

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

Présentée pour l'obtention du diplôme de master

En : chimie

Spécialité : chimie appliquée

### Thème

**Elaboration des membranes à base de polystyrène  
recyclé par voie chimique**

Présenté par :

**BABOU Hayet**

**ET**

**HAMDI Ahlam**

Soutenu le 23 septembre 2021, devant le jury :

<b>Mr M. Kars</b>	Maître de conférences	USDBlida	<b>Président.</b>
<b>Mr S. Hammani</b>	Maître de conférences	USDBlida	<b>Examineur.</b>
<b>Mr A.OURADI</b>	Maître de conférences	USDBlida	<b>Encadreur.</b>

## **Résumé :**

Ce travail porte sur le recyclage des déchets de polystyrène pour l'utiliser dans le domaine de filtration membranaire. D'abord, nous avons choisi la sulfonation comme méthode de recyclage de polystyrène (PS), présent dans les emballages de produits électroniques. Ensuite, le produit recyclé est utilisé pour la synthèse de membranes échangeuses de protons (PS/PSS), en moyennant la technique d'inversion de phase pour obtenir ces membranes.

Le polystyrène sulfoné et les membranes élaborées ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB), porosité, calcul du degré de sulfonation et de capacité d'échange d'ions du PSS, test de coloration pour caractériser les charges à la surface des membranes et dialyse des solutions NaCl pour mesurer le flux d'électrolyte et des solutions de polyéthylène glycol pour mesurer le seuil de coupure des membranes élaborées. Nous avons obtenu des membranes asymétriques contenant des charges négatives ( $\text{SO}_3^-$ ) à la surface avec des pores et des macrovides qui se forment en augmentant la quantité de PSS dans la membrane.

### **Mots clés :**

Recyclage; polystyrène ; sulfonation ; membrane échangeuse de cation.

## **Abstract**

This work exhibit polystyrene waste recycling for use in membrane filtration. Firstly, we are chose to recycle a waste expanded polystyrene (PS), present in electronic product packaging, by sulfonation method. Then, the recycled product is used in the synthesis of proton exchange (PS/PSS) membranes, using a phase inversion technique to obtain these membranes.

The Sulfonated polystyrene and the prepared membranes were characterized by infrared spectroscopy (IRTF/ATR), scanning electron microscopy (SEM), porosity, sulfonation degree and ion exchange capacity of PSS measurements, staining method to characterize charges on the membranes surfaces, NaCl solutions dialysis to quantify the electrolytes flow and the polyethylene glycol solutions to measure the molecular weight cut-off of membranes. We obtained the asymmetric membranes with negatives charges ( $\text{SO}_3^-$ ) at the surface and large formed macrovoids with increasing of PSS content in the casting solution.

### **Keywords:**

Recycling, polystyrene, sulfonation , cation exchange membrane.

## ملخص

يتعلق هذا العمل بإعادة تدوير نفايات البوليسترين لاستخدامها في مجال الترشيح الغشائي. لذلك اخترنا اولا السلفنة كطريقة لإعادة تدوير البوليسترين PS الموجود في عبوات المنتجات الإلكترونية بعد ذلك يتم استخدام المنتج المعاد تدويره في تركيب اغشية تبادل البروتون (PS/PSS) عن طريق تقنية انقلاب الطور للحصول على هذه الاغشية.

تم تمييز البوليسترين المسلفن و الاغشية الناتجة عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) الفحص المجهرى الإلكتروني (MEB), المسامية, حساب درجة السلفنة, و قدرة التبادل الايوني لPSS, اختبار التلوين لتوصيف الشحنات على سطح الاغشية و غسيل الكلى لمحاليل كلوريد الصديوم لقياس تدفق محاليل الالكتروليت ومحلول البولي ايثيلين جليكول لقياس عتبة القطع للاغشية المنتجة.

لقد حصلنا على اغشية غير متماثلة تحتوي على شحنات سالبة ( $SO_3^-$ ) على السطح مع وجود مسام وشبكات كبيرة تتشكل عن طريق زيادة كمية PSS في الغشاء.

### الكلمات المفتاحية:

إعادة التدوير. البوليسترين. السلفنة. غشاء تبادل الكاتيون.

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire physico-chimie moléculaire et macromoléculaire L.C.P.M.M, département de chimie, faculté des Sciences, Université Saad Dahlab Blida1.*

*Nous voudrions d'abord remercier Dieu de nous avoir donné la force et la patience pour réaliser ce travail.*

*Nous exprimons nos remerciements à M<sup>r</sup> Adel O'URADI, pour avoir dirigé ce travail et sa disponibilité et pour ses nombreux et précieux conseils pour la rédaction de ce mémoire.*

*Nous adressons nos sincères remerciements au M<sup>r</sup> Mohammed Kars, qui a accepté d'examiner ce travail et de présider le jury.*

*Nous remercions vivement M<sup>r</sup> Salim Hammani, d'avoir accepté de faire partie du jury et de juger ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude à toute l'équipe du laboratoire de département de Chimie et laboratoire L.C.P.M.M de la faculté des Sciences USD Blida 01 pour leur accueil bienveillant et leur conseils avisés, et pour nous avoir fourni avec tous les produits et matériels nécessaires.*

*Enfin, un grand merci à nos amis pour leur soutien et à tous ceux qui ont collaboré ou participé à la réalisation de ce travail.*

# Dédicaces

*Je dédie ce mémoire :*

*A ce que j'ai de plus précieux, mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur soutien, leur patience. Auxquels je dois ce que je suis. Que Dieu les protège et leur accorde santé, longue vie et bonheur.*

*A ma mère, pour ses prières, sa tendresse et sa joie pour ma réussite.*

*À mon père, pour ses encouragements constants et son soutien pour que je progresse pour le mieux.*

*A mon cher frère pour son grand dévouement, sa compréhension et son soutien*

*A mes très chers Sœurs surtout ma grande sœur, pour leurs encouragements et leur présence à mes côtés durant toutes les étapes de ce travail.*

*A toute ma famille.*

*A mon binôme AHLAM et à tous mes amis, pour les agréables moments que nous avons passés ensemble.*

*A tous ceux que j'aime.*

*HAYET...*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à ma famille :*

*A mes chers parents qui m'ont mis au monde HAMDI MAHMOUDE et  
LAMRANI NAIMA et un grand merci aux parents qui ont pris soin de moi  
BOUYOUCEF HOCINE et LAMRANI ZOUBIDA, pour tous leurs  
sacrifices, leur amour et leur soutien tout au long de mes études et ma vie, je  
leur souhaite longue vie, bonne santé et bien-être.*

*A mes chères sœurs et mon cher frère, pour les encourager et me soutenir dans  
ces moments difficiles.*

*A mes chers amis NESRIN, AMIRA et CHERIFA qui sont partagés avec  
moi tous les bons et les mauvais depuis notre connaissance jusqu'à ce  
moment.*

*A tout ma famille.*

*A HAYET merci pour tout le temps que nous avons passé ensemble à partager  
un moment aigre-doux.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation  
de ce travail.*

*AHLAM...*

## 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	Classification des polymères.....	3
I.2.1	Classification selon l'origine.....	3
I.2.2	Classification selon la structure chimique.....	3
I.2.3	Classification selon le comportement thermique.....	3
I.3	Synthèse des polymères.....	4
I.3.1	polymérisation en chaîne.....	4
I.3.2	polymérisation par étapes.....	4
I.4	Le Polystyrène.....	4
I.4.1	Propriétés de PS.....	5
I.4.2	Les formes de polystyrène.....	5
I.4.3	Recyclage de PS par sulfonation.....	6
I.4.4	Les application de la sulfonation.....	7
II	Généralité sur les membranes.....	7
II.1	Définition d'une membrane.....	7
II.2	Classification des membranes.....	8
II.2.1	Classification d'après le mécanisme de séparation.....	8
II.2.2	Classification d'après la morphologie.....	9
II.2.3	Classification d'après la géométrie.....	10
II.2.4	Classification d'après la nature chimique.....	10

II.3	Grandeurs caractéristiques des membranes.....	11
II.3.1	Seuil de coupure.....	11
II.3.2	La sélectivité.....	11
II.3.3	Perméabilité.....	11
II.3.4	Flux de perméat.....	11
II.3.5	Durée de vie des membranes.....	12
II.4	Les techniques de filtration membranaires.....	12
II.4.1	les techniques membranaires à gradient de pression.....	12
II.4.2	Techniques membranaires à gradient de concentration.....	13
II.4.3	Techniques membranaires à gradient de potentiel électrique.....	13
II.5	Phénomènes limitant le transfert de matière dans les membranes de filtration.....	14
II.5.1	Colmatage.....	14
II.5.2	Polarisation de concentration.....	14
II.6	Préparation des membranes.....	14
II.6.1	Précipitation par immersion.....	14
II.6.2	Séparation de phases induite thermiquement(TIPS).....	15
II.6.3	Séparation de phases induite par évaporation(EIPS).....	15
II.6.4	Séparation de phases induite par la vapeur(VIPS).....	15

## **Chapitre II : Matériels et Méthodes Expérimentales**

I	Produits utilisés.....	16
I.1	Les polymères.....	16
I.2	Les colorants.....	17
I.3	Les solvants et non solvants.....	17
I.4	Réactif de Dragendorff.....	17
I.5	D'autres produits.....	18
II	Sulfonation de PS.....	18
III	Détermination de degré de sulfonation.....	19
IV	Détermination de la capacité d'échange d'ions .....	20

V	Elaboration de membrane.....	21
VI	Techniques de caractérisation.....	22
VI.1	Spectroscopie infrarouge.....	23
VI.2	Spectroscopie UV-visible.....	23
VI.3	Microscopie électronique à balayage(MEB).....	24
VII	Caractérisation spécifique des membranes.....	24
VII.1	Teste de coloration des membranes.....	24
VII.2	Calcul de la porosité.....	25
VII.3	Procède du transport de matière.....	25

### **Chapitre III : Résultats et Discussion**

I	Caractérisation des polymères.....	29
I.1	Degré de sulfonation et capacité d'échange d'ion.....	29
I.2	Analyse spectroscopique infrarouge.....	29
I.2.1	Caractérisation du polystyrène commerciale par IRTF.....	29
I.2.2	Caractérisation du (PSS) par IRTF.....	31
II	Caractérisation des membranes.....	32
II.1	Analyse par MEB.....	32
II.2	Caractérisation spécifique des membranes.....	34
II.2.1	Analyse par coloration des membranes.....	34
II.2.2	Calcule de la porosité.....	35
II.2.3	Flux d'électrolyte NaCl.....	37
II.2.4	Le seuil de coupure des membranes élaborées.....	39

Conclusion

Références Bibliographiques

## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> La réaction de polymérisation qui permet d'obtenir le polystyrène. ....	4
<b>Figure 2 :</b> Code d'identification de polystyrène. ....	5
<b>Figure 3:</b> Réaction de la sulfonation de polystyrène. ....	6
<b>Figure 4:</b> Membrane sélective . ....	8
<b>Figure 5:</b> Description des différents types de membrane ....	10
<b>Figure 6 :</b> Unité structure du PS. ....	16
<b>Figure 7 :</b> Formule chimique de vert brillant.....	17
<b>Figure 8 :</b> a) le polystyrène expansé                      b) le montage à reflux.....	19
<b>Figure 9 :</b> Le polystyrène sulfoné. ....	19
<b>Figure 10 :</b> a) Solution avant dosage b) solution après le dosage. ....	20
<b>Figure 11 :</b> Dosage de la solution résultante par NaOH. ....	21
<b>Figure 12 :</b> Représentation de la méthode préparation de membrane par la technique d'inversion de phase. ....	21
<b>Figure 13 :</b> Principe de l'ATR ....	23
<b>Figure 14 :</b> Schéma représentant les interactions électron-matière. ....	24
<b>Figure 15 :</b> Représentation de la cellule de transfert de matière ....	26
<b>Figure 16 :</b> Spectre infra rouge du PSc et PSp.....	30
<b>Figure 17 :</b> Spectre infra rouge du PSS 2h et PSc. ....	31
<b>Figure 18 :</b> les spectres IR de PSS 1h ; 2h ; 3h.....	32
<b>Figure 19 :</b> MEB de membrane 1% PSS (2h) a) Surface de la membrane, b) Section transversale de la membrane.....	33
<b>Figure 20 :</b> MEB de membrane 2% PSS (2h) a) Surface de la membrane, b) Section transversale de la membrane.....	33
<b>Figure 21 :</b> Membranes PS/ 1% PSS colorées par le vert brillant à différents heures de réaction.....	34
<b>Figure 22 :</b> Membranes PS/ 2% PSS colorées par le vert brillant à différents heures de réaction.....	35
<b>Figure 23:</b> Variation de la porosité en fonction du pourcentage de PSS dans la membrane de 2h par l'équation (6).....	36
<b>Figure 24 :</b> Variation de la porosité en fonction du pourcentage de PSS dans la membrane de 2h par l'équation (7).....	36
<b>Figure 25 :</b> Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage PSS dans les membranes PSS1h/PS/DMF. ....	37
<b>Figure 26 :</b> Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage PSS dans les membranes PSS2h/PS/DMF. ....	38

<b>Figure 27</b> :Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage PSS dans les membranes PSS3h/PS/DMF.....	38
<b>Figure 28</b> :Courbe d'étalonnage de PEG 35000.....	39
<b>Figure 29</b> :La courbe de rétention de membranes PS0.....	40
<b>Figure 30</b> :La courbe de rétention de membranes PS1.....	40

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Caractéristique du polystyrène .....	16
<b>Tableau 2</b> : Structures et propriétés physique des autres produits utilisés. ....	18
<b>Tableau 3</b> : Les membranes préparées aux différents pourcentages de PSS.....	22
<b>Tableau 4</b> : Résultats obtenus après la sulfonation.....	29
<b>Tableau 5</b> : Les différentes bandes du polystyrène standard et leur types de vibration.....	30

## Liste des abréviations

<b>DS</b>	Degré de sulfonation
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>ED</b>	Electrodialyse
<b>EIPS</b>	Séparation de phases induite par évaporation
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge Transformée de Fourier
<b>HIPS</b>	High-impact polystyrène
<b>IEC</b>	Capacité d'échange d'ions
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>J<sub>x</sub></b>	Flux d'électrolytes
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>MEI</b>	Membranes échangeuses des ions
<b>MF</b>	Microfiltration
<b>NF</b>	Nanofiltration
<b>OI</b>	Osmose inverse
<b>P</b>	Porosité
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>PEG</b>	polyéthylène glycol
<b>PET</b>	Polyéthylène téréphtalate
<b>PP</b>	Polypropylène
<b>PS</b>	Polystyrène
<b>PSE</b>	Polystyrène expansé
<b>PSE-E</b>	Polystyrène expansé extrudé
<b>PSE-M</b>	Polystyrène expansé moulé
<b>PSS</b>	Polystyrène sulfonâtes
<b>TIPS</b>	Séparation de phases induite thermiquement
<b>TR</b>	Taux de rétention
<b>UF</b>	Ultrafiltration
<b>UV</b>	Ultraviolette
<b>VIPS</b>	Séparation de phases induite par la vapeur

# **Introduction Générale**

# Introduction générale

---

## Introduction

Les polymères sont devenus l'élément essentiel dans la vie courante. Ils ont souvent remplacé les substances naturelles et ils sont présents dans de nombreux domaines industriels [1], comme le domaine du transport, de l'environnement, de l'énergie, de l'ingénierie médicale, etc. Cependant, les déchets des polymères ont proliféré dans la nature, ce qui a conduit à l'expansion du problème de la pollution de l'environnement. On distingue deux types de déchets, ceux qui peuvent être recyclés pour réutilisés et ceux qui ne sont pas recyclables. L'un des plus célèbres de ces déchets de polymères est le polystyrène ; c'est un polymère polyvalent à caractère non dégradable qui a utilisé à de nombreuses fins telles que l'emballage, les biens de consommation, etc.

Avec le développement de la recherche scientifique, on parle aujourd'hui des méthodes de filtration efficaces et peu coûteuses tels que les techniques de séparation à membrane qui ont été utilisées comme alternative aux méthodes habituelles de séparation, comme la distillation, le tamisage, la centrifugation et la chromatographie. Les techniques de séparation membranaires se trouvent principalement dans l'industrie laitière, des boissons, des jus et des concentrés de fruits et légumes, du traitement de l'eau ainsi que dans les secteurs pharmaceutiques, chimique, biotechnique, de l'environnement et dans l'hémodialyse.

Dans notre travail de recherche nous nous sommes intéressés particulièrement de recycler des déchets de polystyrène pour élaborer des membranes anioniques, en choisissant la modification par sulfonation qui mène à insérer des groupements ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) sur les phényles du polystyrène. Pour prouver l'existence de ce dernier, nous avons d'abord calculé le degré de sulfonation et la capacité d'échange ionique du produit obtenu « PSS » en fonctions du temps de sulfonation et nous avons ensuite confirmé sa présence avec la spectroscopie FTIR/ATR.

Par la suite, une étude de dialyse a été réalisée sur les membranes élaborées en filtrant les particules de chlorure de sodium. Nous avons également essayé de connaître la taille des pores des membranes en mesurant le seuil de coupure des membranes élaborées.

# Introduction générale

---

Dans ce manuscrit, la conduite du travail, les résultats et leur interprétation ont été présentés en trois chapitres :

Au premier chapitre, nous avons présenté des généralités sur les polymères, les différentes classifications et la synthèse des polymères. Ensuite, nous avons présenté le polystyrène en montrant ses propriétés, ses formes et comment l'on recycle à travers une sulfonation. 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 une description du recyclage d'un polystyrène par sulfonation, les techniques de synthèses des membranes ainsi que les techniques de caractérisation d'un polymère sulfoné et les membranes élaborés.

Le dernier chapitre contient toutes les interprétations des résultats expérimentaux obtenus lors de la sulfonation de polystyrène et la synthèse des membranes.

**Chapitre I :**  
**Partie Bibliographique**

## I Généralité sur les polymères :

### I.1 Définition :

Un polymère est un matériau constitué de longues chaînes moléculaires appelées « Macromolécules », caractérisées par la répétition d'un ou plusieurs groupes d'atomes appelés motifs qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (réactifs organiques), liés les uns aux autres par des liaisons covalentes en nombre suffisant [2].

### I.2 Classification des polymères :

Les polymères ont plusieurs classifications, à savoir :

#### I.2.1 Classification selon l'origine :

**Polymères naturels :** comme les protéines et les polypeptides, le caoutchouc naturel, la cellulose et l'amidon [3].

**Polymères artificiels :** obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, comme la viscose (soie artificiel) et la cellophane [4].

**Polymères synthétiques :** issus d'une réaction de polymérisation comme le Polyéthylène (PE), le Polypropylène (PP) et le Polystyrène (PS).

#### I.2.2 Classification selon la structure chimique :

**Polymères amorphe :** est un polymère caractérisé par un arrangement sans forme, désordonné et irrégulier de ses unités constitutives.

**Polymères cristallins :** pour ces polymères les chaînes présentent des régularités de structure, qui peuvent être détectées par les rayons X [5].

#### I.2.3 Classification selon le comportement thermique:

**Les polymères thermoplastiques:** Ils sont constitués de chaînes indépendantes et ils sont facilement recyclables. Les thermoplastiques sont souvent obtenus par réaction de polyaddition [6] .

**Les thermodurcissables:** les thermodurcissables sont rigides à température ambiante. La réticulation de leur structure moléculaire les empêche de fondre [6].

**Les élastomères:** Ils sont des polymères linéaires faiblement réticulés, ayant des interactions intermoléculaires extrêmement faibles; très grande déformabilité [7] .

## I.3 Synthèse des polymères :

Deux grandes catégories de réactions chimiques sont existées pour la préparation des polymères [8] .

### I.3.1 polymérisation en chaîne :

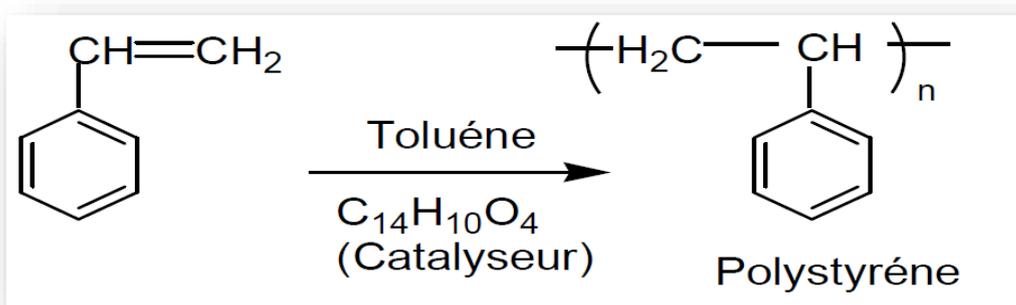
C'est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions de monomères (par voie radicalaire, cationique ou anionique) sur une extrémité active d'une chaîne macromoléculaire .Elle se déroule en trois étapes: amorçage ; propagation et terminaison. Elle sert à produire, par exemple, le polyéthylène, le polystyrène et le polypropylène.

### I.3.2 polymérisation par étapes:

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité  $\geq 2$ ) pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate).

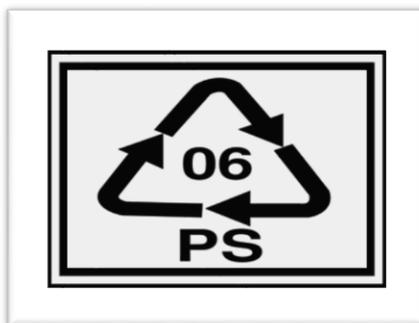
## I.4 Le Polystyrène :

Le polystyrène (PS) (figure 1) est l'un des thermoplastiques les plus utilisés dans plusieurs industries telles que l'industrie alimentaire (emballage et stockage), les appareils électroménagers, l'industrie automobile [10]. Il peut être rigide, cassant, transparent et se présente sous forme de mousse[2][9].



**Figure 1:** La réaction de polymérisation qui permet d'obtenir le polystyrène.

Les plastiques recyclables utilisés pour fabriquer des contenants alimentaires possèdent un code d'identification placé au centre d'un ruban de Mobius pour symboliser le recyclage, celui de PS est le numéro 6 (Figure 2).



**Figure 2 :** Code d'identification de polystyrène.

### **I.4.1 Propriétés de PS :**

Le PS est compatible avec les produits alimentaires, il se caractérise par une odeur et un goût prononcés. Le polystyrène est doté d'une rigidité élevée, d'une bonne résistance au solvant, d'une transparence élevées, d'une absence de toxicité, d'une excellente brillance de surface[2][10] et d'une bonne isolation électrique .Cependant, la fragilité du PS est l'un des principaux obstacles, qui limite les applications techniques de ce matériau [11].

### **I.4.2 Les formes de polystyrène :**

Il existe trois formes de polystyrène [12] qui sont :

#### **A. le 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 normale. Cet ABS est utilisé dans l'industrie pour obtenir des produits moulés sous pression rigides et légers.

#### **B. le polystyrène expansé « PSE » :**

Ce polystyrène est solide à 20°C, pâteux à 120°C et fondant à 160°C. C'est une sorte de mousse blanche compacte inflammable et combustible. C'est un matériau qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs et qui est un très bon isolant thermique pour les plaques de doublage des murs.

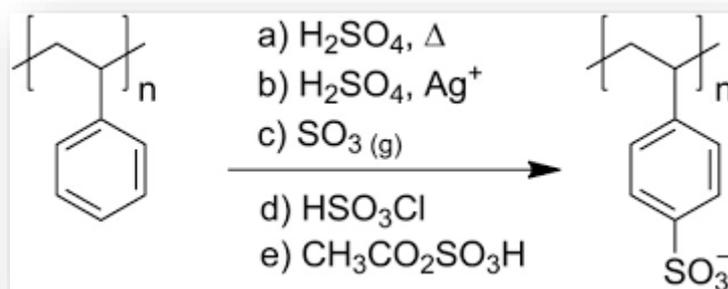
## C. le polystyrène "cristal" :

C'est un polymère amorphe, transparent, brillant, rigide. C'est un plastique dur et cassant utilisé pour de nombreux types de boîtes, tel que les boîtiers de CD.

### I.4.3 Recyclage de PS par sulfonation :

Afin d'ajouter de la valeur aux déchets de polystyrène, l'alternative au recyclage consiste à le modifier chimiquement pour convertir les déchets en un matériau nouveau. L'introduction d'hétéroatomes dans la chaîne polymère modifie ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques, ainsi que sa conductivité, sa solubilité, son acidité et d'autres propriétés. Par conséquent, les déchets sont convertis en une substance de plus grande valeur [13]. La sulfonation du polystyrène (PS) a été étudiée par un certain nombre de chercheurs, Makowski et al. Cependant, peu de choses ont été écrites sur les détails des réactions de sulfonation [14].

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{SO}_3\text{H}$ , qui produisent le polystyrène sulfonates (PSS) présenté dans la figure 3. C'est un polyélectrolyte qui peut être utilisé dans une large gamme d'applications [13].



**Figure 3:** Réaction de la sulfonation de polystyrène.

### I.4.4 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 [15,16]. 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.

### II Généralités sur les membranes :

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent encore à un rythme rapide. Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des applications dans des domaines très différents [17].

#### II.1 Définition d'une membrane :

Une membrane peut être définie comme une barrière sélective ou semi-perméable de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur. Elle sépare deux compartiments, pour permettre ou interdire le passage de certains espèces ou composants à l'échelle microscopique entre deux milieux qu'elle sépare sous l'action d'une force agissante qui peut être une différence de pression, de potentiel électrique ou de concentration de part et d'autre de la membrane [18].

La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât et ce qui traverse cette dernière est appelée perméat (ou filtrat)[19].

La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux...)[20].

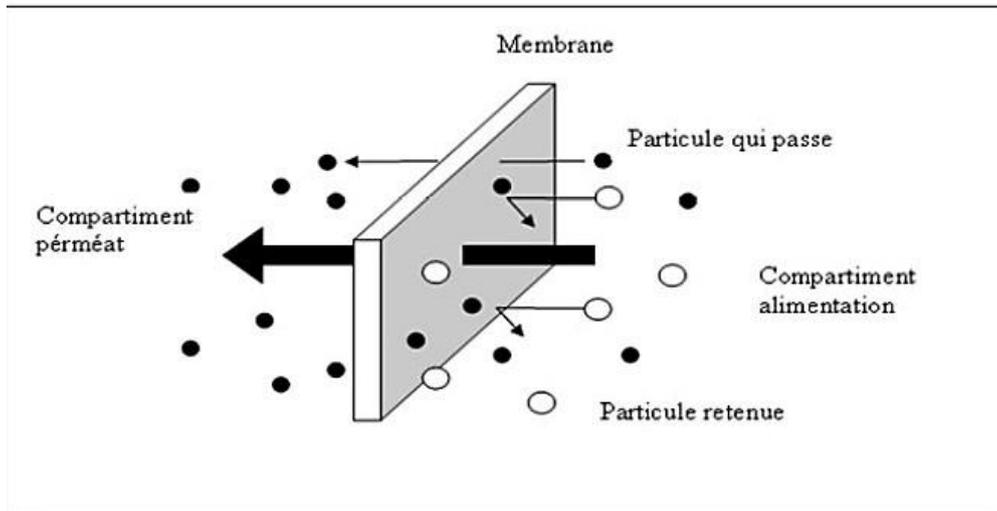


Figure 4: Membrane sélective [21].

## II.2 Classification des membranes :

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées, les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie.

### II.2.1 Classification d'après le mécanisme de séparation:

La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

**Membrane poreuse :** Ce type de membrane présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante [19]:

- Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm.
- Mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm.
- Macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm.

**Membrane dense :** Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement liée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer les composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère [22,23].

**Membrane échangeuse des ions (MEI) :** Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage de cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions. Donc la séparation avec des membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores. La séparation est contrôlée par la charge et la concentration des ions [24].

### II.2.2 Classification d'après la morphologie :

**Membranes symétriques ou isotrope :** Membranes à structure symétrique ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope). Elles sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur. Elles possèdent des pores réguliers et cylindriques. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses. Dans ce cas la membrane dans toute son épaisseur, forme la couche sélective [25].

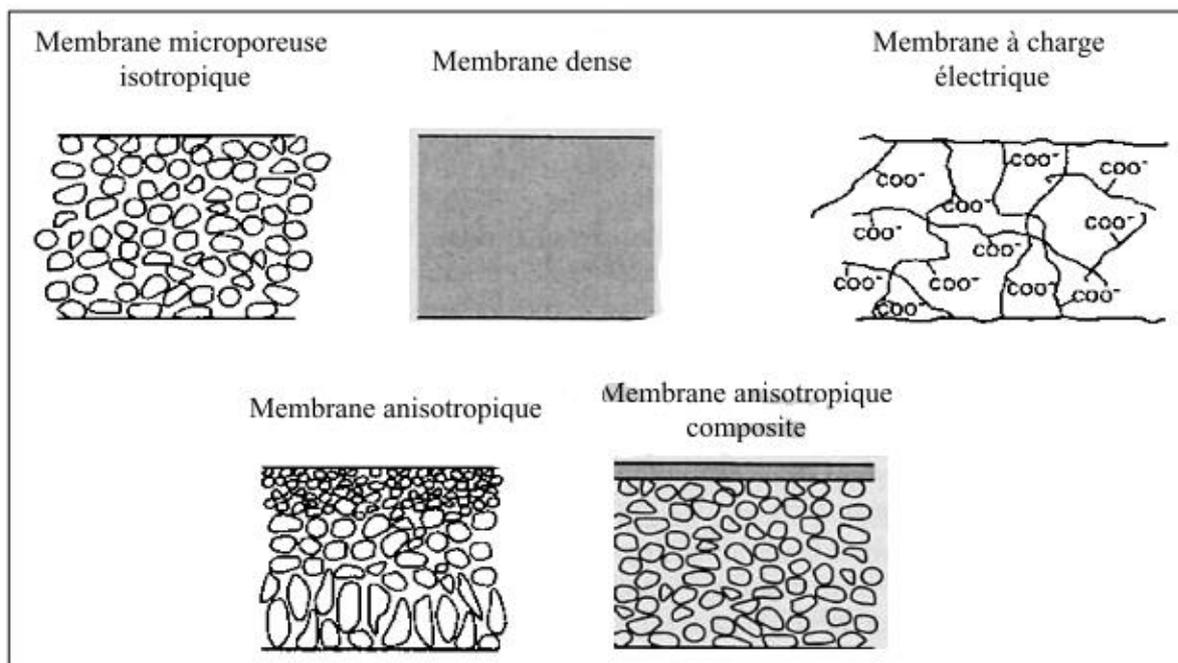
**Membranes asymétriques ou anisotropes :** les membranes asymétriques (ou anisotropes) dont la structure hétérogène varie sur l'épaisseur. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau de porosité variable suivant l'épaisseur ou de plusieurs couches de différents matériaux (membranes composites). On distingue deux parties bien distinctes :

**La peau :** c'est la partie sélective de la membrane. Elle possède la porosité la plus faible et les pores les plus petits.

**La sous-couche poreuse :** elle forme la plus grande partie de la membrane. Elle possède une porosité souvent très importante (60 à 80 %)[26].

**Membranes composites :** Les membranes composites sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques. Elles sont caractérisées par une super position de plusieurs couches et beaucoup plus fines que les membranes classiques non composites[25].

Les différents types de membranes décrits ci-dessus sont présentés sur la Figure 5.



**Figure 5:** Description des différents types de membrane [27].

### II.2.3 Classification d'après la géométrie :

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes;
- Membranes cylindriques : tubulaires; fibres creuses.

### II.2.4 Classification d'après la nature chimique :

**Membranes organiques :** Elles sont fabriquées, pour la plupart d'entre elles, à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, etc.). Sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température. Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques [28].

**Membranes minérales :** Les membranes inorganiques sont constituées à base de couches poreuses de céramique (oxydes de silicium, d'aluminium, de zirconium ou titane). Elles présentent une résistance chimique, thermique et mécanique plus grande que les membranes organiques. Mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [29].

## II.3 Grandeurs caractéristiques des membranes :

Les caractéristiques des membranes découlent de leur utilisation. Elles doivent répondre à trois catégories d'exigences : l'efficacité de séparation, un flux élevé et une bonne résistance. Les membranes peuvent être caractérisées par leur taille des pores ; leur seuil de coupure relatif à une masse moléculaire critique, leur sélectivité ainsi que leur perméabilité à l'eau pure dans les conditions standards[30].

### II.3.1 Seuil de coupure :

Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 95 % par la membrane. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole)[31, 32]. Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi à sa charge, à son degré d'hydratation, au pH et pouvoir ionique de la solution à filtrer, à la pression d'opération, au flux de perméation, à l'élasticité et à la charge de la membrane[17].

### II.3.2 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 [33]. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR. défini par la relation:

$$TR = 1 - C_{SP} / C_{SA} \dots \dots \dots (1)$$

$C_{SP}$ : concentration de la solution de perméat ;

$C_{SA}$ : concentration de la solution d'alimentation.

Il y a deux valeurs particulières du TR (valeurs exprimées en pourcentages) :

- TR =0% signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane.
- TR=100% signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

### II.3.3 Perméabilité :

La perméabilité est un paramètre qui caractérise l'aisance avec laquelle l'eau traverse la membrane. La perméabilité dépend principalement de la taille des pores ainsi que de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses. Et aussi des propriétés chimiques pour les membranes denses [34].

### II.3.4 Flux de perméat:

Appelée aussi vitesse de perméation est une mesure de volume de perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire. On l'exprime généralement en  $m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ [34].

### II.3.5 Durée de vie des membranes :

Chaque membrane a une durée de vie, au-delà de laquelle, la membrane ne sera pas performante (chute de rendement et de performances, dégradation de l'état, usures...)[35]. Cette durée de vie est cependant difficile à établir, car elle est très variable en fonction du matériau membranaire utilisé et des conditions d'utilisation.

La durée de vie est exprimée en nombre d'heures d'utilisation. Les garantis des constructeurs peuvent varier de 5000 heures à plus de 300000 heures [36].

### II.4 Les techniques de filtration membranaires :

Les différentes opérations de séparation membranaires sont le plus souvent distinguées selon la force motrice régissant la séparation.

#### II.4.1 Les techniques membranaires à gradient de pression :

Appelées également techniques Baro-membranaires, Elles sont utilisées dans le domaine du traitement de l'eau en général, elles peuvent être classées selon le diamètre moyen de leurs pores pour les membranes poreuses (MF, UF et NF) ou sur la taille des particules et molécules dont elles assurent la séparation [37].

#### La Microfiltration (MF) :

Elle peut être définie comme un procédé de séparation solide / liquide à basse pression. Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 $\mu$ m. Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes, les gros pigments et les gros virus et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexations, précipitation ou floculation [38]. Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique).

#### Ultrafiltration(UF) :

Cette technique utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes)[36].

#### Nanofiltration (NF) :

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre d'où son nom. Les sels

ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les membranes de nanofiltration (diamètre de pores inférieur ou égal à 1 nanomètre) retiennent une partie des ions et plus particulièrement les ions multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...).

### **Osmose inverse (OI) :**

C'est une technique qui utilise des membranes denses qui n'ont pas de porosité apparente. Elle est basée sur la propriété des membranes semi-perméables, en laissant passer l'eau tout en arrêtant les sels dissous [35]. L'OI permet de filtrer des particules de diamètres très faibles (1 à 0,1 nm). Ces membranes permettent en plus un haut taux d'élimination des ions monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,...) et peuvent séparer certaines molécules organiques de très faible masse molaire [39].

### **II.4.2 Technique membranaire à gradient de concentration :**

La dialyse est le premier procédé membranaire utilisé à l'échelle industrielle, principalement pour purifier des solutions biologiques ou pour fractionner des macromolécules. La dialyse est l'application la plus simple du modèle de solution-diffusion car seuls les gradients de concentration sont impliqués. En dialyse, une membrane sépare deux solutions de compositions différentes. Le gradient de concentration à travers la membrane provoque un flux de soluté et de solvant d'un côté de la membrane à l'autre. L'utilisation la plus connue est médicale sous le nom d'hémodialyse «rein artificiel » [27,40,41].

### **II.4.3 Technique membranaire à gradient de potentiel électrique :**

L'électrodialyse (ED) est une technique électro-membranaire basée sur la migration sélective des ions à travers des membranes sous l'effet d'un champ électrique extérieur comme force motrice. L'électrodialyse intervient principalement dans la production d'eau potable à partir des eaux saumâtres [42]. Elle occupe une large place dans l'industrie agro-alimentaire pour traiter les coproduits [40].

### **II.5 Phénomènes limitant le transfert de matière dans les membranes de filtration:**

#### **II.5.1 Colmatage :**

Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux. Le colmatage c'est l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane, excepté la compaction et la modification chimique [35]. Les phénomènes responsables du colmatage peuvent se produire sur la surface externe de la membrane ou bien à l'intérieur des pores.

#### **II.5.2 Polarisation de concentration :**

Lors de la filtration, les espèces retenues (ions, macromolécules, colloïdes, particules) s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet de la pression. Il s'établit un gradient de concentration entre la surface membranaire et le sein de la solution d'alimentation. Elle représente une barrière physique qui provoque une surconcentration dans le rétentat à la paroi de la membrane. Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît si la pression transmembranaire est annulée [20].

### **II.6 Préparation des membranes :**

Différents procédés de fabrication de membranes peuvent être utilisés en fonction du matériau et de la structure souhaitée. Pour les membranes commerciales, trois procédés sont majoritairement utilisés à ce jour : la polymérisation inter-faciale, l'inversion de phase et l'étirage.

L'inversion de phase est la technique la plus utilisée pour la préparation des membranes asymétriques [43]. Elle consiste à transformer une solution polymérique de l'état liquide à l'état solide en changeant la température et/ou la composition du système. L'obtention de deux phases, une phase solide représentant la matrice de la membrane et une phase liquide responsable de la formation des pores, est réalisée par différentes techniques telles que [44] :

#### **II.6.1 Précipitation par immersion :**

C'est un procédé dans lequel une solution de polymère est étalée sur un support approprié, puis immergée dans un bain de coagulation contenant un non-solvant (typiquement de l'eau). Démixtion et la précipitation se produisent en raison de l'échange de solvant (de solution de polymère) et non-solvant (issu du bain de coagulation), c'est-à-dire que le solvant et le non-solvant doivent être miscibles [45].

### **II.6.2 Séparation de phases induite thermiquement (TIPS) :**

Cette méthode est basée sur le phénomène selon lequel la qualité du solvant diminue généralement lorsque la température est diminuée. Une fois la démixtion induite, le solvant est éliminé par extraction, évaporation ou lyophilisation.

Cette technique est utilisée pour la préparation des membranes de microfiltration [46].

### **II.6.3 Séparation de phases induite par évaporation (EIPS) :**

La méthode d'inversion de phase par EIPS s'initie par évaporation du solvant. Ici, à l'inverse des méthodes précédentes, le non-solvant est présent dans le collodion de départ. Ainsi, lorsque le solvant s'évapore, un mince film polymère se forme sur le support poreux. La morphologie des films coulés en solution peut être contrôlée en utilisant des solvants avec différents points d'ébullition [45].

### **II.6.4 Séparation de phases induite par la vapeur (VIPS):**

La solution de polymère est exposée à une atmosphère contenant un non-solvant (typiquement de l'eau) ; l'absorption de non-solvant provoque une démixtion/précipitation. Et la membrane est formée. Cependant, parmi ces techniques, la précipitation par immersion et les séparations de phases induites thermiquement sont les plus couramment utilisées procédé de fabrication de membranes polymères de morphologies diverses [47,48].

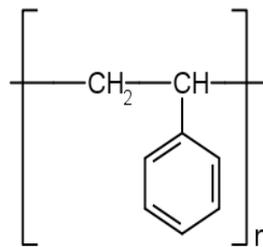
**Chapitre II:**  
**Matériels et Méthode**  
**Expérimentales**

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux et méthodes utilisés pour recycler le PS en matériau utile telle qu'une membrane de filtration en utilisant la méthode de sulfonation partielle des sites benzéniques. Puis nous présentons la méthode d'inversion de phase utilisée pour synthétiser des membranes, ainsi que leur caractérisation physico-chimique.

### I Produits utilisés

#### I.1 Les polymères :

**Le polystyrène (PS):** il est obtenu par la polymérisation des monomères de styrène. Nous avons utilisé dans notre travail le polystyrène expansé (PSE) des emballages de produits électroniques et d'appareils électroménagers.



**Figure 6 :** Unité répétitive du PS.

**Tableau 1 :** Caractéristique du polystyrène [49-51]

<b>Polystyrène</b>	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
Nom IUPAC	poly (1-phényléthylène)
Formule brute	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>
Masse molaire	104,1491 ± 0,007 g/mol C 92,26 %, H 7,74 %,
T° transition vitreuse	95 °C
Indice de réfraction	$n^{20}$ 1,57–1,60

### Le polyéthylène glycol :

C'est un polymère hydrosoluble, il fait partie de la famille des polyéthers neutres, ils existent dans une large gamme de masses molaires telle que le PEG1500, le PEG3000, le PEG6000, et le PEG35000 g/mol. Elles sont utilisées dans notre travail pour mesurer le seuil de coupure des membranes synthétisées.

### I.2 Les colorants :

**Le vert brillant :** C'est une poudre verte foncé, inodore, soluble dans l'eau et l'éthanol. Son point de fusion est de 210°C, il a été utilisé pour caractériser les membranes synthétisées, Sa formule chimique est :

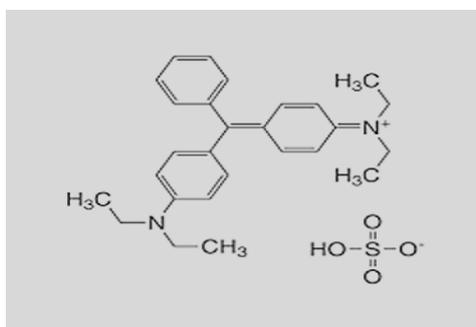


Figure 7 : Formule chimique de vert brillant.

### I.3 Les solvants et non solvants :

**Le diméthylformamide « DMF » :** C'est un produit chimique dérivé du formamide utilisé comme solvant aprotique polaire, miscible avec l'eau et aussi avec les autres solvants organique, il a une odeur de poisson et incolore [1]. Nous l'avons utilisé dans ce travail afin de réaliser une sulfonation à l'état liquide en faisant dissoudre le PSE dans ce solvant et aussi pour faire dissoudre le PSE et le polystyrène sulfoné dans l'étape de préparation de la membrane.

**L'eau distillée :** Nous avons utilisé dans notre travail l'eau distillée comme non solvant en raison d'assurer l'inversion de phase durant la formation de la membrane.

### I.4 Réactif de Dragendorff :

Pour déterminer la concentration de PEG nous avons préparé le réactif Dragendorff, en utilisant le Bismuth oxynitrate, l'iodure de potassium et l'Acide acétique.

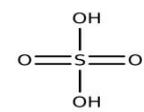
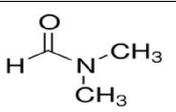
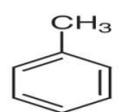
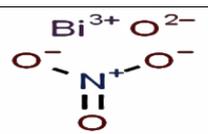
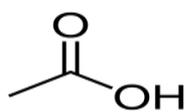
## Chapitre II : Matériel et Méthodes expérimentale

### I.4 D'autres produits :

L'acide sulfurique : utilisé comme réactif de sulfonation,

Le toluène, le méthanol, l'hydroxyde de sodium, le chlorure de sodium et le phénophtaléine sont utilisés pour mesurer le DS et l'IEC.

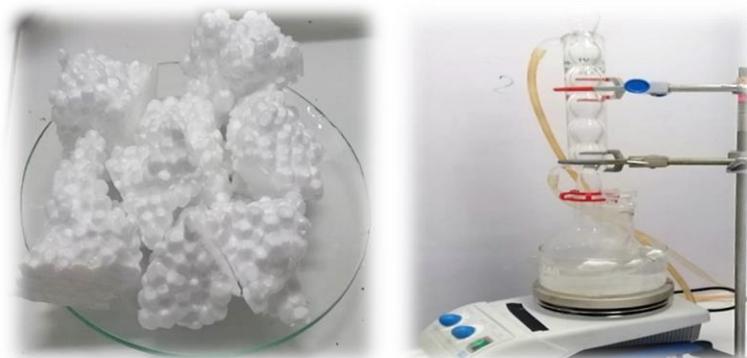
**Tableau 2 :** Structures et propriétés physique des produits utilisés.

produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	T d'ébullition (°C)	structure
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	1.8302	377	
DMF	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73.09	944	153	
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	32.04	792	64.7	H <sub>3</sub> C—OH
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	92.14	867	110.6	
Hydroxyde de sodium	NaOH	40.00	2.1	1390	Na <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>
Chlorure de sodium	NaCl	58.44	2.163	801	Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>
Bismuth oxynitrate	BiN <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	286.98			
Iodure de potassium	KI	166.0028	3.13	1330	Cristal Ionique K <sup>+</sup> I <sup>-</sup>
Acide acétique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.052	1.05	117.9	

## II Sulfonation de PS

Dans un ballon bicol, nous avons dissout une masse de 1g de PSE dans 27ml de DMF à température ambiante. Après la dissolution totale de polystyrène, nous avons ajouté, lentement et sous agitation, 10ml d'acide sulfurique, puis le mélange est chauffé à reflux

pendant une durée d'une heure (figure 8). A la fin de la réaction, nous avons récupéré le précipité obtenu et lavé avec de l'eau distillée. Le polymère isolé est alors séché à 30°C (figure 9). Plusieurs réactions de sulfonation ont été entreprises à différents temps de réaction : (1h, 2h, 2h:30mn et 3h).



**Figure 8 :** a) le polystyrène expansé b) le montage à reflux.



**Figure 9 :** Le polystyrène sulfoné.

### III Détermination de degré de sulfonation :

Le degré de sulfonation **DS** est le nombre moyen d'équivalents de groupements sulfoniques présents sur le polymère par mole de motif de répétition [52].

On peut le définir par la relation suivante :

$$DS = \frac{M_{ur}.C_b.V_b}{m - (M_s.C_b.V_b)} * 100 \quad \dots\dots (2)$$

Avec :

$C_b$  : la concentration de NaOH.

$V_b$  : est le volume de NaOH obtenu à l'équivalence (en L).

$M_{ur}$  : la masse molaire de l'unité répétitive de styrène = 104g/mol.

$M_s$  : la masse molaire de groupement sulfonique = 80g/mol.

$m$  : la masse du PSS dosé (g).

Le **DS** est obtenue par dosage des  $H^+$  du **PSS** à l'aide d'une solution de **NaOH**. Pour ce faire, nous avons fait dissoudre une quantité de 0,3 g de **PSS** dans 30ml d'un mélange toluène /méthanol, puis nous avons ajouté quelques gouttes de phénophtaléine (figure10,a). Ensuite, la solution 1est titrée avec une solution 2 de **NaOH** 0,5 N, préparée dans le méthanol (figure10, b).



**Figure 10** :a) Solution avant dosage b) solution après le dosage.

#### IV Détermination de la capacité d'échange d'ions :

La capacité d'échange ionique est le nombre maximum d'équivalents ioniques qu'un matériau peut échanger avec le milieu extérieur en équilibre par unité de masse. Elle est exprimée en «méc» de groupes sulfoniques par gramme de polymère [53] et est définie par la relation :

$$IEC = \frac{C_b V_b}{m} \dots\dots (3)$$

Avec :

$C_b$  : la concentration de **NaOH**.

$V_b$  : le volume de **NaOH** à l'équivalence.

$m$  : la masse du **PSS** (g).

Le dosage acide-base est la technique la plus précise pour déterminer la capacité d'échange ionique d'un polymère sulfoné. Pour ce faire, nous avons pris une masse de 0,5 g de **PSS** dans 100 ml d'une solution de **NaCl** (0.2 M), sous agitation pendant 2h, pour subir un procédé d'échange ionique.

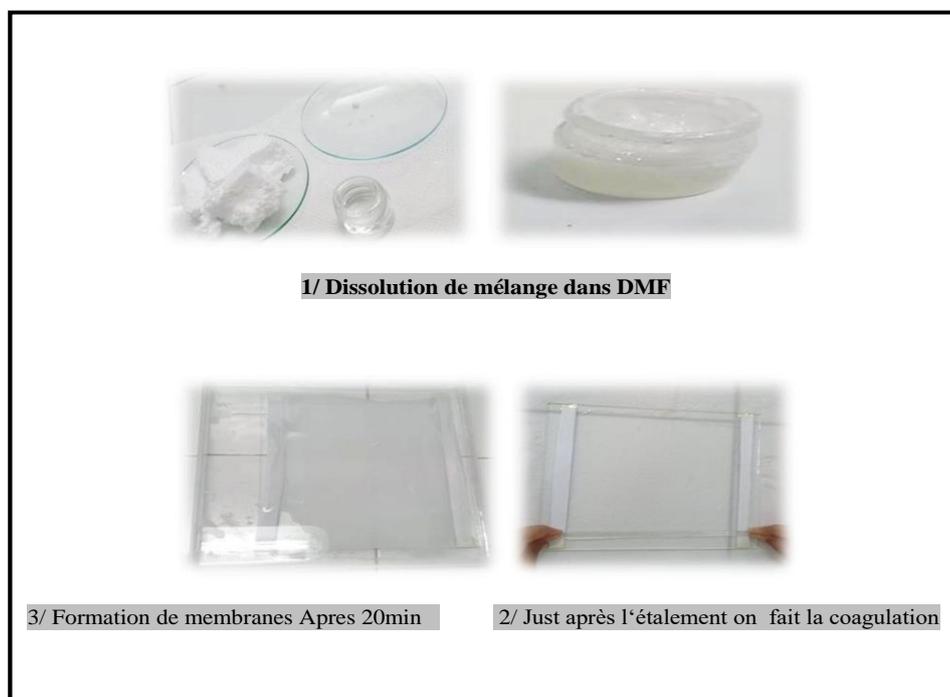
La solution résultante est ensuite titrée par une solution aqueuse de **NaOH** à 0,02 M, en utilisant la phénophtaléine comme indicateur coloré (figure 11).



**Figure 11** : Dosage de la solution résultante par NaOH.

### V Elaboration de membrane :

Les membranes de polystyrène et de mélange polystyrène / polystyrène sulfoné a été préparée par la technique d'inversion de phase induite par un non solvant (eau). La solution homogène de chaque système (PS/solvant ou PS/ PSS/Solvant) a été préparée en utilisant le solvant DMF sous chauffage (environ 80°C) et sous agitation pendant 20 min pour assurer la dissolution complète des polymères. 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 12).



**Figure 12** : Représentation de la méthode de préparation de membrane par la technique d'inversion de phase.

## Chapitre II : Matériel et Méthodes expérimentale

Toutes les membranes ont été préparées dans les mêmes conditions avec des quantités de solvant DMF constantes. Le tableau 3 représente les membranes préparées aux différents pourcentages de PSS (0% ; 0.5% ; 1% ; 1.5% ; 2% ; 2.5% ; 3%). Et différents horaire de sulfonation (Figure 12). Ces membranes varient en temps et en proportion et cela apparait, par exemple le PSS4 ; PSS5 ; PSS6 respectivement faite en 1h ; 2h ; 3h avec 16% de PS et 1% de PSS.

**Tableau 3:** Les membranes préparées aux différents pourcentages de PSS.

Membrane \ %	<i>Temps de sulfonation</i>	<i>PS</i>	<i>PSS</i>	<i>DMF</i>
<b>PS0</b>	0h	17	0	83
<b>PSS1</b>	1h	16.5	0.5	
<b>PSS2</b>	2h			
<b>PSS3</b>	3h			
<b>PSS4</b>	1h	16	1	
<b>PSS5</b>	2h			
<b>PSS6</b>	3h			
<b>PSS7</b>	1h	15.5	1.5	
<b>PSS8</b>	2h			
<b>PSS9</b>	3h			
<b>PSS10</b>	1h	15	2	
<b>PSS11</b>	2h			
<b>PSS12</b>	3h			
<b>PSS13</b>	1h	14.5	2.5	
<b>PSS14</b>	2h			
<b>PSS15</b>	3h			
<b>PSS16</b>	1h	14	3	
<b>PSS17</b>	2h			
<b>PSS18</b>	3h			

### VI Techniques de caractérisation :

Pour étudier les différentes caractéristiques physiques des polymères et des membranes, il est nécessaire de faire appel à différentes techniques de caractérisation. Nous avons utilisé dans ce travail la Spectroscopie FTIR pour l'analyse de la structure, le MEB pour l'étude de la morphologie des membranes et UV-visible.

### VI.1 Spectroscopie infrarouge :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou **FTIR** : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est une spectroscopie moléculaire vibrationnelle permet de déterminer de façon qualitative la structure chimique d'un échantillon inconnu[54]. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau[22].

La Spectroscopie infrarouge **ATR** (Atténuated Totale Réflectance) est spécifiquement utilisée pour caractériser la surface d'échantillon. Son principe consiste à soumettre la surface d'un échantillon qu'on dépose sur un cristal à un rayonnement infrarouge réfléchit et ensuite à analyser le rayonnement réfléchi[22].

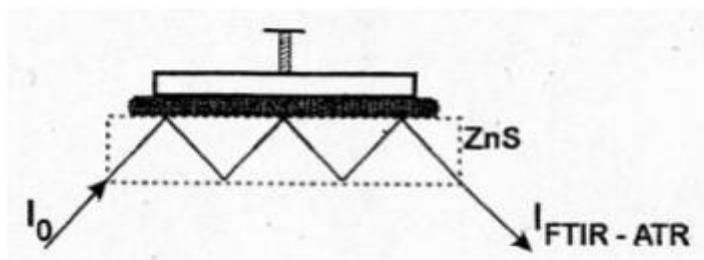


Figure 13 : Principe de l'ATR

Les spectres obtenus ont été enregistrés en prenant une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$  et un nombre de scan égal à 64. La marque de spectromètre infrarouge à transformer de fourrier qu'ont utilisé est le Spectrum Two, Perkin Elmer. Les résultats ont été collecté sur un ordinateur est traité par le logiciel OMNIC.

### VI.2 Spectroscopie UV-visible :

La spectrophotométrie moléculaire d'absorption dans les domaines ultraviolet-visible est une technique relativement récente de spectroscopie et est probablement plus utilisée que toute autre méthode dans les laboratoires d'analyses chimiques et médicales du monde entier [55]. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité  $I_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité  $I$  du faisceau initial. Les domaines de longueurs d'onde considérés ici sont, pour la radiation ultraviolette

(UV), compris entre 200 et 400 nm et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible (VIS) [56,57,58].

Les absorbances des solutions ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque UV-1201.

### VI.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le principe de la Technique de microscopie électronique MEB (ou SEM : Scanning Electron Microscopie) est basée sur des interactions électrons–matière représentées sur la figure 14. Elles permettent d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro- et nanométrique [54][18].

Ainsi, le MEB permet d'obtenir des informations sur la morphologie des membranes (géométrie et taille), elle consiste à balayer la surface de la membrane par un faisceau d'électrons énergétiques. Les électrons secondaires émis par l'échantillon irradié sont analysés par un détecteur adapté, ce qui permet de reconstituer l'image de la surface [59].

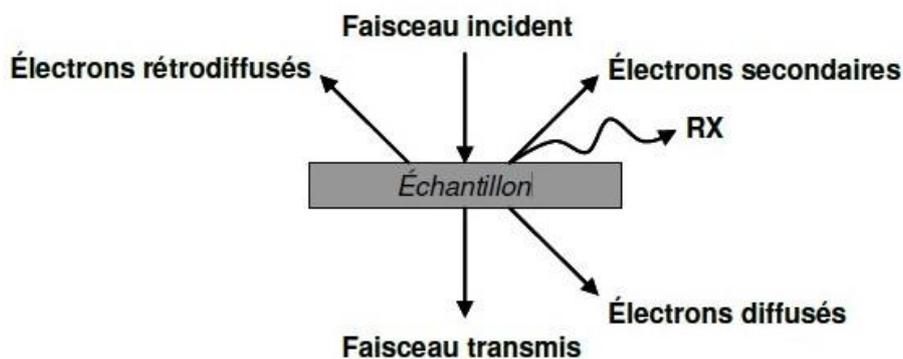


Figure 14 : Schéma représentant les interactions électron-matière.

## VII Caractérisation spécifique des membranes

### VII.1 Teste de coloration des membranes :

Nous avons utilisé une solution de vert brillant portant des charges positives pour caractériser les charges négatives des membranes vierges.

Pour cela, nous avons fait émerger les membranes élaborées à différents pourcentages d'PSS dans une solution de 1% de vert brillant. Ces membranes ont été ensuite lavées avec de l'eau distillée.

### VII.2 Calcul de la porosité :

La porosité de la membrane, qui est égale au rapport de l'aire des pores sur la surface de la membrane, Elle joue un rôle important sur la perméabilité et la séparation des particules.

La porosité des membranes a été calculée en utilisant deux formules afin de comparer la porosité des membranes entre les deux méthodes :

La première est une valeur numérique identifiée par le rapport entre la masse humide et la masse sèche. Cette valeur est déterminée par l'équation suivante :

$$P = \frac{\left(\frac{mh-ms}{\rho_e}\right)}{\left(\frac{mh-ms}{\rho_e}\right) + \left(\frac{ms}{\rho_p}\right)} \dots\dots\dots(4)$$

Avec :

P : la porosité.

ms : la masse de membrane sèche (g).

mh : la masse de membrane humide (g).

$\rho_e$ : la densité de l'eau ( $g/cm^3$ ).

$\rho_p$ : la densité polymère ( $g/cm^3$ ).

La deuxième est identifiée par le rapport entre la masse sèche de la membrane et sa surface et l'épaisseur déterminé par le palmer. La valeur est déterminée par la seconde équation 5:

$$P = 1 - \left[ \frac{ms}{(\rho_p * A * l)} \right] \dots\dots\dots(5)$$

Avec :

ms : la masse sèche de la membrane (g).

$\rho_p$ : la densité du polymère ( $g/cm^3$ ).

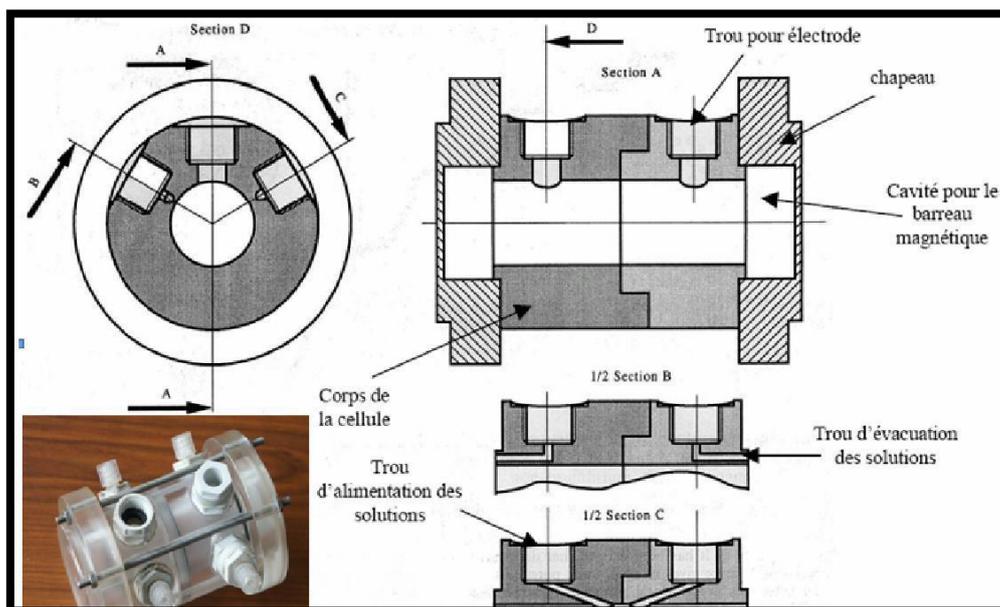
l : l'épaisseur (cm).

A : la surface ( $cm^2$ ).

### VII.3 Procède du transport de matière :

Les propriétés de transport de matière des membranes à base de PS ont été déterminées à l'aide d'une cellule de transfert de matières représentée dans la figure 15. Cette dernière est constituée de quatre parties assemblées entre elles par des tiges filetées. Elle est partagée essentiellement en deux compartiments symétriques entre lesquels une membrane pourra être placée. Les chapeaux des extrémités comportent un volume dans lequel vient se loger un agitateur magnétique. Chaque compartiment est percé de trois trous filetés, l'un des

trous sert à introduire une électrode de mesure, les deux autres permettent de faire circuler une solution dans le compartiment.



**Figure 15 :** Représentation de la cellule de transfert de matière [60].

Nous avons utilisé cette cellule pour :

### a. Détermination de flux d'électrolytes (NaCl) :

Nous avons sélectionné sept membranes à différents pourcentage de PSS et différents temps de sulfonation, à savoir, les membranes : PS0 ; PS1 ; PS2 ; PS3 ; PS4 ; PS5 ; PS6.

Une solution de NaCl à une concentration de 5 g/L a été utilisée pour mesurer le flux d'électrolytes diffusé à travers les membranes élaborées après deux heures de dialyse. Pour déterminer les concentrations inconnus en NaCl dans les deux compartiments appelé communément perméat et retentât, nous avons établi en moyennant un conductimètre de marque HANNA, une courbe d'étalonnage donnant la conductivité en fonction de la concentration.

Le flux d'électrolyte diffusé est déterminé par cette équation :

$$J_X = \frac{V \cdot \Delta C}{A \cdot T} \dots \dots \dots (6)$$

Avec :

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

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

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

T : temps de dialyse en seconde (7200 s).

### **b. Détermination de seuil de coupure des membranes élaborées**

Le seuil de coupure d'une membrane est mesuré en g/mol ou Dalton, il est lié principalement aux différents critères de la membrane, tels que : la taille des pores, la charge et le degré d'hydratation [61]. Pour déterminer le seuil de coupure de nos membranes nous avons choisi la macromolécule PEG en raison de sa bonne solubilité dans l'eau, sa flexibilité et sa disponibilité en plusieurs masses molaires.

En revanche, la mesure de la concentration de PEG par les techniques d'analyse classique tels que la spectroscopie UV-visible ou la conductivimétrie, n'est pas possible. Pour accéder à sa détermination, le PEG doit être modifié par le réactif de dragendorff pour générer un espèce rouge-orangé détectable à 510 nm par le spectrophotomètre UV-Vis. Ensuite, le taux de rétention et le seuil de coupure peuvent être obtenus par les mesures des concentrations d'étalons dans le perméat et l'alimentation.

#### **✚ Préparation des solutions étalon de PEG :**

Pour préparer des solutions d'étalon de PEG avec des concentrations de « 0 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 et 30mg/l », à partir de solution mère de PEG nous avons versé exactement « 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3ml » de solution PEG, dans des fioles jaugées de 100ml, ensuite nous avons complété avec de l'eau distillée au trait de jauge.

#### **✚ Préparation de réactif de dragendorff « SDR » :**

Tout d'abord nous avons préparé :

##### **1- Solution BiONO<sub>3</sub> :**

Dans une fiole de 50ml nous avons versé 0.8g de BiONO<sub>3</sub> et 10ml d'acide acétique glacial, puis nous avons complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

##### **2- Solution KI :**

Une quantité de 20g de KI a été ajouté dans une fiole jaugée de 50ml, puis rempli avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

En fin, pour obtenir le réactif nous avons mélangé 5ml de solution BiONO<sub>3</sub> avec 5ml de solution KI, dans une fiole de 100ml puis dilue avec une solution d'acide acétique (HAc) de concentration 3,85M.

### ✚ Préparation des courbes d'étalonnages :

Dans des fioles jaugées de 10ml, nous avons versé 5 ml de solution étalon de PEG aux concentrations de 0 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 et 30 mg/l, puis nous avons ajouté dans chaque fiole 1ml de réactif Dragendorff « SDR », et 4ml d'une solution d'acide acétique glaciale de concentration 8,55M.

Après 15 min de repos, les solutions sont ensuite analysées par un spectromètre UV-Vis. L'ensemble des absorptions obtenus va nous servir à établir une courbe d'étalonnage.

### ✚ Détermination Seuil de coupure :

Pour déduire la concentration de PEG nous avons fait les courbes d'étalonnage « l'absorbance en fonction de la concentration », après deux heures de dialyse, de la solution diluée pour chaque membrane.

Nous avons fait ces étapes pour des différentes masses de PEG (1500, 3000, 6000 et 350000). Ensuite, la valeur de seuil de coupure il est calculé essentiellement par un taux de rétention (**TR**) qui permet d'obtenir des courbes en fonction de la masse molaire du PEG utilise.

Le taux de rétention est calculé par l'équation suivant :

$$\mathbf{TR = 1 - \frac{C_P}{C_A} \dots \dots \dots (7)}$$

D'où :

**CA** : la concentration d'une espèce à retenir dans la solution initiale.

**CP** : La concentration de la même espèce dans le perméat.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et Discussion**

### I. Caractérisation des polymères

Dans ce chapitre, nous allons d'abord caractériser le polystyrène expansé avant et après sulfonations à différents temps de réactions. Ensuite le PSS formé et les membranes synthétisées à l'aide de méthodes physico-chimiques d'analyse et de tests spécifiques.

#### I.1 Degré de sulfonation et capacité d'échange d'ion:

Le tableau 4 présente les résultats obtenus après sulfonation de PSE à différents temps de réaction. Les résultats obtenus montrent que les masses de polystyrène sulfoné obtenues sont supérieures à la masse de polystyrène initialement introduite pour faire la réaction de sulfonation. Ce résultat reflète généralement une addition de masse au PSE qui peut être un piégeage de l'acide sulfurique ou autre additif et aussi de l'introduction des groupements sulfonique dans la matrice de styrène suite à une réaction de sulfonation. Cette dernière a été confirmée par l'augmentation du degré de sulfonation de polystyrène sulfoné avec l'accroissement du temps de réaction et par l'augmentation de la capacité d'échange d'ions; cela est dû au nombre de groupement sulfonique qui sont additionnés sur les noyaux aromatique (benzène) des chaînes du polystyrène.

**Tableau 4 :** Résultats obtenus après la sulfonation.

Le temps de réaction	M <sub>ps</sub> (g)	m <sub>pss</sub> (g)	Ds (%)	IEC (m mol/g)
1h	1	1,58	35,25	2,71
2h		1,66	53,96	2,94
2h : 30min		1,68	59,32	12,36
3h		1,70	86,67	18

#### I.2Analyse spectroscopique infrarouge :

nous avons fait des analyses spectroscopiques des polymère dans un domaine de nombre d'onde [400-4000] cm<sup>-1</sup> pour trouver la nature chimique des différents groupes qui caractérisent chaque polymère.

##### I.2.1Caractérisation du polystyrène commerciale par IRTF :

Dans cette partie nous avons d'abord analysé l'échantillon commercial direct par ATR, ensuite nous avons établi une analyse du PS en prenant les mêmes conditions de sulfonation, c.à.d. dissolution dans un solvant et récupération du PS qui doit être plus pur que le produit

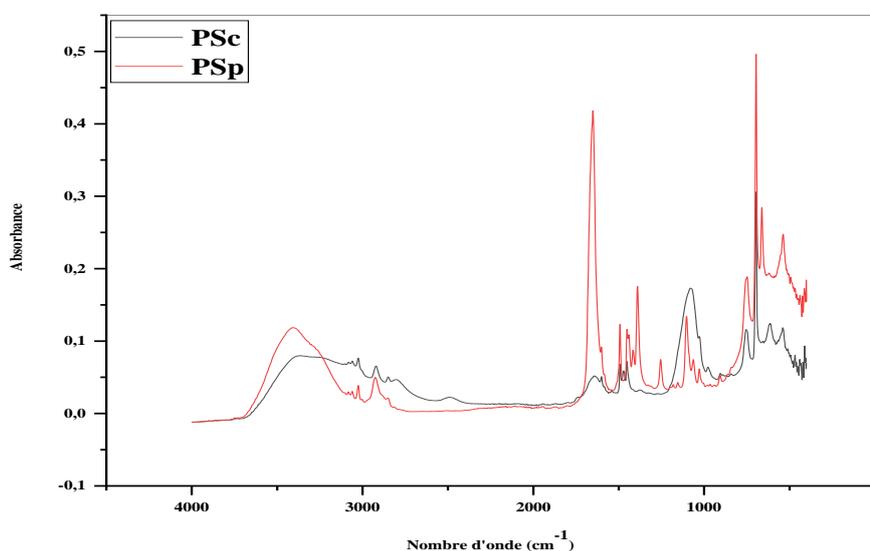
utilisé directement. Les résultats de l'infrarouge montrent que mise à part des pics de PS standard (voir tableau 5) nous avons observé :

Une large bande à  $3500\text{cm}^{-1}$  pour les deux spectres commerciale et purifié qui peut être dû au taux d'humidité présent sur les échantillons ou des additifs que contient le PSE

Une faible bande apparue aux environs de  $2500\text{cm}^{-1}$  sur le spectre non purifié et qui s'en va après purification, dû aussi aux additifs contenant le PSE.

**Tableau 5** : Les différentes bandes du polystyrène standard et leur type de vibration [62].

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité	Type de vibration
600-730	Variable	Vibration de déformation des liaisons =C-H du noyau aromatique.
1000-1250	Forte	Vibration d'élongation de la liaison C-C.
1650-1600	Faible	Vibration d'élongation des liaisons -C=C- du noyau aromatique.
2950-2840	Forte	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons -CH <sub>2</sub> -.
3000-3100	Forte	Vibration d'élongation de la liaison=C-H du noyau aromatique.



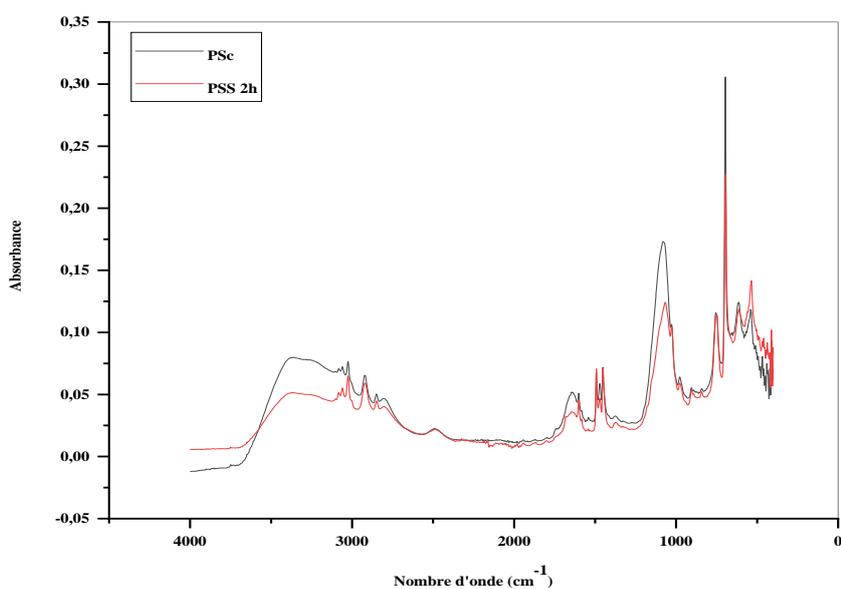
**Figure 16** : Spectre infra rouge du PSc et PSp.

### I.2.2 Caractérisation du (PSS) par IRTF :

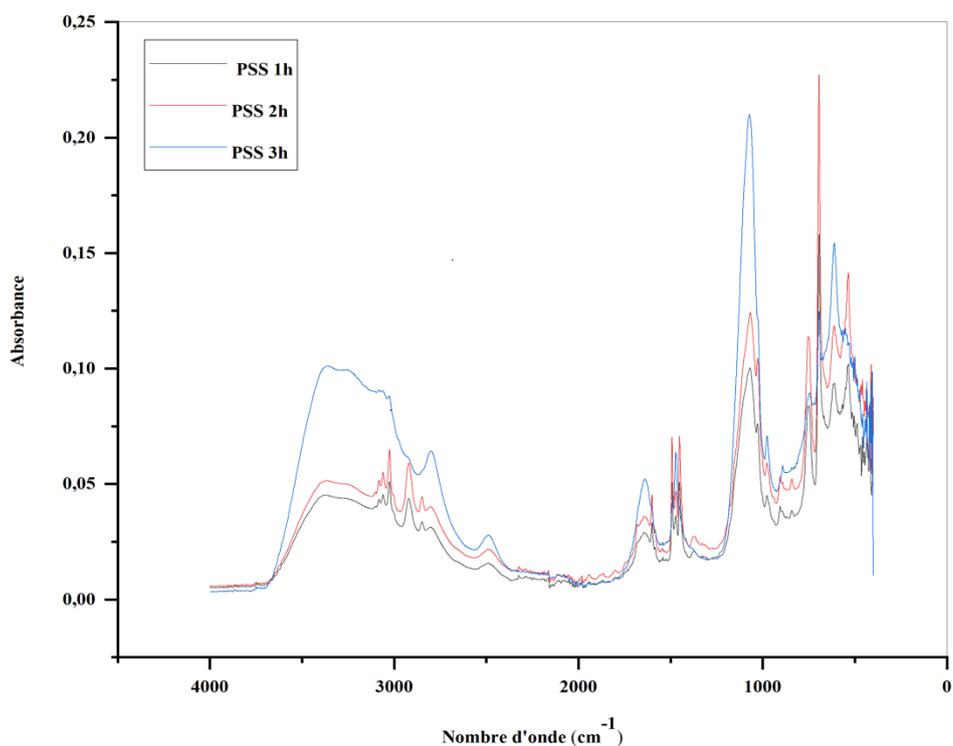
L'action de l'acide sulfurique sur le polystyrène conduit à une réaction de sulfonation ou à une dégradation de produit si on utilise l'acide en excès. La spectroscopie infrarouge nous a

permet de montrer que notre produit final n'a pas été dégradé pendant la réaction de sulfonation à cause de la présence de la majorité des pics caractéristiques de polystyrène qui se présente dans la figure 16.

De plus nous avons retiré quelques différences par rapport au polystyrène commerciale, indiquant la réussite de la réaction de sulfonations, ceci est due à la présence d'un pic intense et qui s'intensifie en fonction du temps de sulfonation situé au environ de  $1070\text{ cm}^{-1}$  Caractérisant les vibrations des groupements  $\text{SO}_2$  (Figure 17).



**Figure 17** : Spectre infrarouge du PSS 2h et PSc.



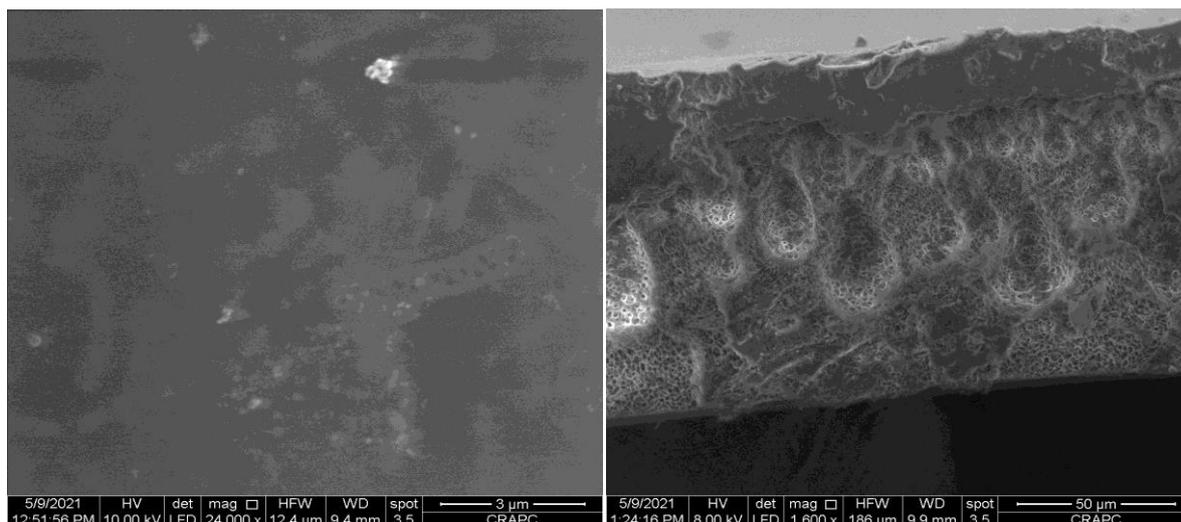
**Figure 18** : les spectres IR de PSS 1h ; 2h ; 3h.

## II. Caractérisation des membranes :

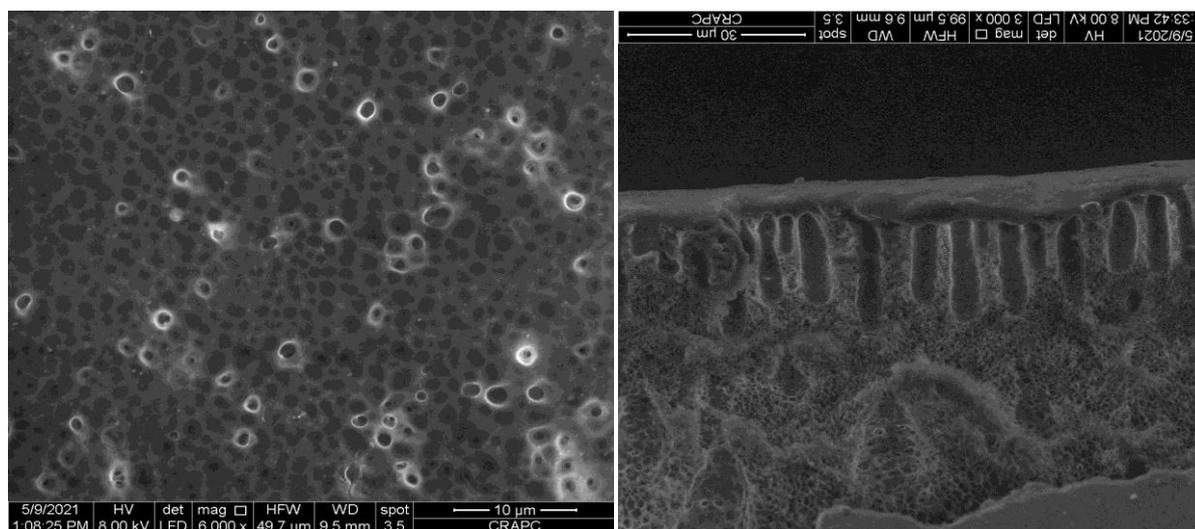
### II.1 Analyse par MEB :

Les microstructures membranaires ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de déterminer leur morphologie et la taille des pores. Les surfaces denses et les coupes transversales des membranes 1% et 2% de PSS de 2h ont été présentés dans les figures (19, 20).

Les images de surface et la section transversale des membranes présentent des structures asymétriques avec une fine couche supérieure poreuse et une sous structure avec des macrovides (Figure 20 (b)). Cette structure résulte de l'immersion du film de collodion dans le bain de coagulation, la surface est la première à précipiter grâce au contact direct avec le non-solvant. Ici, des surfaces poreuses sont formées, ce qui laisse suggérer l'existence d'une démixtion entre une phase pauvre en polymère (la sous structure poreuse) et une phase riche en polymère (la peau dense). La phase pauvre en polymère permet la formation des pores de la membrane.



**Figure 19** : MEB de membrane 1% PSS (2h) a) Surface de la membrane, b) Section transversale de la membrane.



**Figure 20** : MEB de membrane 2% PSS (2h) a) Surface de la membrane, b) Section transversale de la membrane

Pour les deux concentrations en PSS étudiées, les images de surface de membrane PSS1% ne montrent pas des pores visibles et les structures transversales sont constituées d'une couche supérieure sans pores apparents, l'épaisseur de cette membrane est d'environ  $L = 107 \mu\text{m}$ . Pour la membrane PSS2%, nous avons observé des pores sur la surface. Ils sont également visibles sur les coupes transversales en forme de doigts de gant et des macrovides près du fond. L'épaisseur de cette membrane est d'environ  $L = 37 \mu\text{m}$ . Avec une taille de pores moyenne comprise entre  $0,14 \mu\text{m}$  et  $2,1 \mu\text{m}$ .

En effet, la démixtion instantanée de la membrane est due à l'incompatibilité du système PS/eau qui entraîne la précipitation de PS et la forte affinité mutuelle entre le solvant

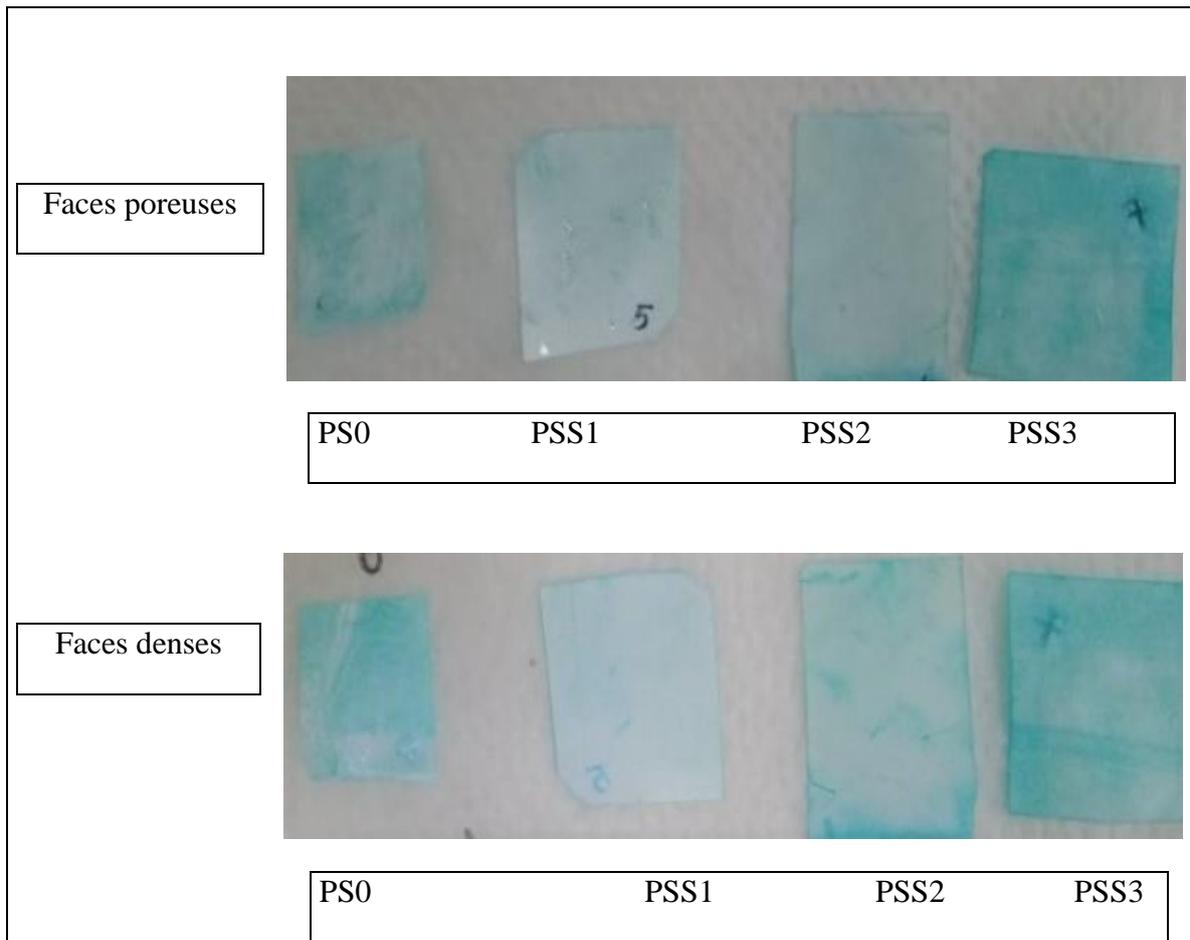
(DMF) et le non solvant (eau) qui résulte une forte diffusion entre solvant et non solvant à l'interface de la solution polymérique. Par conséquent, la phase polymère/plaque conduit à la formation d'une phase pauvre en polymère formant la structure poreuse. La formation de pores en forme doigts dans la sous-couche est le résultat d'un échange plus long entre le solvant et le non solvant en phase pauvre en polymère.

Sur la base de ces observations, les pores en forme de doigt et les macrovides des membranes PS/PSS/DMF deviennent plus poreux avec des concentrations croissantes de PSS.

### II.2 Caractérisation spécifique des membranes :

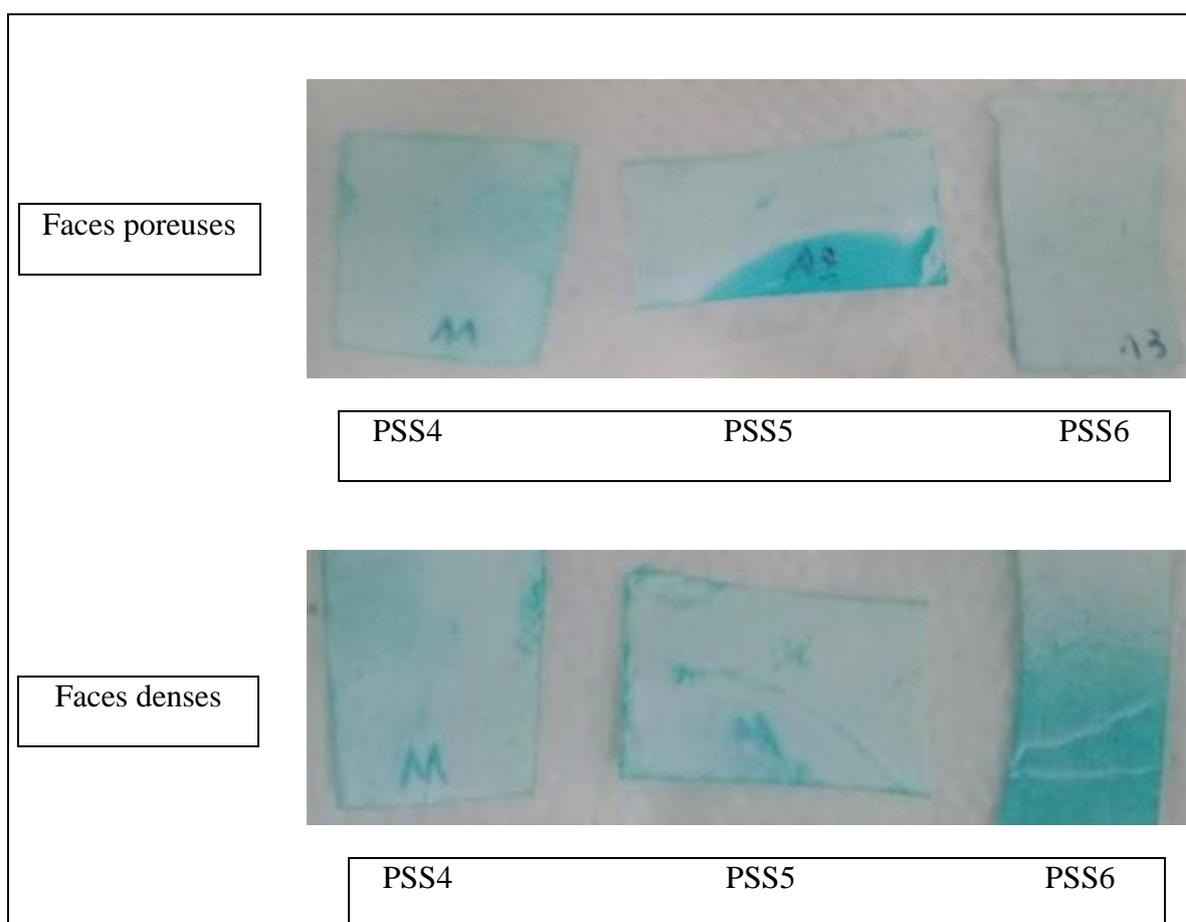
#### II.2.1 Analyse par coloration des membranes :

Les figures (21 et 22) montrent que les membranes sont devenues colorées après avoir été traité par la solution de vert brillant. L'intensité de la coloration augmente avec l'augmentation du pourcentage de PSS dans les membranes. Ce résultat confirme la présence de PSS dans les membranes élaborées.



**Figure 21 :** Membranes PS/ 1% PSS colorées par le vert brillant à différents heures de réaction.

On remarque aussi que cette intensité augmente avec l'augmentation de temps de sulfonation. Ceci confirme la relation entre le temps de réaction et le nombre de groupements  $\text{SO}_3^-$  présents dans le PSS élaborées. De plus, nous avons remarqué sur cette figure que la coloration des deux faces de la membrane n'est pas homogène, ce qui implique l'obtention des membranes asymétriques à faces poreuses et denses. La face poreuse est moins colorée que la face dense, ceci indique que PSS est bien localisée dans la face dense de chaque membrane.

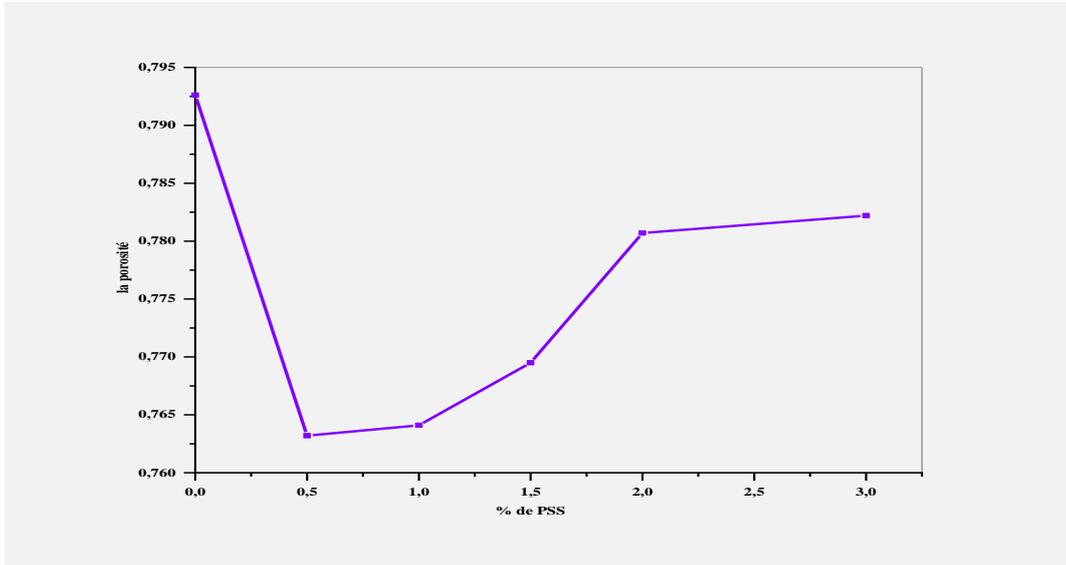


**Figure 22 :** Membranes PS/ 2% PSS colorées par le vert brillant à différents heures de réaction.

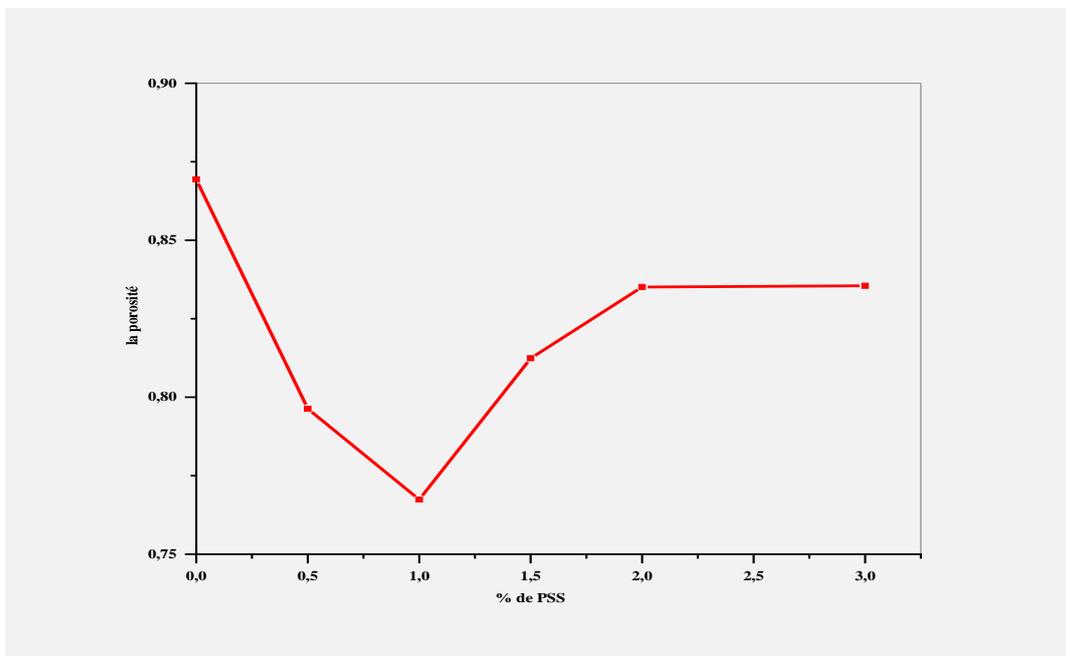
### II.2.2 Calcul de la porosité :

La porosité des membranes PSS préparées pendant 2 heures est calculée selon les équations (4) et (5). Les figures (23 et 24) montrent la variation de porosité des membranes en fonction de l'ajout de PSS. On peut observer que la porosité globale de la membrane augmente avec l'augmentation du PSS de 1% à 3%, et ces membranes ont des porosités faibles que la membrane PS seule (sans PSS).

La porosité des membranes PSS est en accord avec l'observation des images MEB. Lorsque la concentration de PSS augmente de 1% à 3%, la porosité globale de la membrane et la porosité de surface ont augmenté. Avec l'augmentation de la densité et de la taille des pores.



**Figure 23 :** Variation de la porosité en fonction du pourcentage de PSS dans la membrane de 2h par l'équation (4).

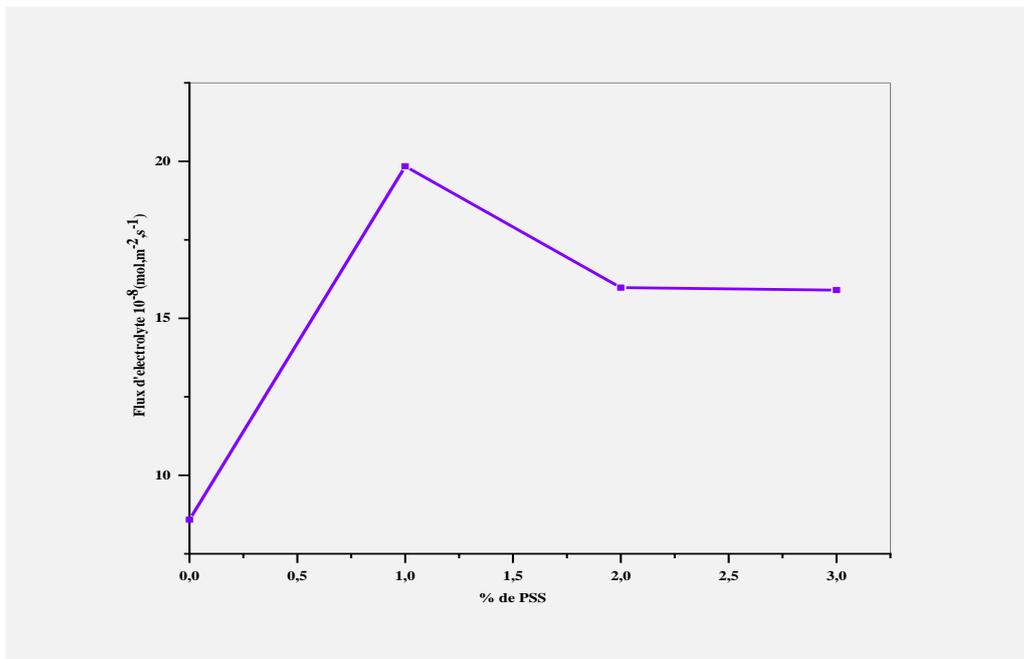


**Figure 24 :** Variation de la porosité en fonction du pourcentage de PSS dans la membrane de 2h par l'équation (5).

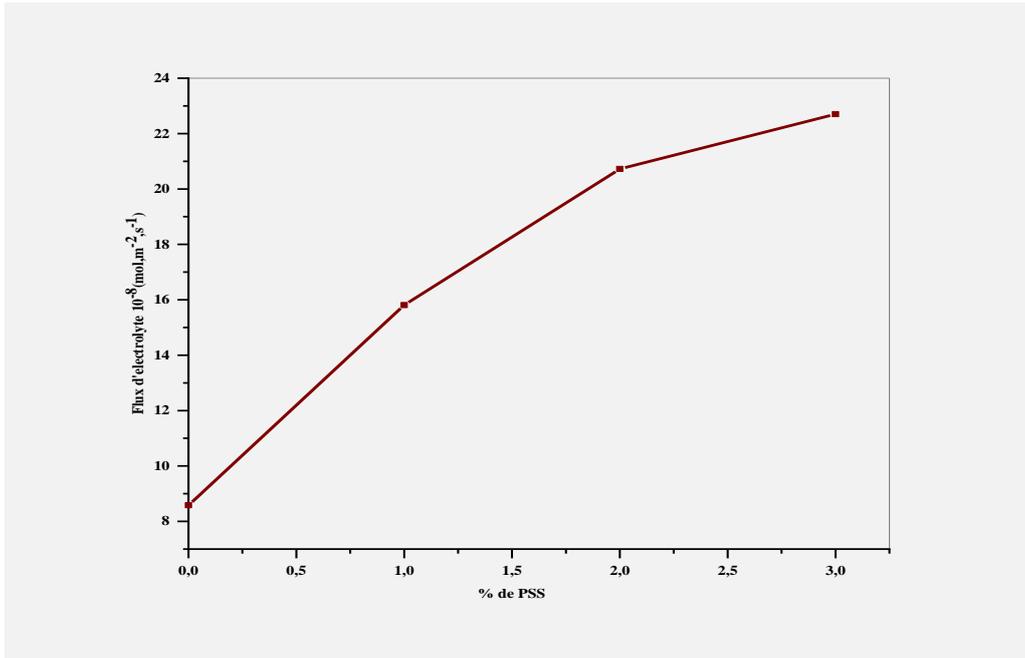
### II.2.3 Flux d'électrolyte NaCl :

Le flux peut fournir des informations sur l'hydrophilie et la porosité des membranes. Tout d'abord nous avons étudié le système NaCl/Membrane/eau, l'électrolyte NaCl diffuse à travers la membrane du compartiment concentrée vers le compartiment contenant initialement de l'eau en considérant deux heures de transfert. La concentration de NaCl dans le dernier compartiment varie dans le temps ce qui permet de mesurer le flux d'électrolyte à travers la membrane considérée [63].

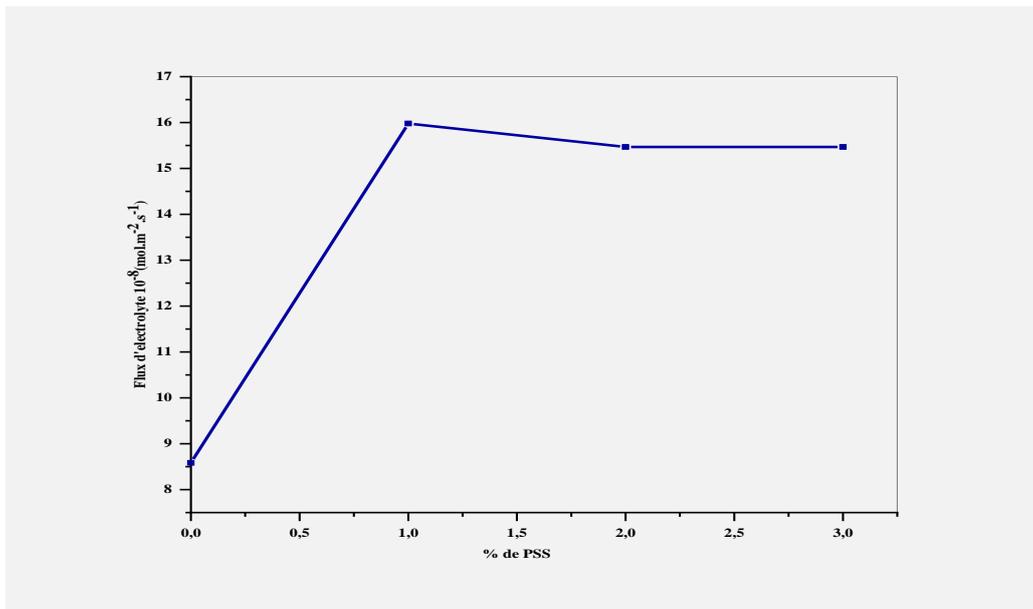
Les figures (25-27) représentent la variation du flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de polystyrène sulfoné dans les membranes PS/PSS/DMF et du temps de sulfonation.



**Figure 25 :** Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage PSS dans les membranes PSS1h/PS/DMF.



**Figure 26 :** Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage PSS dans les membranes PSS2h/PS/DMF.

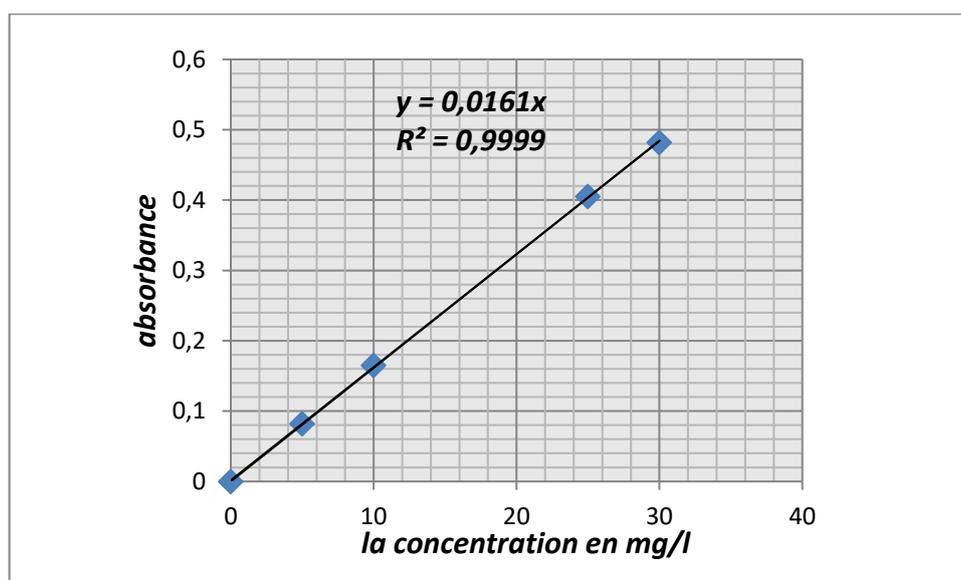


**Figure 27 :** Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage PSS dans les membranes PSS3h/PS/DMF.

A partir de ces figures, on remarque que les quantités de PSS dans les membranes élaborées PS/PSS/DMF ont représenté un changement significatif sur le flux d'électrolytes. Les résultats obtenus montrent que le flux d'électrolytes augmente généralement avec l'augmentation des pourcentages de PSS qui reste presque constant en fonction de l'accroissement du temps de sulfonation 1h ; 2h ; et 3h.

### II.2.4 Le seuil de coupure des membranes élaborées :

La connaissance de la taille des pores et leur distribution est nécessaire pour prédire les performances de séparation des membranes [64]. Nous avons tout d'abord testé les manipulations de filtration de PEG sur les membranes PS0 à 0% de PSS et PS1 à 1% de PSS pendant 1h de sulfonation.

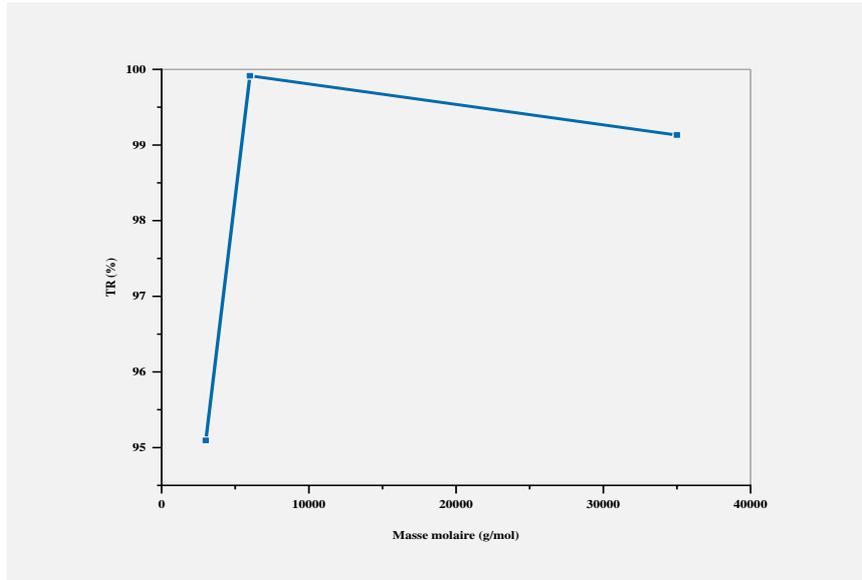


**Figure 28 :** Courbe d'étalonnage de PEG 35000.

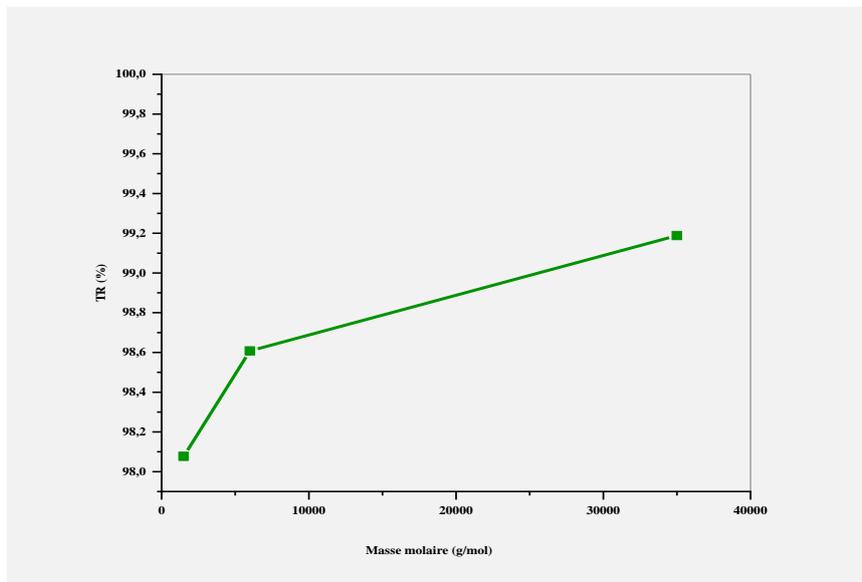
La figure (28) présente une courbe d'étalonnage de PEG 35000, cette courbe a été réalisée pour toutes les masses moléculaires utilisées dans cette expérience, qui sont 1500 ; 3000 ; 6000 et 35000. Ces courbes jouent un rôle essentiel pour nous permettre de trouver les différentes concentrations du dialysat des membranes PS0 et PS1.

Les taux de rétentions TR% calculés, par l'équation 7, pour les différentes masses molaires de PEG, sont présentés dans les figures (29 et 30). Ces figures nous permettent de déterminer le seuil de coupure.

Nous avons remarqué l'augmentation du taux de rétention avec l'augmentation du poids moléculaire du PEG de « 1500 à 35000 Da ». Lorsque le TR% est compris entre 90 et 100% dans ce cas le soluté est totalement retenu par la membrane, ce qui signifie que la taille des pores de notre membrane est très petite permettant le mouvement de PEG de masse inférieure à 1500 Da.



**Figure 29 :** La courbe de rétention de membranes PS0.



**Figure 30 :** La courbe de rétention de membranes PS1.

En comparant la courbe de membrane PS0 avec PS1 on remarque que PS0 présente des valeurs de taux de rejet plus importantes que la membrane contenant 1% de PSS ; ceci explique le fait que la taille des pores des membranes croît avec l'augmentation de % de PSS.

Enfin ces résultats sont cohérents avec les calculs de porosité des membranes.

# **Conclusion générale**

## Conclusion :

Les procédés membranaires sont aujourd'hui largement utilisés dans différents secteurs d'application, comme le traitement de l'eau ou les industries pharmaceutique et agroalimentaire. En comparaison aux autres technologies de séparation, la filtration membranaire a l'avantage d'être économe en énergie, de ne pas nécessiter l'utilisation de produits chimiques supplémentaires et d'être facilement mise à l'échelle du procédé.

Dans ce travail nous avons proposé une méthode de préparation des membranes échangeuses d'ions par recyclage des déchets de polystyrène. La première étape de ce travail a consisté en la modification chimique du polystyrène par sulfonation partielle, en utilisant de l'acide sulfurique concentré comme agent de sulfonation. Nous avons préparé plusieurs échantillons de polystyrène sulfoné avec des temps de sulfonation croissants, puis nous avons comparé leur degré de sulfonations et leur capacité d'échange ionique. Nous avons trouvé que le degré de sulfonation du PSS augmentait avec l'augmentation du temps de réaction. et par conséquent avec la capacité d'échange d'ions.

Les résultats FTIR ont confirmé la présence de groupement sulfonique du polymère modifié.

Dans la deuxième étape, des membranes échangeuse de cations à base de polystyrène ont été préparées via une méthode d'inversion de phase et différentes quantités de polystyrène sulfoné ont été ajoutées à la solution de polymère. La morphologie des membranes préparées montre une structure asymétrique avec une peau dense à la surface et à la fois des pores en forme de doigts et des macrovides pénétrant la section transversale de la membrane avec chaque augmentation de la concentration de PSS dans la membrane. Les résultats de coloration avec une solution de vert brillant ont montré que l'intensité de la coloration variait d'une membrane à l'autre en fonction de la quantité de charges ajoutées, et que les faces denses des membranes ont subi des coloration plus intenses que les faces poreuses, donc nous avons constaté, que les membranes ont une charge négative qui est attribuée à la présence de PSS et qui sont concentrés à la surface des membranes.

La porosité a augmenté en ajoutant une quantité de PSS (supérieure à 1%) dans les solutions de polymère qui améliore le flux d'électrolytes (NaCl). Puis en mesurant les taux de rétention de différentes masses de PEG, nous avons constaté que les seuils de coupure des membranes élaborées sont approximativement inférieurs à 1500 Da.

Enfin, nous avons comparé les résultats de porosité et de taux de rétention des membranes (PSS/PS) et de membrane (PS seul). Nous avons trouvé que la membrane (PS) a des valeurs de porosité et un taux de rétention plus élevés que la membrane contenant du PSS.

# **Références Bibliographiques**

## Référence :

- [1] L. Bouzid, "Modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS", Mémoire de magister en physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, pp. 71, 2012.
- [2] A. Derardja, "Propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères, Cours", Cours destiné aux étudiants de Master 1 Génie des matériaux, Université Batna 2, 2020.
- [3] C. Schatz, "Introduction aux matériaux polymères", cours, Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, 2014.
- [4] "Polymère", [CD], Microsoft Corporation, 2007.
- [5] M. Dupeux, "Science des matériaux", article, l'université Joseph Fourier de Grenoble, 2004.
- [6] "Aucun titre de diapositive", [http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes\\_cours/5.2polymères](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères), pp. 6.
- [7] Z. Yue, "Chimie des polymères", livre, Université de Sherbrooke, 2018.
- [8] I. Zoubir, "Elaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère-ZnO", Mémoire master, Université de Tlemcen, pp. 52, 2017.
- [9] C. Arkin et al, "Atlas du plastique 2020". 2020.
- [10] W.F. Smith. Polymeric Materials, "Principles of Materials Science et Engineering", Usa, 1996.
- [11] J. Scheirs, et D. Priddy, "Polystyrene et Styrene Copolymers - An Overview, Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers", England: John Wiley et Sons, 2003.
- [12] Cap Sciences, "Différents types de matière plastique", Dossier enseignant, pp. 1–6, 2006, <http://www.capsciences.net>.
- [13] B. T. N. C. Andrade, A. C. D. S. Bezerra, et C. R. Calado, "Adding value to polystyrene waste by chemically transforming it into sulfonated polystyrene", vol. 24, no. 3, 2019, doi: 10.1590/s1517-707620190003.0732.
- [14] F. Kučera and J. Jančář, "Preliminary study of sulfonation of polystyrene by homogeneous and heterogeneous reaction", article, Chem. Pap, vol. 50, no. 4, pp. 224–227, 1996.
- [15] O. Takayuki et I. Minoru, A. Shuzo, O. Takayuki, "Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether catalyzed by ion exchange resin (polystyrene sulfonic acid)", Die Makromol. Chemie, vol. 99, no. 1, pp. 133–140, 1966, doi: 10.1002/macp.1966.020990113.

- [16] S.B. Brijmohan, S. Swier, R.A. Weiss, et M.T. Shaw, "Synthesis and characterization of cross-linked sulfonated polystyrene nanoparticles", vol. 44, no. 21, pp. 8039–8045, 2005, doi: 10.1021/ie050703v.
- [17] A .Nechad, "Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzgaïa", Mémoire de magister, Université Hassiba Benbouali Chlef, 2009.
- [18] A .Said, " Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux", Université de Haute Alsace - Mulhouse, Université libanaise, 2015. Français. NNT : 2015MULH6212 . tel-01307471
- [19] A .Escoda, "Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores", Chimie organique, Université de Franche-Comté, 2011, NNT : 2011BESA2015 . tel-01068644.
- [20] N .Dahou, "Traitement membranaire des rejets industriels", Mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2016.
- [21] C .Bouchard, " Etude pilote d'affinage par nano filtration pour la production d'eau potable ", PFE chapitre 2 : revue de littérature sur la filtration membranaire, 2005.
- [22] H .Boulehdid, " Elaboration et caractérisation d'une membrane Cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE" , Thèse de doctorat, Université De bruxselle. Belgique. 2008.
- [23] "Chapitre I:Généralités sur les membranes," pp. 4–38.
- [24] A .Alfa, "Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire", Thèse de doctorat, pp.1–56, 2008.
- [25] J .Remigy, " filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules ", Consulté le : 16/12/2012.
- [26] Dégrèvement : " mémento technique de l'eau (Tome 1) ». Dixième édition, 2005.

- [27] R.W. Baker, " Membrane Technology and Applications", USA.2004 538 p.
- [28] J .P. Brun, " Electrodialyse. Procédés de séparation par membranes, Transport, Techniques membranaires et applications", Masson, Paris ; 1989.
- [29] G. Daufin, F. Rene et P. Aimar, "Les séparations par membrane dans les procédés De l'industrie alimentaire", 1998.
- [30] C. Mady, "couplage de procédés membranaires pour la production d'extraits anthocyaniques ", Thèse de doctorat, Montpellier, 2010. <http://www.supagro.fr>. Consulté le :19/07/2013.
- [31] H. Kerdjoudj, "Les Technologies Membranaires : Aspects Théoriques et Pratiques", Alger, 2006.
- [32] Bio Techno. "Les techniques membranaires de séparation : une technique d'avenir", 2004.
- [33] J. Berland, C. Juery," Les procédés membranaires pour letraitement de l'eau", Document technique, Fond national pour le developpement des adductions d'eau, pp.1-71,2002.
- [34] L. Yannick, " Transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques ", Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, France. 2009.
- [35] M. Metaiche, "Technologie membranaire", Thèse de doctorat, Univarsite de Bouira, 2014.
- [36] A. Maurel, "Dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtres- et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce ", Édition technique et documentation, Paris, 2001.
- [37] P. Remise, "Etude des rétro lavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel : application a la production d'eau potable en filtration frontale ", Mémoire de doctorat université de Toulouse, 2006. <http://eprint.insa-toulouse.fr>. Consulté le: 23/03/2013.
- [38] J. Mendret, " Mise au point de méthodes de caractérisation du colmatage de membranes : application a la caractérisation in situ d'un dépôt particulaire en ultrafiltration frontale en lien avec les performances du procédé et de l'environnement", Université de Toulouse, 2007. <http://eprint.insa-toulouse.fr>. Consulté le : 14/02/2013.

- [39] A. Hamidi, "Etude bibliographique sur les techniques de la filtration membranaire", Mémoire de master, Univ. Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2013.
- [40] V.J. Violleau, "Demineralisation par electro dialyse en presence d'un complexant application au lactoserum", These de Doctorat. Université de Toulouse, 1999.
- [41] B. Sawadogo, "Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien : cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso. Génie des procédés. Université Montpellier; Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement", Français, 2018. NNT : 2018MONTG085 . tel-02071743
- [42] A. Maurel, " Technique séparatives a membranes : considérations théoriques ", Référence J2790 : <http://www.techniques-ingenieur.fr>. Consulté le : 26/01/13.
- [43] I. Dinedane, "Etude d'une membrane composite en montmorillonite et polymère par spectrométrie", mémoire de master, Université de Tlemcen, 2017.
- [44] S. Bey, "Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Etude et application", thèse de doctorat, Université de Béjaia, 2011.
- [45] K. Boussu, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, "Evaluation of self-made nanoporous polyether sulfone membranes, relative to commercial nanofiltration membranes", pp. 416–418, 2006.
- [46] P. Tomietto, "Contribution des polyhydroxyalcanoates (PHA) dans l'élaboration de matériaux membranaires pour des séparations en phase liquide", These de Doctorat ,L'universite Rennes 1, 2020.
- [47] I. Pinnau, B.D. Freeman, "Formation and modification of polymeric membranes" , pp.1–22, 2000.
- [48] F. Liu, N.A. Hashim, Y.T. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, "Progress in the production and modification of PVDF membranes", pp.1–27, 2011.
- [49] K. Goodier, "Making and using an expanded plastic", (<https://books.google.com>), pp.240- 706, 1961.
- [50] Mark, E. James, "Polymer Data Handbook", (2nd Edition). Oxford, University Press,2009.
- [51] F.Z. Benregga, " les matériaux composites échangeurs d'ions obtention et application industrielle, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2018.
- [52] Y. Li, "synthèse et propriétés de transport de membranes constituées d'alliages de polymère pour piles à combustible de type PEMFC ", thèse de doctorat de l'université de Caen,2009.

- [53] C. Lixon Buquet, "Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes composites thermostables pour piles à combustible", thèse de doctorat de l'université de Rouen, 2009.
- [54] S. Frindy, "Développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes par modification de polymères issus de la biomasse", thèse de doctorat, Université de Marrakech, 2017.
- [55] D. Skoog, D. West, F. Holler, " Spectroscopie d'absorption moléculaire ", dans Chimie analytique. Traduit par C. Buess-Herman, J. Dauchot, F. Dumont. 1ère éd. De Boeck Supérieur, 1997, pp.557-600.
- [56] A. Gandon, "Développement de méthodes d'analyses permettant le screening de molécules pharmaceutiques à l'aide du Sirius T3® Détermination de constante d'acidité de molécules ionisables par spectrophotométrie UV-visible et par l'analyse des composantes principales," These de doctorat, à Bourg-la-Reine, 2014.
- [57] H. Heinz, " UV-VIS spectroscopy and its applications " , traduit par H. Charlotte Grinter et T. L. Threlfall.
- [58] L. Jeanne, M. Chale, "Molecular Spectroscopy Second Edition", Washington State University. livre. 2017.
- [59] J. Biscarat, "Elaboration de membranes "vertes" de séparation gazeuse à base de gélatine : mécanismes de structuration, réticulation et relations structure propriétés", thèse de doctorat de l' Université Montpellier 2. 2014
- [60] S. Belalia, "Préparation des membranes à base des matériaux polymères et inorganiques", mémoire de master. Université abou-baker belkaid -Tlemcen, 2018.
- [61] S. Khelili et I. Laiche, "Elaboration des membranes de dialyse à base de polysulfone par la technique d'inversion de phase", mémoire de master. Université Saad Dahlab de Blida 1. 2019.
- [62] " Fiche professeur, l'analyse spectrale : spectroscopies IR et RMN", article de revue .
- [63] A. Ouradi, N. Cherifi, Q.T. Nguyen, and A. Benaboura, "Preliminary study of the prepared polysulfone / AN69 / clay composite membranes intended for the hemodialysis application", Chem. Pap., no. 0123456789, 2020,

- [64] F. Ellouze and N. Ben Amar, " Etude comparative de deux methodes de caracterisation de membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration :trie bi-liquide et le transport de solutes neutres la porome Comparative study of two characterization methods ", mémoire, vol. 18, pp. 482–491, 2015.