنا على أغشية ذات قيم مختلفة للنفاذية وتدفق الإلكتروليت اعتماداً على نوع المادة المضافة المستخدمة ، وهي المواد المضافة النقية والإضافات المعدلة و (50% Resole) PEG (50%) / (%) و (50% BPA) / PEG (50%) ونوفولاك (50%) / PEG (50%).

الكلمات المفتاحية:

إعادة التدوير البوليسترين ; ثنائي الفينول أ ; غشاء ; راتنجات الفينول.

Remerciements

Merci à notre Dieu avant tout c'est grâce à lui que nous sommes arrivés ou nous en sommes.

Nous voudrions tout d'abord à remercier Mr OURADI, notre directeur de mémoire pour tout le soutien, l'aide et l'orientation qu'il nous a apporté lors de la réalisation de notre PFE.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères aux membres de jury : Mr. HAMMANI SALIM et Mme BENSEMMANE NACHIDA, pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous voudrions remercier aussi notre Cheffe d'option Mme SALHI.

Nous remercions également les ingénieurs de laboratoire au niveau de pavillon 5 : Mme Hadad Kahina, Mme Louazri Assma, Mme Boujamaa Amina et Mme LYLA.

Nous ne voudrions pas oublier les camarades de la promotion de master chimie organique pour tout ce qu'on a vécu ensemble ces dernières années.

Sommaire :

Résumé

Remerciements

Sommaire

Liste des figures, Liste des tableaux et des abréviations

Introduction

Chapitre I : Partie Bibliographique

I. Généralité sur les polymères :	3
I.1 Définition :	3
I.2 La formation des polymères :	3
I.3 Classification des polymères :	4
I.5 Les résines phénoliques:	6
I.6 Bisphénol A:	9
I.7 Le Polystyrène:	11
II Généralité sur les membranes:.....	14
II.1 Définition d'une membrane:.....	14
II.2 Classification des membranes :	15
II.3 Procédés membranaires :	18
II.4 Matériaux membranaire:.....	19
II.5 Modes de filtration:	20
II.6 Techniques de préparation des membranes:	21
II.7 Caractéristiques de membrane:.....	21

Chapitre II : Matériels et Méthodes Expérimentales

I. Les produits utilisés:	23
I.1 Polystyrène:.....	23
I.2 Polyéthylène glycol (PEG):	23
I.3 Les solvants:.....	24
II. Synthèse des résines phénoliques:	24
II.1 Synthèse des résines Résoles :	24

II.2 Synthèse des résines Novolaque:.....	25
III. Synthèse de Bisphénol A.....	25
IV. Elaboration de membrane	26
V. Caractérisation spécifique des membranes:.....	28
V.1 Procède du transport de matière:	28
V.2 Ultrafiltration des membranes:	30
V.3 La microscopie électronique à balayage:	30

Chapitre III : Résultats et Discussion

I. Caractérisation des produits de synthèses :.....	32
I.1 Rendement des réactions et température de fusion des produits bisphénol A :.....	32
I.2 Caractérisation des produits par IRTF:	32
II. Caractérisation des membranes :	41
II.1 Analyse par MEB :	41
II.2 Transport de matière dans un procédé de dialyse:.....	42
II.3 Etude du flux de l'eau:.....	45

Conclusion

Références

Liste des figures

Figure 1: La différence de constitution d'un copolymère et d'un homopolymère.....	3
Figure 2: La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères éthylène.	3
Figure 3: polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol.	4
Figure 4: Architectures macromoléculaires.	5
Figure 5: Réactions d'addition et de condensation entre le formaldéhyde, le phénol et les composés méthylol.	7
Figure 6: Synthèse de résines phénoliques de type Novolaque ou Résole.....	8
Figure 7: Bisphénol A.	9
Figure 8: Mécanisme réactionnel de BPA.....	10
Figure 9: La réaction de polymérisation qui permet d'obtenir le polystyrène.	11
Figure 10: Code d'identification du polystyrène.....	12
Figure 11: Réaction de la sulfonation de polystyrène.	13
Figure 12: Principe de la filtration membranaire frontale[30].	15
Figure 13: classification des membranes.	15
Figure 14: Schéma de deux types de contacteurs membranaires, à bras spirale(en gouache) et à membranes planes (en droit).	17
Figure 15: Représentation schématique d'une membrane symétrique (a) et d'une membrane asymétrique (b).....	18
Figure 16: Classification des procédés membranaires pour séparer les impuretés[36].	19
Figure 17: Schéma de principe de la filtration frontale.....	20
Figure 18: Schéma de principe de la filtration tangentielle.....	21
Figure 19: Unité répétitive du PS.	23
Figure 20: Formule de polyéthylène glycol.	23
Figure 21: structure du THF.....	24
Figure 22: Bisphénol A à l'état liquide.	25
Figure 23: produit finale de Bisphénol A.....	26
Figure 24: Représentation de la méthode préparation de membrane par la technique d'inversion de phase.	28
Figure 25: Exemple sur les membranes préparées.	28
Figure 26: Représentation de la cellule de transfert de matière.	29
Figure 27: Schéma de la cellule d'ultrafiltration « Amicon ».	30

Figure 28: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon[42].	31
Figure 29: Spectre FTIR du Bisphénol A obtenu à partir d'un phénol non pur (A0).	33
Figure 30: Spectre FTIR du Bisphénol A obtenu à partir d'un phénol pur (A1).	34
Figure 31: Spectre FTIR de la résine Résole sans PEG non modifiée (R0).	35
Figure 32: Spectre FTIR de la résine Résole modifiée par PEG (R1).	36
Figure 33: Spectre FTIR des résines Résole modifiée et non modifiée sans PEG (R0) et par PEG (R1).	37
Figure 34: Réaction de synthèse des Résole non modifiée et modifiée par PEG[43].	38
Figure 35: Spectre FTIR de la résine Novolaque non modifiée par PEG (A11).	39
Figure 36: Spectre FTIR de la Résine Novolaque modifiée par PEG.	40
Figure 37: MEB de membrane 17% PS et 83% THF.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 38: MEB de membrane 2% novolaque modifiée par PEG.	42
Figure 39: MEB de membrane 2% novolaque.	42
Figure 40: MEB de membrane 2% Résol modifiée par PEG.	42
Figure 42: MEB de membrane 2% Résol.	42
Figure 43: Variation du flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de (Résole/PEG) dans les membranes PS/ (Résole/PEG)/THF.	43
Figure 44: Variation du flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de (Novolaque /PEG) dans les Membranes PS/ (Novolaque/PEG)/THF.	44
Figure 45: Variation du flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de (BPA/PEG) dans les membranes PS/ (BPA/PEG)/THF.	43
Figure 46: variation du flux en fonction du pourcentage du Résole modifiée par PEG dans les Membranes PS/Résole modifiée par PEG /THF.	44
Figure 47: la comparaison entre les quatre variations du flux d'électrolyte.	45
Figure 48: variation du flux en fonction du pourcentage de (Résole/PEG) dans les Membranes PS/ (Résole/PEG)/THF.	46
Figure 49: variation du flux en fonction du pourcentage de (Novolaque/PEG) dans les Membranes PS/ (Novolaque/PEG)/THF.	46
Figure 50: variation du flux en fonction du pourcentage de (BPA/PEG) dans les Membranes PS/ (BPA/PEG)/THF.	46
Figure 51: la comparaison entre les trois variations du flux.	47

Liste des tableaux

Tableau 1: Gamme d'utilisation en pH et température maximale de travail de quelques membranes organiques de nanofiltration.	20
Tableau 2: Membranes préparées à différents pourcentages de (BPA, BPA/PEG).	26
Tableau 3: Membranes préparées à différents pourcentages de (Résol, Résolmodifiée par PEG et Résol/PEG).	27
Tableau 4: Membranes préparées à différents pourcentages de (Novolaque, Novolaque modifiée par PEG et Novolaque/PEG).	27
Tableau 5: Rendement des réactions et température de fusion du bisphénol A.	32
Tableau 6: Principaux pics du spectre FTIR du Bisphénol A obtenu à partir d'unphénol non pur (A0).	33
Tableau 7: Principaux pics duspectre FTIR du Bisphénol A obtenu à partie d'unphénol pur(A1).	34
Tableau 8: Principaux picsdu spectre FTIR durésine Résole non modifiée par PEG:	36
Tableau 9: Principaux pics du spectre FTIR du Résole modifié par PEG :	37
Tableau 10: Principaux picsduspectre FTIR du résine novolaque non modifiéepar PEG (A11):	39
Tableau 11: Principaux picsduspectre FTIR du résine novolaque modifiée par PEG (A10) :	40

Liste des abréviations

BPA Bisphénol A

CA La concentration d'une espèce à retenir dans la solution

CP La concentration de la même espèce dans le perméat.

FTIR Spectroscopie infrarouge Transformée de Fourier

J_w Flux de perméation

J_x Flux d'électrolytes

MEB Microscopie électronique à balayage

MF Microfiltration

NaCl Chlorure de sodium.

NF Nanofiltration

OI Osmose inverse.

PEG polyéthylène glycol

PS Polystyrène

PSE Polystyrène expansé

PSE-E Polystyrène expansé extrudé

PSE-M Polystyrène expansé moulé

THF Tétra hydro furane

UF Ultrafiltration

Introduction Générale

Introduction générale

Les procédés classiques de séparation, tels que la distillation, l'extraction et la recristallisation, consomment une grande quantité de produit additif et d'énergie. Cette dernière estimée entre 10 et 15% de la consommation énergétique mondiale [1]. Ces procédés sont efficaces, mais très coûteux et certains même anti environnementaux. De nouveaux procédés de séparation économes en énergie, peu coûteux et respectueux de l'environnement ont été mise en œuvre dans l'industrie. Ces procédés de séparation sont devenus une partie essentielle, voire même indispensable, dans certaines industries, de sorte que le coût des équipements utilisés dans la séparation varie entre 40 et 70 % de l'investissement total dans les industries de génie chimique[2]. Parmi eux on trouve la séparation par membranes.

Les membranes sont actuellement utilisées à grande échelle pour la production d'eau douce à partir d'eau de mer ou d'eau saumâtre, pour le traitement des eaux usées industrielles, pour la récupération des composants valorisables dans les industries alimentaires et pharmaceutiques et pour la séparation, la concentration et purification de solutions macromoléculaires. Elles sont aussi considérées comme étant un élément fondamental dans les procédés de dialyse[3].

Une grande partie de ces membranes industrielles sont conçues à partir des matériaux polymériques, qui ont connu une large utilisation dans ce domaine grâce à leur forte flexibilité, facilité de transformation en membrane ainsi que leur faible coût par rapport à d'autres matériaux. A titre d'exemple on trouve le poly sulfone (PSU)[4], le polyéthylène (PE) [5] et le poly fluorure de vinylidene (PVDF)[6]. En revanche, dans certains pays non productible, l'importation de ces polymères est l'unique moyen pour produire les membranes organiques, ce qui rend la cherté de la production des membranes. De plus, sur le plan environnemental, ces mêmes polymères utilisés hors domaine membranaires sont classés comme des polluants. Comme solution, le recyclage est le moyen le plus utilisé, d'une part, pour sauver l'environnement, et d'autre part, pour réduire le coût d'importation des produits polymériques pour les pays n'ayant pas la technologie de fabrication de ces polymères. à titre d'exemple les emballages en plastique LDPE (polyéthylène basse densité), utilisés pour les sacs en plastique ou les films d'emballage, peuvent être recyclés en collectant, en les triant, puis en les transformant en granulés pour la fabrication de nouveaux produits en plastique [7].

Le but de notre étude est donc à un objectif environnemental et économique qui consiste à préparer de nouvelles membranes à partir du polystyrène expansé (PSE) récupéré du déchet

Introduction générale

des emballages, les résines phénoliques et le bisphénol A (BPA). La synthèse des membranes est réalisée par la méthode d'inversion de phase induite par évaporation de solvant.

Ce mémoire sera réparti en trois chapitres:

Le premier chapitre présente une étude bibliographique comportant des généralités sur les polymères et les membranes, la synthèse, les architectures macromoléculaires et les différentes classifications des polymères. Ensuite, nous avons présenté les résines phénoliques, Bisphénol A et le polystyrène, en montrant ses propriétés, ses formes et ses méthodes de synthèses. Enfin nous avons présenté une généralité sur les membranes pour montrer les types et les caractéristiques des membranes, les différentes techniques de filtration membranaires et le phénomène de transfert des matières dans ces membranes.

Au deuxième chapitre, nous avons présenté les synthèses des résines phénoliques et de bisphénol A, la technique de synthèse des membranes, la modification des membranes et les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le dernier chapitre traite les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse et modification des membranes. La discussion de ces résultats sera suivie par nos interprétations en appuyant sur les travaux scientifiques.

Chapitre I :

Partie Bibliographique

I. Généralité sur les polymères :

I.1 Définition :

Un polymère est un ensemble des macromolécules, constituées d'unités fondamentales appelées monomères liées entre elles par des liaisons covalentes[8]. Ces monomères sont des molécules de faible masse moléculaire pouvant réagir entre elles pour donner des chaînes macromoléculaires selon une réaction dite polymérisation[9]. Si le polymère formé dérivé d'un seul type de monomère on dit que c'est un homopolymère [10]. Dans le cas où le polymère formé est constitué d'au moins deux types de monomère le polymères est appelé un copolymère [10], voir figure 1.

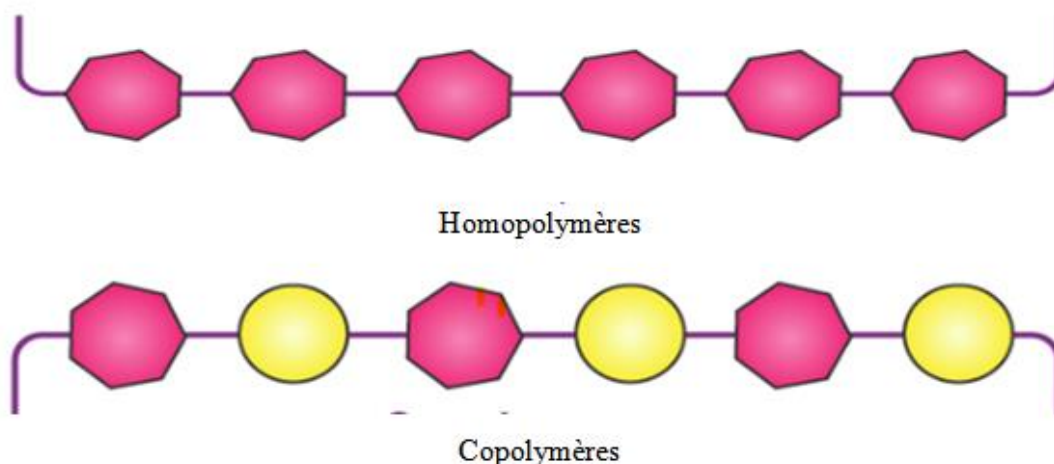


Figure 1: La différence de constitution d'un copolymère et d'un homopolymère.

I.2 La formation des polymères :

a) **Polymérisation en chaîne :** Là Elle se fait par addition successive sur les doubles liaisons des molécules de monomères, sans apparition de sous-produit.

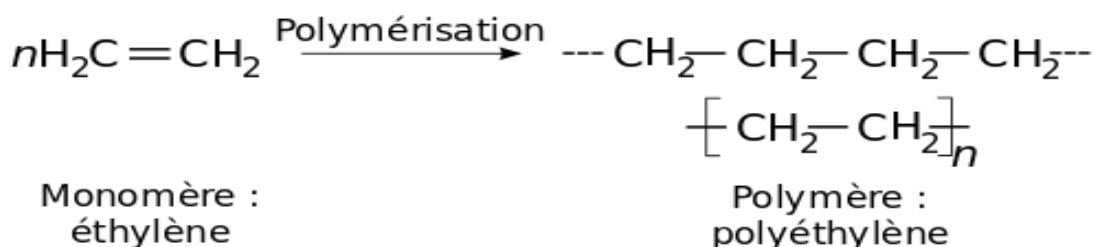


Figure 2: La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères éthylène.

b) Polymérisation par condensation ou par étapes : c'est une réaction qui se fait entre des monomères ayant des fonctions antagonistes qui entraîne la formation du polymère, mais également d'un sous-produit.

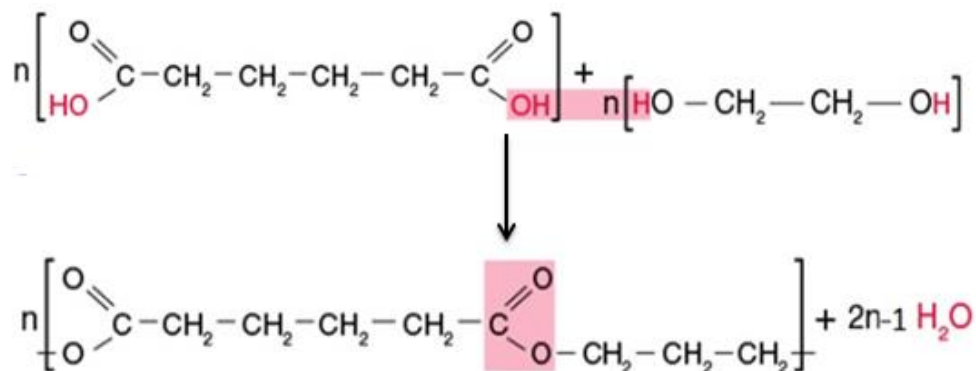


Figure 3: polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol.

I .3 Classification des polymères :

Les polymères sont classés de plusieurs manières

I .3.1 Selon l'architecture des macromolécules:

a) Polymères linéaires : On dit qu'un polymère est linéaire lorsque les unités monomères sont toujours placées les unes à la suite des autres, quelle que soit la conformation envisagée[8].

b) Polymères ramifiés : Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires[9].

c) Polymères réticulés : La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques covalentes entre les chaînes de polymère suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, et qui conduit à la formation d'un réseau[9].

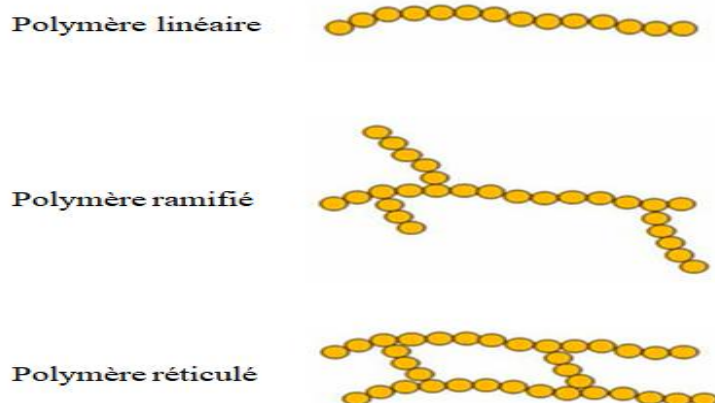


Figure 4: Architectures macromoléculaires.

I.3.2 Selon leur origine :

On peut les classer en trois catégories :

- a) Les polymères naturels** : sont des composés polymères que l'on trouve naturellement dans notre environnement comme la cellulose, le caoutchouc naturel, l'ADN, le polysaccharides, etc.[10].
- b) Les polymères artificiels** : sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, dans le but d'adapter certaines de leurs propriétés à un besoin spécifique[11]. Par exemple, nitrate et acétate de cellulose, ébonite[10].
- c) Les polymères synthétiques** : sont des composés polymères produits artificiellement qui, sont obtenus par polymérisation de monomères[11]. Par exemple: le poly (chlorure de vinyle) (PVC), le polystyrène, le caoutchouc synthétique, la silicone, le polyéthylène, le néoprène et le nylon.

I.3.3 Selon les propriétés physiques:

La classification basée sur les propriétés des polymères est fondée sur un mode de fabrication différent.

- a) Thermoplastiques** : Ils représentent 80 % de la production mondiale de matières plastiques [12], ce sont des polymères amorphes ou semi-cristallins, constitués de macromolécules linéaires ou faiblement ramifiées [8]. Le chauffage de ce type de polymères les rend visqueux. Après refroidissement, ils retrouvent leur état solide, amorphe ou semi-cristallin en fonction de la régularité ou non de la chaîne macromoléculaire, ils sont facilement recyclables[10].

b) Thermodurcissables : Ils sont formés de monomères ou de groupes de monomères liés entre eux par un réseau tridimensionnel de liaisons chimiques formées en présence de chaleur ou en présence d'un catalyseur. Cette opération, la réticulation, est irréversible. Les thermodurcissables sont rigides à la température d'utilisation et n'ont pas de point de fusion. Les phénoplastes, les aminoplastes, les polyépoxydes, les polyuréthanes sont des thermodurcissables[12].

c) Élastomère : communément appelés caoutchoucs, peuvent être considérés comme des thermodurcissables faiblement pontés, c'est-à-dire 10 à 100 fois moins de liaisons. Leur principale propriété est leur faible rigidité, ce qui leur permet de supporter de très importantes déformations avant rupture[12].

I.4.3 Selon le comportement physique:

a) Les polymères amorphes: Les polymères amorphes sont des matériaux polymères qui ne présentent pas d'ordre cristallin à l'échelle moléculaire. Contrairement aux polymères semi-cristallins, où les chaînes polymères s'organisent en régions cristallines distinctes, les polymères amorphes ont une structure désordonnée et aléatoire. L'état amorphe se caractérise par sa configuration de chaînes, enchevêtrées sous forme de sphères statistiques, on ne peut distinguer l'ordre à grande échelle. Cette structure confère au polymère un aspect de liquide figé[12].

b) Les polymères cristallins: L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à distance. Les chaînes ayant adopté une conformation régulière en zigzag plan ou en hélice, s'empaquettent de façon ordonnée et compacte. On connaît une grande diversité de formes cristallines mais la plus répandue est la lamelle[8].

c) Les polymères semi-cristallins: Les matières semi-cristallines ont une structure moléculaire hautement ordonnée, avec des points de fusion très précis. Elles ne ramollissent pas à mesure que la température augmente, mais restent dures jusqu'à ce qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée, puis se transforment rapidement en un liquide à basse viscosité. Elles ont une excellente résistance chimique[8].

I.5 Les résines phénoliques:

Les résines phénoliques sont les premiers matériaux synthétiques à avoir été produits industriellement. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés de stabilité thermique et chimique, de résistance au feu et à l'abrasion, de rigidité et d'isolation thermique et électrique[13]. De plus les matières premières, principalement le formaldéhyde et le phénol,

sont des composés bon marché. Ainsi les résines phénoliques sont utilisées dans de nombreuses applications allant des matériaux à usage domestique jusqu'à des matériaux de pointe pour l'industrie aéronautique. Nous les retrouvons par exemple sous forme d'isolants électriques, d'adhésifs, de colles à bois, de revêtements anticorrosion ou de matériaux composites.

I.5.1 Synthèse de résines phénoliques:

Leur synthèse par addition et condensation du phénol et du formaldéhyde a été développée par Baekeland en 1909 [13].

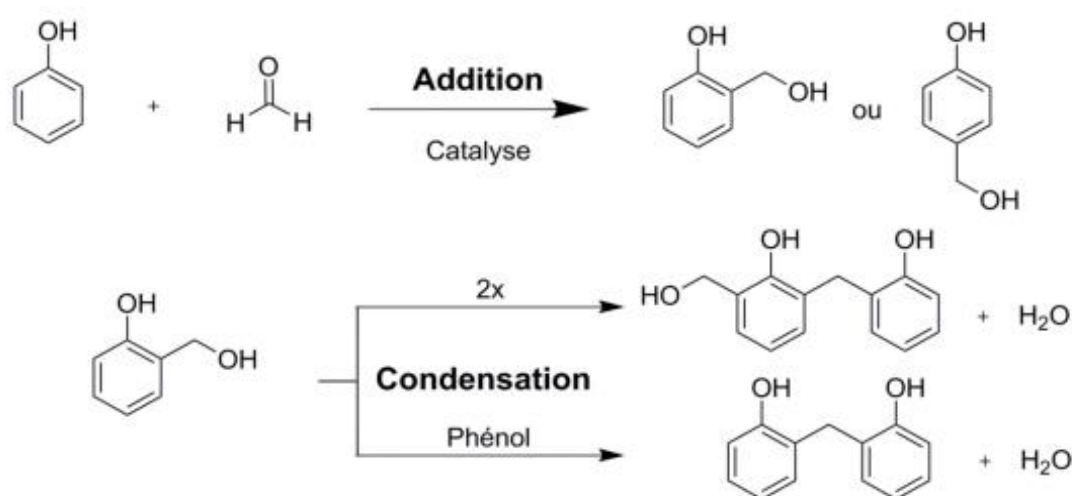


Figure 5: Réactions d'addition et de condensation entre le formaldéhyde, le phénol et les composés méthylol.

Selon les conditions dans lesquelles se déroule la synthèse du pré-polymère (ratio Phénol/Formaldéhyde, pH, température), plusieurs voies de condensation aboutissant à des produits différents peuvent se produire. Deux voies de condensations sont principalement utilisées industriellement : la condensation en excès de formaldéhyde sous catalyse basique, qui conduit à la formation d'un pré polymère appelé « Résole », et la condensation en excès de phénol sous catalyse acide, qui produit un pré-polymère nommé « Novolaque »[14].

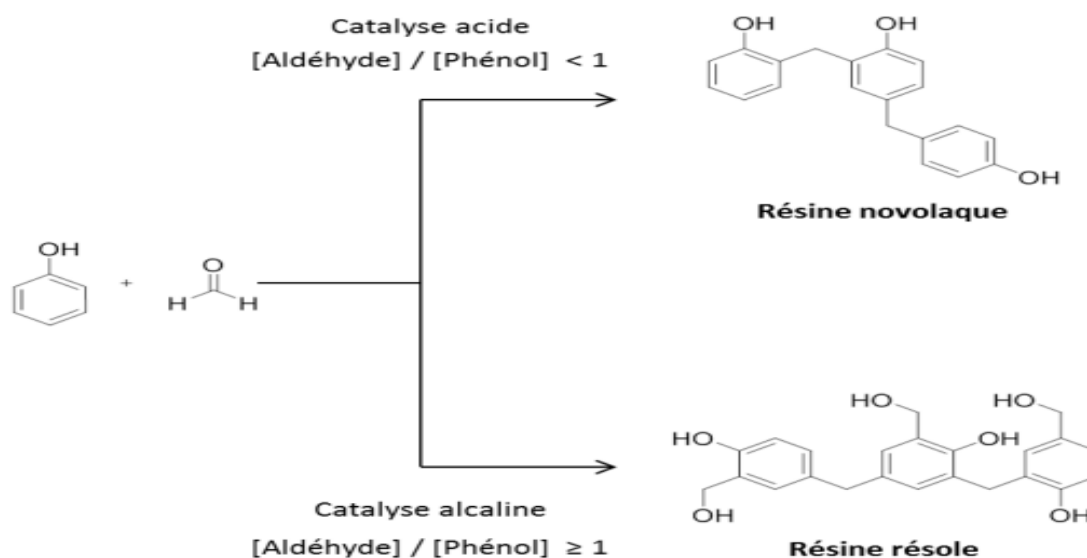


Figure 6: Synthèse de résines phénoliques de type Novolaque ou Réséole.

I.5.2 Applications des résines phénoliques:

1) **Les résines Novolaque** :Elles sont très utilisées dans la production de matériaux moulés thermodurcissables[13]. Ils sont très utilisés pour des applications domestiques comme l'élaboration de matériaux moulés. Egalement, leur rigidité et leur haute stabilité thermique rendent ces matériaux adaptés à la production de meule de broyage et de garniture de freinage pour l'industrie automobile.

Les pré-polymères Novolaque peuvent être également utilisés pour la synthèse de composés époxy, benzoxazine ou cyanate ester [13]. Ils sont donc couramment utilisés dans des applications en revêtements, adhésifs ou comme additifs pour l'industrie du caoutchouc [13].

2) **Les résines Réséole** : Elles sont largement utilisées dans la production de panneaux de bois aggloméré. En effet, les panneaux fabriqués avec ces résines ont une excellente résistance à l'humidité. Ces résines sont également très utilisées comme résines liantes entre fibres organiques ou inorganiques dans des matériaux composites[13].La principale caractéristique des résines Réséole est de pouvoir réticuler en plusieurs étapes par cuisson. Ainsi, contrairement aux résines Novolaque, il est possible, en contrôlant les conditions opératoires, de réticuler partiellement la résine.

I.6 Bisphénol A:

Les bisphénols sont des composés organiques portant deux groupements phénoliques. En général, ces derniers sont liés par un pont méthyle et la molécule est alors un dérivé du diphenylméthane, mais ce n'est pas le même cas de tous, comme pour les bisphénols S, P et M.

Le mot « bisphénol » est le nom commun, la ou les lettre(s) qui suivent se réfèrent à l'un des réactifs utilisés pour les synthétiser (le deuxième réactif si le phénol est utilisé, ou le dérivé du phénol utilisé). Le membre le plus connu du groupe est le bisphénol A (BPA) qui est souvent simplement appelé « bisphénol ».

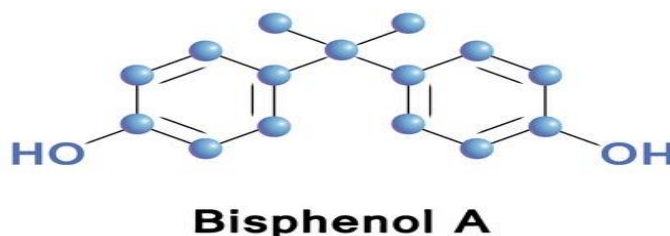


Figure 7: Bisphénol A.

Propriétés chimiques : Dans les conditions normales, le bisphénol A est un composé chimiquement stable. À température élevée, il se décompose lentement en phénol et isopropylphénol. Il réagit vigoureusement avec les bases fortes ainsi que les chlorures et anhydrides d'acides, la réaction est exothermique. Avec les oxydants puissants, la réaction peut être violente et source d'incendie et d'explosion [15, 16].

Propriétés physiques : Le bisphénol A est un solide blanc qui peut se présenter sous forme de poudre, écailles ou cristaux, de faible odeur phénolique, peu soluble dans l'eau (0,12 à 0,30 g/là 25 °C), soluble dans l'acide acétique, les solutions aqueuses alcalines et dans certains solvants (acétone, éthanol, méthanol), peu soluble dans le dichlorométhane et très peu soluble dans le n-heptane, son point de fusion égale à 150 à 157 °C[15-18].

Mécanisme réactionnel: Reinicker et Gates ont suggéré un mécanisme pour le processus décondensation, pour les réactions catalysées par des résines sulfoniques. Ce mécanisme implique la formation de liaisons hydrogène entre l'acétone et la résine sulfonique. Ces liaisons ont été observées par spectroscopie IR[19].

Le mécanisme proposé consiste en l'attaque électrophile d'un réactif polaire intermédiaire, qui peut être un ion carbanium, sur le cycle aromatique. Dans la première étape des liaisons hydrogène sont formées entre le groupement carbonyle de l'cétone et le sulfonique groupe de la résine. Cet intermédiaire devrait réagir avec le phénol dans le milieu environnant non polaire, formant un alcool tertiaire, qui se transforme rapidement en un ion carbanium.

L'étape finale, la formation de la molécule de BPA, à lieu par liaisons hydrogène. Ce type de mécanisme explique également la formation de certains sous-produits qui peuvent apparaître au cours de la synthèse ou traitement du BPA.

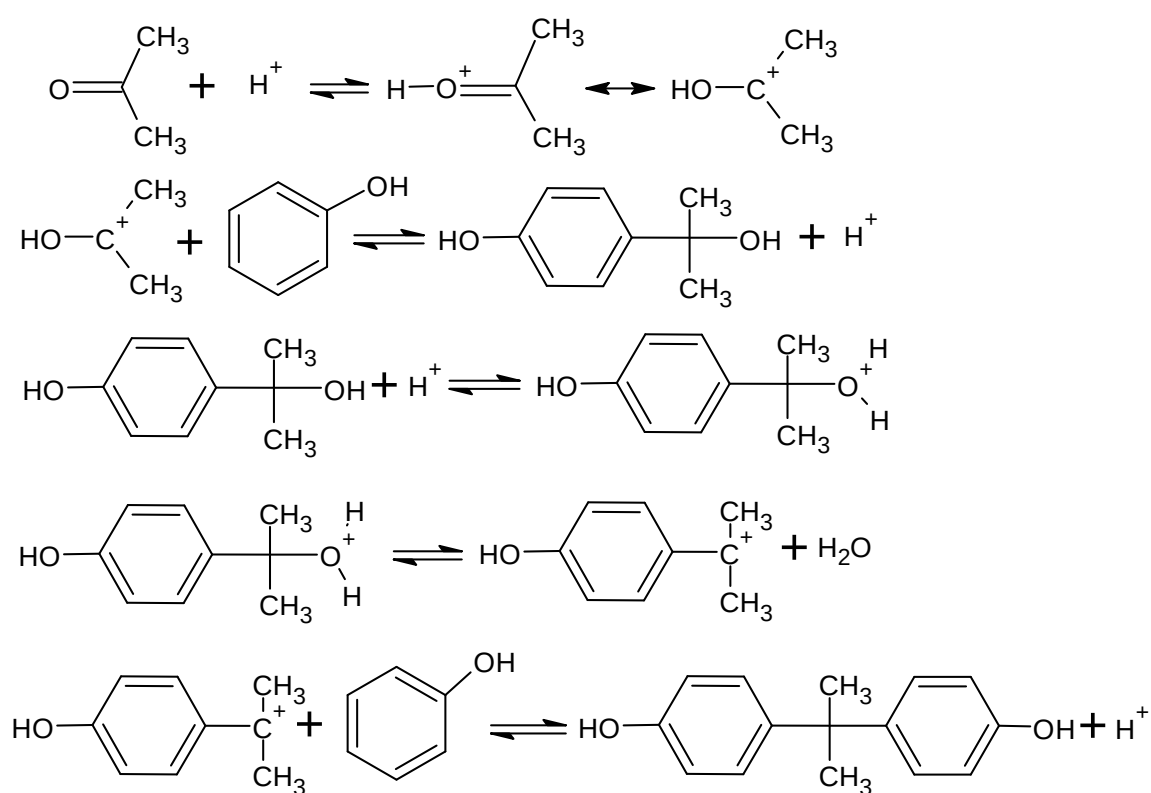


Figure 8: Mécanisme réactionnel de BPA.

Stabilisateurs de bisphénols: Les acides maliques, glycériques et lactiques se sont révélés très efficaces pour la stabilisation des bisphénols. Ces acides hydroxy carboxyliques ou leurs sels d'ammonium ou des métaux alcalins peuvent être ajoutés aux réactifs d'alimentation utilisés pour fabriquer les bisphénols ou au mélange réactif une fois la réaction terminée ou à tout moment entre les deux. Ils sont particulièrement utiles lorsque le bisphénol est exposé à des températures élevées, comme lors de la séparation du bisphénol du mélange réactionnel, qui, dans la plupart des cas, implique une phase de fusion [19].

Applications de bisphénol A : Le bisphénol A est généralement utilisé comme réactif pour produire des polycarbonates, des résines époxy, résines phénoxy, résines acryliques, résines polysulfones et autres polyesters et en tant que intermédiaire pour la cire semi-synthétique. Il est également utilisé comme composant des adhésifs d'emballage alimentaire, comme fongicide et comme composant des compositions de remplissage dentaire. Récemment, un toner pour développer des images électrostatiques, qui contient du BPA, a été développé[19].

BPA ordinaire est adéquat pour fabriquer la plupart des résines époxy, alors que le BPA de très haut puits est nécessaire pour fabriquer des polycarbonates (99,8 %) de pureté a été mentionnée comme exigence minimale[19].

I.7 Le Polystyrène:

Le polystyrène (PS) (figure 9) est l'un des thermoplastiques les plus utilisés comme emballage et stockage dans plusieurs industries telles que l'industrie alimentaire, les appareils électroménagers, l'industrie automobile[20].

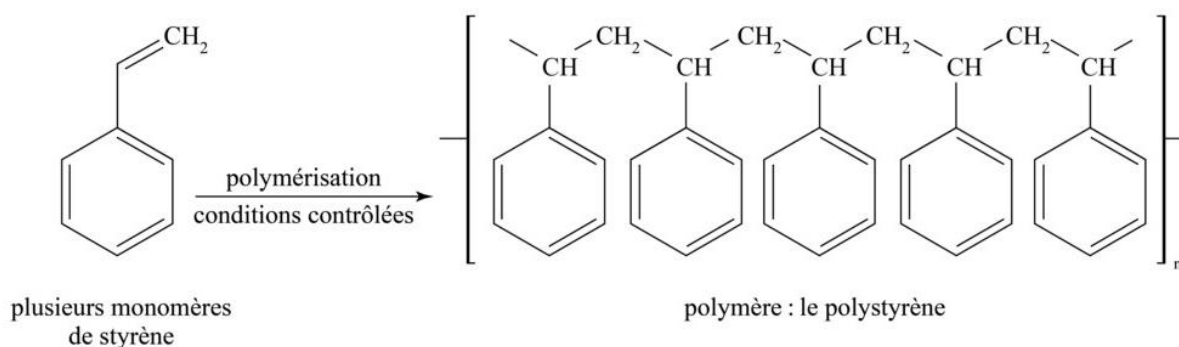


Figure 9: La réaction de polymérisation qui permet d'obtenir le polystyrène.

I.7.2 Formes de polystyrène :

Le polystyrène peut se présenter sous différentes formes (cristal, choc, extension, etc.).

- ✓ **Polystyrène standard (Cristal) :** Ce PS est également appelé le polystyrène d'utilisation général (General purpose Polystyrène (GPPS)) ou bien le polystyrène rigide (PSR). C'est un polymère amorphe, transparent, brillant, rigide, cassant et pouvant être coloré. Il est souvent appelé PS cristal à cause de son aspect transparent. C'est le premier PS obtenu suite à la polymérisation. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiants ou de butadiène

(caoutchouc) pour en faire un polystyrène dit choc. C'est un matériau très facile à transformer, par injection ou extrusion par exemple [21].

- ✓ **Polystyrène choc:** Appelé aussi HIPS (High-impact polystyrène) ou ABS (acrylonitrile butadiène styrène). C'est un copolymère composé de styrène et de polybutadiène. C'est le plastique le plus courant, il est capable de résister à des impacts plus forts que le polystyrène normal. Cet ABS est utilisé dans l'industrie pour obtenir des produits moulés sous pression rigides et légers [22].
- ✓ **Polystyrène expansé :** Le polystyrène expansé (PSE) est un matériau alvéolaire rigide, peu dense, dont les principales utilisations sont l'isolation thermique des bâtiments et l'emballage des produits industriels ou alimentaires. Il existe deux types de polystyrène expansé :
 - Le polystyrène expansé moulé (PSE-M).
 - Le polystyrène expansé extrudé (PSE-E) ou XPS (Extrudepolystyrènesfamé) [21].

I.7.3 Recyclage de PS :

Le plastique recyclé utilisé pour fabriquer des contenants alimentaires porte un numéro d'identification au centre de la bande de möbius, symbolisant le recyclage. Celui du PS EST le numéro 6 (Figure 10). L'utilisation du système de codage développé par la SPI (Société de l'Industrie des Plastiques) pour différencier les différentes résines plastiques n'est pas obligatoire mais volontaire.



Figure 10: Code d'identification du polystyrène.

Le recyclage du polystyrène peut se faire par des méthodes mécaniques, chimiques et thermiques[23]. Le recyclage mécanique donne du PS solide et aussi du PS liquide une forme pure sans altérer ses propriétés, qui peut être réutilisé[23]. Le recyclage chimique du PS à l'aide de catalyseurs comme la clinoptilolite (HNZ, HSCLZ) donne 99% d'aromatiques comme le styrène et l'éthylbenzène comme principaux produits[23]. Le recyclage thermique des déchets plastiques post-consommation a fait l'objet d'études plus approfondies pour les

matières premières pétrochimiques ou combustibles de grande valeur[23]. Pour un usage dans autres industries, il peut également être mélangé avec autres matériaux ou Recyclage sous forme de mélanges de déchets de Polymères par voie chimique pour améliorer ou modifier ses propriétés physiques et chimiques.

I.7.3.1 Recyclage de PS par sulfonation :

Cette réaction est une substitution électrophile aromatique en milieu acide à chaud. Elle permet d'introduire des groupements sulfoniques acides ($-\text{SO}_3\text{H}$) dans la chaîne polystyrène et principalement à la position para du noyau de phényle. Il existe de nombreux composés utilisés comme agents de sulfonation tels que H_2SO_4 , SO_3 , HSO_3Cl , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{SO}_3\text{H}$, qui produit le polystyrène sulfoné (PSS) présenté dans la figure 3. C'est un polyélectrolyte qui peut être utilisé dans une large gamme d'applications[24].

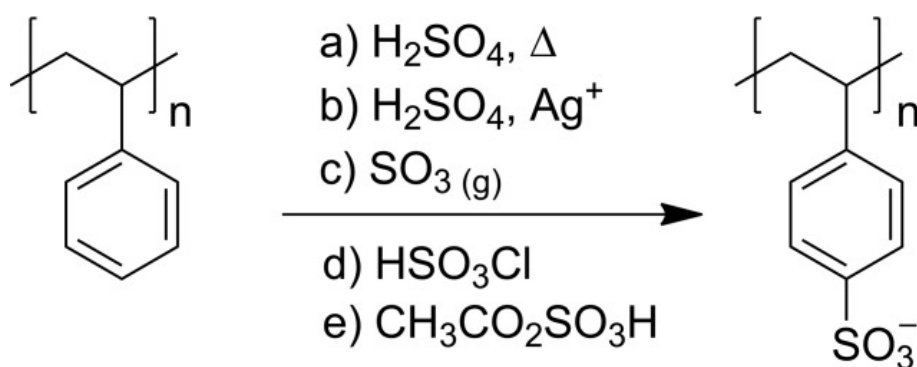


Figure 11: Réaction de la sulfonation de polystyrène.

Les applications de la sulfonation:

La sulfonation a pour but d'apporter ou d'améliorer la solubilité dans l'eau des molécules organiques. Elle est utilisée pour la synthèse des agents de surface anioniques et pour la synthèse des résines échangeuses d'ions de polystyrène sulfonique réticulé. Ces résines ont été synthétisées dans diverses formes telles que des perles poreuses et des microparticules [25, 26]. Les applications les plus importantes de la sulfonation comprennent la purification de l'eau, la catalyse et la séparation du catalyseur de polymère. Aussi le PSS est utilisé comme super plastifiant pour ciments et bétons, comme fixateur de teinture sur le coton et comme membrane d'échange de protons.

I.7.3.2 Recyclage sous forme de mélanges PS avec d'autres polymères:

Il peut s'avérer pratiquement (séparation délicate) ou économiquement (diminution du coût de recyclage en évitant l'étape de tri) intéressant de recycler des déchets plastiques sous forme de mélanges contenant deux produits ou plus ; le problème est que les polymères impliqués sont généralement incompatibles, lorsqu'on veut faire un mélange, on essaye de disperser au mieux une phase dans l'autre. Pour cela, on est parfois amené à utiliser un composé supplémentaire qui permettra de comptabiliser le mélange en améliorant ses propriétés[27].

Parmi les mélanges les plus importants qui ont été essayés, on trouve les suivants : (Mélanges PE/PS[27], mélanges de polypropylène-polystyrène et de polystyrène-polyéthylène basse-densité[28], mélanges polystyrène-poly(oxyde de 2,6-diméthyl-1,4-phénylène)[29]).

II Généralité sur les membranes:

Au cours de la dernière décennie, la technologie membranaire est devenue un véritable procédé de séparation. Cette technologie fonctionne sans ajout de produits chimiques consomme moins d'énergie et possède un processus simple.

II.1 Définition d'une membrane:

Une membrane est une barrière constituée d'un matériau poreux semi-perméable qui autorise le passage sélectif de certains composés de l'amont vers l'aval de membrane, sous l'effet d'une force motrice pouvant être un gradient de potentiel électrique (électrodialyse), un gradient de concentration (pervaporation, dialyse) ou encore de pression (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration)[30]. Deux fractions sont obtenues : le retentât, en amont de la membrane, qui contient les éléments retenus par la membrane, et le perméat, en aval, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane[31], voir figure 10. Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité[31].

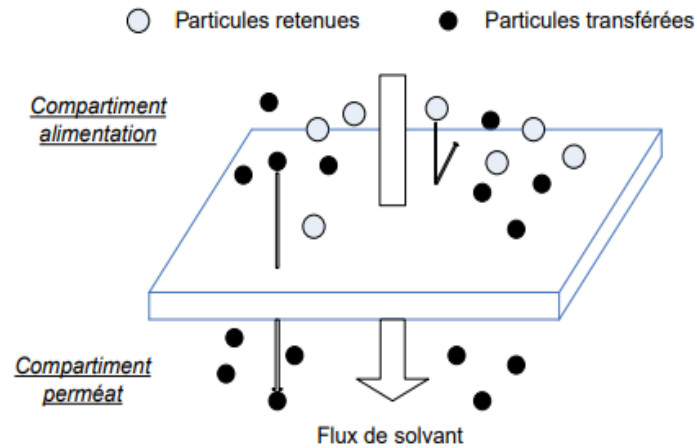


Figure 12: Principe de la filtration membranaire frontale[30].

II.2.Classification des membranes :

La classification des membranes peut se faire selon plusieurs critères tels-que : le mécanisme de séparation, la morphologie, la géométrie, la nature chimique, la nature physique.

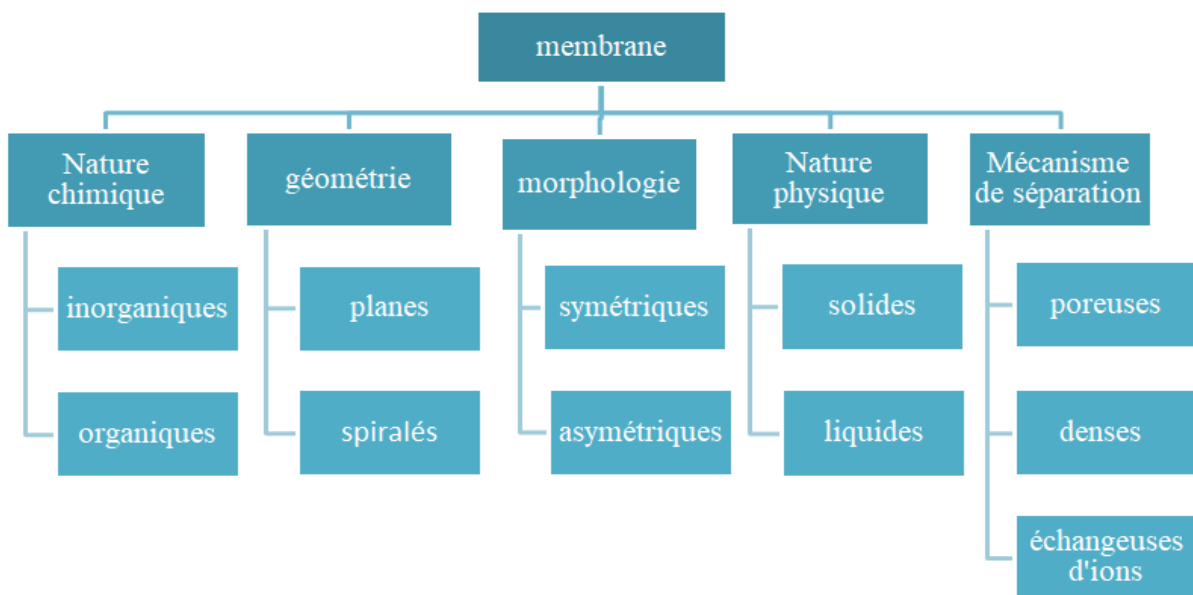


Figure 13: classification des membranes.

II.2.1 Classification des membranes selon leur nature chimique:

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration peuvent être de nature organique ou inorganique (minérale).

Les membranes inorganiques(ou minérales) sont plus récentes sur le marché que les membranes organiques et sont constituées de matériaux céramiques tels que l'alumine ou le titane. Leur haute résistance mécanique, chimique et thermique justifie leur utilisation dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique.

Les membranes organiques sont les premières à être existé sur le marché, elles sont synthétisées à partir de polymères tels que le polyamide et le polysulfone. De plus, les membranes utilisées pour la filtration sont majoritairement des membranes organiques car leur coût de production est encore bien inférieur à celui des membranes inorganiques.

II.2.2 Classification des membranes selon leur géométrie:

Les modules membranaires se présentent sur le marché sous différentes formes et géométries. Pour les membranes céramiques, il en existe essentiellement deux familles (figure 14) :

Les membranes planes : Constituées d'une superposition de couches de porosité croissante de la couche de sélective à la couche de support.

Les membranes spiralées : Les modules spiralés sont constitués de plusieurs assemblages élémentaires enroulés en spirale. Comme pour les modules plans, les assemblages élémentaires comprennent un espaceur d'alimentation, une membrane, un espaceur de perméat et une deuxième membrane. L'étanchéité entre les différents compartiments est assurée par collage. Les membranes utilisées sont uniquement des membranes organiques qui sont suffisamment flexibles pour pouvoir être enroulées. L'alimentation se fait sur le côté du module au niveau des espaces d'alimentation.

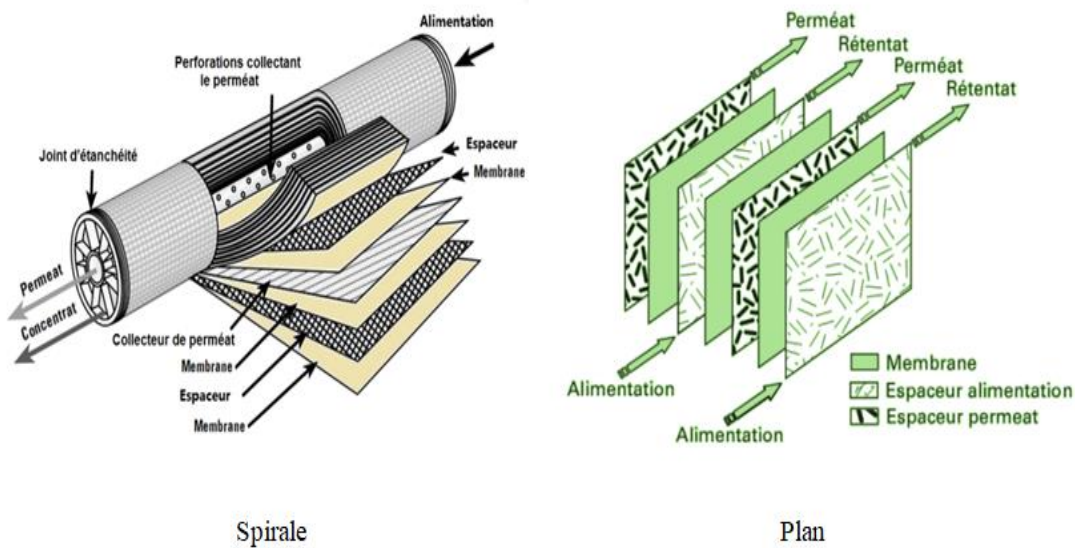


Figure 14: Schéma de deux types de contacteurs membranaires, à bras spirale(en gouache) et à membranes planes (en droit).

II.2.3 Classification des membranes selon leur morphologie:

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent (figure 15) :

Les membranes asymétriques: Les membranes asymétriques possèdent une porosité différente au long de son l'épaisseur. Elles sont généralement composées d'une couche mince dense ou "sélective" et d'une couche poreuse. La couche mince, favorise une haute sélectivité. Contrairement à la couche poreuse [32].

Les membranes symétriques : Les membranes symétriques possèdent une porosité uniforme au long de l'épaisseur. La couche sélective est constituée de l'ensemble de la membrane avec une épaisseur de $\sim 150 \mu\text{m}$. Cette dernière peut avoir une structure poreuse ou dense en fonction de la méthode d'élaboration[32].

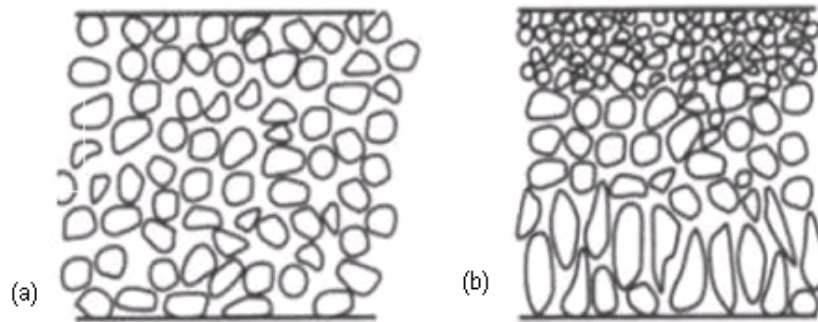


Figure 15: Représentation schématique d'une membrane symétrique (a) et d'une membrane asymétrique (b).

II.2.5. Classification des membranes selon leur mécanisme de séparation:

Les membranes denses: On appelle une membrane dense des membranes qui n'ont plus aucune porosité libre. Elles sont utilisées généralement en osmose inverse[33].

Membranes poreuses: Ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0,01 à 1 micron. Selon la taille des pores on distingue :

1. Les membranes microporeuses : avec des tailles de pores $< 2\text{nm}$.
2. Les membranes mésoporeuses : avec des tailles de pores entre 2 et 50nm.
3. Les membranes macroporeuses : avec des tailles de pores $> 50\text{nm}$.
4. Les membranes mixtes : on trouve différents types de pores qui coexistent.
5. Les membranes à porosité régulière uniforme (les zéolites) : des cristaux d'aluminosilicate formés d'un squelette microporeux, dont les espaces vides connexes sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau.

II.3 Procédés membranaires :

La filtration membranaire est un procédé physique de séparation des substances à l'aide de membranes semi-perméables. Il existe quatre procédés principaux :

II.3.1.Osmose inverse (OI):

Typiquement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer ou la déminéralisation des eaux saumâtres, l'osmose inverse est la plus ancienne des techniques de séparation par membrane. Les pressions appliquées sont comprises entre 30 et 80bar.

II.3.2 Nanofiltration (NF):

Avec des propriétés comprises entre l'ultrafiltration (UF) et l'osmose inverse (RO), les membranes NF possèdent une taille de pores généralement de 1 nm, ce qui correspond à un seuil de coupure (MWCO) de 300 à 500 g/mol⁻¹[34]. Elles assurent une sélection entre sels monovalents et multivalents. Les pressions transmembranaires mises en œuvre sont légèrement inférieures à celles appliquées en OI (entre 10 et 40 bar).

II.3.3 Ultrafiltration (UF):

Contrairement à l'osmose inverse et à la nanofiltration, l'ultrafiltration est une opération de filtration membranaire conduite à faible pression transmembranaire de l'ordre de quelques bars (entre 1 et 5 bar).

II.3.4 Microfiltration (MF):

Tout comme l'ultrafiltration, la microfiltration se classe dans les procédés nécessitant une faible pression transmembranaire pour leur mise en œuvre (< 1 bar). Toutefois, la microfiltration s'applique plutôt à la clarification de suspensions contenant des particules solides ou des macromolécules de dimension colloïdale (0,1 à 20 µm)[35].

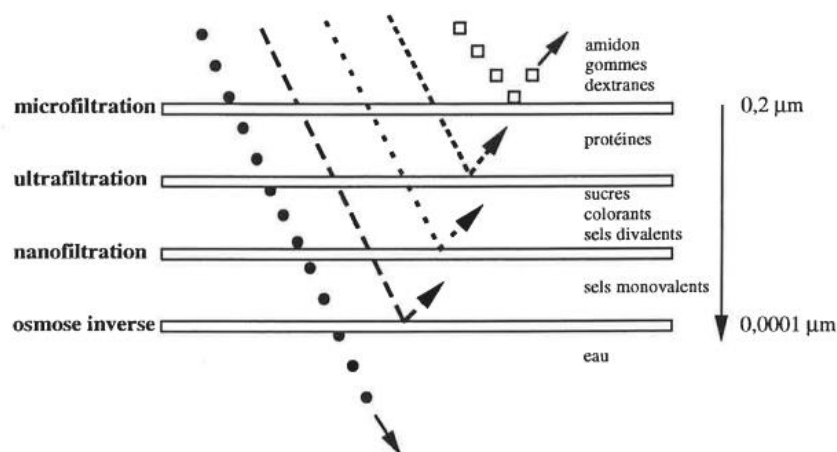


Figure 16: Classification des procédés membranaires pour séparer les impuretés[36].

II.4. Matériaux membranaire:

Les membranes organiques sont constituées à base de polymères naturels ou synthétiques. Les membranes à base de cellulose, dites de première génération, sont les premières membranes apparues sur le marché[37], elles sont caractérisées par de bonnes perméabilités à l'eau du fait de leur caractère hydrophile et par une faible adsorption des

matières organiques naturelles ce qui en fait des matériaux résistant bien au colmatage. Par contre, elles sont très sensibles à l'hydrolyse acide et basique ce qui limite fortement leur domaine d'utilisation et les possibilités de nettoyage. Pour pallier à ces problèmes, des membranes synthétiques ont été ensuite mise en œuvre. Le Tableau 1 regroupe un exemple des principaux polymères utilisés en NF ainsi que leur gamme d'utilisation en pH et température.

Tableau 1: Gamme d'utilisation en pH et température maximale de travail de quelques membranes organiques de nanofiltration.

Matériau (couche active)	Tenue en pH	Tenue en température (°C)
polyéthersulfone	1 à 14	110
polysulfone	1,5 à 12	80
polyamide	2 à 12	80
polyétheramine	2 à 10	45
acétate de cellulose	2 à 9	35

II.5 Modes de filtration:

Les membranes peuvent être utilisées en filtration selon deux modes : frontale ou tangentielle.

II.5.1 Filtration frontale:

Dans ce cas la solution à filtrer s'écoule perpendiculairement à la membrane (Figure 17). Les molécules retenues se concentrent au niveau de la surface membranaire ce qui provoque une diminution du flux.

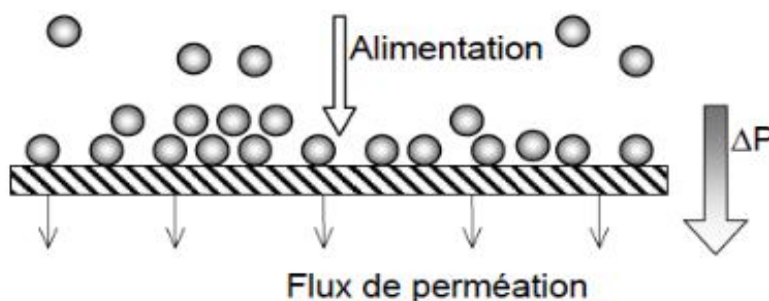


Figure 17: Schéma de principe de la filtration frontale.

II.5.2 filtration tangentielle:

Le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane et se partage en deux débits : un traversant la membrane et appelé perméat, et un deuxième ne la traversant pas nommé retentât (Figure 18). Ce mode de fonctionnement permet de réduire l'accumulation de la matière à la surface de la membrane mais entraîne une consommation énergétique plus importante qu'en filtration frontale car il nécessite une pompe pour assurer la circulation à haute vitesse du fluide à la surface de la membrane.

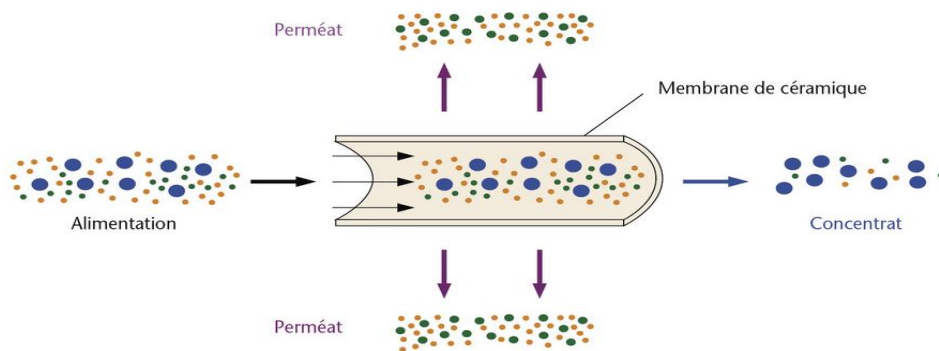


Figure 18: Schéma de principe de la filtration tangentielle.

II.6 Techniques de préparation des membranes:

La technique utilisée pour fabriquer des membranes polymères dépend du choix du polymère et de la structure de la membrane d'intérêt. Parmi les méthodes les plus courantes de préparation des membranes polymères, citons l'électro-filage, la gravure, la polymérisation inter faciale, l'étirage et l'inversion de phase[38, 39]. La majorité des membranes polymères disponibles dans le commerce sont créées en utilisant une inversion de phase, qui transforme le polymère d'un liquide en un solide de manière contrôlée[38, 40].

II.7 Caractéristiques de membrane:

II.7.1 La sélectivité:

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir[41].

$$TR = \frac{C_o - C_p}{C_o} = 1 - \frac{C_p}{C_o}$$

Avec : C_o = concentration de l'espèce à retenir dans la solution;

Et : C_p = concentration de la même espèce dans le perméat

Si $TR = 0$, le soluté n'est pas retenu par la membrane. Si $TR = 100$, le soluté est totalement retenu par la membrane.

II.7.2 Le Flux de perméation:

Perméabilité de la membrane : La perméabilité est la capacité d'une membrane à laisser passer l'eau. Une membrane hautement perméable permettra un flux d'eau plus rapide. Il est calculé par l'équation suivante :

$$J_w = V/A.T$$

Avec : V (L) : volume de l'eau ultrafiltre.

A (m^2) : surface effective de la membrane ($A = 13,4 \times 10^{-4} m^2$).

T (heure) : temps d'écoulement.

Chapitre II :

Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous décrivons l'équipement et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrivons également les méthodes synthèses des produits utilisés, la méthode de préparation des membranes, les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées.

I. Les produits utilisés:

I.1 Polystyrène:

Le polystyrène utilisé dans notre travail est le polystyrène expansé PSE des emballages. Il est obtenu à partir de la polymérisation de fines gouttelettes de monomère du styrène C_8H_8 dans de l'eau selon le procédé de polymérisation en suspension dans l'eau.

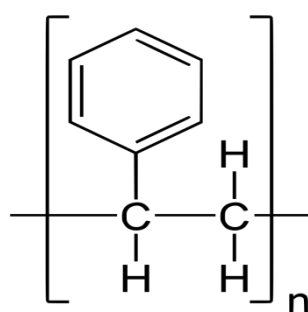


Figure 19: Unité répétitive du PS.

I.2 Polyéthylène glycol (PEG):

On appelle polyéthylène glycol ou PEG des polyéthers linéaires de masse molaire inférieure à 20 000 g/mol, ils existent dans une large gamme de masses molaires fabriqués à partir de monomères d'éthylène glycol. Le PEG6000 est celui que nous avons utilisé dans notre travail.

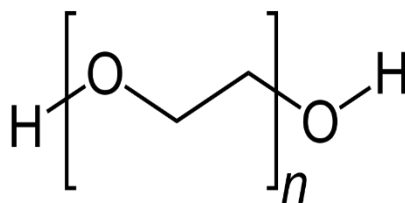


Figure 20: Formule de polyéthylène glycol.

I.3 Les solvants:

Tétrahydrofurane (THF): Le tétrahydrofurane est un composé relativement stable, commercialisé par Sigma-Aldrich. Nous l'avons utilisé dans ce travail pour faire dissoudre le polystyrène dans l'étape de préparation des membranes.

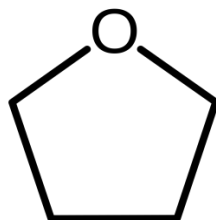


Figure 21: structure du THF.

II. Synthèse des résines phénoliques:

II.1. Synthèse des résines Résoles :

II.1.1. Synthèse d'une résine Résole pur :

Nous avons d'abord préparé une solution de NaOH en faisant une dissolution de 10 g de NaOH dans 60ml d'eau. Ensuite, dans un ballon bicol, nous avons dissout 9.4g de phénol dans environ 15ml de la solution de NaOH. Puis, nous avons porté à reflux le mélange réactionnel.

Pour chaque 7min d'agitation, nous rajoutons goutte à goutte un quart de la quantité de formol jusqu'à la consommation totale des 5.4ml de formol. Puis le mélange est porté à reflux pendant 3 heures aux températures comprises entre 80 et 85°C. La température de mélange est ensuite ramenée à 45°C, pour rajouter quelques gouttes de l'acide formique jusqu'à l'obtention d'un milieu neutre (pH =7).

Le résultat de cette réaction est une solution de deux phases (phase organique et phase aqueuse). A l'aide d'une ampoule à décanté, nous avons récupéré la phase organique.

Observation :

- Après 1h de réaction, nous avons observé un changement de couleurs (marron foncé).
- Avant l'ajout d'acide formique le pH=13.
- La quantité de l'acide formique ajouté est 2.4ml afin d'obtenir un pH=7.

II.1.2 Synthèse d'une résine Résole modifiée par PEG:

La résine Résole modifiée a été obtenue en mélangeant 14,8 g de PEG 6000 aux mêmes quantités de phénol et de formol prises dans la préparation du Résole et en prenant ses mêmes conditions de travail.

II.2. Synthèse des résines Novolaque:

II.2.1 Synthèse d'une résine Novolaque pur:

Dans un ballon bicol, nous avons mis 6.4 g de phénol, 4.6 ml de formol, 0.75 ml d'eau et 0.1 g d'acide oxalique. Puis, le mélange est porté à reflux pendant 1H 30 min aux températures comprises entre 20 et 100°C.

II.2.2 Synthèse d'une résine Novolaque modifiée par PEG:

Afin d'obtenir une résine Novolaque modifiée, nous avons introduit 11,1 g de PEG 6000 dans un ballon contenant les mêmes quantités de réactifs, d'eau et de l'acide prises dans la synthèse du Novolaque pur. En prenant les mêmes conditions de travail.

III. Synthèse de Bisphénol A:

Dans un ballon bicol de 250 ml, nous avons mis 2ml de l'acétone avec 11.75g du phénol. Puis nous avons mis le mélange à reflux, en fixant la température à 60°C et sous agitation. Après dissolution complète du phénol, nous y avons versé par petites quantités 3.6 ml de l'acide chlorhydrique, lorsque l'addition est terminée, nous l'avons chauffé à reflux pendant quatre heures. Le ballon est ensuite retiré et refroidit à la température ambiante. Puis nous l'avons versé dans un bécher pendant quelques heures jusqu'à ce qu'il se cristallise puis filtré sous Büchner.

Nous avons récupérés le produit et l'avons laissés sécher. Ensuite nous avons mesurés son poids et son point de fusion.



Figure 22: Bisphénol A à l'état liquide.



Figure 23: produit finale de Bisphénol A.

IV. Elaboration de membrane:

Différentes membranes à base de polystyrène recyclé ont été préparées par la technique d'inversion de phase induite par évaporation de solvant. Pour ce faire, nous avons introduit, dans un petit flacon, 7g d'une solution contenant différente quantité de PSE, THF et un additif tel que BPA, BPA/PEG, Résole, Résole modifiée par PEG, Résole/PEG, Novolaque, Novolaque modifiée par PEG et Novolaque/PEG. Toutes les membranes ont été préparées dans les mêmes conditions avec des quantités de solvant THF constantes (83%) (Voir les tableaux ci-dessous).

Tableau 2: Membranes préparées à différents pourcentages de (BPA, BPA/PEG).

Flacon	THF%	PS%	% BPA
P0	83	17	0
P1	83	16	1
P2	83	15	2
P3	83	14	3
			% (BPA/PEG)
P'1	83	16	1
P'2	83	15	2
P'3	83	14	3

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau 3: Membranes préparées à différents pourcentages de (Résol, Résolmodifiée par PEG et Résol/PEG).

Flacon	THF%	PS%	% Résol
P1	83	16	1
P2	83	15	2
P3	83	14	3
			% Résol modifiée par PEG
P'1	83	16	1
P'2	83	15	2
P'3	83	14	3
			% Résol/PEG
P''1	83	16	1
P''2	83	15	2
P''3	83	14	3

Tableau 4: Membranes préparées à différents pourcentages de (Novolaque, Novolaque modifiée par PEG et Novolaque/PEG).

Flacon	THF%	PS%	% Novolaque
P1	83	16	1
P2	83	15	2
P3	83	14	3
			% Novolaque modifiée par PEG
P'1	83	16	1
P'2	83	15	2
P'3	83	14	3
			% Novolaque / PEG
P''1	83	16	1
P''2	83	15	2
P''3	83	14	3

Chapitre II : Partie expérimentale

Après avoir mélangé pendant une nuit, la solution préparée est répartie sur une plaque de verre à l'aide d'une tige de verre. La plaque de verre a été ensuite immergée dans un bain d'eau distillée (figure 24).



Figure 24: Représentation de la méthode préparation de membrane par la technique d'inversion de phase.



Figure 25: Exemple sur les membranes préparées.

V. Caractérisation spécifique des membranes:

V.1 Procède du transport de matière:

Les propriétés de transport de matériau des membranes à base de PSE ont été déterminées à l'aide de la cellule de transport de matériau illustrée à la figure 26. Ce dernier est constitué de quatre parties assemblées entre elles par des tiges filetées. Il est essentiellement divisé en deux compartiments symétriques, entre lesquels une membrane peut être placée. Le capuchon d'extrémité comprend un volume dans lequel un agitateur

Chapitre II : Partie expérimentale

magnétique est logé. Chaque compartiment est percé de trois trous filetés, un pour l'introduction de l'électrode de mesure et deux pour la circulation de la solution à l'intérieur du compartiment.

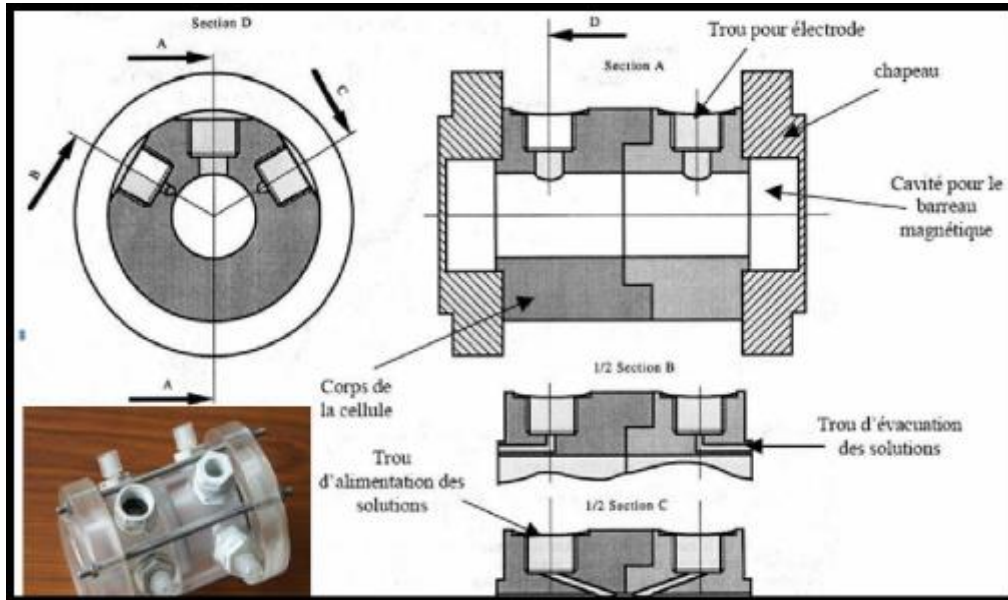


Figure 26: Représentation de la cellule de transfert de matière.

Notre étude consiste à mesurer la concentration d'un électrolyte (NaCl) dans la solution diluée en utilisant un conductimètre. La diffusion d'un électrolyte de la solution concentrée vers la solution diluée se traduit par l'augmentation progressive de la concentration de la solution diluée. Il faut donc trouver une relation entre la conductivité et la concentration des ions. Pour cela, nous avons établi une courbe d'étalonnage donnant la conductivité en fonction de la concentration. A partir de cette courbe, nous avons déduit la concentration de NaCl, après deux heures de dialyse, de la solution diluée pour chaque membrane.

Le flux d'électrolytes diffusé est calculé par l'équation suivante :

$$J_x = V \cdot \Delta C / A \cdot T \text{ (en mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

Avec :

V: volume du compartiment d'eau ($V = 30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$).

ΔC : Variation de la concentration du compartiment dilué en ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

A: surface effective de la membrane ($A = 3,46 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$).

T: temps de dialyse 2h (7200 s).

V.2 Ultrafiltration des membranes:

Nous avons effectué la filtration avec une cellule de filtration frontale fabriquée par la compagnie Amicon-Millipore. Cette cellule pouvant contenir un volume de 50 ml. Son couvercle est muni d'une valve pour relâcher la pression, assuré par l'entrée d'air comprimé. Nous avons découpé les membranes sous forme de petits disques (0.00134 m^2).

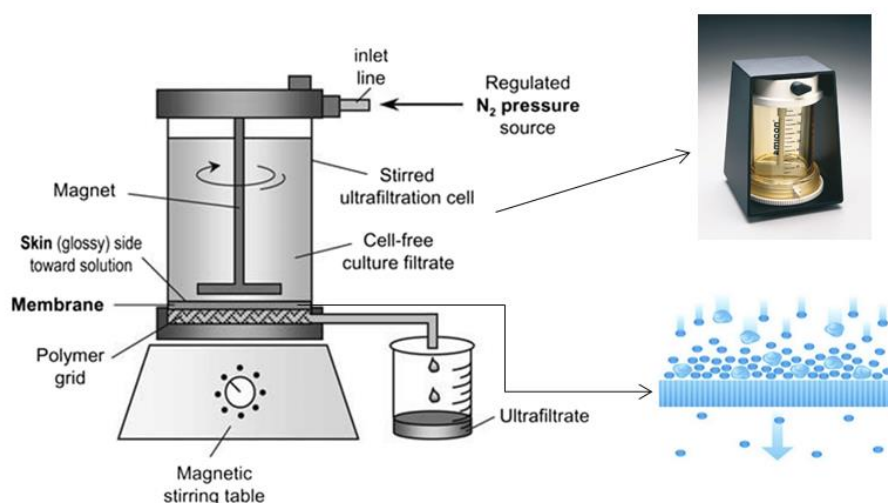


Figure 27: Schéma de la cellule d'ultrafiltration « Amicon ».

V.3 La microscopie électronique à balayage:

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) est une technique microscopique dans laquelle un faisceau d'électrons est utilisé pour balayer un échantillon, produisant des images à haute résolution et une analyse élémentaire de la surface de l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, l'interaction des électrons avec la matière produit plusieurs types d'émissions (figure 28). Les électrons secondaires à faible énergie permettent l'imagerie de la surface de l'échantillon avec un contraste topographique. Les électrons Auger permettent une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés peuvent distinguer des régions de composition chimique différente sur l'image. Les rayons X peuvent analyser quantitativement la composition chimique de base des échantillons [42].

Avant la caractérisation par MEB, les membranes sont mises à sécher afin d'évacuer le maximum d'eau. Elles sont ensuite prédécoupées au ciseau afin d'obtenir une surface assez faible et facile à manipuler et plongées dans de l'azote liquide dans le but d'obtenir une

fracture nette de la section. La membrane ainsi conditionnée subit une étape de métallisation permettant d'éviter l'accumulation d'électron en surface pendant la mesure.

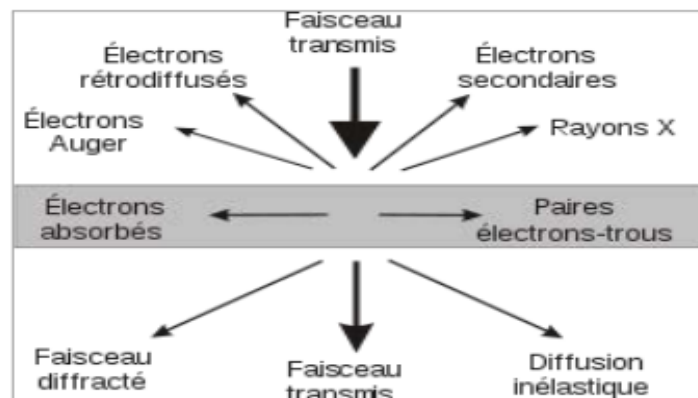


Figure 28: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon[42].

Chapitre III :

Résultats et Discussion

I. Caractérisation des produits de synthèses :

I.1 Rendement des réactions et température de fusion des produits bisphénol A :

Deux manipulations ont été faite dans cette partie en utilisant dans les mêmes condition un phénol impur et un phénol pur. Dans la première manipulation, nous avons trouvé un rendement élevé et un faible point de fusion (51°C). Par contre dans la deuxième manipulation le rendement est peu élevé et la température de fusion est élevée (151°C). On peut dire qu'à partir de la dernière manipulation le produit obtenu est un produit bisphénol A puisqu'il est proche du produit commercial qui varie entre 150-157 °C.

Tableau 5:Rendement des réactions et température de fusion du bisphénol A.

	à partir d'un phénol pur	à partir d'un phénol non pur
Point de fusion (°C)	151	51
Rendement (%)	10 (faible)	84 (Elevé)

I.2 Caractérisation des produits par IRTF:

Dans ce chapitre, nous allons d'abord caractériser par IRTF les produits que nous avons élaborés pour être utilisés comme additifs dans la synthèse des membranes:

I.2.1 Bisphénol A:

La figure 29 représente le Spectre IRTF du Bisphénol A obtenu à partir d'un phénol non pur. Nous avons observé sur ce spectre l'apparition d'une bande située à 1721 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O. Cette bande indique qu'il y a une trace de l'acétone dans ce produit, ceci montre que la réaction n'a pas abouti et le BPA n'a pas été formé ce qui explique le faible rendement et le faible point de fusion obtenus lors de cette réaction. Ceci mène à conclure que les produits à base de phénol qui n'ont pas bien stocké se dégradent au cours du temps.

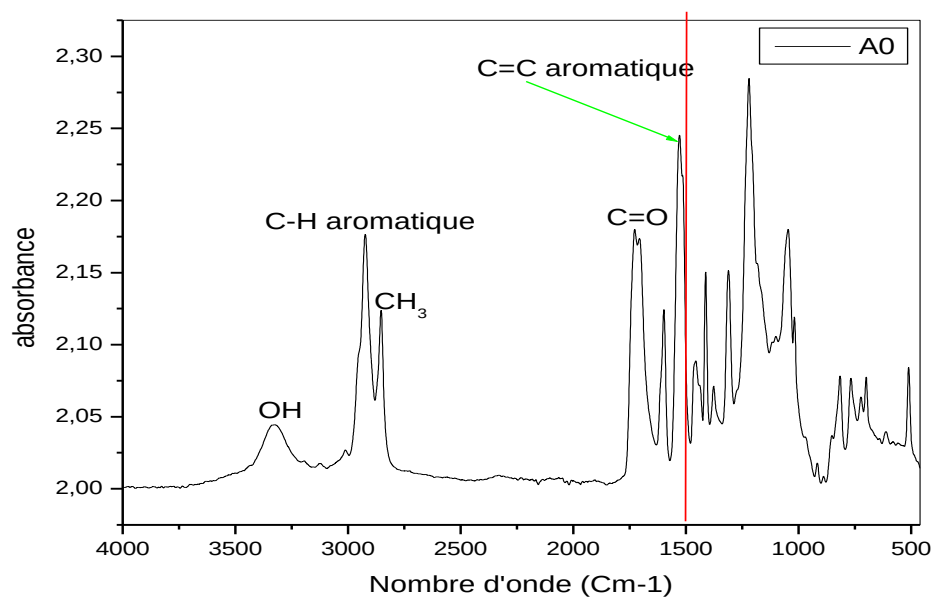


Figure 29: Spectre FTIR du Bisphénol A obtenu à partir d'un phénol non pur (A0).

Tableau 6: Principaux pics du spectre FTIR du Bisphénol A obtenu à partir d'un phénol non pur (A0).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité	Type de variation
3380	Faible	vibration d'élongation de la liaison O-H libre de phénol.
1721	Moyenne	Vibration d'élongation de la double liaison C=O.
2851	Moyenne	Vibration d'élongation symétrique des liaisons CH_3 .
2928	Moyenne	Vibration d'élongation C-H aromatique.
1466-1414	Moyenne	vibration de déformation dans le plan symétrique CH_3 .
1594-1533	Forte	vibration d'élongation de la double liaison C=C aromatique
771-701	Faible	Vibration de déformation de la liaison C-H aromatique.

Chapitre III : Résultat et Discussion

La figure 30 représente le Spectre FTIR du Bisphénol A obtenu à partir d'un phénol pur. Nous avons observé sur ce spectre une bande intense autour de 3431 cm^{-1} correspond à l'étirement de l'hydroxyle (-OH), et une bande de C-H aromatique située à 2925 cm^{-1} . Nous avons aussi observé une bande située entre $2871\text{--}2841\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'étirement de groupement CH_3 et une bande large entre $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ qui est due au mouvement d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ des groupements aromatiques présents dans la structure.

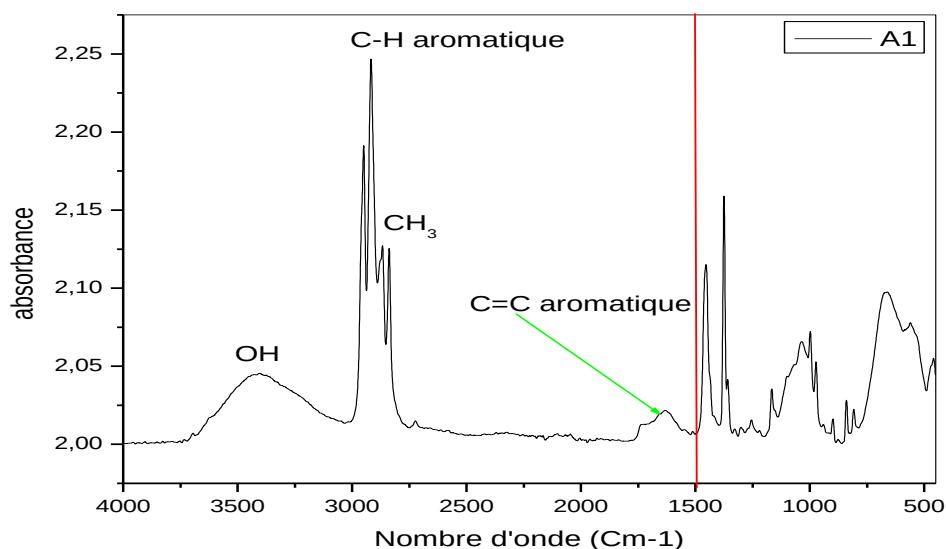


Figure 30: Spectre FTIR du Bisphénol A obtenu à partir d'un phénol pur (A1).

Tableau 7: Principaux pics du spectre FTIR du Bisphénol A obtenu à partir d'un phénol pur (A1).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité	Type de variation
3431	Large	vibration d'élongation de la liaison O-H libre de phénol.
2950-2915	Forte	Vibration d'élongation C-H aromatique.
2871-2841	Moyenne	Vibration d'élongation symétrique de liaison - CH_3 .
1647	Faible	Vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ aromatique.
1458	Forte	vibration de déformation dans le plan symétrique CH_3 .
690	Moyenne	Vibration de déformation de la liaison C-H aromatique.

I.2.2 Les résine Résole non modifiée et modifiée par PEG :

Les figures 31 et 32 présentent les spectres FTIR des résines résole non modifiée et modifiée par PEG, respectivement.

Les résultats montrent que la bande des hydroxyles située entre 3350 et 3221 est plus intense sur le spectre du Résole pur (R0) par rapport à la bande des hydroxyles du spectre de Résole modifié par PEG 6000 (R1). Ce résultat implique que les hydroxyles OH de Résole ont réagi avec le PEG en confirmant ainsi la réaction qui se développe entre le PEG et le Résole au niveau des hydroxyles qui se présentent sur le figure 34 proposé par Liu et al[43].

De plus, l'absorbance de la bande OH du Résole non modifiée est plus intense que la bande de CH₂, par contre l'absorbance de la bande du CH₂ de Résole modifié par PEG est plus intense que l'absorbance des groupements OH en raison de l'existence de PEG dans le Résole modifié.

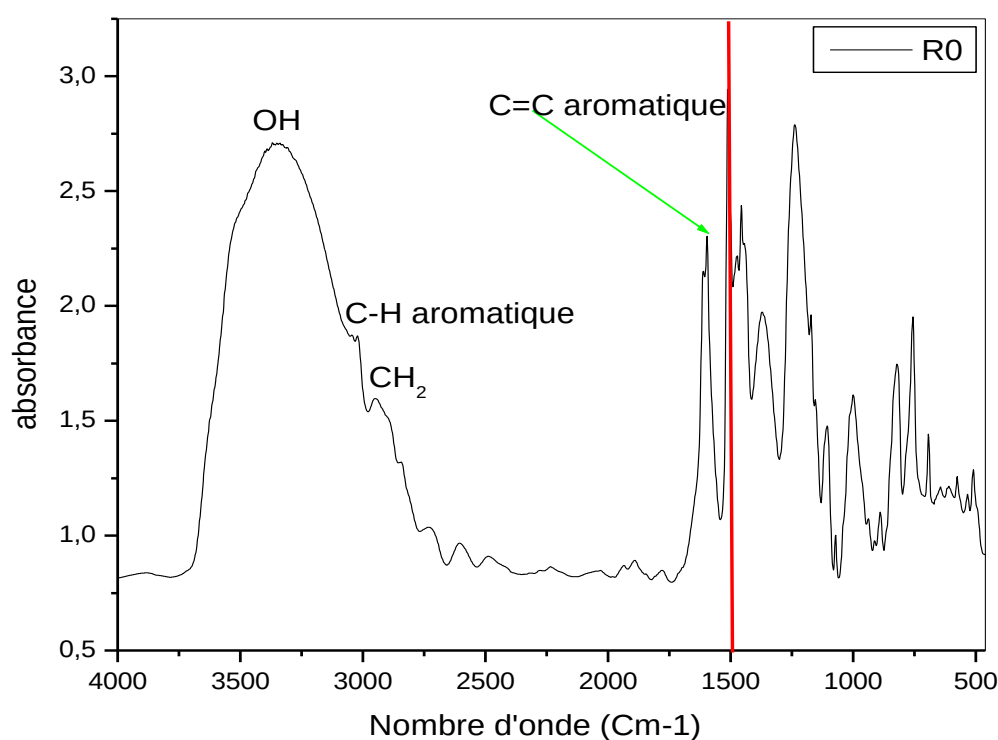


Figure 31: Spectre FTIR de la résine Résole sans PEG non modifiée (R0).

Chapitre III : Résultat et Discussion

Tableau 8: Principaux pics du spectre FTIR de la résine Résole non modifiée par PEG:

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité	Type de variation
3350-3221	Large	vibration d'élongation de la liaison O-H libre de phénol.
1622-1581	Forte	Vibration d'élongation de la liaison C-C.
2925-2887	Forte	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons $-\text{CH}_2$.
3034	Variable	Vibration d'élongation C-H aromatique.
1453-1475	Moyen	vibration de déformation dans le plan asymétrique CH_2 .
1592-1613	Faible	vibration d'élongation de la double liaison C=C aromatique.
760	Forte	Vibration de déformation de la liaison C-H aromatique.

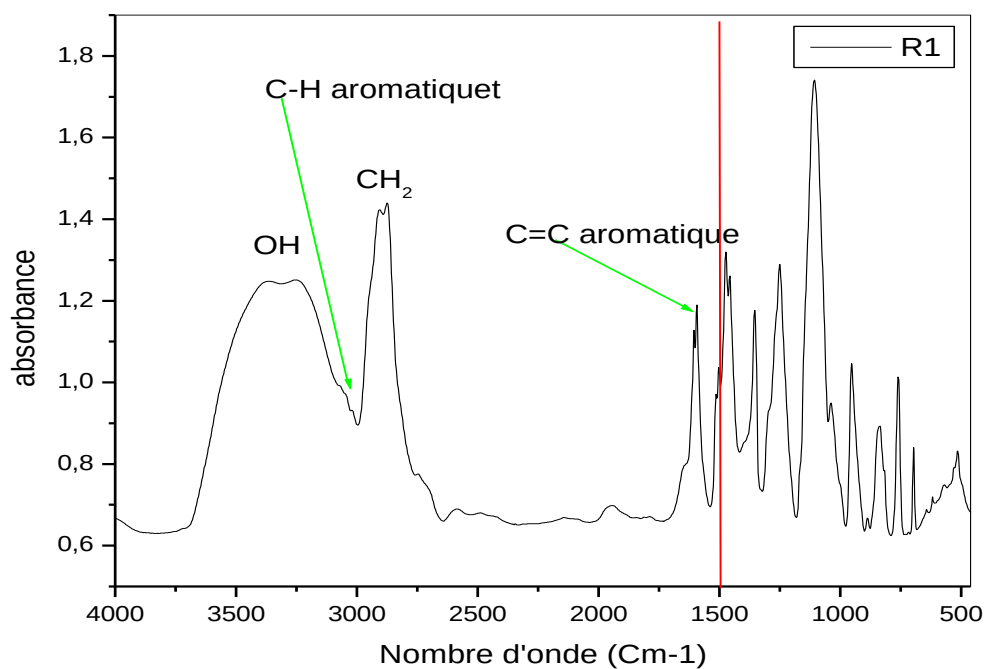


Figure 32: Spectre FTIR de la résine Résole modifiée par PEG (R1).

Chapitre III : Résultat et Discussion

Tableau 9: Principaux pics du spectre FTIR du Résole modifié par PEG :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité	Type de variation
3398-3226	Large	vibration d'élongation de la liaison O-H libre de phénol.
2925-2887	Forte	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons -CH ₂ .
3034	Variable	Vibration d'élongation C-H aromatique.
1592-1613	Faible	vibration d'élongation de la double liaison C=C aromatique.
1450-1472	Moyen	vibration de déformation dans le plan asymétrique CH ₂ .
1248	Forte	Vibration d'élongation de la liaison C-C.
760	Forte	Vibration de déformation de la liaison C-H aromatique.

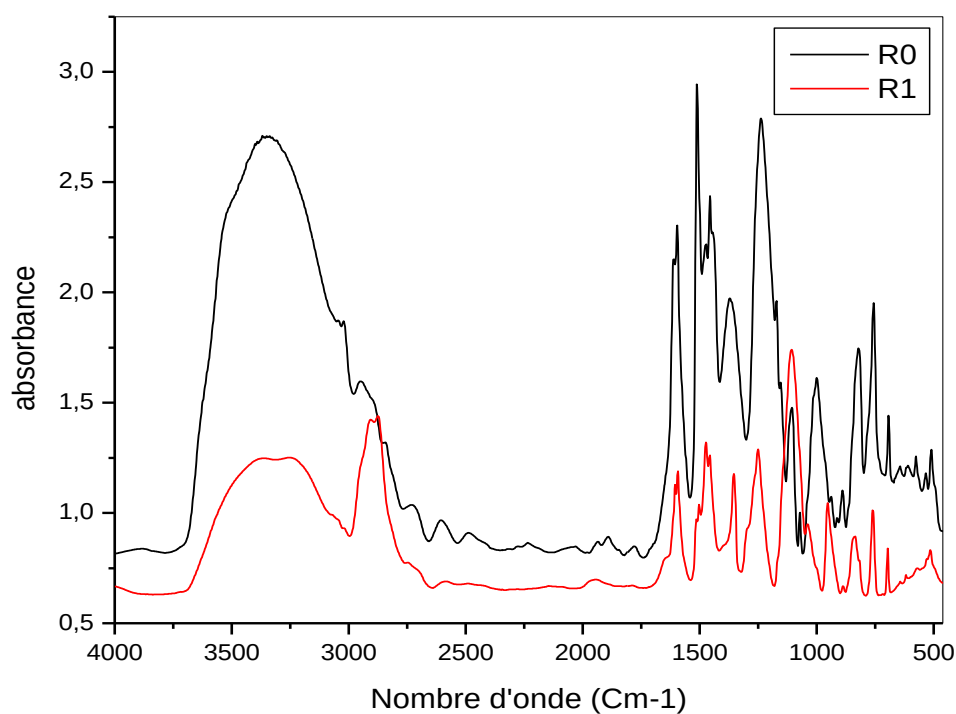


Figure 33: Spectre FTIR des résines Résole modifiée et non modifiée sans PEG (R0) et par PEG (R1).

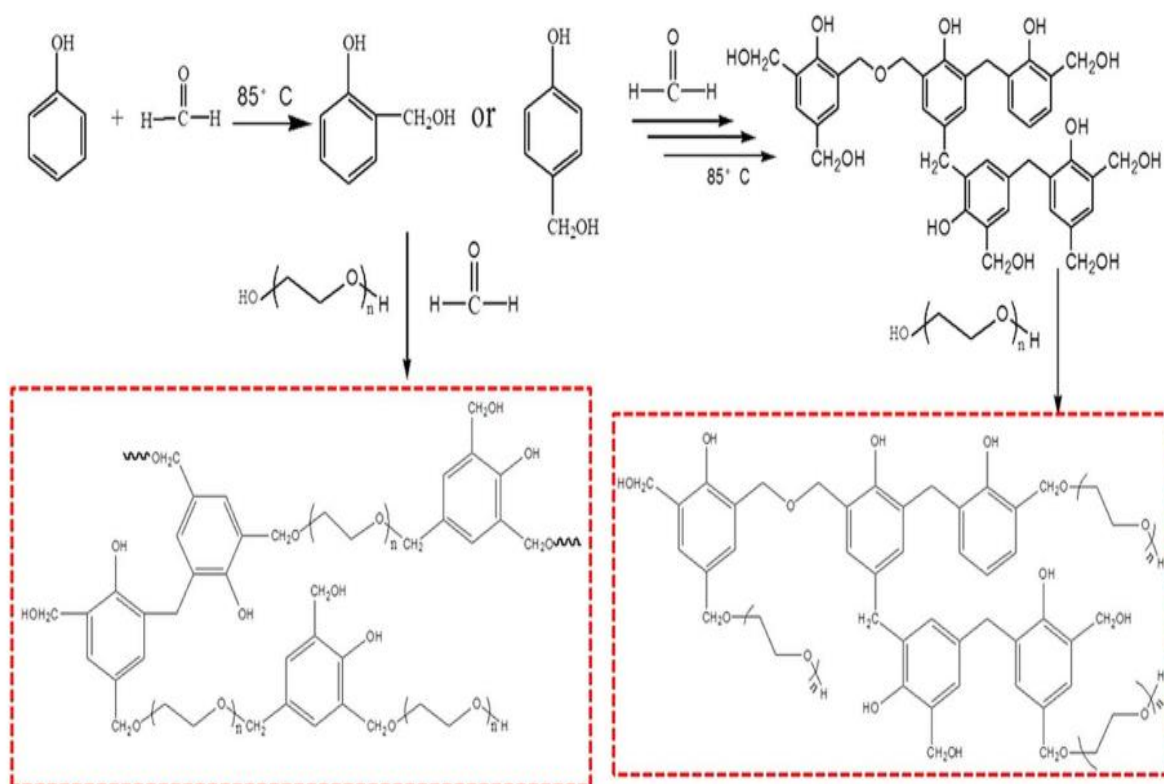


Figure 34: Réaction de synthèse des Résol non modifiée et modifiée par PEG[43].

I.2.3 Les résine Novolaque non modifiée et modifiée par PEG:

Les figures 35 et 36 présentent les spectres FTIR des résines Novolaque non modifiée et modifiée par PEG, respectivement. Nous avons observé sur ces deux spectres l'apparition d'une bande large autour de 3025-3500 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (-OH), et une bande autour de 2920 cm^{-1} , associée aux vibrations d'étirement de la liaison C-H des groupes méthylène (-CH₂-).

De plus, nous avons observé que l'absorbance de la bande OH du Novolaque non modifiée est plus intense que la bande de CH₂ qui présente un épaulement dans le spectre novolaque non modifié (figure 35), par contre l'absorbance de la bande du CH₂ de Novolaque modifié par PEG est plus intense et qui se montre au même intensité que la bande d'absorbance des groupements OH en raison de l'existence de PEG dans le Novolaque modifié (figure 36).

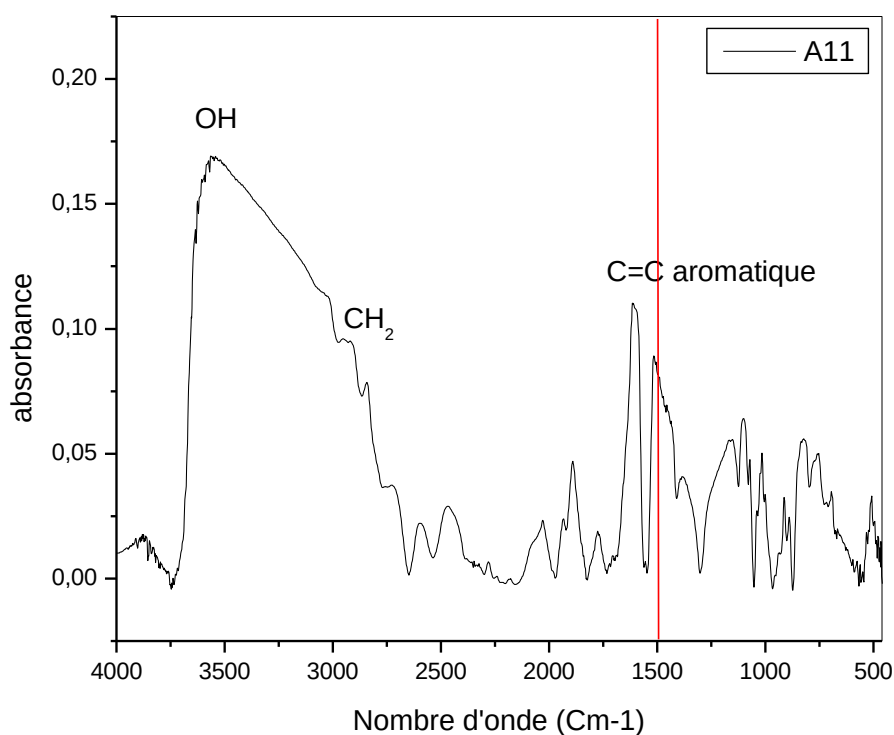


Figure 35: Spectre FTIR de la résine Novolaque non modifiée par PEG (A11).

Tableau 10: Principaux pics du spectre FTIR du résine novolaque non modifiée par PEG (A11):

Nombre d'onde (Cm^{-1})	Intensité	Type de vibration
3025-3500	Forte (large)	Vibration d'élongation de la liaison O-H du phénol.
1600	Forte	Vibration d'élongation de la double liaison C=C aromatique.
1170	Moyenne	Vibration d'élongation de la liaison C-C .
911	Moyenne à forte	Vibration d'élongation de la liaison C-H tri substitué hors du plan.

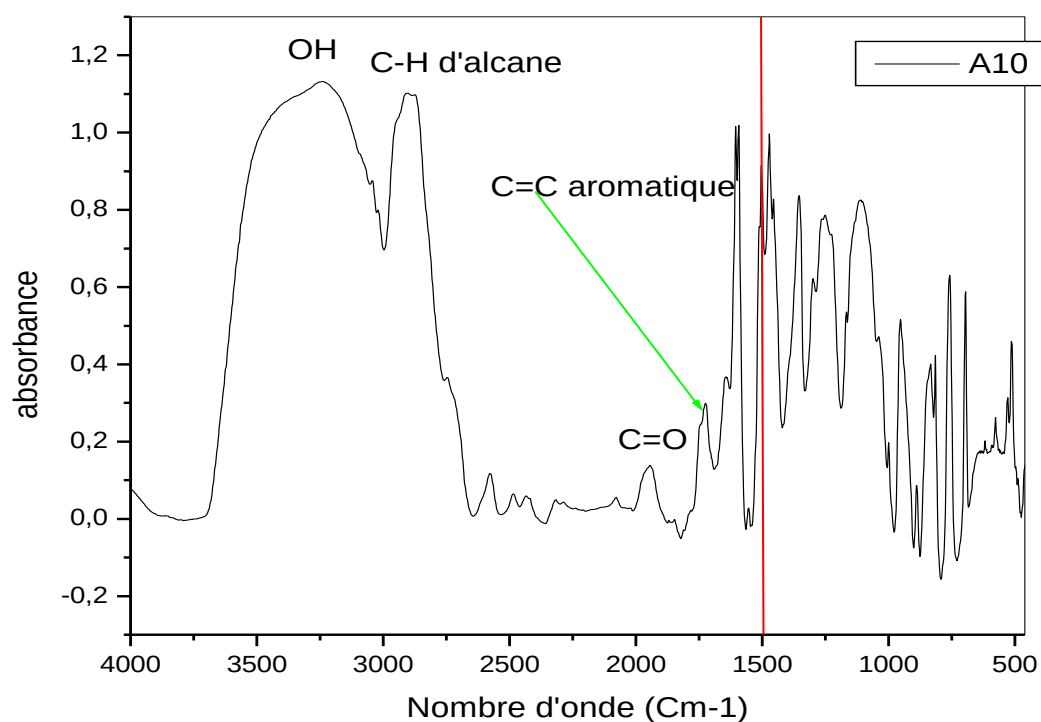


Figure 36: Spectre FTIR du Résine Novolaque modifiée par PEG.

Tableau 11: Principaux pics du spectre FTIR du résine novolaque modifiée par PEG (A10) :

Nombre d'onde (Cm^{-1})	Intensité	Type de vibration
3103-3476	Forte (large)	Vibration d'élongation de la liaison O-H du phénol.
2856-2931	Forte	Vibration d'élongation de la liaison CH₂ .
1845	Forte	Vibration d'élongation de la double liaison C=O .
1604	Moyenne	Vibration d'élongation de la double liaison C=C aromatique.
1470	Moyenne	Vibration de déformation de la liaison C-H .
1249	Moyenne à faible	Vibration de déformation de la liaison C-C .
831	Moyenne à forte	Vibration d'élongation de la liaison C-H tri substitué hors du plan.

II. Caractérisation des membranes :

II.1 Analyse par MEB :

L'imagerie MEB permet de visualiser de manière qualitative la morphologie et la structure de la membrane, les coupes transversales des membranes ont été présentées dans les figures 37-41. Les images de la section transversale des membranes présentent des structures asymétriques avec une fine couche supérieure dense et une sous structure avec des macrovides. Cette morphologie est obtenue comme suit :

- Après l'étalement, le THF au sommet de la membrane s'évapore, formant une couche dense à la surface de la membrane.
- Le THF restant se diffuse difficilement à l'extérieur de la membrane et quitte la membrane durant un temps plus long qu'à la surface, formant ainsi des macrovides dans la couche inférieure de la membrane.

Nous observons à la surface supérieure des membranes une couche dense non poreuse (imperméable) tandis qu'à l'intérieur de la membrane il y'a des vides irréguliers et ces vides irréguliers varient en fonction des composants, l'épaisseur de ces membranes est de $35 \mu\text{m} \leq L \leq 58 \mu\text{m}$.

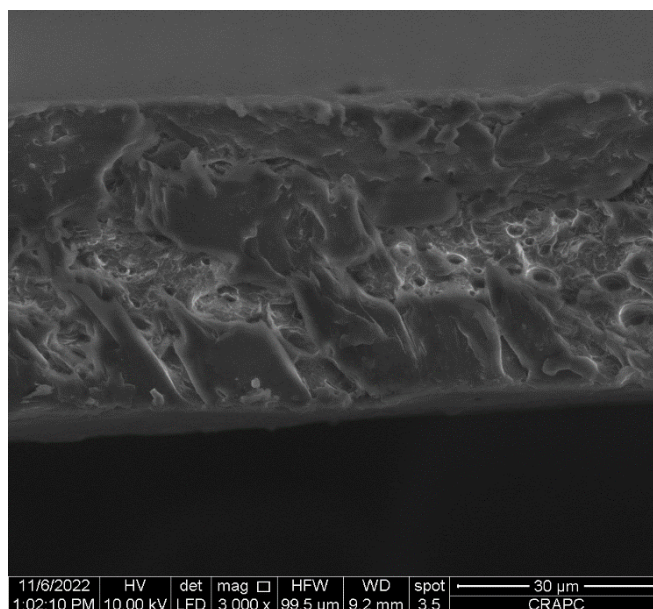


Figure 37: MEB de membrane 17% PS et 83% THF.

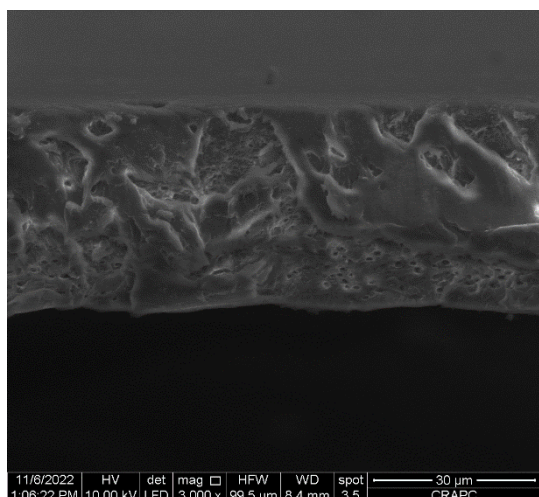


Figure 41: MEB de membrane 2% novolaque.

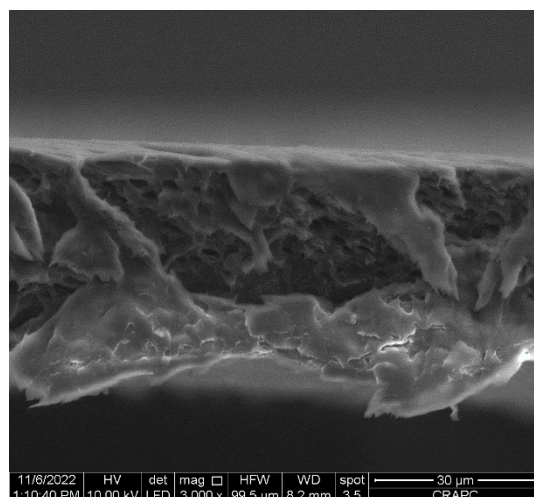


Figure 40: MEB de membrane 2% novolaque modifiée par PEG.

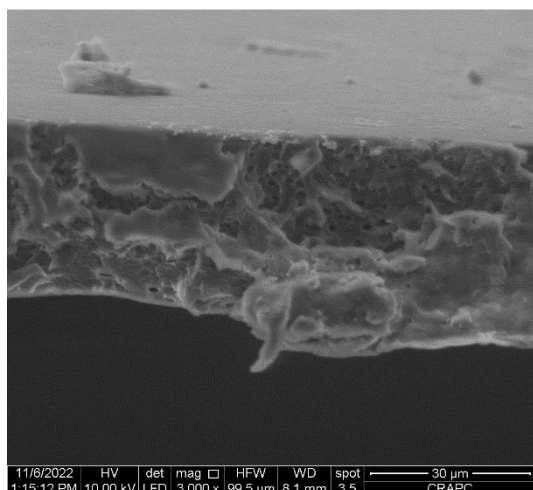


Figure 39: MEB de membrane 2% Résol.

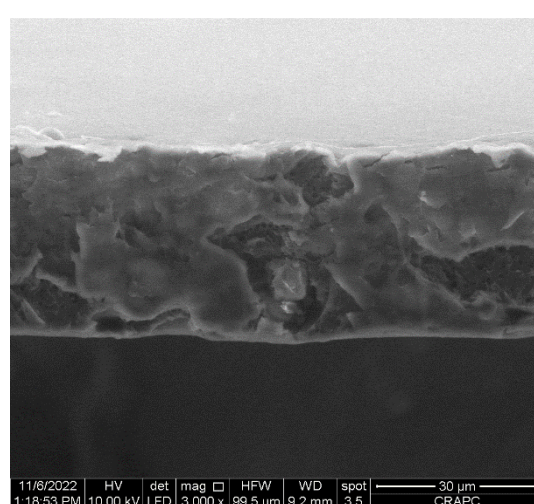


Figure 38: MEB de membrane 2% Résol modifiée par PEG.

II.2 Transport de matière dans un procédé de dialyse :

Nous avons tenté de mesurer le flux de NaCl diffusant à travers les membranes élaborées durant deux heures de transfert. Les figures (42-44) représentent la variation du flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de (Résol/PEG, Novolaque/PEG, BPA/PEG et Résol modifiée par PEG).

On constate une augmentation du flux d'électrolyte des membranes modifiée, par les mélanges d'additif Résol (50%)/PEG (50%) et BPA (50%)/PEG (50%), en fonction de leur pourcentage dans les solutions polymériques. L'augmentation du flux d'électrolyte est due à l'augmentation du pourcentage de PEG dans le mélange.

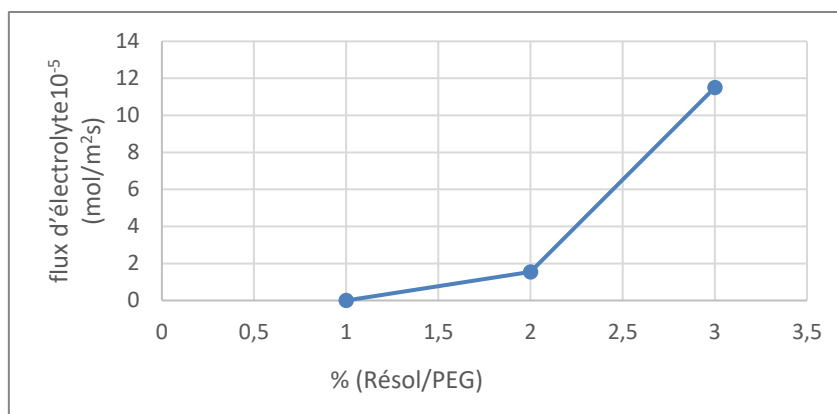


Figure 42: Variation du flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de (Résol/PEG) dans les membranes PS/ (Résol/PEG)/THF.

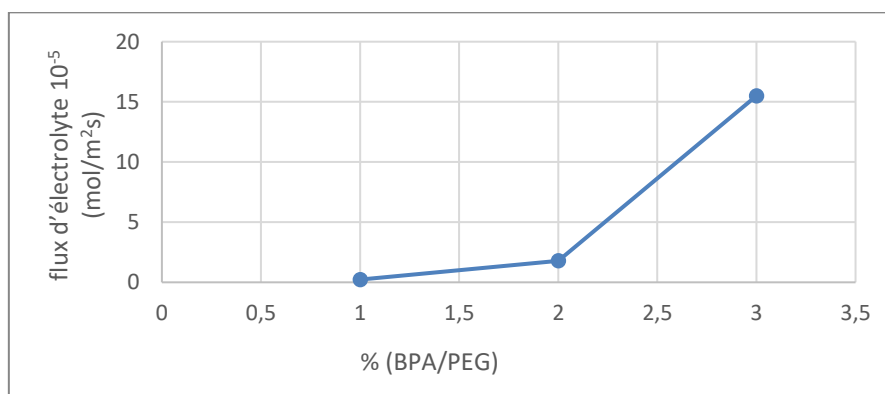


Figure 43: Variation du flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de (BPA/PEG) dans les membranes PS/ (BPA/PEG)/THF.

Par contre une diminution du flux d'électrolyte est observée pour les membranes modifiées, par le mélange d'additifs Novolaque (50%)/PEG (50%), en fonction de l'augmentation de leur pourcentage dans le collodion. Malgré l'augmentation du pourcentage de PEG dans le mélange, nous avons remarqué une diminution du flux d'électrolyte. Cela est peut être due au mélange de la solution polymérique qui n'été pas homogène, de sorte que lorsque nous avons effectué le processus d'étalement, la solution se sépare en deux parties, dont le PEG se dépose en bas et le polystyrène et Novolaque reste en surface.

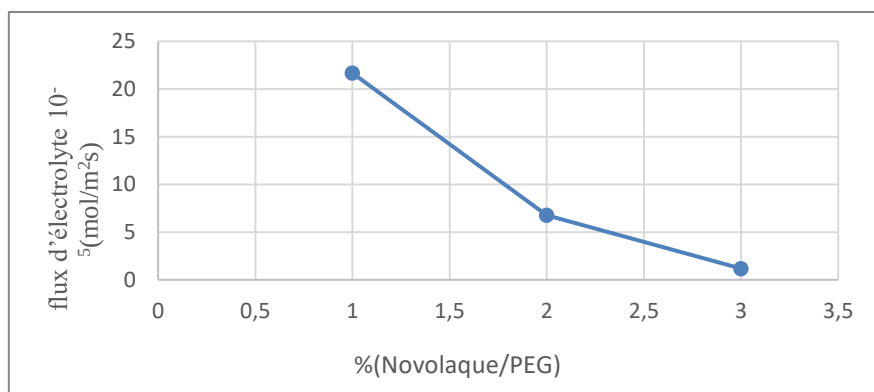


Figure 44: Variation du flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de (Novolaque /PEG) dans les Membranes PS/ (Novolaque/PEG)/THF.

Nous avons aussi constaté que le flux d'électrolyte des membranes préparées par le Réséle modifié par PEG reste constant en fonction du pourcentage du Réséle modifié par PEG (voir figure 45). La stabilité du flux est due à la faible porosité de surface membranaire malgré l'augmentation du taux du Réséle modifié par PEG. Ceci est expliqué par le fait que le PEG ne peut pas se dissoudre dans le coagulant à cause de sa fixation sur le Réséle pendant la synthèse.

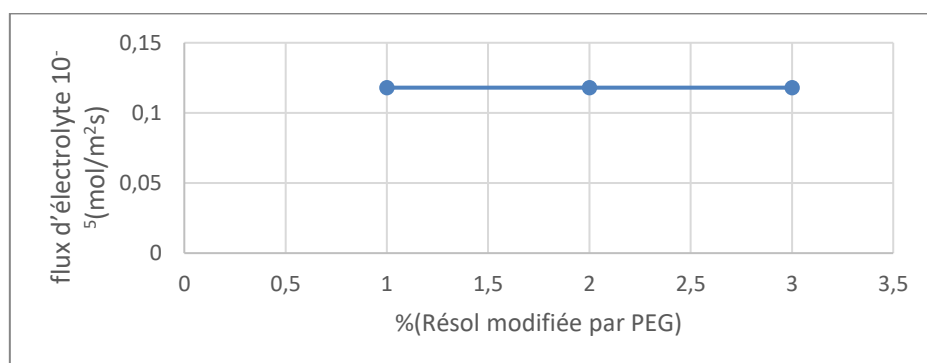


Figure 45: variation du flux en fonction du pourcentage du Réséle modifiée par PEG dans les Membranes PS/Résele modifiée par PEG /THF.

Malgré la diminution du flux d'électrolyte des membranes (Novolaque/PEG) en fonction du taux des additifs ; la membrane à 1% de Novolaque/PEG a une valeur de flux d'électrolyte plus élevée par rapport aux autres membres.

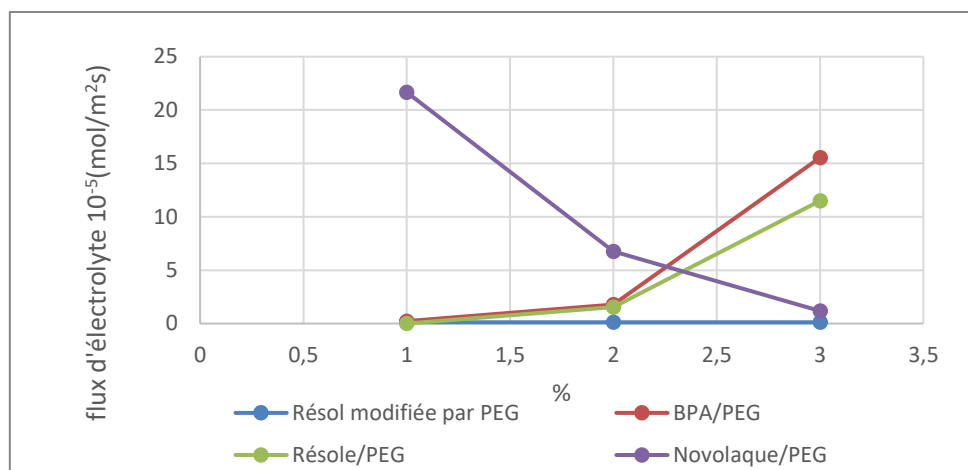


Figure 46: la comparaison entre les quatre variations du flux d'électrolyte.

Concernant les autres membranes préparées avec les différents pourcentages de (Résol, Novolaque, BPA et Novolaque modifiée par PEG) leur valeur de conductivité enregistrée après deux heures de dialyse est proche de 0, c'est-à-dire que la solution de NaCl ne traverse pas ces membranes. D'après les résultats de MEB, nous avons remarqué la présence de deux couches, une couche dense à la surface de la membrane qui empêche le passage à la fois de l'eau et du NaCl, et une couche inférieure poreuse.

II.3 Etude du flux de l'eau:

En général, le flux de l'eau peut nous renseigner sur l'hydrophilie, la porosité et la taille des pores de la membrane. Dans cette partie, nous étudierons l'effet des additifs sur le flux de membrane. Nous avons étudié les changements de flux d'eau des membranes en variant les différents pourcentages pour chaque type de membrane sous pression constante (1 bar).

Les figures (47-49) présentent la variation de flux en fonction du pourcentage des additifs Résol (50%)/PEG (50%), Novolaque (50%)/PEG (50%) et BPA (50%)/PEG (50%):

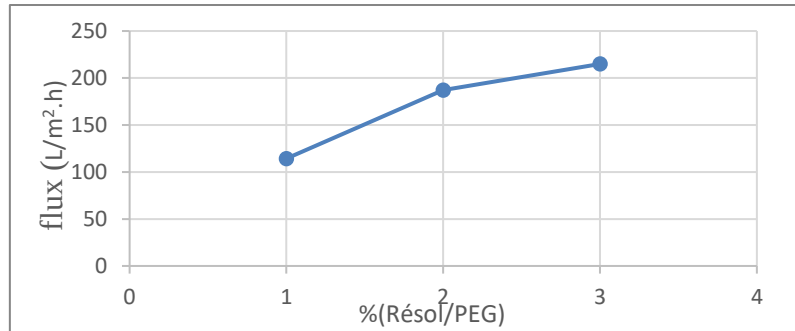


Figure 47: variation du flux en fonction du pourcentage de (Résol/PEG) dans les Membranes PS/ (Résol/PEG)/THF.

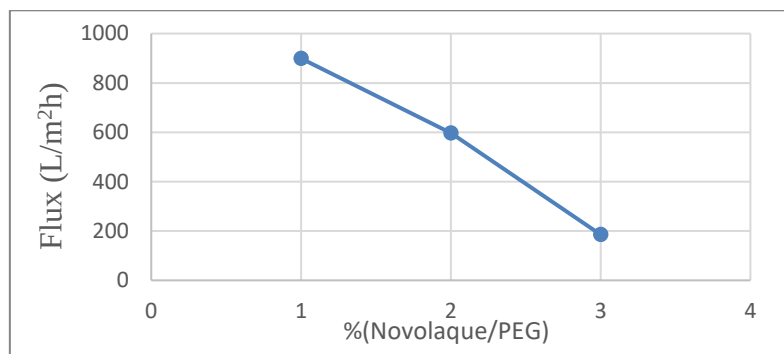


Figure 48: variation du flux en fonction du pourcentage de (Novolaque/PEG) dans les Membranes PS/ (Novolaque/PEG)/THF.

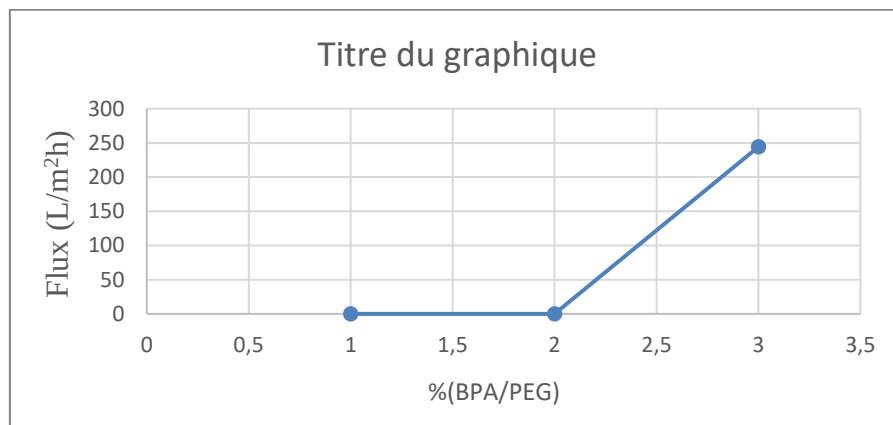


Figure 49: variation du flux en fonction du pourcentage de (BPA/PEG) dans les Membranes PS/ (BPA/PEG)/THF.

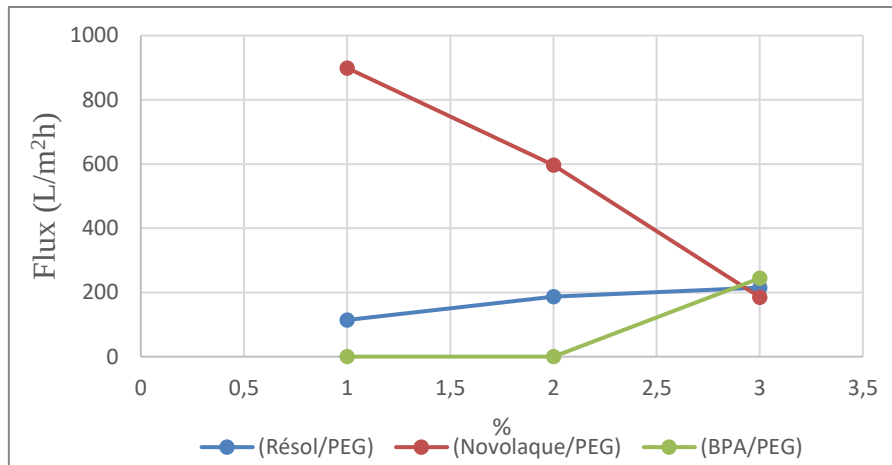


Figure 50: la comparaison entre les trois variations du flux.

Les figures (47 - 49) montrent une augmentation de flux des membranes (Résol/PEG) et (BPA /PEG) en fonction de leur pourcentage. Par contre le flux du Novolaque diminue en fonction de l'augmentation du pourcentage du Novolaque/PEG. On trouve que ce résultat corrobore avec le résultat du flux d'électrolyte

Quant au reste des membranes préparées avec les différents pourcentages de (Résol, Novolaque, BPA et Novolaque modifiée par PEG), les valeurs de flux été presque nulle en raison de faible porosité de surface.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons proposé une méthode de préparation des membranes par la méthode d'inversion de phase en recyclant les déchets de polystyrène. En premier lieu, nous avons synthétisé les additives bisphénol A, résines à base de Réséle et Novolaque, ces derniers ont été modifiés par PEG 6000. Ensuite, ces produits ont été caractérisés par le calcul de rendement, le point de fusion et l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR). Enfin, les produits obtenus ont été mélangé avec le déchet de polystyrène expansé en solution dans le solvant THF pour élaborer des membranes à base de PSE. Les membranes obtenues ont été caractérisées par la mesure de flux d'électrolyte (NaCl), par le test d'ultrafiltration « Amicon » et par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Lors de la synthèse de BPA, un rendement de 84% a été obtenu à partir de phénol pur et avec un point de fusion de 151°C proche de la valeur de littérature. L'analyse FTIR de BPA a enregistré une parfaite cohérence avec sa structure. Lors de la synthèse des résines réséle et novolaque non modifiée et modifiée par PEG6000, nous avons enregistré les spectres de FTIR de ces produits, donnant une apparition essentiel d'une bande des OH et une bandes des CH₂ à différente intensité. Cette étude a révélé une concordance parfaite de leurs structures.

Les images de MEB montrent une différence dans la morphologie des membranes préparées en introduisant les résines phénoliques modifiées et non modifiées par PEG, ce qui explique l'effet de la modification sur la membrane de PSE pur.

Nous avons remarqué que le flux de perméat et le flux d'électrolyte des membranes fabriquées à partir du mélange PSE et les additifs (BPA/PEG et Réséle/PEG) augmentent en fonction de l'accroissement du pourcentage de ses additifs. Contrairement aux membranes fabriquée à partir du mélange PSE et l'additif (Novolaque/PEG), qui diminuent en fonction des pourcentages du (Novolaque/PEG). Les autres membranes préparées avec les différents pourcentages de (Réséle, Novolaque, BPA et Novolaque modifiée par PEG), ne présentent aucuns résultats.

Référence:

1. Sholl, D.S. and R.P. Lively, *Seven chemical separations to change the world*. Nature, 2016. **532**(7600): p. 435-437.
 2. Marchetti, P., et al., *Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review*. Chemical Reviews, 2014. **114**(21): p. 10735-10806.
 3. II-LA MEMBRANE, D.D.I., *es caractéristiques des membranes de dialyse actuell 3* 3.
 4. Abdelrasoul, A., et al., *Morphology control of polysulfone membranes in filtration processes: A critical review*. ChemBioEng Reviews, 2015. **2**(1): p. 22-43.
 5. Sa-nguanruk, J., et al., *Porous polyethylene membranes by template-leaching technique: preparation and characterization*. Polymer testing, 2004. **23**(1): p. 91-99.
 6. Li, C.-L., *Preparation of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membrane by nonsolvent-induced phase separation and investigation into its formation mechanism*, 2010, Montpellier 2.
 7. Briassoulis, D., M. Hiskakis, and E. Babou, *Technical specifications for mechanical recycling of agricultural plastic waste*. Waste management, 2013. **33**(6): p. 1516-1530.
 8. Hammache, D. and A. Ibbari, *Élaboration et caractérisation d'un composite à renfort biodégradable*, 2018, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
 9. WEISS, P., *La chimie des polymères*. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires umvf. univnantes. fr/odontologie/enseignement, 2010: p. 2009-2010.
 10. Leprince, J., et al., *Polymères et résines composites*. Encyclopédie Médico-Chirurgicale, 2010.
 11. Fontanille, M., Y. Gnanou, and J.-L. Six, *Chimie et physico-chimie des polymères*. Vol. 386. 2002: Dunod Paris.
 12. Zinet, M., *Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie: quantification des effets thermiques et rhéologiques*, 2010, INSA de Lyon.
 13. Foyer, G. *Synthèse de résines phénoliques bio-sourcées sans formaldéhyde pour l'industrie aéronautique*. 2015.
 14. Bernardeau, F., *Development of mechanical recycling methods for phenolic resin based thermoset waste*
- Stratégies et scénarii de valorisation de déchets phénoplastes au sein de matrices thermoplastiques*, 2017, Université Montpellier.
15. Oh, H.O.C., *Bisphénol A*.
 16. Ye, X., et al., *Urinary concentrations of bisphenol A and three other bisphenols in convenience samples of US adults during 2000–2014*. Environmental science & technology, 2015. **49**(19): p. 11834-11839.
 17. Oehlmann, J., M. Oetken, and U. Schulte-Oehlmann, *A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption*. Environmental research, 2008. **108**(2): p. 140-149.
 18. Rubin, B.S., *Bisphenol A: an endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects*. The Journal of steroid biochemistry and molecular biology, 2011. **127**(1-2): p. 27-34.
 19. Neagu, L., *Synthesis of Bisphenol A with Heterogeneous Catalysts*. Queens University, 1998.
 20. Smith, W.F., *Principles of materials science and engineering*. 1986.

21. Ait Gana, L. and A. Mehani, *Etude et Conception d'un Moule-Palette en Polystyrène Expandé pour un Réfrigérateur ENIEM*, 2017, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
22. MIMOUNI, C., *Simulation numérique des procédés de séparation tribo-aéro-électrostatique*, 2017.
23. Maharana, T., Y.S. Negi, and B. Mohanty, *Recycling of polystyrene*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2007. **46**(7): p. 729-736.
24. Andrade, B.T.N.C., A.C.d.S. Bezerra, and C.R. Calado, *Adding value to polystyrene waste by chemically transforming it into sulfonated polystyrene*. Matéria (Rio de Janeiro), 2019. **24**.
25. Aoki, S., T. Otsu, and M. Imoto, *Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether catalyzed by ion exchange resin (polystyrene sulfonic acid)*. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1966. **99**(1): p. 133-140.
26. Brijmohan, S.B., et al., *Synthesis and characterization of cross-linked sulfonated polystyrene nanoparticles*. Industrial & engineering chemistry research, 2005. **44**(21): p. 8039-8045.
27. Kallel, T.K., *Étude de mélanges PE/PS, contribution au recyclage*, 2003, Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
28. Deri, F., R. Genillon, and J. May, *Étude des propriétés rhéologiques des mélanges de polypropylène-polystyrène et de polystyrène-polyéthylène basse-densité*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 1985. **134**(1): p. 11-22.
29. DiPaola-Baranyi, G., J. Richer, and W.M. Prest Jr, *Thermodynamic miscibility of polystyrene-poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) blends*. Canadian journal of chemistry, 1985. **63**(1): p. 223-227.
30. Charfi, A., *Etude d'un procédé membranaire de traitement des eaux usées: effet des paramètres biotiques et abiotiques sur le colmatage de la membrane*, 2014, Université de Carthage.
31. Abidi, A., *Etude de mécanismes de transfert des orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode batch. effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique*, 2014, Université Mohamed Khider-Biskra.
32. Li, K.W., *Polymeric membranes for the treatment of produced water on offshore platform Membranes polymères pour le traitement d'eau de production sur plateforme offshore*, 2018, Université Montpellier.
33. CHERAITIA, A., *Membranes et procédés membranaires*. 2015.
34. Mohammad, A.W., et al., *Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects*. Desalination, 2015. **356**: p. 226-254.
35. Romdhane, A., *Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides: approche expérimentale et modélisation*, 2014, Grenoble.
36. Cartier, S., *Application des procédés membranaires en sucrerie et*.
37. Fievet, P. and G. Crini. *Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthode et intérêts*. in *Chitine et chitosane (du biopolymère à l'application)*. 2009.
38. Bassyouni, M., et al., *A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019. **73**: p. 19-46.
39. Wu, K., Z.-l. Xu, and Y.-m. Wei, *Sodium alginate-polyvinyl alcohol/polysulfone (SA-PVA/PSF) hollow fiber composite pervaporation membrane for dehydration of*

- ethanol-water solution*. Journal of Shanghai University (English Edition), 2008. **12**(2): p. 163-170.
40. Liao, Y., et al., *Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications*. Progress in Polymer Science, 2018. **77**: p. 69-94.
 41. JUERY, J.-M.B.e.C., *Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau* Décembre 2002. 71.
 42. Prulho, R., *Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes polymères d'ultrafiltration au contact de l'hypochlorite de sodium*, 2013, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
 43. Liu, J., et al., *Synthesis and characterization of polyethylene glycol-phenol-formaldehyde based polyurethane composite*. Scientific Reports, 2019. **9**(1): p. 19545.