

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE Ministère
de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Intitulé

**Synthèse de membranes hybrides à base de
dérivés cellulosiques modifiés par du
graphène oxyde : caractérisation et
performances**

Présenté par : **GHEZALI NAIMA**

H.ABURIDEH

Chercheur

UDES

Directrice de mémoire

S.DADOU

MCA

USDB

Co-directrice de mémoire

JUIN 2025

الملخص:

الهدف من تحضير الاغشية هو دراسة أداء الاغشية المركبة من مواد نانوية لمعالجة مياه البحر, وقد تم تطوير الاغشية البوليميرية من محاليل تحتوي على اسيتات السليلوز Ac واسيتات السليلوز بروبيونات CAP واكسيد الغرافين GO كمادة نانوية باستخدام حمض الخليك AA والميثانول كمضافات, كما اضيف كل من الاسيتون وN-مethyl-2-بيروليدون كمذيبات. تم اعداد الغشاء بواسطة عملية قلب المرحلة NIPS تعرضت الاغشية التي تم الحصول عليها للتلين الحراري عند 70 درجة مئوية لمدة 15 دقيقة سمح لنا دمج 0,05% بالوزن من اكسيد الغرافين في خليط الغشاء بتاثير المادة المضافة على البنية المرفولوجية والتنبؤ باداء الاغشية المتكونة, تم فحص التوصيف الكيميائي للغشاء بواسطة تحليلات FTIR و SDC كما سمح لنا فحص التدفق والنفاذية والانتقالية للاغشية بدراسة كفاءة والاداء كل الغشاء تؤدي اضافة اكسيد الغرافين GO داخل المحاليل الى جعل الاغشية محبة للماء وتحسن معدل التدفق ونفاذية الى قيمة. ويمثل غشاء GO-5%P12A كفاءة افضل حيث رفض Ca^{2+} , Mg^{2+} و الاملاح بالنسبة 68.5% و 61.14% و 54,8%

الكلمات المفتاحية: سيليلوز اسيتات Ac, سيليلوز اسيتات بروبيونات CAP, أكسيد الغرافين GO

Résumé

L'objectif de cette étude est de préparer et d'évaluer la performance de membranes hybrides à base de nanomatériaux pour le traitement de l'eau de mer. Des membranes polymères ont été développées à partir de solutions contenant de l'acétate de cellulose (Ac) et du propionate d'acétate de cellulose (CAP), avec l'oxyde de graphène (GO) comme nanomatériau. L'acide acétique (AA) et le méthanol ont été utilisés comme additifs, tandis que l'acétone et le N-méthyl-2-pyrrolidone ont servi de solvants. Les membranes ont été préparées par l'inversion de phase (NIPS). Les membranes obtenues ont ensuite été soumises à un recuit thermique à 70°C pendant 15 minutes. L'incorporation de 0,05% en poids d'oxyde de graphène dans le mélange membranaire a permis d'étudier l'influence de cet additif sur la structure morphologique et de prédire la performance des membranes formées. La caractérisation chimique des membranes a été réalisée par analyses FTIR et DSC. L'évaluation du flux, de la perméabilité et de la sélectivité des membranes a permis d'étudier leur efficacité et leur performance globale. L'ajout d'oxyde de graphène (GO) aux solutions a rendu les membranes plus hydrophiles, améliorant ainsi le débit et la perméabilité de 94,32%. La membrane A125P5%-GO a démontré une meilleure efficacité, avec un rejet de ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et les sels 68,59%, 61,14%, 54,8%.

Mots clés: cellulose (Ac), propionate d'acétate de cellulose (CAP), avec l'oxyde de graphène (GO)

Abstract:

The objective of this study is to prepare and evaluate the performance of composite membranes based on nanomaterials for seawater treatment. Polymeric membranes were developed from solutions containing cellulose acetate (Ac) and cellulose acetate propionate (CAP), with graphene oxide (GO) as a nanomaterial. Acetic acid (AA) and methanol were used as additives, while acetone and N-methyl-2-pyrrolidone served as solvents. The membranes were prepared by the non-solvent induced phase separation (NIPS) process. The obtained membranes were then subjected to thermal annealing at 70°C for 15 minutes. The incorporation of 0.05 wt% of graphene oxide into the membrane mixture allowed for the study of the additive's influence on the morphological structure and the prediction of the formed membranes' performance. Chemical characterization of the membranes was performed using FTIR and DSC analyses. The evaluation of the membranes' flux, permeability, and selectivity allowed for the study of their overall efficiency and performance. The addition of graphene oxide (GO) to the solutions made the membranes more hydrophilic, improving the flux rate and permeability from [initial value] to [final value]. The membrane demonstrated better efficiency, with a rejection % for Ca^{2+} , Mg^{2+} ions and salts 68,59%, 61,14%, 54,8%.

Keywords: cellulose acetate (Ac), cellulose acetate propionate (CAP), graphene oxide (GO)

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la santé, courage, patience et volonté pour conduire ce travail jusqu'à son terme.

Tout d'abord, je voudrais exprimer mes sincères remerciements à la directrice du département de génie des matériaux, **Mme F. Zarmane**, pour son soutien, ses efforts et ses précieux conseils.

Mes profonds et sincères remerciements à notre encadrante, **Mme Hanane ABURIDEH**, pour son accueil chaleureux, pour son aide et ses conseils précieux tout au long de ce travail, et pour Toutes les discussions que nous avons partagées.

Je tiens remercier également Co-encadreur Mme **DADOU Salima**, pour son aide, sa bienveillance et ses nombreux conseils qui m'ont permis d'orienter mon travail de manière pertinente.

Mes vifs remerciements vont également à Mr le président et aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble des enseignants du département de génie des procédés pour la qualité de leur encadrement scientifique et pédagogique, ainsi qu'au personnel du centre de recherche de l'UDES pour leur soutien et leur disponibilité.

Dédicaces

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me
sont chers,*

À ma chère mère

*Aucune parole ne saurait exprimer l'étendue de mon respect, de mon amour éternel
et de ma reconnaissance pour les sacrifices que tu as consentis afin d'assurer mon
éducation et mon bien-être. Je t'aime profondément et te remercie pour tout. Que
ta bénédiction m'accompagne toujours*

À mon père

*Je tiens à t'exprimer ma sincère gratitude pour ton soutien constant et tes conseils
précieux tout au long de mon parcours.*

À mes frères

mohamed et anwer

À mes sœurs

samiha et sara

À mes amies

marwa et amina

À tous les êtres chers qui me portent dans leur cœur comme je les porte dans le mien

Naima

TABLE DES MATIERE

REMERCIEMENT

DEDICACE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES EQUATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1.Introduction	4
I.2. Définition d'une membrane	4
I.3.Classification des membranes selon la nature du matériau:	5
I.3.1.Membrane organique	6
I.3.2.Membrane inorganique	7
I.3.3.Membranes composites	7
I.4.Classification des membranes selon la morphologie	8
I.4.1.Les membranes anisotropes (ou asymétrique)	8
I.4.2.Les membranes isotropes (ou symétrique)	8
I.5.Géométrie membranaire :	9
I.5.1.Modules tubulaires	9
I.5.2. Modules planes	10
I.5.3. Modules spiralés	10
I.5.4.Module à fibres creuses	11
I.6.Types des membranes	12
I.6.1.Membranes de microfiltration	12
I.6.2. Membranes d'ultrafiltration	12

I.6.3.Membranes Nanofiltration	13
I.6.4. Osmose inverse	13
I.7.Technique de préparation des membranes	14
I.7.1.Inversion de phase	14
I.7.2.Précipitation par Immersion dans un bain non-solvant (NIPS – Non-solvent Induced Phase Separation)	15
I.7.3.Séparation de phase induite par la vapeur VIPS	15
I.8.Modes de fonctionnement des procédés membranaires	15
I.8.1 frontale/ tangentiels	15
I.8.2. Flux constant ou pression constante	16
I.9. caractéristiques des membranes	17
I.9.1. Perméabilité d'une membrane	17
I.9.2.sélectivité d'une membrane	18
I.10. phénomène de Polarisation de concentration	19
I.11. Colmatage membranaire	20
I.11.1.Généralités sur le colmatage	20
II.11.2.Facteurs influençant le colmatage	20
I.11.3. Mécanismes de colmatage des membranes	20
I.12.Nettoyage des membranes	21
I.13 : Principe général et mécanismes d'élimination des rejets par procédé Membrane	21
I.13.1 : Exclusion de taille / encombrement stérique	22
I.14.Les dernières avancées en nanotechnologie	23
I.14.1. les nanomatériaux	23
I.14.2. Les nanoparticules	23
I.15 : Préparation de membranes par incorporation de nanomatériaux	24
I.15.1.Membranes nanocomposites conventionnelles	24

I.15.2. Substrat composite à couches minces nanocomposites	24
I.15.3. Membranes nanocomposites à couches minces (TFN)	24
I.15.4. Le nanocomposite situé à la surface de la membrane	25
I.16 : un aperçu sur les dérivés cellulosique : Cellulose acétate / Cellulose acétate propionate	26
I.17.Le graphène et l'oxyde de graphène	27
CHAPITRE II :MATERIEL ET METHODE	30
II.1.Introduction	30
II.2.Produits chimiques	30
II.2.1. Les polymères	30
II.2.2. Les solvants	31
II. 2.3. Les additifs	32
II.3.Produits chimiques pour les essais de filtration et technique d'analyse	33
II.4. preparation de l'oxyde de graphène (GO)	34
II.5 : Fonctionnalisation du graphène par l'ammoniaque	37
II.6.Préparation des membranes composites	38
II.6.1.preparation des membranes polymériques	38
II.6.2.preparation des solutions de l'oxyde de graphène (GO)	40
II.6.3. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène	41
II.6.4 : Traitement par sonication	42
II.6.5 : incorporation du GO dans la solution de membrane	43
II.6.6 : coulage des membranes	44
II.7.Caractéristiques physique des membranes	46
II.7.1.Dispositif expérimental de filtration frontale	46
II.7.1.1.Conditionnement de la membrane	46
II.7.1.2.Essais de filtration	47
II.7.2 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	47

II.7. 3 : Absorption d'eau / teneur en eau	48
II.7.4 : Calorimétrie différentiel à balayage DSC	48
II.8 : Détermination des taux de sels divalent Mg^{2+} et Ca^{2+} :	49
II.9 : Contrôle et suivi analyses physico-chimiques des eaux utilisées	51
CHAPITRE III :RESULTATS ET DISCUSSIONS	53
III.1. Introduction	53
III.2.Caractérisation physico-chimiques des membranes	54
III.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR	54
III.2.2.Calorimétrie différentiel à balayage (DSC)	59
III.3. Etude des performances des membranes	61
III.3.1. Etude de la perméabilité à l'eau pure PEP	61
III.3.2.Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire	65
III.3.3.La perméabilité hydraulique	66
III.3.4.L'absorption d'eau / teneur en eau	68
III.4.Etudes de la rétention des sels	69
III.4.1.Etude de perméabilité pour une eau saline synthétisée	69
III.4.2. Etude de la rétention des sels $MgSO_4$ et $CaCO_3$ et $NaCl$ des eaux synthétiques	71
III.4.3.Etude de la perméation des eaux de mer FOUKA	74
III.4.4.Etude de la rétention des sels $MgSO_4$ et $CaCO_3$ et $NaCl$ des eaux de mer	74
III.4.5.Etude des paramètres physico-chimiques des membranes	77
Conclusion générale	78

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure I.1 :	le principe d'un procédé de séparation membranaire tangentielle	5
Figure I.2 :	Schéma de la structure d'une membrane composite	7
Figure I.3 :	Schéma de la structure d'une membrane isotrope et anisotrope	9
Figure I.4 :	Module tubulaire.	10
Figure I.5 :	Module plan (plaque)	10
Figure I.6 :	Schéma de la structure d'une membrane en enroulement spiralé	11
Figure I. 7 :	Module à fibres creuses	11
Figure I.8 :	Principe de l'ultrafiltration	12
Figure I.9 :	Principe de l'osmose et de l'osmose inverse.	14
Figure I.10 :	Principe de fonctionnement de la filtration frontale	16
Figure I.11 :	Filtration en mode tangentiel	16
Figure I.12 :	Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : pression constante et flux constant	17
Figure I.14 :	Représentation de la couche de polarisation	19
Figure I.15 :	Schématisation des différents mécanismes de colmatage d'une membrane d'UF	21
Figure I.16 :	Mécanisme d'élimination par séparation membranaire	22
Figure I.17 :	types des membranes nanocomposites	25
Figure I.18 :	Structure de cellulose (a), e Cellulose acétate (b) et Cellulose acétate propionate (c)	26
Figure I.19 :	(a) Structure 2D du réseau en nid d'abeille du graphène et (b) plan de graphène	27
Figure I.20 :	Oxydation d'une feuille de graphène pour former de l'oxyde de graphène.	28
Figure II. 1 :	Structure moléculaire d'acétate de cellulose	31
Figure II. 2 :	Structure moléculaire d'acétate de cellulose propionate	31
Figure II.3 :	Structure moléculaire du n-méthyl-2-pyrrolidone	32
Figure II.4 :	Structure moléculaire du L'acétone	32

Figure II.5 :	Structure chimique du GRAPHITE	34
Figure II.6:	Synthèse schématique de l'oxyde de graphène par la méthode de Hummers modifiée	35
Figure II.7 :	représente les étapes de préparations de l'oxyde de graphene	36
Figure II.8 :	Schéma de préparation de l'oxyde de graphene	37
Figure II.9 :	Illustration de GO-NH ₂ : oxyde de graphène fonctionnalisé par l'ammoniaque (NH ₃)	38
Figure II.10:	solution membranaire	40
Figure II.11 :	préparations de solution d'oxyde graphène	40
Figure II.12 :	les étapes de fonctionnalisation	41
Figure II.13:	les étapes de fonctionnalisation et préparation une solution de l'oxyde de graphène (GO)	42
Figure II.14 :	Sonication des solutions membranaires et solution de l'oxyde de graphene	43
Figure II.15 :	solution membranaire composite	43
Figure II.16 :	coulage de la membrane	44
Figure II.17	:(a) les membranes, (b) le séchage des membranes, (c) conservation les membranes dans l'eau pour maintenir son intégrité structurale	45
Figure II.18:	Schéma du processus de préparation de la membrane Ac/CAP/GO	45
Figure II.19 :	Schéma de l'unité de test de filtration	46
Figure II.20:	Photo de l'unité de test de filtration	47
Figure II.21 :	Analyse volumétrique de la dureté totale (TH)	50
Figure II.22 :	Analyse volumétrique du calcium (Ca ²⁺)	51
Figure II.23 :	multi paramètres de type HACH	52
Figure III.1 :	Un organigramme qui récapitule les titres dans ce chapitre	53
Figure III.2 :	Schéma représentatif des liaisons susceptibles de se développer entre l'acétate de cellulose (CA), le propionate de cellulose (CAP) et le graphène oxydé (GO).	55

LISTE DES GRAPHIQUES

Figure I.13 :	Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire	18
Figure III.3 :	Spectres FTIR des membranes dans le domaine (500-3000 cm^{-1})	56
Figure III.4 :	Spectres FTIR des membranes dans le domaine (1500-2000 cm^{-1})	57
Figure III.5 :	Spectres FTIR des membranes dans le domaine (2700-3700 cm^{-1})	58
Figure III.6 :	Thermogramme DSC des membranes a T 200°C -400°C	60
Figure III.7 :	Variation du flux d'eau pure en fonction du temps pour toutes les membranes	64
Figure III.8 :	Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire	65
Figure III.9 :	Perméabilité hydraulique	67
Figure III.10 :	Absorption d'eau/teneur en eau en fonction des membranes	69
Figure III.11 :	Variation de flux d'eau saline synthétisée en fonction du temps pour toutes les membranes	70
Figure III.12 :	Taux de rétention de sels pour l'eau saline synthétique	73
Figure III.13 :	Variation de flux en fonction de temps eau de mer FOUKA	74
Figure III.14 :	Taux de rétention de sels pour l'eau de mer	75
Figure III.15 :	Comparaison des caractéristiques (conductivité, TDS, pH) entre l'alimentation (eau de mer) et le perméat des différentes membranes.	77

LISTE DES TABLEAUX

Figure I.1 :	les avantages et les inconvénients des matériaux membranaires	6
Figure II.1 :	Les constituants et la composition des membranes	39
Figure III.1 :	recapitulatif des groupements et l'interaction de la membrane	54
Figure III.2 :	Mesure de la perméabilité pour toutes les membranes élaborées	66
Figure III.3 :	Concentrations des sels $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$ et NaCl et leurs taux de rétention	72

LISTE DES SYMBOLES

Ac	Acétate de cellulose	
CAP	Acétate de cellulose propionate	
GO	L'oxyde de graphene	
MF	Microfiltration	
UF	Ultrafiltration	
NF	Nanofiltration	
OI	Osmose inverse	
T	Température	C ⁰
V	Volume du perméat	ml
NIPS	Séparation de phase induite par un non-solvant	
ΔP	Pression transmembranaire	Bar
J _p	Flux de perméat	L/m ² .h
S	Surface de la membrane	m ²
Q _p	Le débit	L/h
L _p	Perméabilité hydraulique de la membrane	L/m ² .h.bar
T _R	Taux de rejet	%
C _a	Concentration d'alimentation	mg/L
C _p	Concentration du perméat	mg/L
NMP	N-Méthyl-2-pyrrolidone	
AA	Acide acétique	

TDS	Solides totaux dissous (Total dissolved Solids)	g/L
TH	Dureté totale	
TFC	Membrane composite à couche mince (Thin Film Composite)	
PTM	Pression transmembranaire	Bar
Mh	Masse de la membrane humide	g/mol
Ms	Masse de la membrane sèche	g/mol

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Aujourd'hui, dans de nombreuses régions du monde, les ressources en eau douce disponibles sont soit inexistantes, soit insuffisantes pour répondre aux besoins croissants liés à l'augmentation de la population et aux exigences de la production industrielle. Dans ce contexte, des solutions alternatives telles que la réutilisation des eaux usées traitées et le dessalement des eaux salées qui représentent la quasi-totalité des ressources hydriques de la planète s'imposent comme des réponses stratégiques, en accord avec les principes du développement durable.

La réutilisation des eaux est principalement destinée à des usages non potables, notamment l'irrigation ou les procédés industriels, et n'est envisagée que de manière indirecte pour la production d'eau potable. En revanche, le dessalement s'affirme comme une méthode de plus en plus privilégiée pour la production d'eau potable dans les régions confrontées à une pénurie d'eau douce. Malgré les contraintes économiques mondiales, le marché du dessalement continue de croître, soutenu par des innovations technologiques et une demande toujours plus forte.

La disponibilité de l'eau représente un défi crucial pour les 45 millions d'habitants de notre pays, confronté à un stress hydrique sévère. L'emploi de polymères a favorisé le développement de membranes composites performantes pour le dessalement de l'eau de mer à grande échelle, avec un coût pouvant être jusqu'à dix fois inférieur à celui des procédés classiques de distillation. Les membranes d'osmose inverse se distinguent par leur capacité à éliminer efficacement les ions monovalents et divalents, tels que le chlorure de sodium, avec des taux de rejet dépassant 99 % dans des conditions optimales. Toutefois, plusieurs verrous scientifiques et technologiques persistent : il est encore nécessaire d'améliorer la qualité de l'eau produite, d'augmenter le taux de conversion, de réduire les coûts de traitement, et de minimiser l'impact environnemental du rejet de saumures [1].

La technologie membranaire est une solution émergente, de plus en plus répandue dans diverses industries et applications. La majorité des membranes polymères commerciales, allant de la microfiltration à l'osmose inverse, sont généralement fabriquées par la technique bien établie d'inversion de phase. Le développement de nouveaux matériaux ou l'amélioration des membranes existantes vise à optimiser leurs propriétés thermiques, mécaniques, chimiques, ainsi que leur sélectivité et perméabilité. Parallèlement, d'importants efforts sont déployés pour réduire leurs coûts de fabrication et d'exploitation. La fabrication

des membranes nécessite encore des recherches approfondies, notamment pour mieux maîtriser la morphologie de la couche active, responsable de la séparation. Dans le procédé d'inversion de phase, la formation de la membrane est fortement influencée par la thermodynamique de la solution de coulée.

Depuis plusieurs décennies, de nombreux matériaux et méthodes ont suscité l'intérêt pour développer des membranes à haut débit tout en assurant un fort taux de rejet des impuretés ciblées surtout dans le traitement et le dessalement des eaux de mer pour la synthèse de membranes [2]. L'un des matériaux les plus couramment utilisés hydrophiles est l'acétate de cellulose (CA) [3]. Ce polymère est très apprécié pour sa disponibilité, son faible coût, sa résistance modérée au chlore, sa bonne biocompatibilité et sa forte hydrophilie [4]. Cependant, la nature hydrophile du CA peut ralentir la diffusion de l'eau et entraver la coagulation pendant sa synthèse par la méthode d'inversion de phase, ce qui conduit à la formation d'une couche dense limitant le flux de perméat [5]. Ainsi, des modifications sont nécessaires, notamment par mélange avec d'autres polymères aux performances supérieures ou par incorporation de nanoparticules [6].

Un nanomatériau récemment mis en évidence est l'oxyde de graphène (GO), reconnu pour sa disponibilité, sa stabilité chimique et sa résistance mécanique exceptionnelle [7], ce qui lui permet d'améliorer significativement les performances de la membrane en termes de flux et de taux de rejet [8,9]. Le GO est une couche multicouche de graphite et une feuille de graphène particulièrement oxydée, présentant un grand nombre de complexes hydrophiles réactifs à sa surface, ainsi que d'autres groupes fonctionnels réactifs à base d'oxygène [10]. En raison de l'existence de ces ensembles fonctionnels réactifs. Il se caractérise par une conductivité élevée et présente de nombreuses applications dans divers domaines, notamment l'activité anticancéreuse, l'électronique, les capteurs, les revêtements anti-infectieux en biomédecine, les dispositifs de stockage d'énergie, la photocatalyse, la décontamination de l'eau, le dessalement solaire, les nanocomposites et l'administration de médicaments [11–15].

Dans ce contexte, le développement de membranes hybrides à base d'acétate de cellulose, de propionate d'acétate de cellulose et d'oxyde de graphène représente une piste prometteuse pour relever les défis actuels liés à la gestion durable des ressources en eau.

Dans le cadre de notre travail, nous comptons fabriquer des membranes de dessalement en combinant l'acétate de cellulose (CA), le propionate d'acétate de cellulose (CAP) et l'oxyde de graphène (GO), afin d'optimiser leurs performances en séparation. Le mélange

CA/CAP vise à équilibrer l'hydrophilie (conférée par le CA) avec une meilleure stabilité mécanique et chimique (apportée par le CAP). L'incorporation du GO, quant à elle, permettra d'améliorer la perméabilité à l'eau, la sélectivité ionique et la résistance au colmatage. Cette approche synergique devrait aboutir à des membranes hybrides efficaces, capables de rejeter les sels tout en maintenant un flux d'eau élevé, répondant ainsi aux exigences du dessalement durable des eaux de mer ou saumâtres.

Les membranes ont été caractérisées à l'aide de techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Des essais de filtration ont été réalisés sur des échantillons d'eaux synthétiques et réelles riches en sels monovalents et divalents.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les membranes, en abordant leur classification, leurs principes de fonctionnement, les configurations des modules, ainsi que les procédés baromembranaires. Il traite également des avancées technologiques dans le domaine des nanotechnologies et de leurs applications dans le traitement des eaux.
- Le deuxième chapitre décrit les protocoles expérimentaux, en détaillant les différentes étapes de fabrication des membranes, les méthodes de caractérisation physico-chimique, ainsi que les méthodes analytiques basiques mises en œuvre et leurs modes opératoires associés.
- Le troisième chapitre est consacré à l'analyse des résultats expérimentaux et à l'évaluation des performances des membranes à l'aide d'un pilote adapté à différents types d'eaux, réelles ou synthétiques.

Enfin, une conclusion générale résume les points essentiels de cette étude.

CHAPITRE I
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction :

L'objectif principal de ce premier chapitre est de fournir les éléments essentiels à une compréhension approfondie du sujet traité. Il s'inscrit dans le cadre de la fabrication de membranes polymères modifiées en surface, en vue de concevoir une diversité de membranes fonctionnelles présentant des améliorations à la fois morphologiques et structurelles.

Plus précisément, ce chapitre propose une revue bibliographique centrée sur les différents aspects des membranes, notamment leur classification, les principes de leur mise en œuvre, les diverses configurations des modules membranaires, ainsi que les procédés biomembranaires dans leur globalité.

Dans un second temps, une analyse détaillée des principales techniques membranaires sera présentée, en mettant l'accent sur leurs caractéristiques, leurs propriétés, ainsi que sur les méthodes de préparation et de modification des membranes polymériques. Une attention particulière sera portée à la technique d'inversion de phase par immersion, ainsi qu'à la modification structurelle des membranes par l'association avec d'autres polymères haute performance et des nanoparticules.

Enfin, seront examinés les travaux les plus récents portant sur les nouvelles générations de nanomembranes, en soulignant les principaux facteurs susceptibles d'influencer significativement leurs performances globales, tels que le débit, la sélectivité de séparation et le phénomène de colmatage.

I.2. Définition d'une membrane :

La membrane est une barrière sélective à l'interface entre deux phases séparant deux compartiments ; ce processus résulte d'une force motrice, permettant le passage d'au moins une espèce parmi d'autres. Le terme « sélectivité » désigne le taux total de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution ; la force de transfert peut être un transfert physique (pression) entre une partie de la membrane et une autre, ou un transfert chimique (concentration)[16].

Membrane : barrière perméselective placée entre 2 milieux afin de permettre ou d'interdire le transfert des espèces considérées

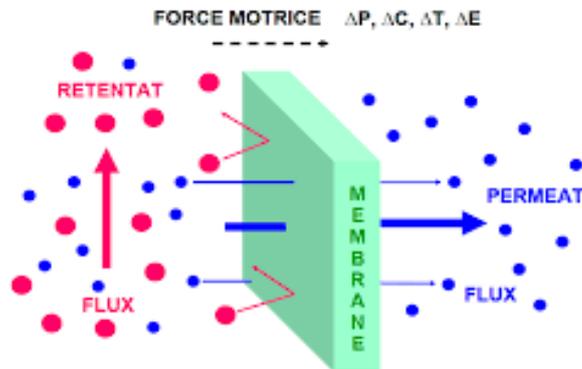


Figure I.1 : le principe d'un procédé de séparation membranaire.

Le principe d'un procédé de séparation membranaire en configuration tangentielle est illustré à la figure I.1. Dans ce type de séparation, la force motrice est généralement assurée par un gradient de concentration ou une différence de pression partielle entre les deux faces de la membrane. La perméation désigne le flux de matière qui traverse la membrane (appelé perméat), tandis que la rétention correspond à la fraction des espèces retenues du côté de l'alimentation (rétenant). Selon les objectifs du procédé de séparation, l'un ou l'autre de ces flux, voire les deux, peut constituer le produit final recherché.

Le choix d'une membrane adaptée repose sur des critères multiples, étroitement liés à l'application visée. Outre l'efficacité et la sélectivité du procédé, il est essentiel de prendre en compte la stabilité mécanique, la durabilité et les coûts associés. Toutefois, la sélectivité et la perméabilité demeurent les propriétés déterminantes dans l'évaluation des performances d'une membrane.

I.3. Classification des membranes selon la nature du matériau:

De par la nature des matériaux, il existe deux types de membranes : les membranes organiques et les membranes inorganiques. Les deux présentent des avantages et des inconvénients résumés dans le tableau I-1.

Tableau I.1 : les avantages et les inconvénients des matériaux membranaires

	Membranes organiques	Membranes inorganiques
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> -Faible coût. - résistance mécanique. -Grande variété de géométrie (plan, tube, spiralé, fibre creuse). -Grande variété de taille de pore (MF, UF, NF, OI). 	<ul style="list-style-type: none"> -longue durée de vie. -bonne résistance chimique. -Stabilité thermique ($T > 300\text{ °C}$). -Stabilité chimique (acide / base, oxydants) Résistance aux solvants.
inconvénient	<ul style="list-style-type: none"> -Faible résistance aux solvants. -résistance chimique. - faible durée de vie. -Faible stabilité thermique ($T < 100\text{ °C}$). - Faible stabilité chimique (pH extrêmes, oxydants). 	<ul style="list-style-type: none"> -Fragilité mécanique. - coût élevé. -N'existe pas de faibles tailles de pore (NF, OI). -Uniquement sous formes plane/tubulaire (rigidité).

I.3.1.Membrane organique :

Les membranes organiques sont les membranes élaborées à partir de polymères et représentent 80% du marché membranaire. Parmi elles, les membranes en polyamide sont les plus couramment utilisées pour la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI), en raison de leur excellente sélectivité. Le fluorure de polyvinylidène (PVDF) est quant à lui largement employé en microfiltration (MF) et ultrafiltration (UF), tandis que d'autres polymères tels que le polyacrylonitrile (PAN), la polyéthylène sulfone (PES), la polysulfone (PS) et l'acétate de cellulose sont utilisés pour la fabrication de membranes destinées à la NF, l'UF, la MF, voire à l'OI dans le cas de la cellulose.

Ces matériaux présentent une meilleure résistance à l'oxydation, aux pH extrêmes et aux températures élevées, comparativement aux membranes classiques en polyamide. Les deux principales techniques de fabrication des membranes organiques sont l'inversion de phase et

la polymérisation interfaciale, cette dernière étant particulièrement utilisée pour la production de membranes d'OI et de NF [17].

I.3.2.Membrane inorganique :

Les membranes inorganiques contiennent des oxydes, des métaux ou du carbone élémentaire. Les membranes minérales les plus utilisées sont celles en Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ou encore carbure de silicium. Elles sont généralement plus résistantes que les membranes organiques aux conditions extrêmes de pH et température, mais sont plus coûteuses et leur élaboration se fait généralement en deux temps : l'élaboration du support céramique et le dépôt de la couche de filtration [18].

I.3.3.Membranes composites :

Elles sont caractérisées par une structure asymétrique composée de plusieurs couches superposées différenciées par leur nature chimique. Les matériaux hybrides organiques/inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés avec une résistance chimique et thermique considérable [18].

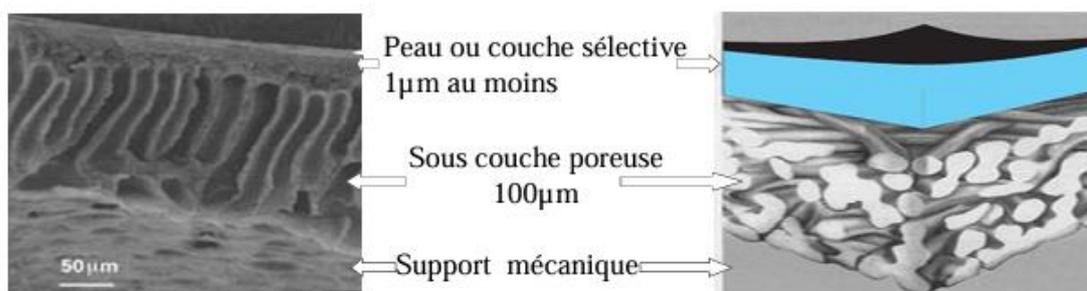


Figure I.2 : Schéma de la structure d'une membrane composite

I.4.Classification des membranes selon la morphologie :

I.4.1.Les membranes anisotropes (ou asymétrique) :

Les membranes anisotropes sont constituées de structures en couches, ce qui entraîne une porosité et une taille de pores variables sur toute la section transversale de la membrane [19].

Elles se présentent sous la forme de structures lamellaires ou tubulaires où la taille des pores, la porosité ou la composition de la membrane change le long de son épaisseur.

Il est généralement constitué d'une couche mince (dense ou à pores très fins) Figure 1.3 soutenue par une autre couche plus épaisse et plus poreuse, la première étant responsable du processus de séparation tandis que la seconde confère au système une résistance mécanique suffisante pour supporter les conditions de fonctionnement.

I.4.2. Les membranes isotropes (ou symétriques) :

Les membranes symétriques sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses. Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective. Les membranes de microfiltration ; haute ultrafiltration fabriquées par irradiation de particules chargées ou par étirement sont des membranes symétriques poreuses. Les membranes de microfiltration fabriquées par inversion de phase sont symétriques ou faiblement asymétriques. On peut également considérer les couches sélectives des membranes d'osmose inverse comme des membranes symétriques denses [20].

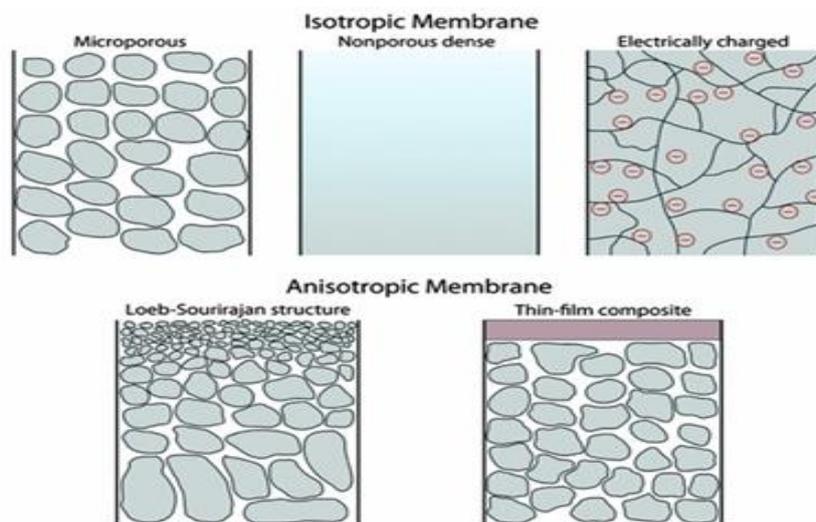


Figure I.3: Schéma de la structure d'une membrane isotrope et anisotrope [21].

I.5.Géométrie membranaire :

I.5.1.Modules tubulaires :

Un module tubulaire est constitué de plusieurs tubes pouvant être disposés en série ou en parallèle. Dans ce type de configuration, l'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes, tandis que le perméat est récupéré à l'extérieur. Ces tubes servent de canaux d'écoulement tangentiel.

C'est le seul type de module pouvant être nettoyé mécaniquement, notamment à l'aide de balles de mousse qui raclent les parois internes des tubes. L'écoulement à l'intérieur des tubes est généralement turbulent, voire très turbulent, en raison de leur diamètre relativement élevé. Toutefois, cette configuration nécessite une consommation énergétique plus importante que d'autres types de modules membranaires, en raison de la taille des canaux et des régimes d'écoulement mis en jeu [22].

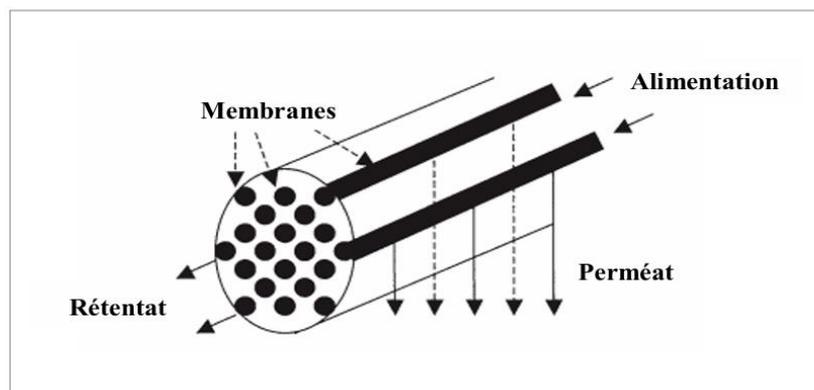


Figure I.4: Module tubulaire.

I.5.2. Modules planes :

Une Modules plane peut être composée d'un seul matériau ou être un composite. Dans certains cas, un seul matériau suffit à obtenir des performances acceptables pour une membrane plane. Pour une application industrielle, il est classique d'utiliser des membranes composites. Un matériau servant de support mécanique est utilisé afin de soutenir la couche sélective de la membrane.[23]

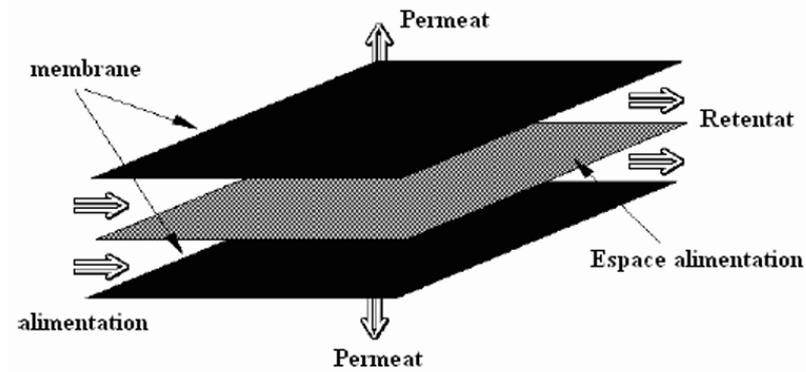


Figure I.5 : Module plan (plaque)

I.5.3. Modules spirales:

Le système spiralé présente une configuration similaire à celle du système plaque-cadre, mais les membranes sont disposées entre des supports poreux flexibles enroulés autour d'un tube poreux central, comme illustré à la figure I.7 [24]. Ce type de configuration membranaire comporte plusieurs composants, dont la membrane, les canaux d'alimentation et de perméat, l'entretoise, le tube de perméat et le boîtier de la membrane [25]. La surface de filtration membranaire, par unité de volume du module, est environ une fois et demie supérieure à celle du système plaque-cadre [24].

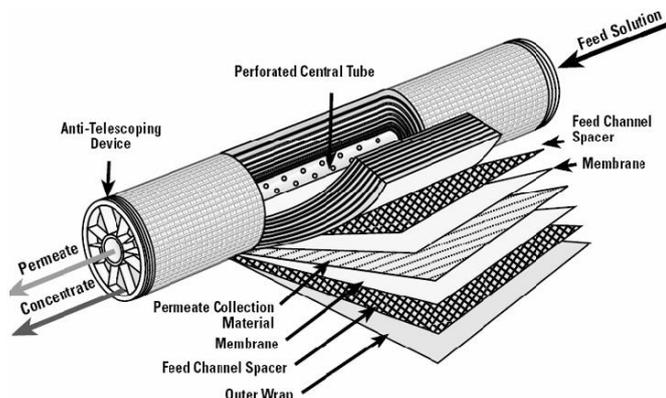


Figure I.6: Schéma de la structure d'une membrane en enroulement spiralé

I.5.4. Module à fibres creuses :

Un module à fibres creuses contient généralement des dizaines de milliers de fibres parallèles, scellées à leurs extrémités dans des plaques tubulaires en résine époxy. Ces fibres, de petit diamètre, sont conçues pour résister à d'importantes différences de pression entre l'alimentation et le perméat. Cette configuration permet d'obtenir une très grande surface de

membrane dans un volume réduit. Les membranes fibres creuses sont auto-supportées et possèdent une surface active importante par unité de volume. La géométrie fibre creuse représente un choix idéal pour les applications industrielles [26].

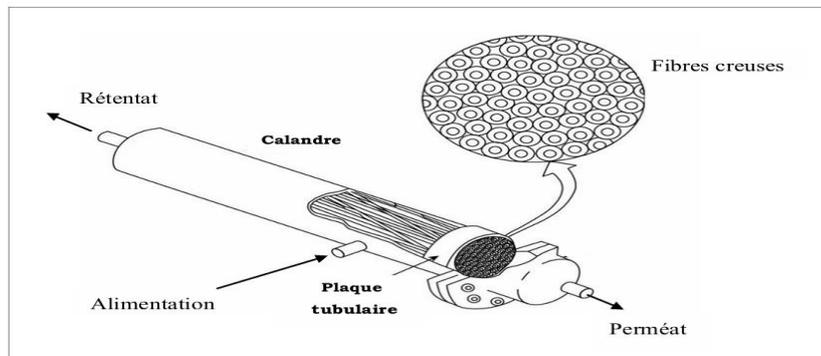


Figure I.7 : Module à fibres creuses

I.6.Types des membranes :

La filtration membranaire, illustrée dans la figure I.8, comprend quatre types principaux : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Chaque procédé se différencie par la taille des pores de la membrane, permettant la rétention de particules de tailles variées, allant des matières en suspension jusqu'aux sels dissous.

I.6.1.Membranes de microfiltration :

La microfiltration est un procédé visant à éliminer les particules en suspension dont le diamètre est compris entre 0,1 et 10 μm à l'aide de membranes poreuses, dont la taille moyenne des pores est d'environ 5 μm . Cette technique permet une rétention plus précise des particules en comparaison avec les méthodes conventionnelles non membranaires. Deux types de membranes sont principalement utilisés : les membranes de surface, qui retiennent les particules à leur surface, et les membranes en profondeur, qui les capturent à l'intérieur de leur structure [27].

I.6.2. Membranes d'ultrafiltration :

L'ultrafiltration est une technique séparative qui permet d'extraire le solvant et les solutés ioniques ou moléculaires d'une solution contenant en outre des macrosolutés qui eux sont préférentiellement retenus. La taille de pores des membranes est comprise entre 1 à 100 nm avec des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 10 bars. Elle est utilisée pour la séparation des solutés de poids moléculaire compris entre 500 et 100.000 Dalton (g/mole 1)[28].

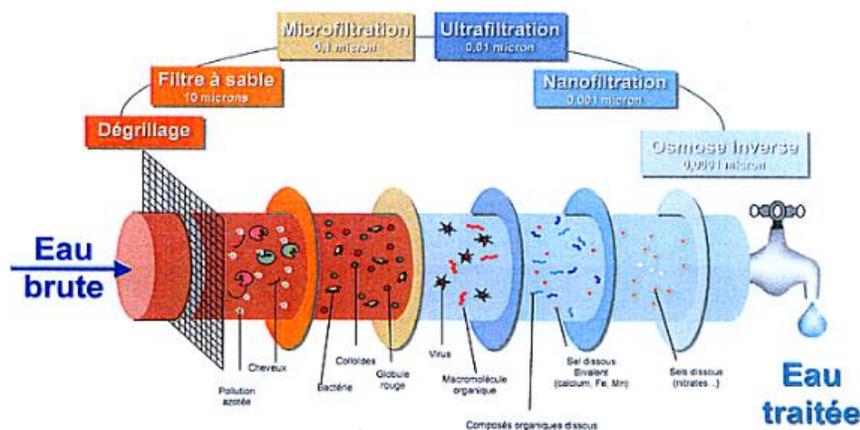


Figure I.8 : Différents niveau de filtration.

I.6.3. Membranes Nanofiltration :

Les membranes NF sont un type relativement récent de membranes à pression de 25 bars, et se situent entre les membranes d'osmose inverse (RO) et d'ultrafiltration (UF) [29]. Le terme nanofiltration est utilisé pour décrire les membranes d'osmose inverse à « film souple » ou à « film serré » avec des diamètres de pores supérieurs à environ 1 nanomètre. La définition d'une nanomembrane NF est basée sur certaines propriétés approximatives [30] : diamètres de pores inférieurs à 2 nm, passage d'une quantité raisonnable d'ions monovalents (> 30 %) à travers la membrane, rejet significatif d'ions multivalents (>90 %), et une valeur de coefficient de poids moléculaire maximal pour les espèces neutres dans l'intervalle de 150 à 2 000 Daltons.

I.6.4. Osmose inverse :

L'osmose inverse est un procédé de séparation membranaire sous pression permettant d'éliminer la plupart des contaminants dissous de l'eau. Ce procédé utilise l'inverse de l'osmose naturelle. La pression appliquée dans le procédé d'osmose inverse est influencée par la concentration de soluté à l'alimentation. Par conséquent, plus la concentration de soluté est

élevée, plus la pression requise pour produire de l'eau osmosée est élevée. Néanmoins, l'osmose inverse permet d'éliminer divers contaminants et sels de l'eau grâce à une membrane semi-perméable qui ne laisse passer que l'eau. Le transport de l'eau à travers les membranes d'osmose inverse est assuré par l'application d'une pression hydraulique (figure I.9) et contrôlé par le mécanisme de diffusion en solution. Il n'existe aucune voie ouverte pour le mécanisme d'écoulement interstitiel [31]. Dans le modèle de diffusion en solution, le transport de l'eau à travers la couche dense se déroule en trois étapes distinctes : l'adsorption de l'eau à la surface de la membrane, la diffusion des molécules d'eau à travers la membrane et enfin la désorption de l'eau côté perméat [31].

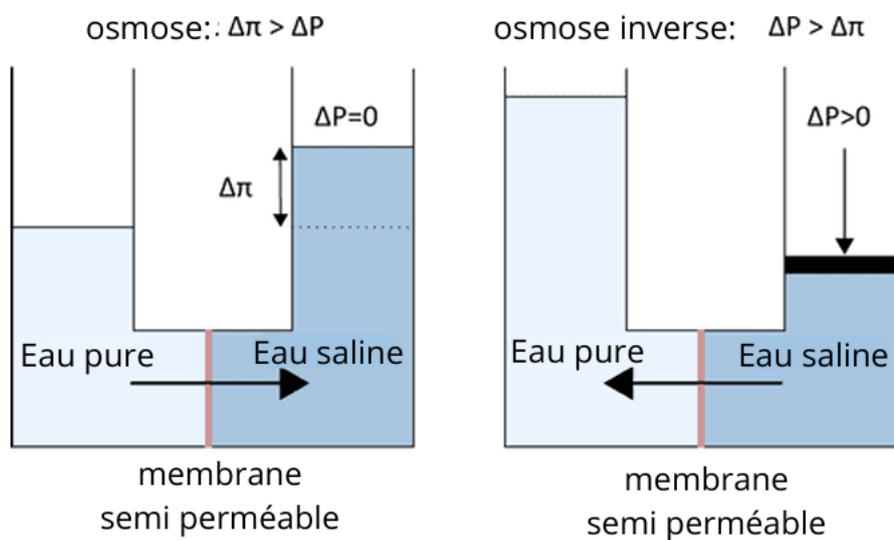


Figure I.9: Principe de l'osmose et de l'osmose inverse.

I.7. Technique de préparation des membranes :

Les techniques utilisées pour fabriquer des membranes polymériques dépendent du choix du polymère, de la structure membranaire souhaitée ainsi que de la morphologie spécifique nécessaire à des séparations bien définies. Les méthodes les plus couramment employées incluent l'électrofilage, la gravure, la polymérisation interfaciale, l'étirement et l'inversion de phase. Parmi celles-ci, la méthode d'inversion de phase est la plus répandue pour la production de membranes polymériques commerciales. Elle consiste à transformer le polymère d'un état liquide à un état solide de manière contrôlée.

I.7.1. Inversion de phase :

La méthode d'inversion de phase est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour la fabrication de membranes polymériques. Elle repose sur la transformation d'une solution polymère liquide en une structure solide et poreuse, grâce à un processus de séparation de phases. Concrètement, une solution de polymère, généralement dissous dans un solvant, est mise en contact avec un non-solvant tel que l'eau.

Cette interaction provoque une séparation en deux phases distinctes : une phase riche en polymère, qui forme la matrice solide de la membrane, et une phase pauvre en polymère, majoritairement liquide, qui génère les pores. Ces pores jouent un rôle essentiel dans les performances de la membrane, notamment pour les processus de filtration et de séparation.

Il existe plusieurs variantes du procédé, selon la manière dont la séparation de phases est provoquée :

I.7.2. Précipitation par Immersion dans un bain non-solvant (NIPS – Non-solvent Induced Phase Separation) :

Cette technique consiste en l'immersion de la solution polymérique, étalée sur un support approprié, dans un bain contenant le non solvant (coagulant). La séparation de phase (formation de membrane) est due à l'échange diffusif entre le solvant et le non solvant. La structure de la membrane dépend de la vitesse d'échange (transfert de masse) et de la séparation de phase [32].

I.7.3. Séparation de phase induite par la vapeur VIPS :

Solution de polymère est placée dans un environnement contenant un non - solvant (habituellement exposé à faire contenant de la vapeur d'eau en tant que non - solvant). Le non solvant est absorbé par la solution de polymère et il en résulte une démixtion et la membrane est formée. Le film polymérique permet d'obtenir une structure poreuse sans couche superficielle.

I.8. Modes de fonctionnement des procédés membranaires :

Selon le mode de passage du fluide à travers la membrane, les procédés de séparation membranaires sont classés en :

I.8.1 frontale/ tangentiels :

- **Filtration frontale :**

Le mode de filtration frontale consiste à faire passer la solution à filtrer perpendiculairement à la membrane, sous l'effet d'une différence de pression. Le liquide traverse la membrane, tandis que les particules à éliminer s'accumulent à la surface du support filtrant. Cette accumulation peut entraîner une diminution progressive du flux de perméation, en raison du colmatage de la membrane. Ce mode de filtration est particulièrement efficace pour les solutions peu concentrées et peu colmatantes. Il est largement utilisé dans le traitement de l'eau potable [27].

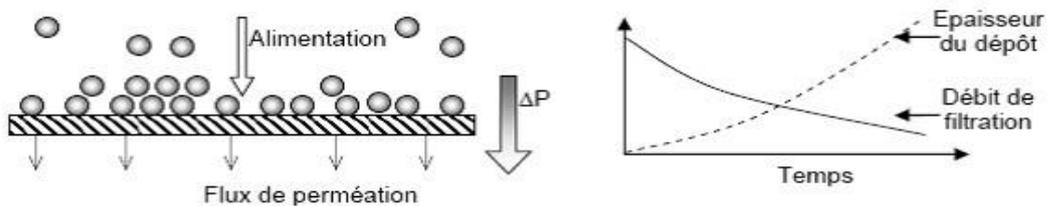


Figure I.10 : Principe de fonctionnement de la filtration frontale

- **Filtration tangentiels :**

Dans ce cas, la solution à filtrer circule parallèlement à la membrane, comme illustré dans la figure I.11. Le fonctionnement du système de filtration est continu. L'accumulation des espèces retenues à la surface de la membrane est moins importante que dans le cas de la filtration frontale.

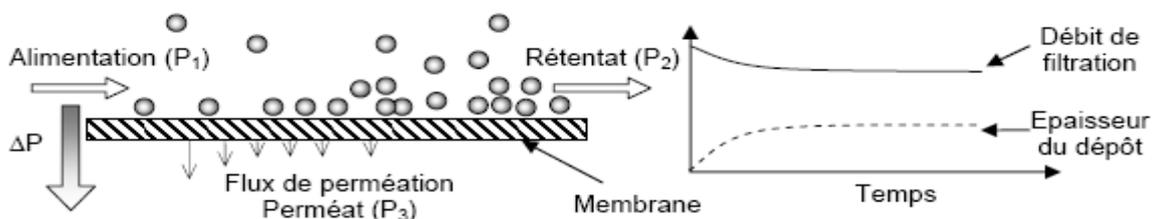


Figure I.11: Filtration en mode tangentiel

Pour assurer une circulation rapide du liquide le long de la membrane, des pompes à fort débit et à forte consommation d'énergie sont nécessaires. Bien que la filtration tangentielle soit plus énergivore, elle présente l'avantage de limiter la formation de dépôts sur la membrane, grâce aux forces de cisaillement générées par l'écoulement tangentiel du liquide.

I.8.2. Flux constant ou pression constante :

Le gradient de pression peut être généré par le fonctionnement d'une pompe qui fait circuler le liquide au-dessus de la membrane ; la pression transmembranaire étant régulée par une vanne en fin de module (Figure I.13). L'opération fonctionne alors à pression constante. Si par contre la pompe est installée coté perméat le flux de perméation est régulé par la pompe et l'opération fonctionne alors à flux constant (Figure I.12) [33].

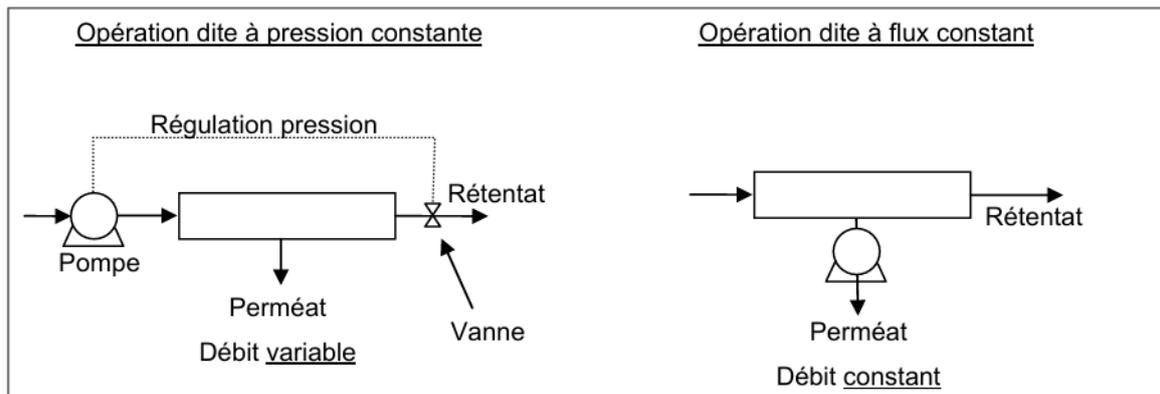


Figure I.12 : Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : pression constante et flux constant

I.9. caractéristiques des membranes :

I.9.1. Perméabilité d'une membrane :

La perméabilité (L_p) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP) [34].

$$L_p = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad \text{Équation I.1}$$

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) :

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad \text{Équation I.2}$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation (I.2) dans l'équation (I.1), on obtient :

$$L_p = \frac{Q_p}{S \cdot \Delta P m} \quad \text{Équation I.3}$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔP , comme la figure (I.13)

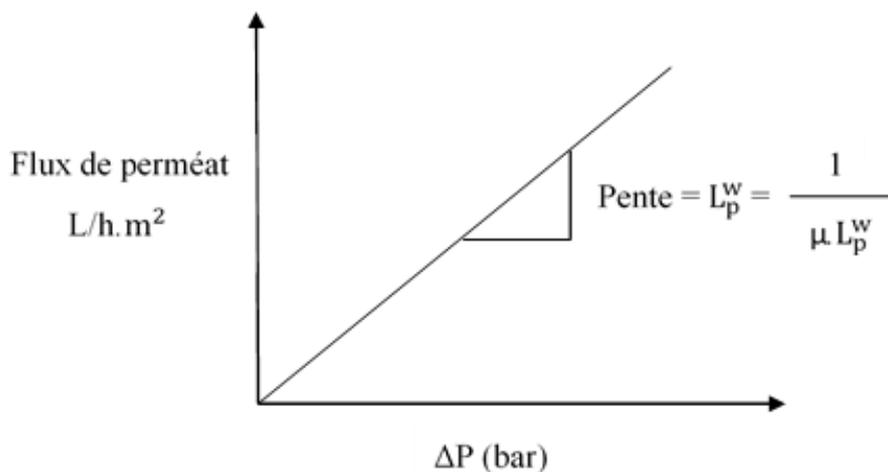


Figure I.13: Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.

I.9.2.Sélectivité d'une membrane :

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle. C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la traversent. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique [35] . 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. Dans le cas de l'osmose inverse, le soluté de référence est souvent le chlorure de sodium (NaCl), compte tenu du fait que la déminéralisation de l'eau est l'application la plus importante. On trouve ainsi couramment des membranes d'osmose inverse qui ont été développées soit pour le dessalement de l'eau de mer et qui ont un taux de rejet au chlorure de sodium de 99 % environ, soit pour le dessalement des eaux saumâtres et

qui ont un taux de rejet au NaCl de 96 % et cela dans des conditions opératoires déterminées (pression, température) [36].

La rétention d'une membrane pour un soluté donné est quantifiée expérimentalement par son taux de rejet observé T_R :

$$T_R = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad \text{Équation I.4}$$

Avec :

C_a : est la concentration en soluté dans la solution d'alimentation (mg/L).

C_p : Concentration du perméat (mg/L).

I.10. phénomène de Polarisation de concentration :

Lorsqu'un gradient de pression transmembranaire est appliqué, le solvant et les solutés sont entraînés par convection vers la membrane. Les solutés, partiellement ou totalement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci, provoquant une surconcentration à l'interface membrane/solution externe. Ce gradient de concentration engendre un flux de diffusion du soluté en sens opposé, visant à rétablir l'équilibre des concentrations. La concentration du soluté à l'interface membrane/solution externe augmente progressivement jusqu'à atteindre un état stationnaire. À ce stade, le flux de soluté traversant la membrane correspond au flux convectif dirigé vers la membrane, diminué du flux diffusif opposé, induit par le gradient de concentration (Figure 1-14).

La théorie du film est le modèle le plus couramment utilisé pour décrire ce phénomène, appelé polarisation de concentration. Selon cette théorie, le transfert de matière en solution se produit uniquement dans une zone proche de la membrane, appelée couche limite ou couche de polarisation, d'épaisseur δ . L'épaisseur de cette couche dépend principalement des conditions hydrodynamiques à l'intérieur du module, en particulier de la vitesse d'écoulement du fluide à la surface de la membrane [37].

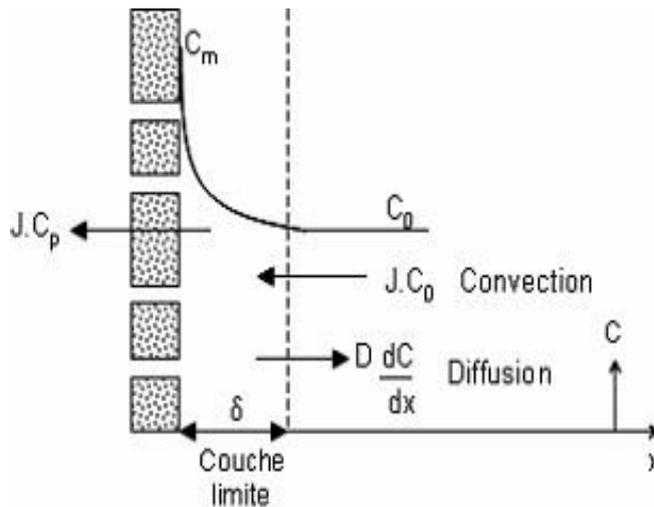


Figure I.14 : Représentation de la couche de polarisation

I.11. Colmatage membranaire :

I.11.1. Généralités sur le colmatage :

Le colmatage est défini comme un processus entraînant une perte de performance de la membrane, principalement dû à l'accumulation de matière à sa surface. La conséquence la plus problématique du colmatage est la diminution, parfois très prononcée, du flux de perméation au cours du temps. Ce phénomène peut également engendrer d'autres effets, directs ou indirects, tels qu'une réduction de la durée de vie utile des membranes ainsi qu'une augmentation de la fréquence des opérations de nettoyage, nécessitant des arrêts périodiques du système de filtration.

I.11.2. Facteurs influençant le colmatage :

Le colmatage résulte de plusieurs phénomènes interdépendants : la convection du fluide, la diffusion des espèces présentes en solution, ainsi que les interactions de surface entre les particules, et entre celles-ci et la membrane. La convection est principalement influencée par la pression transmembranaire appliquée, tandis que la diffusion dépend de la nature des particules et des solutés en présence. Quant aux interactions de surface, elles sont déterminées par les caractéristiques des espèces filtrées et la force ionique du milieu environnant. Ainsi, une compréhension approfondie des propriétés physico-chimiques des fluides est tout aussi essentielle que la maîtrise des caractéristiques des membranes et des conditions hydrodynamiques [38].

Paramètres influençant le colmatage sur les membranes :

- La dimension des pores
- La charge de surface
- L'hydrophobicité

I.11.3. Mécanismes de colmatage des membranes :

Les mécanismes de colmatage des membranes demeurent complexes, les solutés et particules peuvent colmater la membrane du fait d'interactions physiques et/ou chimiques spécifiques entre la membrane et les composés présents en solution, ou entre les composés eux-mêmes, entraînant ainsi une résistance additionnelle au transfert. Ces interactions sont généralement attribuées à un ou plusieurs des mécanismes suivants :

- Formation de dépôt ou de gel,
- Blocage des pores,
- Adsorption.

La prépondérance relative de chacun de ces phénomènes peut dépendre tant de la membrane (matériau, seuil de coupure) que de la nature des solutés, des caractéristiques du milieu (pH, température, force ionique, etc.) ou encore des conditions opératoires [39].

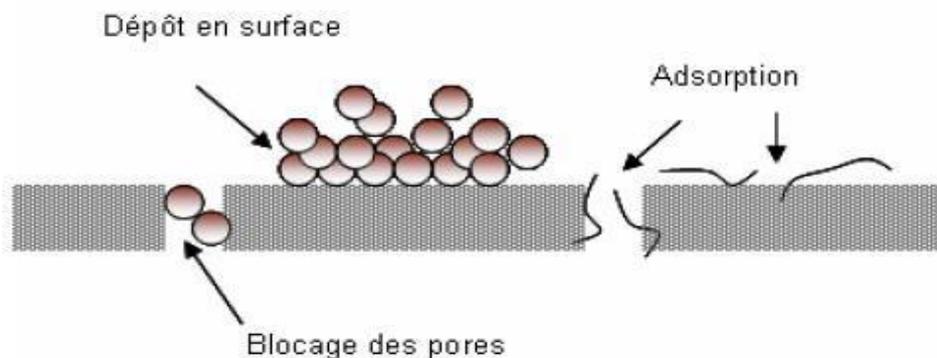


Figure I.15 : Schéma des différents mécanismes de colmatage d'une membrane.

I.12. Nettoyage des membranes :

Il existe différentes méthodes de nettoyages de membranes visant à récupérer le flux d'eau. Elles consistent en des nettoyages physiques, chimiques ou d'une combinaison des deux. Les méthodes de nettoyage physique consistent en un rinçage de surface et/ou un rétro-lavage. Le

rinçage de surface peut éliminer la couche de colmatage via la force de cisaillement générée par l'écoulement tangentiel (Figure I.14). (Mi and Elimelech 2010) [40]. Cette méthode consomme de l'eau propre pendant le rinçage, ce qui entraîne une diminution de la récupération réelle de l'eau (She et al. 2016) [41].

I.13 : Principe général et mécanismes d'élimination des rejets par procédé membranaire :

Le mécanisme d'élimination dans les procédés de séparation membranaire est relativement simple et repose généralement sur plusieurs phénomènes : l'exclusion de taille ou encombrement stérique, l'effet d'exclusion de Donnan (répulsion électrostatique), ainsi que l'adsorption de certains contaminants spécifiques par la membrane. La figure 1.16 illustre les différents mécanismes de séparation des solutés selon le type de membrane utilisé. Il est à noter que certains procédés membranaires peuvent combiner plusieurs de ces mécanismes simultanément [42].

I.13.1 : Exclusion de taille / encombrement stérique :

La membrane agissant comme une barrière physique, l'exclusion de taille est l'un des mécanismes prédominants dans le processus de séparation membranaire [43]. Ce mécanisme dépend principalement de deux facteurs : la taille des pores de la membrane et celle des contaminants ciblés. La caractérisation microscopique des pores peut être réalisée à l'aide de techniques telles que la porosimétrie ou les expériences de coupure selon le poids moléculaire (MWCO – Molecular Weight Cut-Off). En déterminant précisément la taille des pores d'une membrane donnée, il est possible de prédire quels types de contaminants elle pourra éliminer efficacement [43].

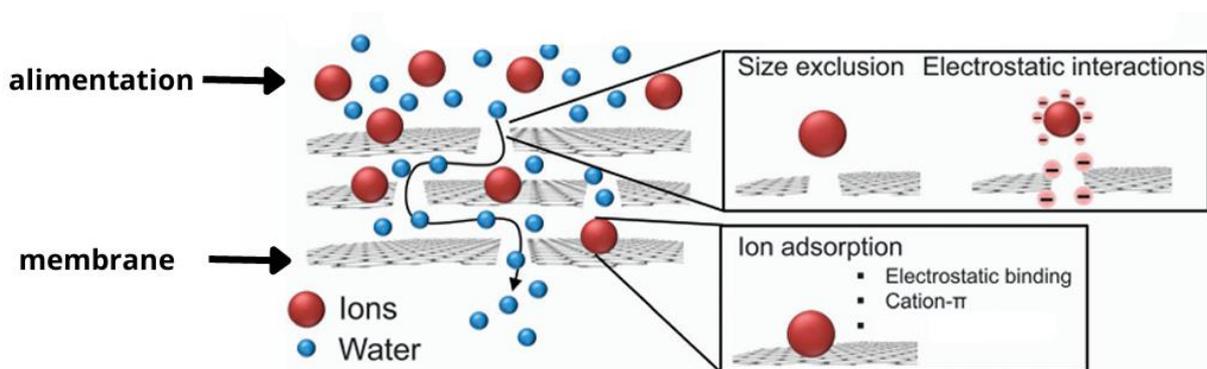


Figure I.16: Mécanisme d'élimination par séparation membranaire

La figure 1.14 (a) montre la taille de coupure des contaminants pouvant être rejetés par différents processus membranaires. Outre l'exclusion de taille, d'autres mécanismes interviennent dans la séparation membranaire, notamment l'effet d'exclusion de Donnan et l'adsorption. L'effet de Donnan repose sur des phénomènes d'interactions électrostatiques entre les solutés et la membrane. Lorsqu'une membrane est chargée électriquement (positive ou négative), elle tend à repousser les ions ou molécules portant une charge similaire. Ce phénomène réduit ainsi la perméabilité des solutés de même charge, même s'ils sont suffisamment petits pour passer à travers les pores. Ce mécanisme est particulièrement important dans les membranes nanofiltrantes et échangeuses d'ions. Par ailleurs, l'adsorption joue également un rôle dans l'élimination des contaminants. Elle désigne la fixation de certaines molécules à la surface ou à l'intérieur de la membrane, en raison d'interactions chimiques ou physiques (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, interactions hydrophobes, etc.). Ce mécanisme est souvent spécifique à certains composés, notamment les polluants organiques ou les métaux lourds, et dépend des propriétés de surface de la membrane ainsi que de la nature des solutés en solution.

I.14. Les dernières avancées en nanotechnologie :

La nanotechnologie est un terme inventé par le chercheur japonais Norio Taniguchi en 1974 pour désigner la production de structures à l'échelle nanométrique, par réorganisation de la matière atome par atome ou molécule par molécule.

I.14.1. les nanomatériaux :

Les nanomatériaux sont des matériaux contenant des composants fabriqués dont au moins une des dimensions ne dépasse pas 100 nanomètres. Les matériaux unidimensionnels à l'échelle nanométrique sont généralement de fines couches, telles que des films ou des revêtements de surface. Les matériaux bidimensionnels comprennent les nanofils et les nanotubes, tandis que les matériaux tridimensionnels incluent les nanoparticules. Les nanomatériaux nanocristallins, constitués de grains de taille nanométrique, font également partie de cette catégorie.

Les propriétés spécifiques des nanomatériaux sont principalement déterminées par deux facteurs :

1. Une surface spécifique très élevée (rapport surface/volume),
2. Des effets quantiques liés au confinement de la matière à l'échelle nanométrique.

Ces caractéristiques peuvent profondément modifier, voire améliorer, certaines propriétés physiques, chimiques ou mécaniques, telles que la réactivité chimique, la résistance mécanique, ou encore les propriétés électriques et optiques.

Dans les nanomatériaux de plus grande taille (à l'échelle supérieure du domaine nanométrique), d'autres effets deviennent significatifs, tels que :

- la tension de surface,
- l'adhésivité,
- ou encore le mouvement brownien, c'est-à-dire le déplacement aléatoire de particules plus grosses induit par le bombardement de molécules ou d'atomes plus petits.
- Ce dernier effet rend le contrôle direct d'atomes ou de molécules individuels extrêmement complexe à l'échelle pratique [44].

I.14.2. Les nanoparticules :

Les nanoparticules sont largement présentes dans la nature. Elles sont notamment produites par des processus photochimiques, ainsi que par l'activité biologique des plantes. Les nanoparticules manufacturées, comme les oxydes métalliques, sont beaucoup moins nombreuses que celles issues de sources naturelles ou générées par les polluants atmosphériques. Toutefois, ces nanoparticules synthétiques présentent des propriétés nouvelles qui suscitent un intérêt croissant dans divers domaines [45].

Parmi les nanoparticules les plus étudiées dans les recherches récentes, on retrouve le graphène, les zéolites, les nanotubes de carbone (NTC), la silice, l'argent, le dioxyde de titane (TiO_2), ainsi que divers autres oxydes métalliques [46].

I.15 : Préparation de membranes par incorporation de nanomatériaux :

L'incorporation de nanomatériaux, tels que les nanoparticules, permet de modifier la structure des membranes à l'échelle moléculaire. Cette modification améliore plusieurs de leurs propriétés, notamment la résistance mécanique, la perméabilité, la sélectivité, ainsi que la résistance aux conditions de fonctionnement extrêmes (température, pH, encrassement, etc.). L'utilisation de nanomatériaux constitue ainsi une approche prometteuse pour le développement de membranes plus performantes et durables.

I.15.1. Membranes nanocomposites conventionnelles :

Les membranes nanocomposites conventionnelles sont fabriquées par l'incorporation directe de nanomatériaux dans la solution de coulée (également appelée dope solution), avant le

processus d'inversion de phase. Cette incorporation influence la morphologie de la membrane ainsi que ses performances finales, notamment en termes de perméabilité, de résistance mécanique et de propriétés antifouling [46].

I.15.2. Substrat composite à couches minces nanocomposites :

Un intérêt croissant se manifeste pour l'utilisation de substrats nanocomposites dans la fabrication des membranes composites à film mince (TFC, Thin-Film Composite). Dans cette approche, des nanomatériaux sont incorporés dans le polymère constituant le substrat, lequel est ensuite utilisé comme support pour la formation de la couche active par polymérisation interfaciale (IP). Bien que les recherches sur l'application de cette technologie aux membranes d'osmose inverse (RO) soient encore limitées, certaines études ont montré que les membranes TFC dotées de substrats nanocomposites présentent un flux de perméat plus élevé que les membranes TFC classiques [47].

I.15.3. Membranes nanocomposites à couches minces (TFN) :

Les membranes nanocomposites à couches minces, appelées **TFN** (*Thin-Film Nanocomposite*), sont fabriquées par l'incorporation de nanoparticules dans la fine couche de polyamide (PA) à l'aide de la technique de polymérisation interfaciale (IP). La solubilité des nanomatériaux détermine dans quelle phase aqueuse ou organique sont dispersés au cours du processus. Les propriétés clés des membranes TFN, telles que la sélectivité, la perméabilité et la résistance à l'encrassement, dépendent principalement des caractéristiques de cette fine couche de polyamide.

I.15.4. Le nanocomposite situé à la surface de la membrane :

Les performances d'une membrane, notamment en termes de capacité de séparation et de résistance à l'encrassement (antifouling), dépendent non seulement de sa structure interne, de sa porosité et de son épaisseur, mais également de ses propriétés de surface, telles que la densité de charge, la taille des pores, la rugosité et le caractère hydrophile. La modification de surface constitue ainsi une approche efficace pour améliorer significativement l'efficacité des membranes dans les applications de traitement de l'eau. Des membranes nanocomposites à fonctionnalisation de surface ont été développées afin de modifier les propriétés superficielles de la membrane sans altérer sa structure intrinsèque. Pour cela, diverses techniques telles que la greffe chimique, le revêtement ou dépôt de couches fines, ainsi que l'auto-assemblage ont été utilisées. Ces méthodes exploitent les propriétés uniques des nanomatériaux, telles que

leur forte capacité de liaison et leur réactivité de surface, afin d'apporter les modifications désirées [47].

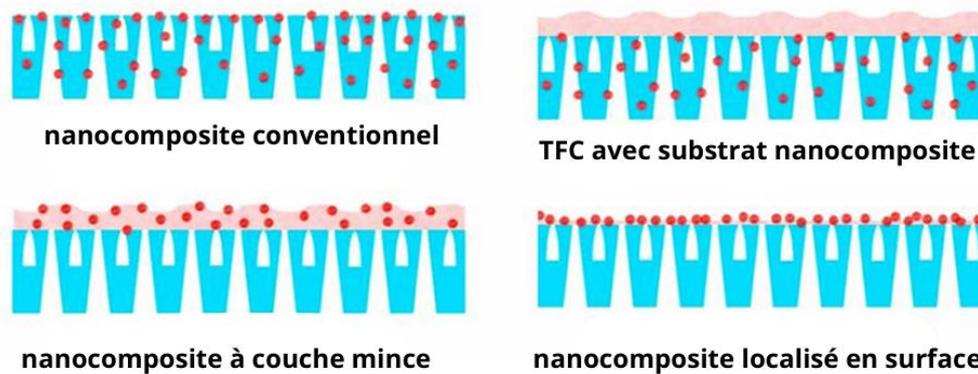
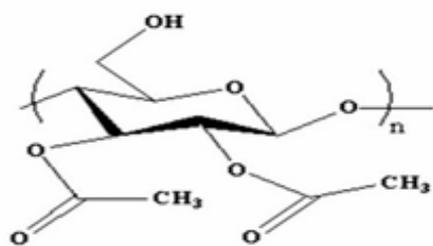
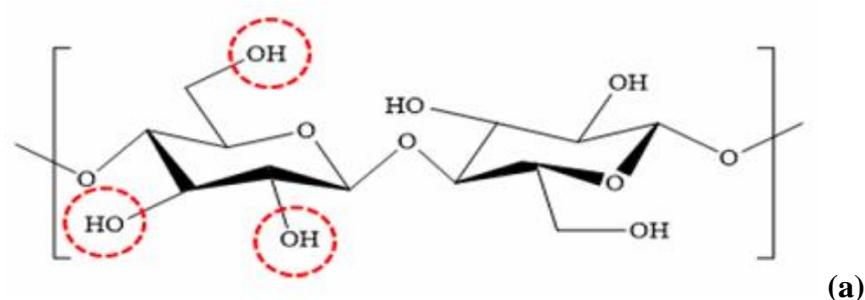


Figure I.17 : types des membranes nanocomposites

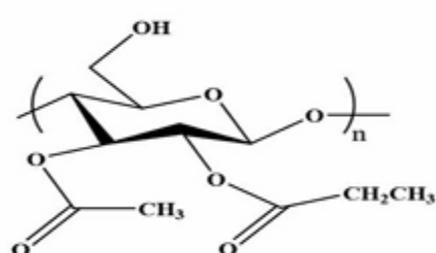
I.16 : Un aperçu sur les dérivés cellulose : Cellulose acétate / Cellulose acétate propionate :

Face aux préoccupations environnementales croissantes, les chercheurs s'orientent de plus en plus vers l'utilisation de polymères écologiques issus de ressources renouvelables. Parmi ces matériaux, la cellulose occupe une place centrale. Il s'agit du polymère organique naturel le plus abondant sur Terre, principalement extrait des parois cellulaires des plantes, et apprécié pour ses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et une bonne résistance mécanique. Les membranes fabriquées à partir d'acétate de cellulose (CA) héritent de ces avantages : elles sont hydrophiles, économiques, faciles à produire, et présentent une bonne résistance au colmatage. Toutefois, elles souffrent de certaines limitations, notamment une sensibilité à la compression, à l'hydrolyse (utilisables uniquement entre pH 4 et 6), aux attaques microbiennes, ainsi qu'à une dégradation thermique au-delà de 35 °C. Leur faible cristallinité les rend néanmoins solubles dans des solvants organiques comme l'acétone, le DMF ou le DMSO. Pour pallier ces limites, l'incorporation du propionate d'acétate de cellulose (CAP) apparaît comme une alternative intéressante. Ce dérivé, plus hydrophobe grâce à ses groupes propionyle, confère aux membranes une meilleure résistance à l'humidité,

une stabilité dimensionnelle accrue et une flexibilité mécanique supérieure, réduisant les risques de déformation ou de fissuration sous contrainte. Le CAP permet aussi une meilleure maîtrise de la structure des membranes grâce à sa solubilité dans divers solvants, ce qui le rend adapté aux techniques telles que la phase inversion ou l'électrofilage. Combinées à des nanomatériaux, les membranes à base de CAP forment des structures hybrides efficaces pour le rejet d'ions, la filtration de polluants, ou encore le traitement d'effluents industriels. Enfin, bien qu'il soit moins biodégradable que la cellulose native, le CAP demeure partiellement biodégradable et issu de ressources renouvelables, s'inscrivant ainsi dans une démarche durable répondant aux enjeux environnementaux actuels [48].



(b)



(c)

Figure I.18: Structure de cellulose (a), e Cellulose acétate (b) et Cellulose acétate propionate (c)[49].

I.17. Le graphène et l'oxyde de graphène :

Le graphène est une structure bidimensionnelle constituée d'atomes de carbone arrangés selon un réseau hexagonal, comme illustré à la figure I.19. Chaque maille hexagonale comprend deux atomes de carbone, chacun possédant quatre électrons de valence. Trois de ces électrons participent à des liaisons σ avec les atomes voisins, assurant la cohésion de la structure, tandis que le quatrième électron occupe une orbitale π délocalisée, ce qui confère au graphène une excellente conductivité électrique. Cette configuration électronique unique fait du graphène l'un des meilleurs conducteurs d'électricité à température ambiante [50].

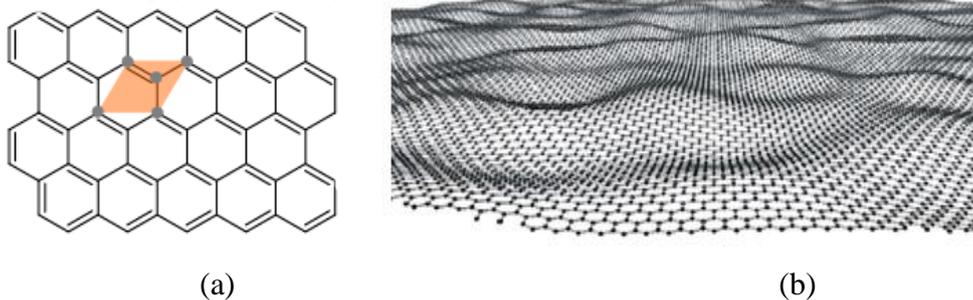


Figure I.19 : (a) Structure 2D du réseau en nid d'abeille du graphène et (b) plan de graphène

Récemment, le graphène a suscité un fort intérêt en tant que nano-remplisseur alternatif à base de carbone pour la préparation de nanocomposites polymères. Sa structure en réseau de carbone offre de nombreuses possibilités de fonctionnalisation chimique, ouvrant ainsi la voie à diverses applications avancées. L'un des dérivés les plus étudiés dans ce contexte est l'oxyde de graphène (GO). Bien que l'oxydation du graphène induise certaines distorsions structurales, elle conserve néanmoins l'architecture en couches caractéristique de la structure de base.

Le GO a été découvert pour la première fois par Brodie en 1859. Il présente une nature hydrophile due à sa bonne dispersibilité dans l'eau, principalement attribuée à la présence de groupes fonctionnels ionisables (comme les groupes carboxyles $-\text{COOH}$) situés sur les bords des feuillets. Sur le plan basal, on retrouve des groupes époxy ($-\text{O}-$) et hydroxyles phénoliques ($-\text{OH}$), associés à des domaines aromatiques non oxydés, formant ainsi des "îlots" polyaromatiques hydrophobes. Cette combinaison confère au GO un caractère amphiphile : un plan basal hydrophobe avec des bords hydrophiles. Cette dualité structurale est particulièrement avantageuse pour son incorporation dans les matrices polymères. Ainsi, le GO est largement utilisé comme agent de renforcement dans les membranes à base de polymères, où il contribue à améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et barrières des

matériaux [51], [52]. La figure I.20 illustre notamment la distribution espacée des groupes hydroxyles, réduisant les répulsions électrostatiques entre eux.

. [53], [54]

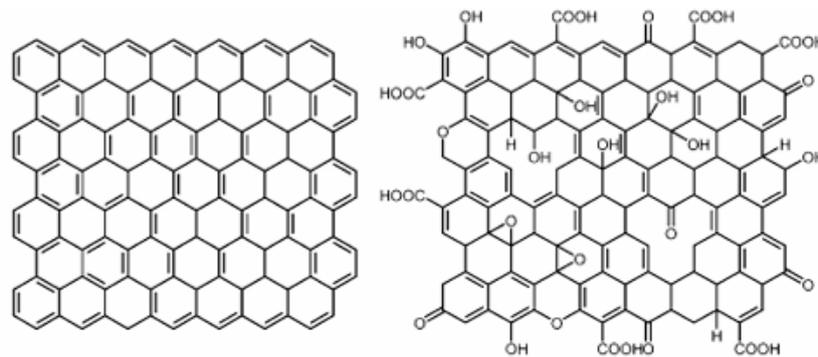


Figure I.20: Oxydation d'une feuille de graphène pour former de l'oxyde de graphène.

L'oxyde de graphène (GO) joue un rôle de plus en plus important dans le domaine du dessalement, notamment grâce à ses propriétés structurales et chimiques uniques qui le rendent particulièrement adapté aux membranes de séparation d'eau. Sa structure en feuillets fins avec des groupes fonctionnels oxygénés ($-OH$, $-COOH$, $-O-$) rend le GO hautement hydrophile, ce qui facilite le passage de l'eau tout en rejetant efficacement les ions et les contaminants.

Dans les membranes composites ou hybrides, l'incorporation du GO améliore plusieurs paramètres clés :

- **Perméabilité à l'eau accrue** : la nature hydrophile du GO attire les molécules d'eau, augmentant le flux.
- **Sélectivité ionique améliorée** : les feuillets de GO créent des nano-canaux régulant le passage de l'eau tout en bloquant efficacement les sels dissous.
- **Résistance mécanique et thermique renforcée** : les membranes contenant du GO présentent une meilleure stabilité sous pression et à des températures modérées.
- **Propriétés antibactériennes** : le GO limite la prolifération bactérienne sur les surfaces membranaires, ce qui prolonge la durée de vie des membranes.

Le GO est donc largement étudié pour des applications telles que l'osmose inverse (RO), l'osmose directe (FO), ou encore la nanofiltration (NF), où il est intégré à différentes matrices polymères (comme l'acétate de cellulose ou le polyamide) pour améliorer les performances de dessalement. Des études montrent qu'il est possible d'obtenir des taux de rejet de sels élevés

tout en maintenant un bon flux d'eau, ce qui en fait un candidat de choix pour les technologies de purification d'eau de mer ou d'eaux saumâtres [55].

La fabrication de membranes de dessalement à partir d'une combinaison d'acétate de cellulose (CA), de propionate d'acétate de cellulose (CAP) et d'oxyde de graphène (GO) présente un fort potentiel pour améliorer les performances en séparation. Le mélange CA/CAP permet d'équilibrer l'hydrophilie (apportée par le CA) et la stabilité mécanique et chimique (apportée par le CAP), tandis que l'ajout du GO renforce la perméabilité à l'eau, la sélectivité ionique et la résistance au colmatage. Cette synergie entre polymères et nanomatériau aboutit à des membranes hybrides performantes, capables de rejeter efficacement les sels tout en maintenant un flux d'eau élevé, ce qui est essentiel pour le dessalement durable des eaux de mer ou saumâtres.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODE

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODE

II.1.Introduction :

Ce chapitre décrit le matériel, les protocoles de synthèse ainsi que les techniques de caractérisation employés dans le cadre de cette étude. Sur le plan méthodologique, il présente les réactifs utilisés pour la fabrication des membranes organiques planes, et détaille les étapes d'élaboration des membranes polymères à base d'acétate de cellulose (AC) et d'acétate de cellulose propionate (CAP), obtenues par la méthode d'inversion de phase.

La deuxième partie traite les différentes techniques de caractérisation notamment, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Calorimétrie différentiel à balayage (DSC) et l'absorption de l'eau. Une description détaillée du dispositif expérimental mise en place pour tester les films membranes élaborées est présenté afin d'évaluer les performances des différentes membranes sélectionnées du point de vue perméabilité à l'eau, flux et rétention des solutés chargés. Dans cette partie, les diverses techniques analytiques utilisées tout au long de nos expérimentations sont également présentées.

II.2.Produits chimiques :

II.2.1. Les polymères :

A-Acétate de cellulose (CA) :

L'acétate de cellulose noté AC [N°CAS : 9004-35-7, son poids moléculaire $\approx 50\ 000\text{g/l}$] est un polymère semi-synthétique obtenu par estérification de la cellulose naturelle avec l'anhydride acétique, cela signifie que certains groupes hydroxyles (-OH) de la cellulose sont remplacés par des groupes acétate (-O-CO-CH₃) .

L'acétate de cellulose est un matériau plastique renouvelable découvert en 1865 et commercialise sous forme de poudre blanche, inodore et non toxique. Il est insoluble dans l'eau et est utilisé dans de nombreux domaines industriels, notamment la préparation de membranes polymères [56].

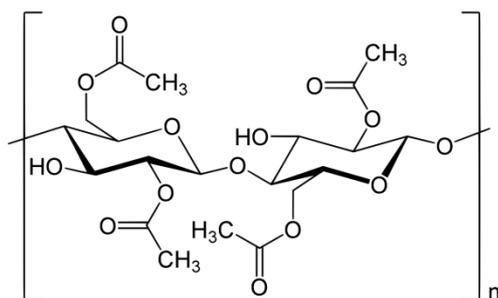


Figure II.1 : Structure moléculaire d'acétate de cellulose [57].

B-Acétate de cellulose propionate(CAP) :

L'acétate de cellulose propionate (CAP) [N° CAS : 9004-36-8 ; poids moléculaire $\approx 75\ 000$ g/mol] est un polymère semi-synthétique obtenu par estérification partielle des groupes hydroxyles (-OH) de la cellulose avec des groupes acétyle (-C(O)CH₃) et propionyle (-C(O)CH₂CH₃).

Il se présente sous forme de poudre blanche, avec une teneur élevée en groupes hydroxyles, ce qui lui confère une bonne réactivité. Le CAP est facilement soluble dans divers solvants organiques et possède une teneur en propionyle d'environ 42,5 % en poids [58].

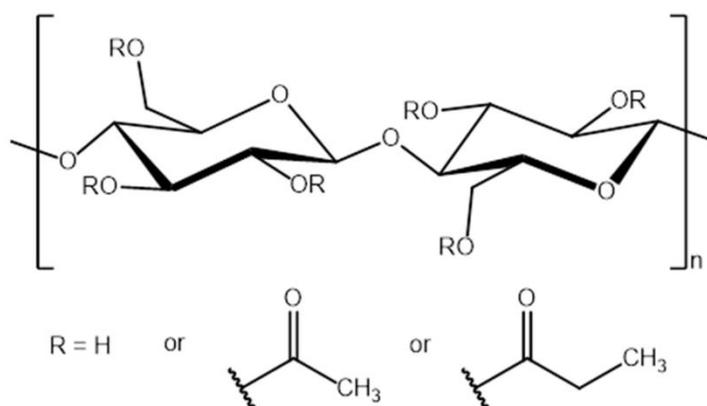


Figure II.2 : Structure moléculaire d'acétate de cellulose propionate

II.2.2. Les solvants :

A. N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) :

La N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [N° CAS : 872-50-4, Formule chimique : C₅H₉NO] est un solvant polaire aprotique aux propriétés remarquables. Elle se présente sous la forme d'un liquide incolore à légèrement jaunâtre, caractérisé par un fort pouvoir solvant, un point d'ébullition élevé, un point de congélation bas, ainsi qu'une bonne stabilité thermique et

chimique. Grâce à ces caractéristiques, la NMP est largement utilisée dans de nombreux domaines industriels, notamment dans la synthèse de polymères, la fabrication de membranes, l'industrie pharmaceutique, et les procédés de nettoyage [59].

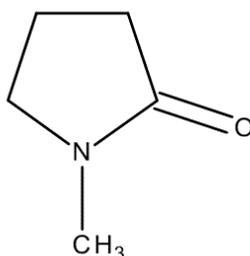


Figure II.3 : Structure moléculaire du n-méthyl-2-pyrrolidone

B. L'acétone :

L'acétone [N° CAS : 67-64-1, Formule chimique : C₃H₆O] est un solvant organique liquide transparent, apolaire, hautement volatil et inflammable. Elle est totalement miscible avec l'eau ainsi qu'avec de nombreux solvants organiques tels que l'éthanol, le diméthyléther et les esters. Grâce à ses propriétés, l'acétone est un excellent solvant pour une grande variété de composés organiques et minéraux.

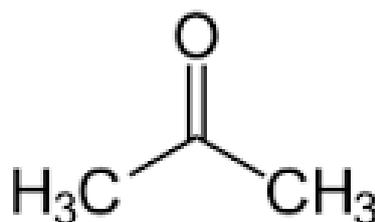


Figure II.4 : Structure moléculaire de l'acétone

II. 2.3. Les additifs :

A- Méthanol :

Méthanol [N° CAS : 67-56-1, Formule chimique : CH₄O], également connu sous le nom d'alcool méthylique, est le plus simple des alcools. Il se présente sous forme d'un liquide

incolore, léger, volatil, inflammable et toxique. À température ambiante, il s'agit d'un solvant polaire couramment utilisé dans l'industrie chimique.

Dans le cadre de la préparation des membranes, le méthanol est employé comme non-solvant. Il favorise la coagulation et l'intégration homogène du polymère dans le bain de précipitation, tout en évitant une précipitation prématurée. Il permet également de provoquer une inversion de phase contrôlée à l'échelle microscopique, ce qui améliore la porosité finale de la membrane.

B- acide acétique(AA) :

L'acide acétique [N°CAS : 64-19-7, formule chimique : $C_2H_4O_2$ ou CH_3COOH], également appelé acide éthanoïque, est un liquide incolore, inflammable et à forte odeur caractéristique [60]. Il est couramment utilisé comme additif alimentaire, mais aussi dans la fabrication de polymères tels que l'acétate de cellulose (CA) et l'acétate de cellulose propionate (CAP), où il joue un rôle important en tant que plastifiant ou agent de solubilisation. Dans les mélange polymérique, il améliore la mobilité des chaînes polymériques, ce qui facilite la formation d'une solution homogène avec des polymères tels que l'acétate de cellulose (CA) ou l'acétate de cellulose propionate (CAP).

C-Formaldéhyde(FA) :

Le formaldéhyde [N°CAS : 50-00-0, formule chimique : CH_2O] est un composé organique appartenant à la famille des aldéhydes. Il est couramment utilisé en laboratoire sous forme de solution aqueuse à 35 %, connue sous le nom de formol. Cette solution est un liquide incolore, très réactif, et réputé pour ses propriétés désinfectantes, fixatrices et stabilisatrices. Dans le cadre de la préparation de films polymères, le formaldéhyde est ajouté en faibles quantités (quelques gouttes) à l'eau distillée. Il agit alors comme agent décontaminant.

D-L'ammoniaque (NH_3):

L'ammoniaque [N°CAS : 1336-21-6, formule chimique : NH_3] est une solution aqueuse basique d'ammoniaque (NH_3), également appelée hydroxyde d'ammonium. C'est un liquide incolore, généralement utilisé à une concentration de 25 % en poids[61]. Elle joue un rôle important dans divers procédés chimiques, notamment dans la fonctionnalisation du graphène oxydé (GO), en facilitant l'introduction de groupes fonctionnels azotés sur la surface de L'oxyde de graphane GO, ce qui améliore ses interactions avec les matrices polymères.

E-Le graphite :

Le graphite [N° CAS : 7782-42-5, formule chimique : C] est une forme cristalline naturelle du carbone, disposée en couches planes d'atomes de carbone hexagonaux. Il se présente sous forme d'une poudre noire, douce et conductrice, avec un éclat métallique.

Le graphite est largement utilisé comme matériau de départ dans la synthèse du graphène oxydé (GO) par la méthode de Hummers ou ses variantes. Cette oxydation permet d'introduire des groupes fonctionnels oxygénés (hydroxyle, carboxyle, époxy) dans la structure du graphite, facilitant ainsi sa dispersion dans des milieux aqueux ou polymériques et ouvrant la voie à de nombreuses applications (membranes, capteurs, composites, etc.).

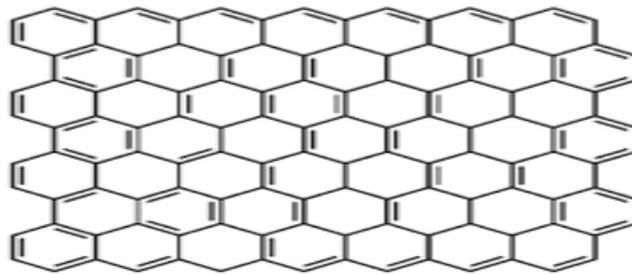


Figure II.5 : Structure chimique du GRAPHITE

II.3.Produits chimiques pour les essais de filtration et technique d'analyse:

Pour étudier la sélectivité des membranes et évaluer leurs performances, ont été utilisés Plusieurs composés tels que :

- NaCl (chlorure de sodium 70g).
- MgSO₄ (sulfate de magnésium à 10g)
- CaCO₃ (carbonate de calcium à 12,5g)

II.4. préparation de l'oxyde de graphène (GO) :

L'oxyde de graphène a été synthétisé à partir de poudre de graphite en suivant une méthode de Hummers modifiée [62].

Dans un ballon de 500 mL, 1 g de poudre de graphite a été dispersé dans 23 mL d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄, 98 %). Le mélange a ensuite été placé dans un bain de glace à 5 °C sous agitation continue pendant 5 minutes.

Par la suite, 3 g de permanganate de potassium (KMnO_4) ont été ajoutés progressivement pour éviter toute réaction exothermique localisée, tout en maintenant la température à 5°C pendant 2 heures. La température a ensuite été portée progressivement à 35°C , et le mélange a été agité vigoureusement pendant 30 minutes (a,b).

Ensuite, 46 mL d'eau distillée ont été ajoutés lentement, entraînant une montée rapide de la température à environ 98°C en raison de la chaleur d'hydratation. Cette température a été maintenue pendant 30 minutes sous agitation.

Pour terminer la réaction, 140 mL d'eau distillée et 10 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été ajoutés. Ce dernier a provoqué un changement de couleur du mélange, qui est passé au brun-jaune (c), indiquant l'oxydation complète du graphite.

Le produit solide a été récupéré par filtration sous vide, puis lavé cinq fois avec 200 mL d'une solution diluée d'acide chlorhydrique (HCl 5 %) afin d'éliminer les résidus de manganèse (d). Le solide a ensuite été rincé à l'eau chaude (70°C) pour éliminer les traces d'acide. Enfin, la solution est filtrée après plusieurs lavage (voir (e)) et l'oxyde de graphène obtenu (f) a été séchée à 60°C pendant 12 heures à l'air libre (g).

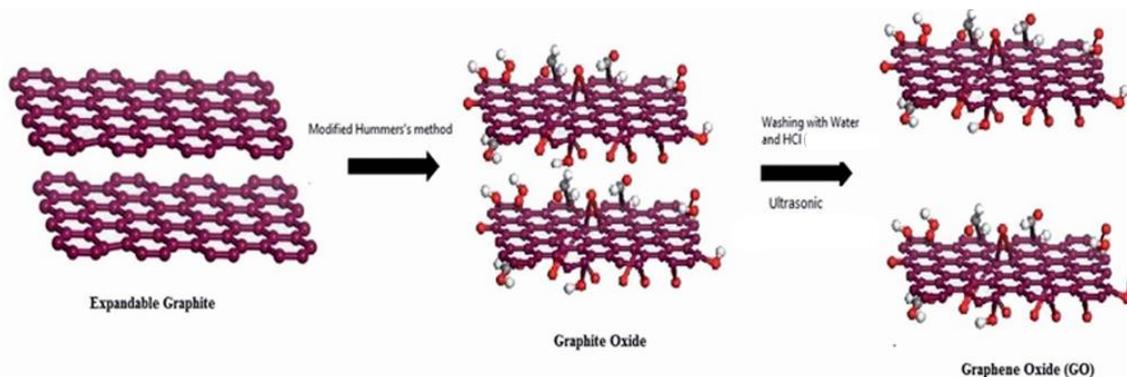
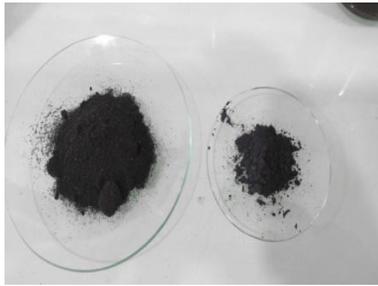


Figure II.6: Synthèse schématique de l'oxyde de graphène par la méthode de Hummers modifiée



(a)



(b)



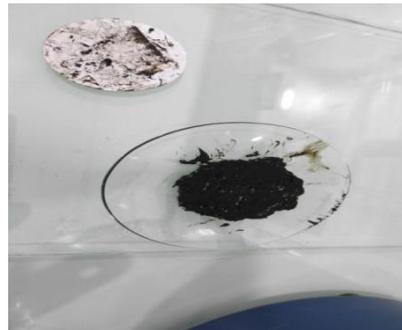
(c)



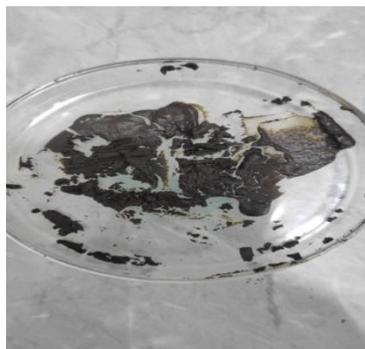
(d)



(e)



(f)



(g)

Figure II.7 : représente les étapes de préparations de l'oxyde de graphene

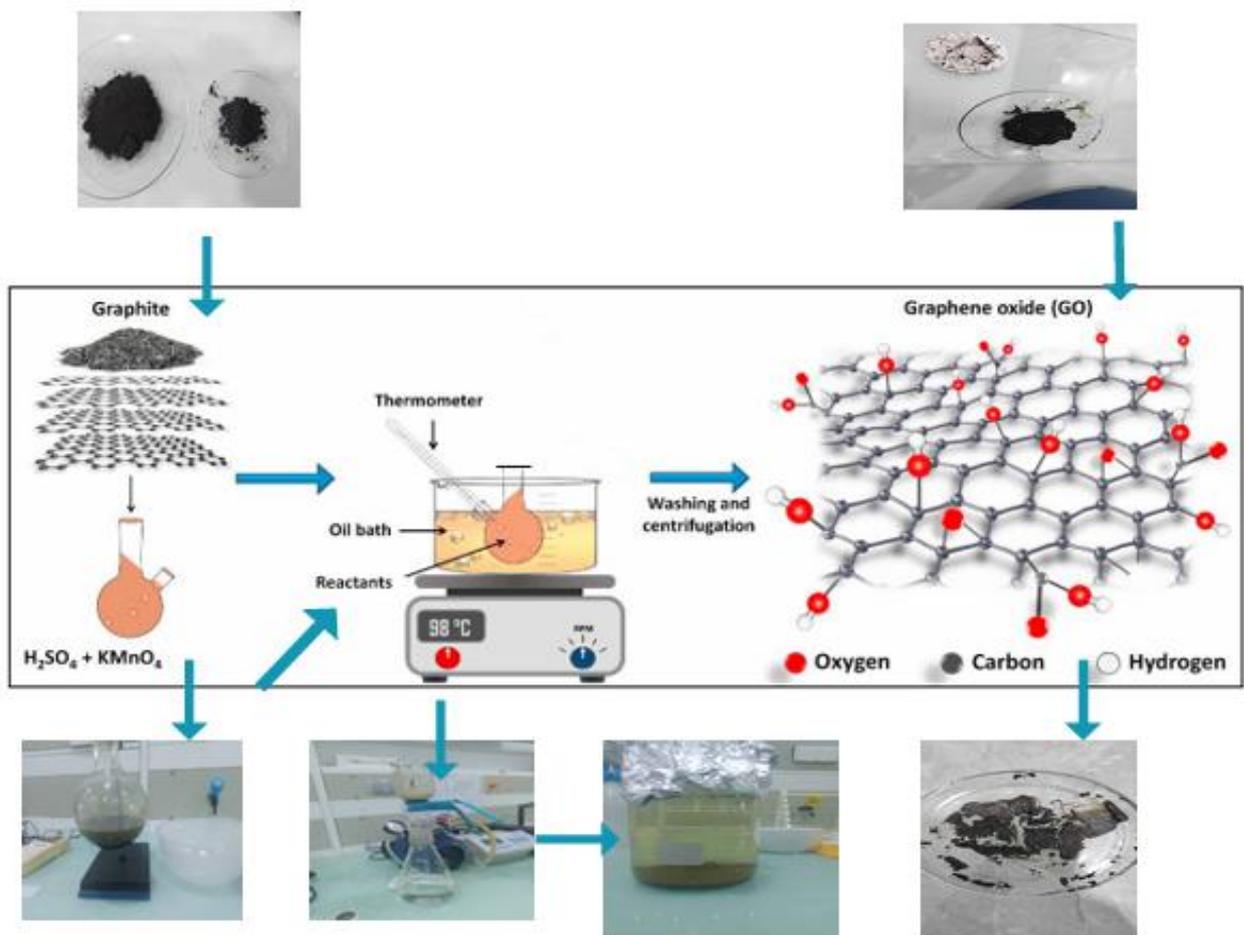


Figure II.8 : schème de préparation de l'oxyde de graphène

II.5 . Fonctionnalisation du graphène par l'ammoniaque :

La fonctionnalisation de l'oxyde de graphène (GO) vise principalement à améliorer ses performances en adaptant ses propriétés chimiques aux exigences spécifiques de chaque application, elle peut être réalisée par des interactions covalentes ou non covalentes, en exploitant les groupes fonctionnels oxygènes naturellement présents sur le GO.[63]

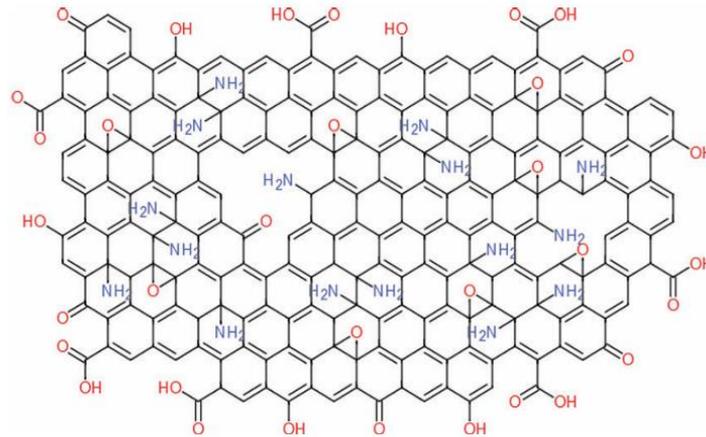


Figure II.9: Illustration de GO-NH₂ : oxyde de graphène fonctionnalisé par l'ammoniaque (NH₃).

II.6.Préparation des membranes composites:

II.6.1.preparation des membranes polymériques :

Les membranes ont été préparées par la méthode d'inversion de phase induite par un non-solvant, connue sous le nom de Non-Solvent Induced Phase Separation (NIPS), décrite dans la section I.

Trois types de membranes ont été élaborés : à base uniquement d'acétate de cellulose (CA), uniquement d'acétate de cellulose propionate (CAP), ainsi qu'un mélange polymérique CA/CAP à différentes proportions massiques.

La dissolution des polymères a été réalisée dans un système binaire de solvants composé d'acétone pure (100 % en poids) et de 15 % en poids de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Ce dernier agit comme agent modificateur afin d'améliorer la compatibilité et la stabilité de la solution.

Les polymères ont été dispersés dans le mélange de solvants sous agitation constante à 250 tr/min pendant 4 heures. Ensuite, 1,4 % en poids d'acide acétique (AA) a été ajouté à la solution, qui a été maintenue sous agitation pendant 24 heures à température ambiante.

Les compositions détaillées en polymères et en solvants utilisées pour chaque membrane sont présentées dans le Tableau II.1

Table II.1 : Les constituants et la composition des membranes.

Symbole Des membranes	CA %	CAP %	Acétone %	NMP %	AA %	Méthanol %	GO %	l'ammoniaque %
Ac-Go	17	/	100	32	1,4	3,6	0,05	/
CAP-Go	/	17	100	32	1,4	3,6	0,05	/
AP-Go	8,5	8,5	100	32	1,4	3,6	0,05	/
$A_{12\%}P_{5\%}$ - Go	12	5	100	32	1,4	3,6	0,05	/
$A_{5\%}P_{12\%}$ - Go	5	12	100	32	1,4	3,6	0,05	/
AP-Go _f	8,5	8,5	100	32	1,4	3,6	0,05	10
Ac	17	/	100	15	1,4	3,6	0,05	/
CAP	/	17	100	15	1,4	3,6	0,05	/

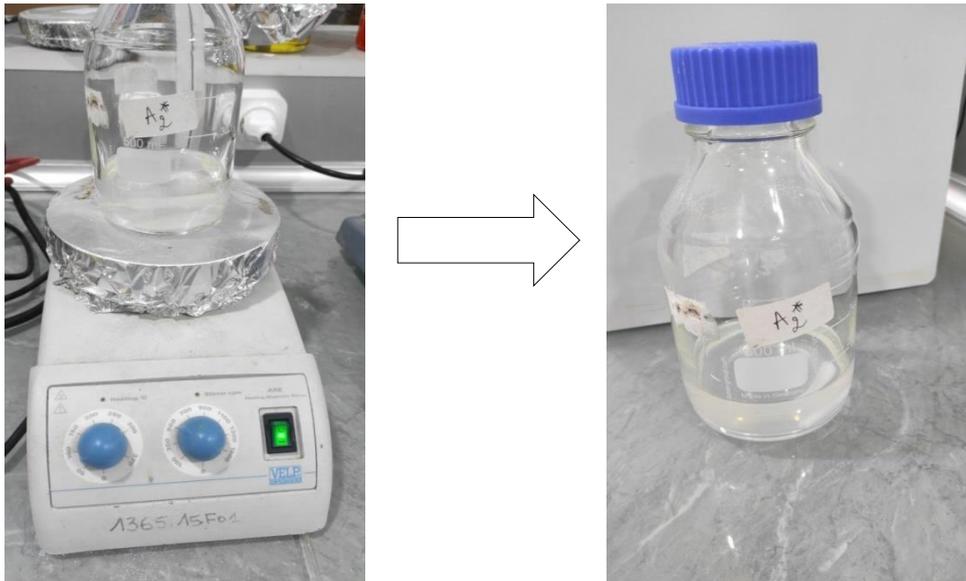


Figure II.10: solution membranaire

II.6.2. preparation des solutions de l'oxyde de graphène (GO):

Des solutions d'oxyde de graphène (GO) ont été préparées en dispersant 0,05 % en poids de GO sec dans 17 % en poids de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Le mélange a été maintenu sous agitation constante à 300 tr/min pendant 24 heures à température ambiante.



Figure II.11 : préparations de solution d'oxyde graphène

II.6.3. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène :

La fonctionnalisation a été réalisée en dissolvant 0,1 % en poids d'oxyde de graphène (GO) sec dans 100 % d'eau distillée, sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante, afin d'assurer une dispersion homogène du GO. Après dispersion, 10 % en poids d'ammoniaque (NH_3) ont été ajoutés à la solution, puis le mélange a été maintenu sous agitation pendant 4 heures à une température de 60 °C.

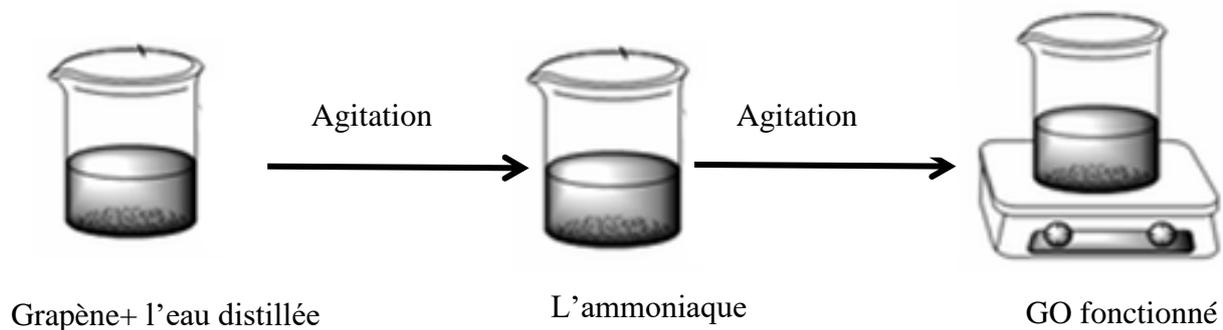


Figure II.12 : les étapes de fonctionnalisation

Après 4 heures de traitement à l'ammoniaque, un dépôt s'est formé au fond du bécher. La phase liquide a été éliminée, puis le résidu solide a été lavé trois fois à l'eau distillée. À chaque étape, une filtration sur papier filtre a été réalisée afin de préserver la quantité maximale d'oxyde de graphène. Lors du dernier lavage, la filtration a été effectuée à l'aide d'un système de filtration sous vide. Le matériau solide obtenu a ensuite été séché à 60 °C pendant 40 minutes à l'air libre.

Ensuite, 0,05 % en poids de cet oxyde de graphène sec ont été dispersés dans 17 % en poids de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) sous agitation constante à 200 tr/min pendant 24 heures, à température ambiante, pour obtenir une dispersion homogène. Toutes les étapes sont illustrées dans la figure II.11

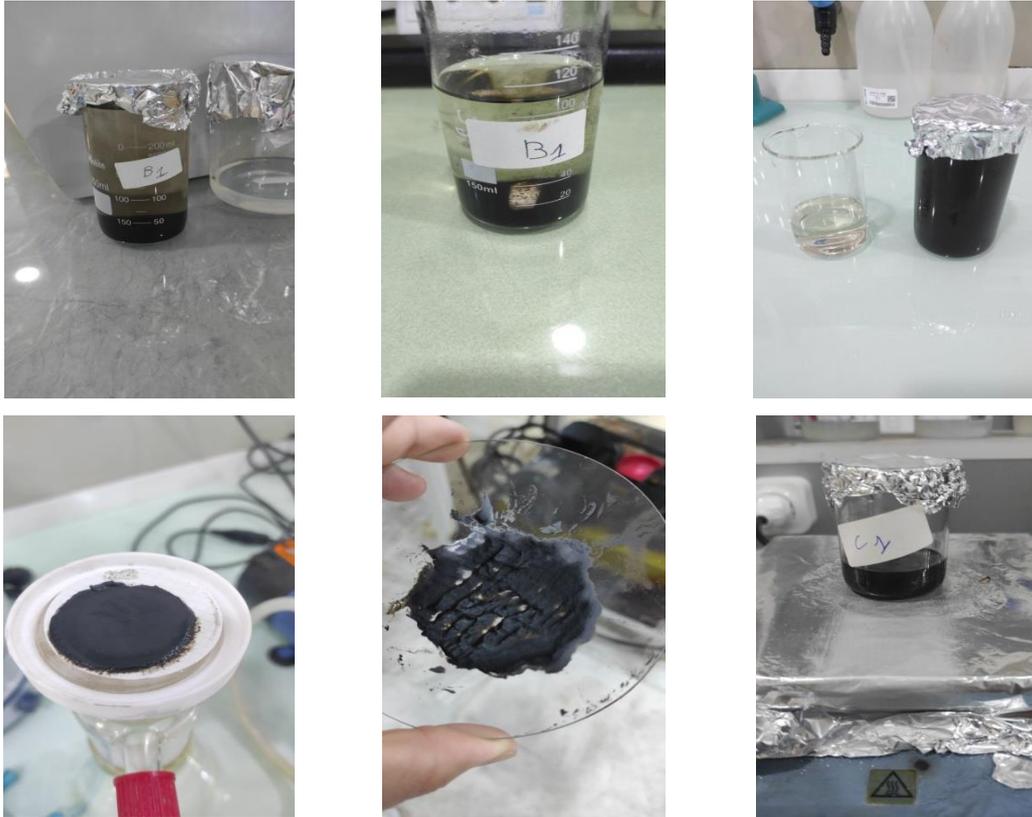


Figure II.13 : les étapes de fonctionnalisation et préparation une solution de l'oxyde de graphène (GO)

II.6.4 : Traitement par sonication :

Après dispersion, toutes les solutions contenant l'oxyde de graphène (GO) ont été soumises à une sonication pendant 40 minutes à des températures contrôlées de 25 °C et 35 °C, afin de garantir une dispersion homogène des feuillets de GO voir figure II.12. Par ailleurs, les solutions polymériques ont également été soniquées pendant 15 minutes à une température de 30 °C, afin d'éliminer les bulles d'air et d'améliorer l'homogénéité du mélange avant le coulage des membranes.



Figure II.14 : Sonication des solutions membranaires et solution de l'oxyde de graphene

II.6.5 :incorporation du GO dans la solution de membrane :

Après avoir préparé les solutions de polymères destinées aux membranes (CA/CAP/CA-CAP), celles-ci sont mélangées à des solutions d'oxyde de graphène (GO) tout en étant agitées à 200 tr/minute pendant 24 heures à température ambiante, et ont été fait la sonication pendant 15 min à température $T = 30$.

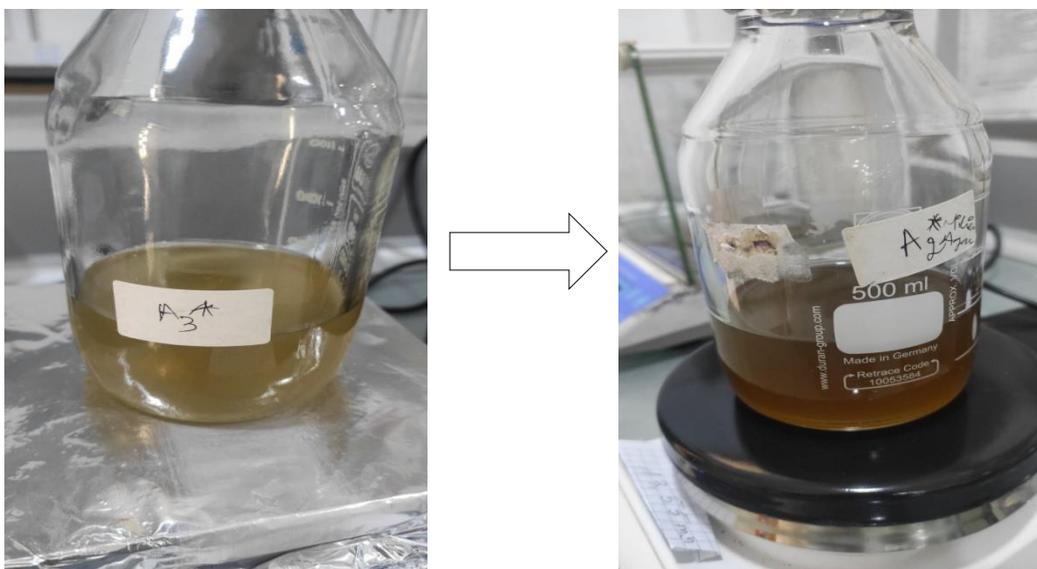


Figure II.15: solution membranaire composite

II.6.6. Coulage des membranes :

Les solutions membranes que nous avons obtenues ont été étalées sur un papier non tissé en utilisant un couteau de coulée (casting knife) d'une épaisseur de 250 μm , et immergées dans un bain de coagulation à une température de 5 °C pendant 10 minutes. Le film membranaire est transféré dans un bain d'eau déminéralisée pendant une heure afin de favoriser l'échange entre solvant et non-solvant.

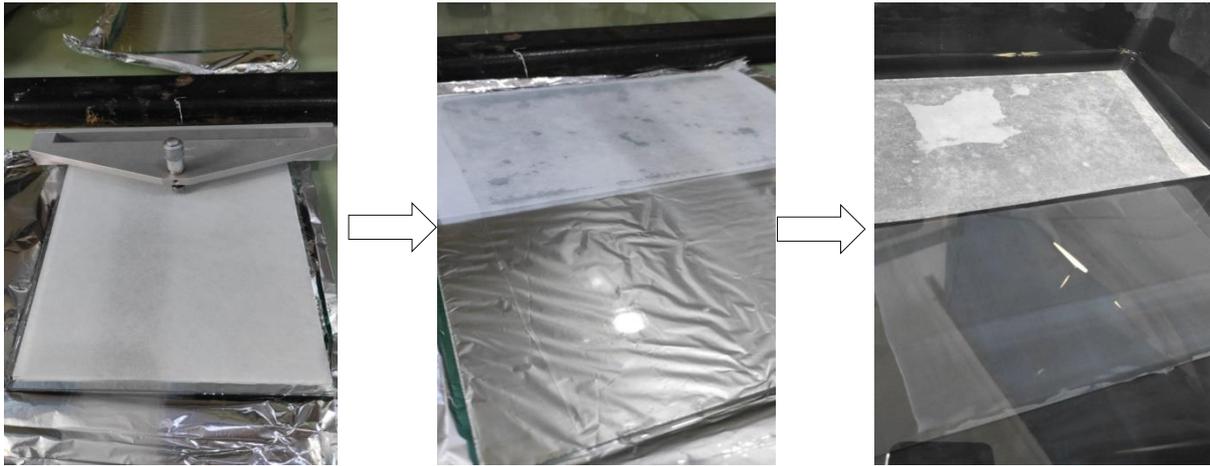


Figure II.16 : coulage de la membrane

Les membranes obtenues ont été rapidement séchées à l'air, puis placées dans une étuve pendant 15 minutes à une température de 70°C. Comme le montre les photos dans la figure II. 15 , après avoir préparé et séché les membranes, elles ont été immergées dans un bain d'eau distillée, où une quantité infime de formaldéhyde (environ trois gouttes) a été incorporée. Le schéma illustré dans la figure II.16 regroupe toutes les étapes de synthèses des membranes.



(a)

(b)

(c)

Figure II.17: (a) les membranes, (b) le séchage des membranes, (c) conservation les membranes dans l'eau pour maintenir son intégrité structurale

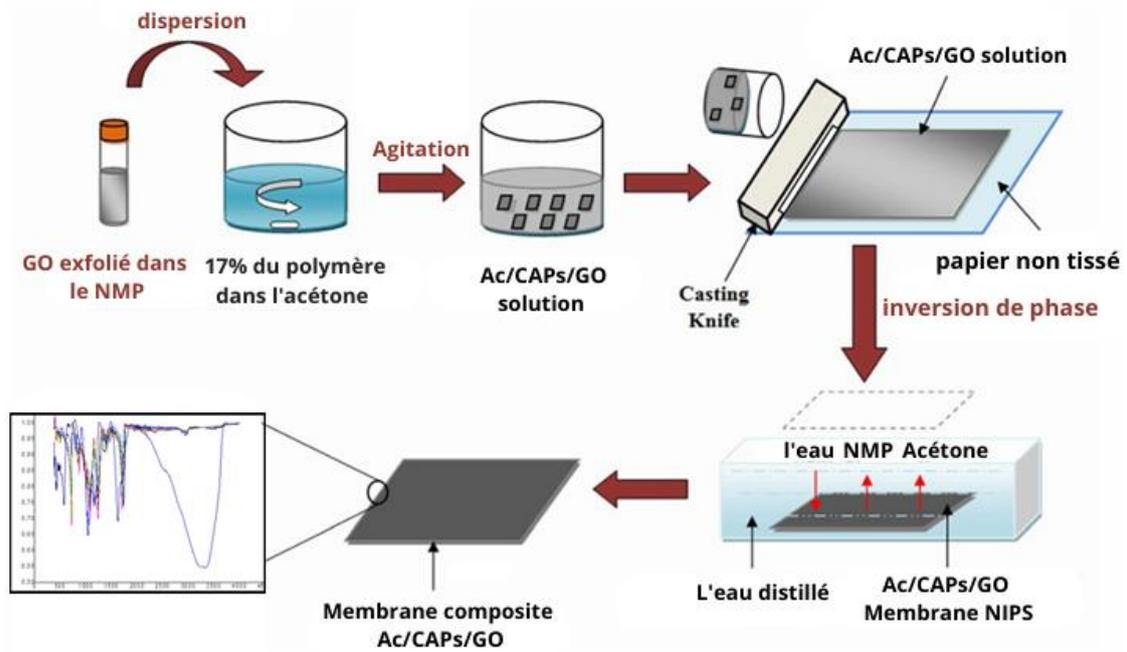


Figure II.18: Schéma du processus de préparation de la membrane Ac/CAP/GO

II.7.Caractéristiques physique des membranes :

II.7.1.Dispositif expérimental de filtration frontale :

Le système de filtration utilisé est illustré dans la figure II.18. Il est constitué d'une cellule de filtration développée par Delta SRL (Rende (Cs), Italie), conçue pour accueillir des membranes planes d'un diamètre de 54 mm, offrant une surface utile de 22,9 cm². Les membranes sont toujours positionnées de manière à exposer leur face active à la solution d'alimentation. La pression dans la cellule est assurée par une connexion à une pompe haute pression. Toutes les mesures ont été réalisées sous des pressions transmembranaires comprises entre 10 et 30 bars. Un mouvement continu dans le bac d'alimentation est maintenu afin d'uniformiser la solution. Le perméat, correspondant à la masse de liquide filtré, est collecté au fil du temps dans un béccher.

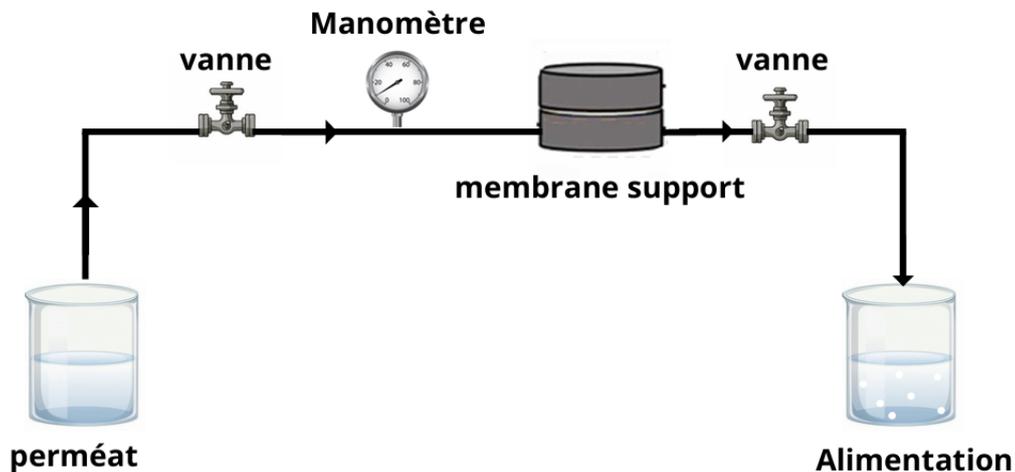


Figure II.19 : Schéma de l'unité de test de filtration.

II.7.1.1.Conditionnement de la membrane :

Avant de procéder au premier essai de filtration avec une membrane neuve, une phase de conditionnement est essentielle : cela implique un accroissement progressif de la pression dans le module de filtration pour garantir une compression progressive de la membrane et son compactage. Effectivement, un accroissement trop rapide de la pression peut entraîner une dégradation des performances de la membrane. En pratique, cette phase est effectuée à l'aide d'eau hautement pure et la montée en pression s'opère par paliers de 10 bars jusqu'à atteindre une pression maximale de 30 bars. Cette pression dépasse constamment la pression de travail maximale (15 bars) et est soutenue jusqu'à ce qu'un flux de perméation stable soit atteint.

II.7.1.2.Essais de filtration :

Les expériences de filtration ont été réalisées en utilisant le pilote présenté sur la (Figure II.18), il a été conçu et fabriqué au laboratoire de l'équipe DDESM (Distillation Et Dessalement Des Eaux De Mers Et Saumâtre) de l'Unité de Développement des Équipements Solaires (UDES). Les préparations sont réalisées à partir de solutés neutres ou ioniques. Les solutions ont subi un filtrage sous des pressions variant de 10 à 30 bars, à température ambiante. Pour déterminer le flux de filtration, on part du principe que les solutions possèdent une densité quasi-identique à celle de l'eau pure, compte tenu de la faible concentration en solutés.

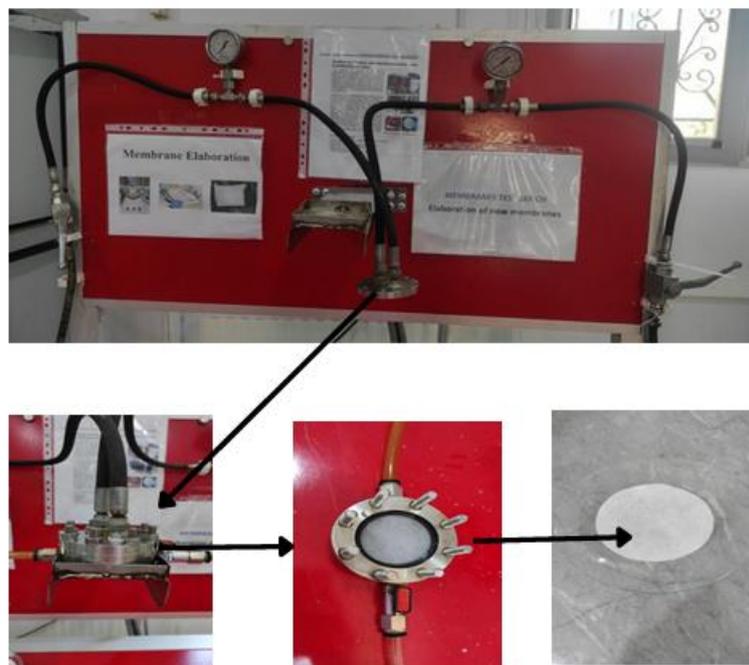


Figure II.20: Photo de l'unité de test de filtration.

II.7.2 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge, également connue sous le nom de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse qui repose sur l'étude d'un rayonnement infrarouge passant à travers un échantillon. Elle offre la possibilité, grâce à l'identification des vibrations spécifiques aux liaisons chimiques, de réaliser une cartographie des fonctions chimiques contenues dans le matériau. L'instrument émet des radiations dans une gamme de longueurs d'onde (infrarouges). Lorsque la longueur d'onde (énergie des photons) est proche de l'énergie de vibration ou d'absorption des molécules contenues dans l'échantillon, une portion du faisceau lumineux se voit absorbée. Des pics illustrant des

diminutions d'intensité apparaissent sur le détecteur, l'analyseur de luminosité. On utilise un transformée de Fourier, doté d'une (vitesse de miroir 0,6329cm/s) ouverture de l'iris : 100, détecteur DTGS) équipé d'un accessoire ATR Diamant Golden Gate dont la résolution est fixée à 4 cm⁻¹. La plage de fréquences balayées couvre le domaine de l'infrarouge moyen 400-4000 cm⁻¹.

II.7.3 : Absorption d'eau / teneur en eau :

Dans le cadre de nos expérimentations, l'analyse des propriétés de mouillabilité par absorption d'eau revêtait une importance capitale. Cette étude visait à évaluer avec précision les caractéristiques hydrophiles ou hydrophobes des membranes élaborées. Pour déterminer le poids de la membrane humide, les films membranaires ont été immergés dans de l'eau pendant une durée de 24 heures, puis soigneusement essuyés avec du papier absorbant avant d'être pesés. Ensuite, les membranes ont été placées dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures afin d'être complètement séchées, puis pesées à nouveau pour déterminer leur poids à l'état sec.

Cette procédure a permis de mesurer précisément les variations de masse, essentielles pour caractériser la capacité d'absorption d'eau et le comportement de séchage des membranes. Le pourcentage d'absorption d'eau a été calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = \frac{M_h - M_s}{M_h} \times 100 \quad (\text{Équation II. 1})$$

Avec :

- M_h : le poids de la membrane humide.
- M_s : le poids de la membrane sèche.

II.7.4 : Calorimétrie différentiel à balayage DSC :

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est une technique d'analyse servant à mesurer la quantité de chaleur libérée ou absorbée par un échantillon pendant son chauffage ou son refroidissement sur une plage de températures. Un calorimètre à balayage différentiel permet de caractériser les propriétés thermiques d'un matériau, mais aussi de déterminer la température à laquelle certaines transitions de phase surviennent, notamment la température de transition vitreuse, ainsi que les événements de fusion et de cristallisation.

Nous avons déterminé les températures de transition vitreuse (Tg) pour toutes les membranes planes en réalisant des mesures par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) / analyses thermogravimétriques (ATG) à l'aide d'un appareil Universal V4.5A TA Instruments.

Tous les thermogrammes ont été acquis pour des températures comprises entre 50°C et 400°C sous une atmosphère d'azote, en effectuant deux cycles consécutifs, avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C.min⁻¹. Nous avons analysé 3 échantillons (masse de 5 à 10 mg) de chaque membrane.

II.8 : Détermination des taux de sels divalent Mg²⁺ et Ca²⁺ :

A- Par Méthodes de dosage titrimétriques :

- Analyse volumétrique de la dureté totale (TH)

La dureté totale ou titre hydrotimétrique (TH) d'une eau est une mesure qui évalue la concentration globale des sels dissous de calcium et de magnésium dans l'eau.

Mode opératoire :

- Agiter délicatement le flacon de l'EDTA (l'éthylène diamine tétra acétique) 0,01 N.
- Remplir la burette avec l'EDTA 0,01 N.
- Eliminer les bulles d'air contenues dans la partie inférieure de la burette en ouvrant le robinet.
- Agiter l'échantillon doucement.
- A l'aide d'une fiole jaugée propre de 50 ml, introduire 50 ml d'échantillon dans un erlenmeyer propre de 250 ml.
- Ajouter 4 ml de solution tampon ammoniacal PH10 à l'aide de la pipette en plastique propre.
- A l'aide de la spatule, ajouter un peu d'indicateur coloré le NET jusqu'à obtenir une coloration rose-violette.
- Mélanger le tout et commencer à verser l'EDTA goutte à goutte tout en mélangeant énergiquement jusqu'à la coloration bleue franche.
- Noter le volume « V » de burette et calculer la concentration à l'aide de la formule suivante :

$$\text{TH (mg/L) de CaCO}_3 = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = V \times 20 \quad (\text{Équation II.2})$$

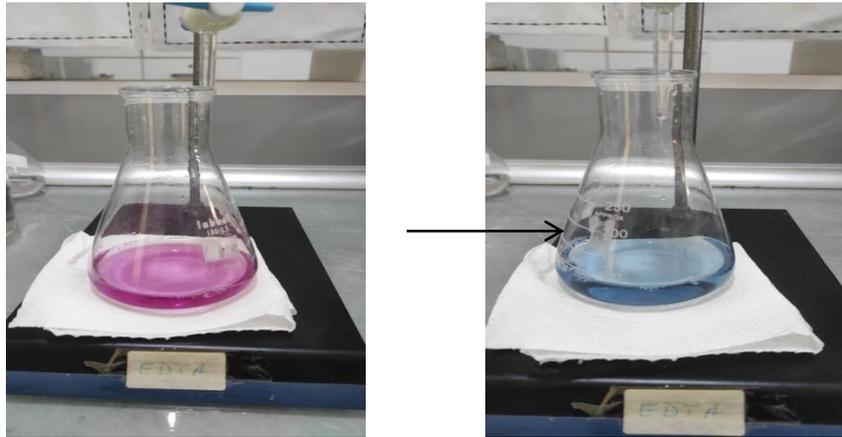


Figure II.21 : Analyse volumétrique de la dureté totale (TH).

- Analyse volumétrique du calcium (Ca^{2+})

Le titre hydrotimétrique calcique ou le TH [Ca^{2+}] représente spécifiquement la concentration des sels dissous calcium dans l'eau.

Mode opératoire :

- Agiter délicatement le flacon de l'EDTA 0,01 N.
- Remplir la burette avec l'EDTA 0,01 N.
- Eliminer les bulles d'air contenues dans la partie inférieure de la burette en ouvrant le robinet.
- Agiter l'échantillon doucement.
- A l'aide d'une fiole jaugée propre de 50 ml, introduire 50 ml d'échantillon dans un erlenmeyer propre de 250 ml.
- Ajouter 2 ml de solution de NaOH 2 N à l'aide de la pipette en plastique propre.
- A l'aide de la spatule, ajouter un peu d'indicateur coloré murexide jusqu'à obtenir une coloration bien rose.
- Mélanger le tout et commencer à verser l'EDTA goutte à goutte tout en mélangeant énergiquement jusqu'à la coloration violette.
- Noter le volume « V » de burette et calculer la concentration en calcium à l'aide de la formule suivante :

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ mg/L} = V \times 8,016 \quad (\text{Équation II.3})$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ mg/L de CaCO}_3 = V \times 20,04 \quad (\text{Équation II.4})$$

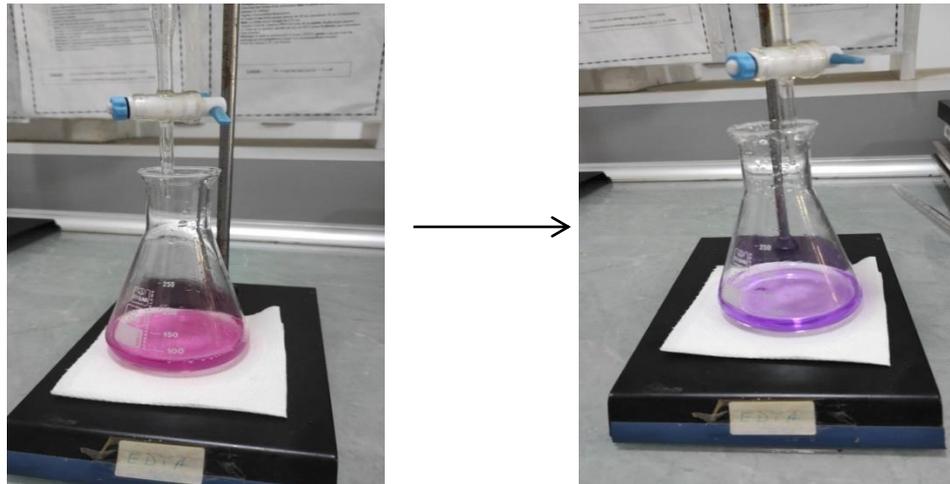


Figure II.22: Analyse volumétrique du calcium (Ca^{2+}).

II.9 : Contrôle et suivi analyses physico-chimiques des eaux utilisées :

Le potentiel hydrogène (pH), la conductivité électrique (σ) et le total des solides dissous (TDS) sont trois paramètres fondamentaux pour évaluer la qualité des solutions aqueuses utilisées. Le pH, mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA (HI88703), La conductivité, quant à elle, reflète la concentration en ions dissous tels que le sodium, le calcium ou les chlorures, qui favorisent la conduction électrique, elle est exprimée en microsiemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Le TDS (Total Dissolved Solids) permet d'estimer la quantité totale de matières organiques et inorganiques dissoutes dans l'eau (ex. : calcium, magnésium, nitrates, phosphates), susceptibles de former des dépôts solides. Dans cette étude, la conductivité et le TDS ont été mesurés à l'aide d'un multi-paramètre électrique de marque HACH (série HQ).

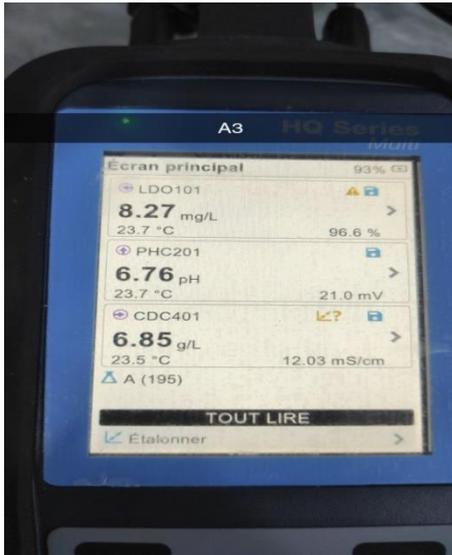


Figure II.23 : multi paramètres de type HACH

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction :

Ce chapitre final valorise les résultats expérimentaux obtenus. La première partie concerne l'étude des propriétés des membranes élaborées par la caractérisation chimique des films membranaires à travers des analyses approfondies en infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Calorimétrie différentiel à balayage (DSC) et en teneur en eau. Les performances des membranes seront examinées en étudiant le transfert de matière et les facteurs qui jouent un rôle important pour la détermination et l'amélioration des propriétés physiques des membranes et pour optimiser ce transfert.

Dans la deuxième partie, nous examinerons les mécanismes de sélectivité des membranes préparées pour des solutions salines synthétiques. Pour enrichir ce travail, la dernière partie sera consacrée à l'étude de performance des membranes dans des conditions réelles. L'organigramme suivant récapitule les grands titres abordés dans cette partie pour faciliter la lecture de ce chapitre.

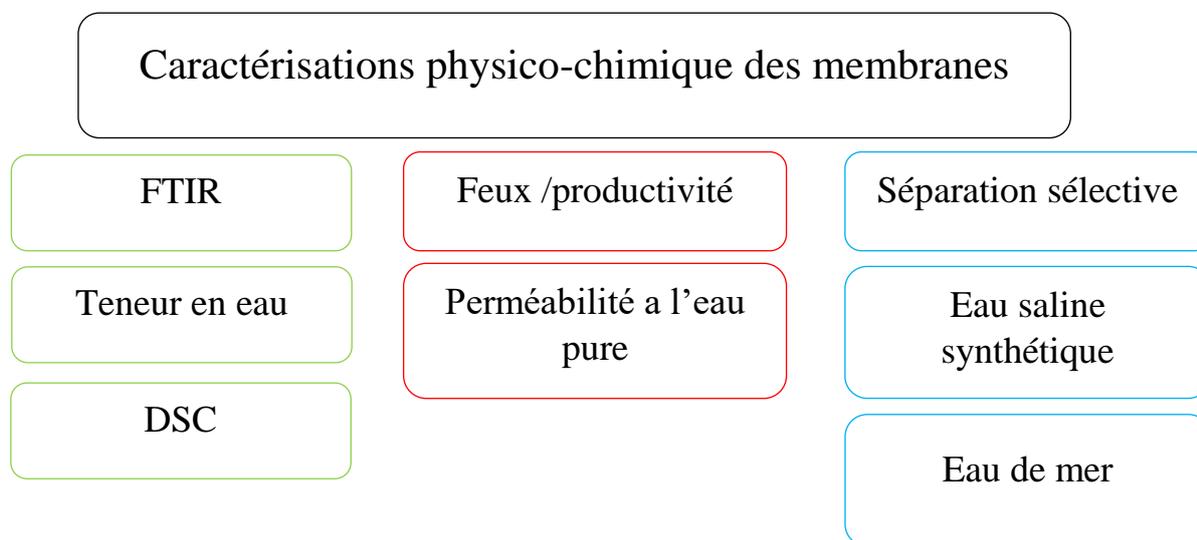


Figure III.1 : Un organigramme qui récapitule les titres dans ce chapitre.

III.2. Caractérisation physico-chimiques des membranes :

III.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est l'une des techniques les plus appropriées pour identifier et analyser les constituants d'un mélange, en particulier dans le cas de films membranaires ou de matériaux composites et hybrides. Elle permet de détecter les bandes caractéristiques des différents groupements fonctionnels présents dans la matrice membranaire et de mettre en évidence les interactions spécifiques pouvant se former entre ces groupements au sein du système étudié.

Le tableau suivant récapitule les principales interactions susceptibles de se développer entre l'acétate de cellulose (AC), le propionate d'acétate de cellulose (CAP) et l'oxyde de graphène (GO) dans le cadre d'une analyse FTIR.

Tableau III.1: recopitulatif des groupements et l'interaction de la membrane

Composé	Groupes fonctionnels principaux	Interactions possibles avec les autres composants	Bandes FTIR typiques (cm ⁻¹)
Acétate de cellulose (AC)	<ul style="list-style-type: none"> - Hydroxyle libre (-OH) - Ester (-C=O-O-) - Éther (C-O-C) 	<ul style="list-style-type: none"> - Liaison hydrogène avec -OH / -COOH de GO - Liaison dipôle-dipôle avec -C=O de GO 	<ul style="list-style-type: none"> - 3400 (OH) - 1740 (C=O ester) - 1040-1100 (C-O-C)
Cellulose acétate propionate (CAP)	<ul style="list-style-type: none"> - Propionate et acétate : groupes esters (-C=O-O-) - Quelques -OH libres 	<ul style="list-style-type: none"> - Liaison hydrogène avec -OH / -COOH de GO - Interaction hydrophobe modérée 	<ul style="list-style-type: none"> - 1730-1750 (C=O ester) - 1150 (C-O-C) - 3450 (OH faible)
Oxyde de graphène (GO)	<ul style="list-style-type: none"> - Hydroxyle (-OH) - Carboxyle (-COOH) - Époxy (-C-O-C) 	<ul style="list-style-type: none"> - Liaison hydrogène avec -OH / -C=O des polymères - Liaison ion-dipôle possible 	<ul style="list-style-type: none"> - 1720 (C=O acide) - 3400 (OH) - 1220 (époxy) - 1620 (C=C sp²)

Il est à noter que, de manière générale, pour les membranes composites à base d'acétate de cellulose, de propionate d'acétate de cellulose et d'oxyde de graphène (CA/CAP/GO), le

propionate d'acétate de cellulose présente un spectre FTIR similaire à celui d'un mélange CA + CAP, mais avec des bandes C–H plus intenses, en raison de la présence de chaînes latérales plus longues. L'incorporation de GO entraîne une augmentation de la densité des liaisons hydrogène, ce qui peut affiner ou provoquer un léger décalage des bandes caractéristiques, en particulier celles associées aux groupes –OH et C=O.

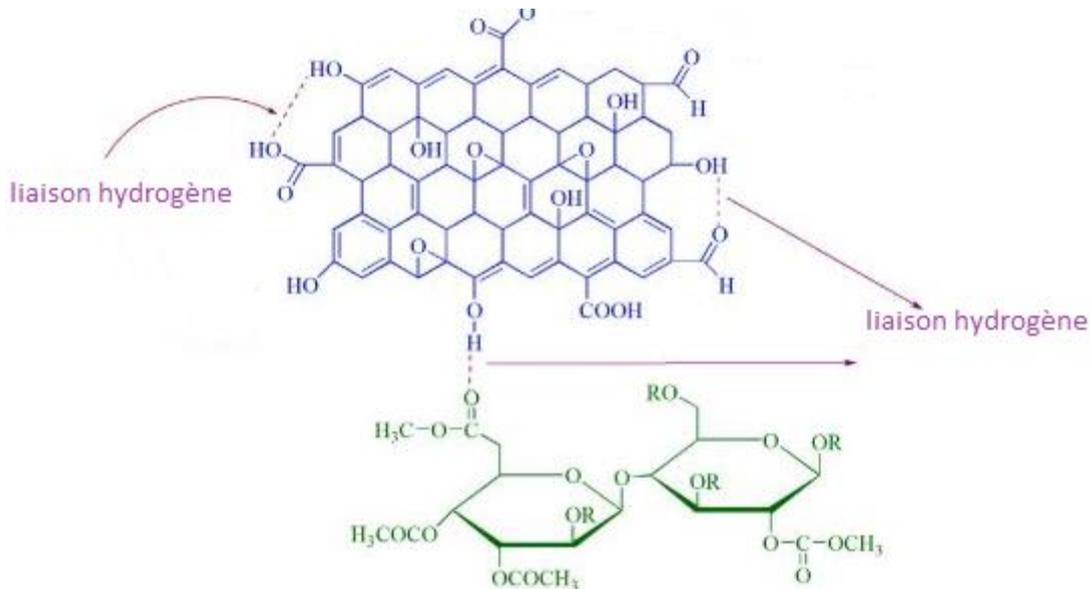


Figure III.2 : Schéma représentatif des liaisons susceptibles de se développer entre l'acétate de cellulose (CA), le propionate de cellulose (CAP) et le graphène oxydé (GO).

Dans la région de 1400-400 cm⁻¹

Pour les dérivés cellulosiques CA et CAP, la (figure III.3) montre des bandes intenses autour de 1190 cm⁻¹ et 1035 cm⁻¹, attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C–O. Un pic vers 1375 cm⁻¹ correspond aux déformations angulaires des groupes méthyles (–CH₃), plus marquées dans le CAP en raison de ses chaînes latérales plus longues. La bande autour de 1300 cm⁻¹ est liée à la flexion C–H, tandis que la bande à 1035 cm⁻¹ est caractéristique des vibrations C–O–C des esters.

L'oxyde de graphène (GO) présente plusieurs bandes typiques des groupes oxygénés : entre 1220–1250 cm⁻¹ (C–O–C, groupes époxy), 1050–1100 cm⁻¹ (C–O, hydroxyles et carboxyles), 700–870 cm⁻¹ (déformations hors plan des C–H aromatiques), et 500–600 cm⁻¹ (vibrations du

squelette graphitique perturbé). La présence de ces bandes confirme la bonne oxydation du graphite selon la méthode de Hummers.

L'intégration du GO dans une matrice CA/CAP entraîne des modifications spectrales. Un épaulement aux alentours de 1269 cm^{-1} résulte de la superposition des vibrations C–O–C du polymère et du GO, indiquant des interactions telles que des liaisons hydrogène ou dipolaires. La bande entre $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ devient souvent plus marquée, traduisant une organisation accrue des groupements fonctionnels. Enfin, les vibrations entre $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, associées au squelette glucopyrannosique, peuvent être affectées par l'intercalation du GO dans la matrice polymère.

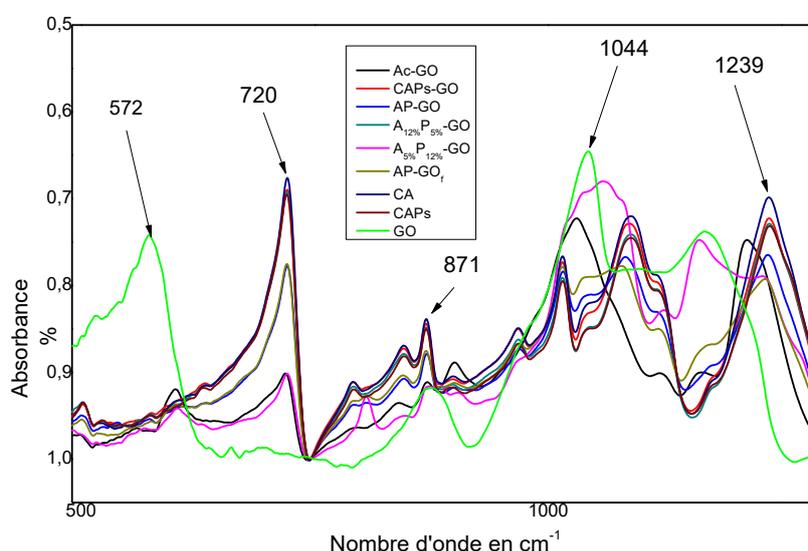


Figure III.3 : Spectres FTIR des membranes dans le domaine ($500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$).

- **Dans la région de $1600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$**

Dans la région $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ du spectre FTIR, les dérivés cellulosiques comme l'acétate de cellulose (CA) et le propionate d'acétate de cellulose (CAP) présentent une bande caractéristique vers 1711 cm^{-1} , correspondant à l'élongation de la liaison C=O des groupes esters. Le graphène oxydé (GO), quant à lui, montre une bande similaire à 1714 cm^{-1} liée aux vibrations C=O des groupes carbonyles et carboxyles, ainsi qu'une bande vers 1623 cm^{-1} attribuée aux vibrations C=C des domaines sp^2 restants.

Ces bandes sont observées dans les spectres des membranes composites CA/CAP/GO, confirmant la présence de ces trois composants dans leurs morphologies mais subissent des modifications. Lors de l'incorporation du GO dans la matrice polymère, la bande C=O se décale vers des nombres d'ondes plus élevés (vers 1739 cm^{-1}), et s'élargit en raison de l'établissement de liaisons hydrogène entre les carbonyles des esters (acceptant) et les groupes -OH ou -COOH du GO (donnant). Ce phénomène traduit une stabilisation du groupement C=O dans un environnement moins libre. Par ailleurs, la bande autour de 1623 cm^{-1} , caractéristique du GO, peut disparaître ou s'atténuer à cause d'interactions fortes (liaisons hydrogène, interactions $\pi\text{-}\pi$) entre le GO et la matrice CA/CAP, modifiant l'environnement électronique des doubles liaisons C=C et réduisant leur intensité spectrale.

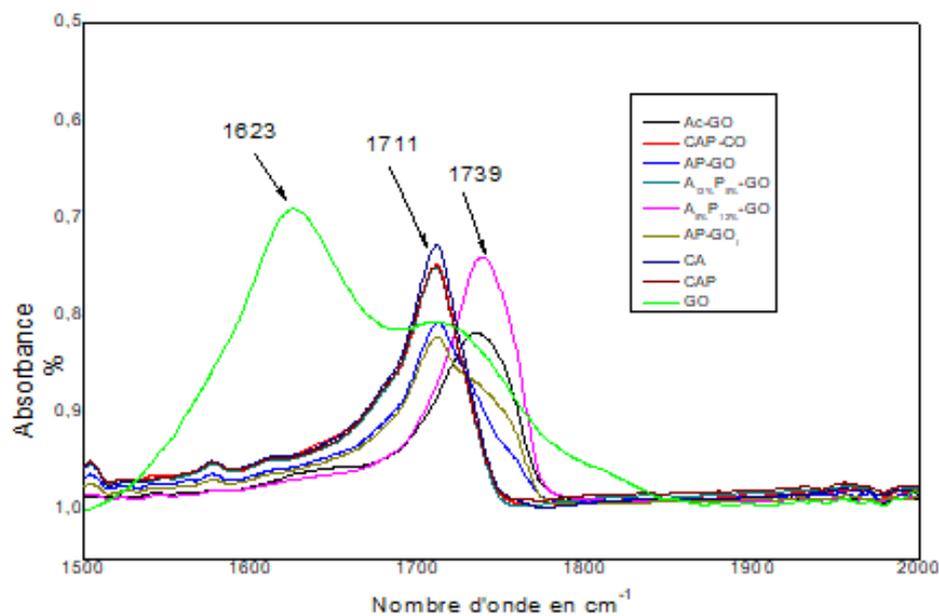


Figure III.4 : Spectres FTIR des membranes dans le domaine ($1500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$).

Dans la région $2000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Dans la région $2000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ du spectre FTIR, on retrouve des bandes caractéristiques associées aux vibrations d'étirement des liaisons O-H, N-H et C-H, essentielles pour identifier les groupements fonctionnels du graphène oxydé (GO) et des dérivés cellulosiques comme l'acétate de cellulose (CA) et le propionate d'acétate de cellulose (CAP). Entre 2800 et 3000 cm^{-1} , des bandes d'étirement C-H aliphatiques sont observées, correspondant aux chaînes méthyle et méthylène de CA et CAP. Celles-ci apparaissent typiquement vers 2850

cm^{-1} (CH_2 symétrique) et entre $2920\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ (CH_3 ou CH_2 asymétrique). Le GO, principalement carboné et oxydé, montre rarement ces bandes sauf en présence de résidus organiques ou d'impuretés, ce qui peut générer de faibles signaux C–H dans cette zone.

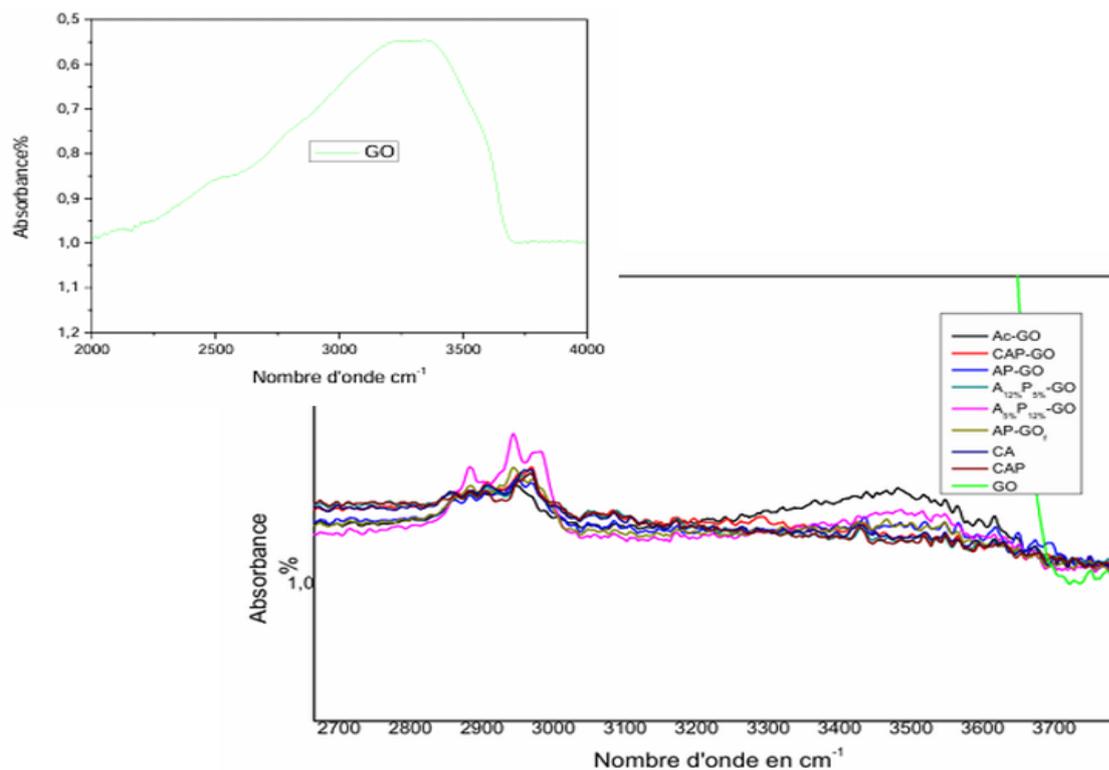


Figure III.5 : Spectres FTIR des membranes dans le domaine ($2700\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$).

Au-delà de 3000 cm^{-1} , et plus particulièrement entre 3200 et 3600 cm^{-1} , une large bande est généralement observée pour le GO ainsi que pour CA/CAP, correspondant à l'étirement des liaisons O–H. Dans le GO, cette bande est due aux groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) et aux groupes carboxyliques ($-\text{COOH}$) introduits lors de l'oxydation du graphite. Pour les dérivés cellulosiques, cette bande provient principalement des groupes hydroxyles restants sur la chaîne cellulosique. Lorsque GO est mélangé avec CA et CAP, des liaisons hydrogène peuvent se développer entre les groupes OH et COOH du GO (donneurs) et les groupes carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) des esters de CA et CAP (accepteurs). Ces interactions modifient le spectre FTIR, se traduisant souvent par un élargissement, vers les basses fréquences de la bande O–H, indiquant une stabilisation de la vibration par formation de liaisons hydrogène.

En conclusion, l'analyse FTIR des membranes composites à base de CA, CAP et GO a permis non seulement d'identifier les groupes fonctionnels caractéristiques de chaque composant, mais aussi de mettre en évidence les interactions moléculaires qui se développent au sein du système, notamment les liaisons hydrogène. Les modifications observées dans les bandes spectrales confirment l'intégration effective du GO dans la matrice polymérique ainsi que l'établissement d'interactions interfaciales, témoins d'une bonne compatibilité entre les constituants. Ces résultats FTIR constituent ainsi un premier indice structurant dans l'évaluation des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des membranes élaborées [64-65].

III.2.2. Calorimétrie différentiel à balayage (DSC) :

La DSC est une technique précieuse qui permet de représenter le flux de chaleur en fonction de la température. Elle est couramment utilisée pour étudier le comportement thermique de différents polymères, notamment les polymères mélangés. Cette analyse donne des informations sur la température de transition du verre (T_g), la température de fusion (T_m) et la température de cristallisation (T_c) de toutes sortes de polymères [66]. Les membranes Ac/CAP/GO ont été analysées sur un domaine de température de 50°C à 400°C et à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Pour la membrane CAPs-GO, la courbe thermique montre une transition vitreuse (T_g) à environ 192 °C, indiquant le début de la mobilité des chaînes polymères, passant de l'état rigide à un état plus élastique. Cette température reflète le degré de flexibilité de la membrane. Une température de cristallisation (T_c) à 354 °C a également été observée, attribuée à un phénomène de cristallisation à froid, résultant du réarrangement des chaînes polymères lors du chauffage. De plus, un pic endothermique à 257 °C (T_m) marque la fusion des régions cristallines, ce qui révèle la présence d'une fraction cristalline dans la membrane.

Pour la membrane CAP pure, des températures similaires ont été enregistrées : $T_g = 192$ °C, $T_m = 257$ °C et $T_c = 355$ °C. La capacité d'un polymère à cristalliser dépend de son évolution morphologique au cours du vieillissement. Ainsi, la réticulation des chaînes polymères tend à réduire leur mobilité, alors que des cassures de chaînes l'augmentent, favorisant ainsi la cristallisation [67].

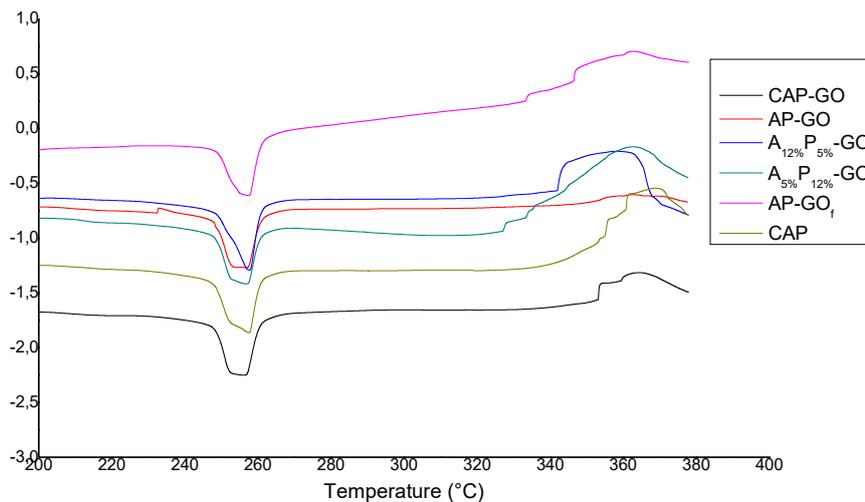


Figure III .6: Thermogramme DSC des membranes a T 200°C -400°C

Le flux de chaleur de la membrane CAP pure est plus élevé que celui de la membrane CAP-GO, ce qui indique que la membrane pure absorbe une plus grande quantité de chaleur. Cette différence suggère que le CAP possède une structure plus cristalline avec des chaînes polymériques plus mobiles. En revanche, l'introduction de graphène oxydé dans la membrane réduit cette capacité d'absorption thermique, en raison de la formation de liaisons hydrogène entre les groupes fonctionnels du GO (hydroxyle -OH, carboxyle -COOH) et ceux du CAP (hydroxyle -OH, acétate -O-COCH₃, propionate -O-C-O-CH₂CH₃). Ces interactions restreignent la mobilité des chaînes polymériques, réduisent la cristallinité, et confèrent à la membrane une structure thermique plus stable.

Concernant la membrane AP-GO, les températures observées sont : T_g = 192 °C, T_m = 255 °C et T_c = 355 °C. Pour la membrane AP-GOf, ces valeurs sont légèrement plus élevées : T_g = 195 °C, T_m = 257 °C et T_c = 363 °C. Cette élévation des températures, notamment de T_c, est attribuée à la fonctionnalisation du GO avec de l'ammoniaque, qui introduit des groupes amines (-NH₂) dans la membrane. Ces groupes peuvent former des liaisons hydrogène ou d'autres interactions avec les fonctions présentes sur les deux polymères (A et CAP), renforçant ainsi la structure.

Par ailleurs, le flux de chaleur est plus important pour la membrane AP-GOf, ce qui indique une cristallinité plus élevée, nécessitant plus d'énergie pour rompre cette organisation. À l'inverse, la membrane AP-GO présente un flux de chaleur plus faible, traduisant une structure moins cristalline et plus désordonnée, donc nécessitant moins d'énergie lors du chauffage.

Enfin, les membranes à compositions mixtes A12%-P5%-GO et A5%-P12%-GO présentent respectivement des températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_m) et de cristallisation (T_c) de : $T_g = 200\text{ °C}$, $T_m = 258\text{ °C}$, $T_c = 342\text{ °C}$ pour la première, et $T_g = 194\text{ °C}$, $T_m = 254\text{ °C}$, $T_c = 329\text{ °C}$ pour la seconde.

L'analyse DSC montre que la membrane A12%P5%-GO, plus riche en acétate de cellulose (A), génère un flux thermique supérieur à celui de la membrane A5%P12%-GO. Bien que l'acétate de cellulose et le CAP partagent des groupements fonctionnels similaires (-OH, -O-C-O), l'Ac contient généralement plus de groupes hydroxyles, favorisant la formation de liaisons hydrogène avec le GO.

En conclusion, une plus forte teneur en acétate de cellulose dans la membrane augmente sa rigidité et favorise la formation d'une structure cristalline ordonnée, capable de stocker davantage d'énergie sous forme de cristaux, ce qui se traduit par un flux de chaleur plus élevé. En revanche, le CAP, plus flexible et contenant moins de -OH, limite cette capacité de cristallisation et de stockage thermique.

III.3. Etude des performances des membranes

III.3.1. Etude de la perméabilité à l'eau pure PEP

L'étude de la perméabilité à l'eau pure (PEP) vise à évaluer la capacité d'une membrane à laisser passer de l'eau sans soluté à travers sa structure, et constitue un critère essentiel pour caractériser ses performances. Cette perméabilité a été mesurée en fonction du temps pour différentes membranes, sous des pressions comprises entre 10 et 30 bars, comme illustré à la figure III.7

Les graphes suivants illustrent l'évolution du flux ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) en fonction du temps (min) pour différents types de membranes composites. Nous remarquons que le flux se stabilise progressivement au cours du temps. Les membranes vierges à base d'acétate de cellulose (CA) et de propionate d'acétate de cellulose (CAP) présentent un flux compris entre 400 et 500 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ sous une pression de 10 bars. Cela s'explique par une structure relativement poreuse, notamment en l'absence de charges ou d'interactions renforçant la matrice.

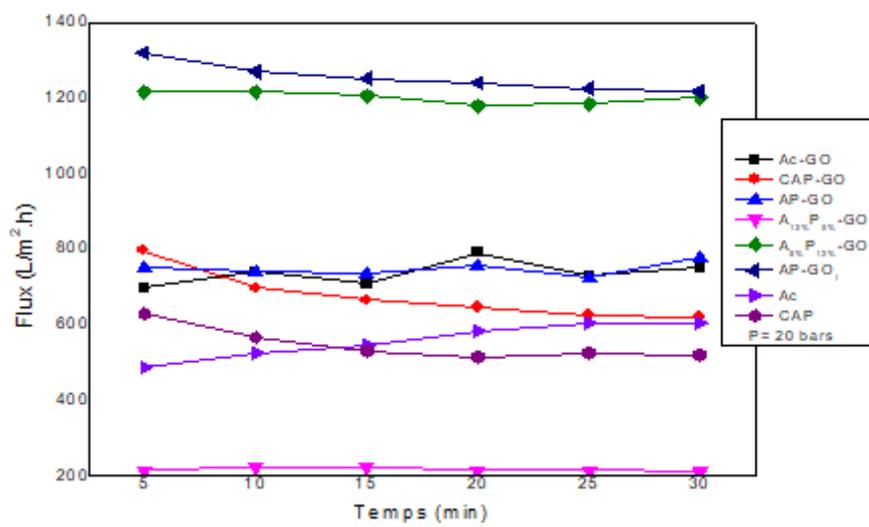
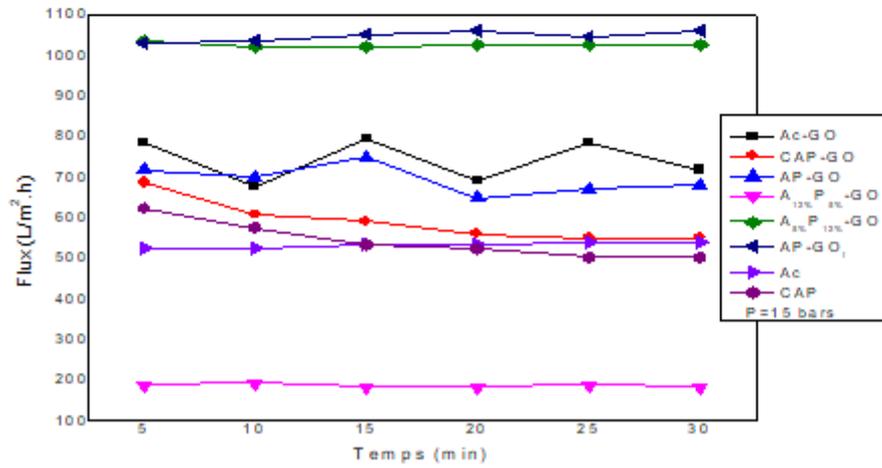
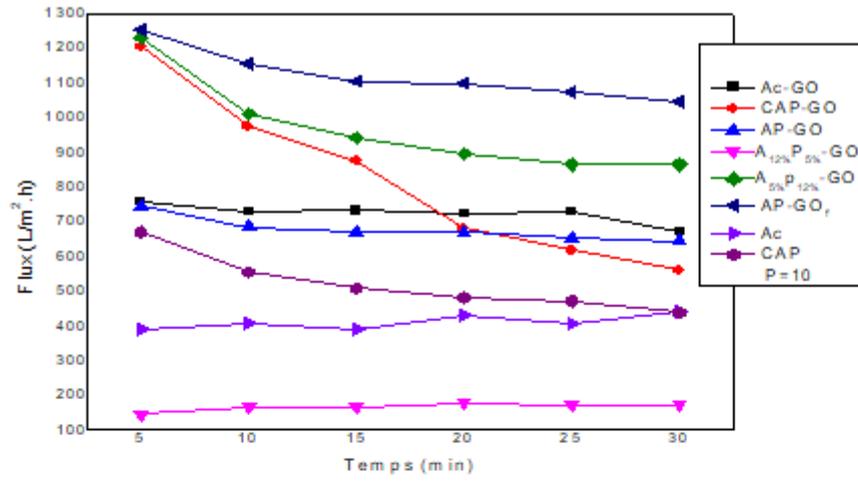
Il est à noter que la membrane vierge en CAP présente un flux supérieur à celui du CA, avec des valeurs respectives de 520 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et 450 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Ceci s'explique principalement par leurs différences de structure chimique. Le CAP possède des chaînes latérales plus longues, ce qui entraîne une structure plus ouverte et moins compacte,

favorisant une porosité accrue et facilitant la circulation de l'eau. De plus, le CAP agit comme un plastifiant naturel, rendant la membrane plus souple et moins rigide que le CA.

L'incorporation du GO dans la plupart des formulations membranaires à base de CA/CAP conduit à une amélioration du flux, ce qui suggère que le GO, bien dispersé, joue un rôle structurant en créant des canaux préférentiels favorisant le passage de l'eau. Il contribue également à accroître l'hydrophilie de la membrane, facilitant ainsi l'absorption et le transport de l'eau. Toutefois, cette amélioration n'est pas observée pour la membrane composée de 12 % de CA, 5 % de CAP et de GO (A12%P5%GO). Dans ce cas, la diminution du flux peut être attribuée à la forte teneur en CA, qui favorise la formation d'une structure plus compacte et rigide en raison de son aptitude à se réorganiser de manière dense. Confirmant ainsi les résultats de DSC. En parallèle, la faible concentration de CAP limite son effet plastifiant, et les interactions spécifiques entre les polymères et le GO renforcent davantage la cohésion de la matrice, diminuant ainsi sa porosité et sa perméabilité.

Les meilleurs flux ont été observés pour les membranes APGO_f et A5CAP12GO, avec des valeurs respectives d'environ 670 L·m⁻²·h⁻¹ et 630 L·m⁻²·h⁻¹. Ces performances élevées s'expliquent par des caractéristiques structurelles et chimiques optimales. La membrane APGO_f, qui combine des proportions équivalentes d'acétate de cellulose (CA) et de propionate de cellulose (CAP) avec du graphène oxyde fonctionnalisé (GO_f), bénéficie d'une synergie entre les composants : la réduction du GO par l'ammoniaque améliore son hydrophilie et sa dispersion dans la matrice polymère, réduisant l'agglomération et favorisant la formation de canaux pour le passage de l'eau. De plus, l'équilibre entre la rigidité du CA et la souplesse du CAP permet d'obtenir une structure à la fois cohésive et perméable, contribuant à une meilleure performance globale.

De son côté, la membrane A5%CAP12%GO, contenant 5 % de CA, 12 % de CAP et du GO non réduit, affiche aussi un flux élevé. Ce résultat s'explique par la forte teneur en CAP, qui joue un rôle plastifiant important, assouplissant la matrice et augmentant la porosité. Le GO introduit, bien que non fonctionnalisé, contribue à structurer la membrane et à améliorer sa surface hydrophile, ce qui favorise le passage de l'eau. Ainsi, bien que les mécanismes soient différents, fonctionnalisation chimique dans AP-GO_f et plasticité structurelle dans A5%CAP%12-GO, les deux membranes présentent des conditions favorables à une perméabilité élevée.



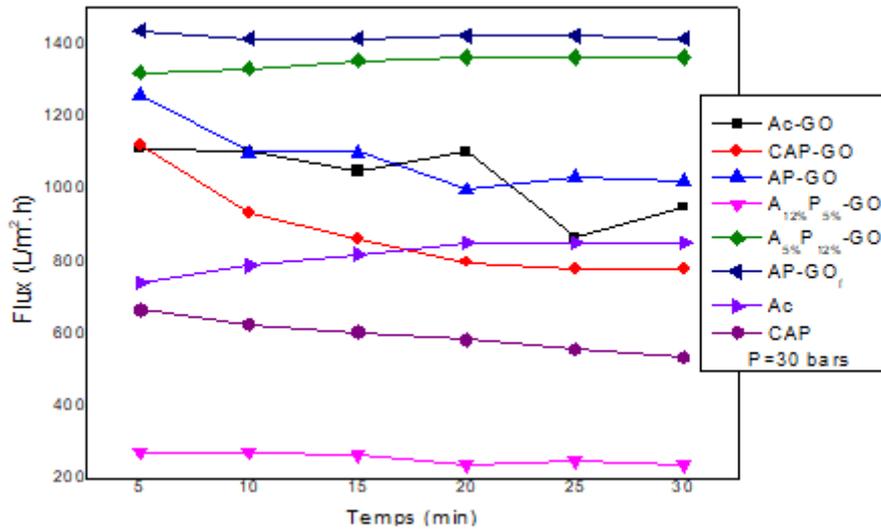


Figure III.7 : Variation du flux d'eau pure en fonction du temps pour toutes les membranes

La comparaison entre les membranes A12%P5%-GO, A5%P12%-GO et AP-GOf met en évidence le rôle déterminant du ratio entre l'acétate de cellulose (CA) et le propionate d'acétate de cellulose (CAP) dans les performances des membranes hybrides chargées en GO. Une teneur plus élevée en CAP, comme dans la membrane A5%P12%-GO ou AP-GOf, semble favoriser à la fois des flux plus importants et une meilleure stabilité sous pression. L'incorporation de 0,05 % de GO améliore effectivement la perméabilité, mais son efficacité dépend fortement du ratio CA/CAP. Nous constatons que l'allure des graphes reste similaire pour toutes les membranes sous des pressions allant de 15 à 30 bars.

III.3.2. Etude du flux en fonction de la pression transmembranaire :

Le graphe III.8 illustre une augmentation générale du flux en fonction de la pression pour toutes les membranes testées, ce qui est conforme à la loi de Darcy, selon laquelle le flux est proportionnel à la pression différentielle appliquée.

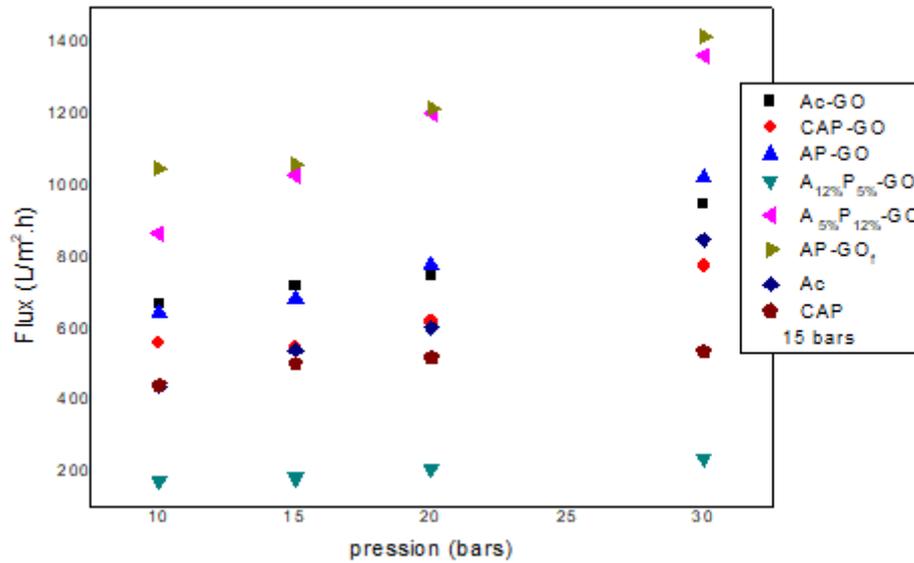


Figure III.8: Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire

Nous observons que la membrane A12%-P5%-GO, qui présente le flux le plus faible, affiche des valeurs presque constantes lorsque la pression augmente de 10 à 30 bar, avec un flux maximal de seulement 253,81 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ à 30 bar. Un comportement similaire a été observé pour certaines membranes, telles que les membranes vierges à base de CA et CAP. En revanche, une augmentation de la teneur en CAP dans le mélange favorise la perméation et se traduit par une augmentation significative du flux en fonction de la pression. Ainsi, les membranes AP-GO₁ et A5%P12%-GO présentent les meilleures performances en termes de densité de flux, avec des valeurs initiales respectives de 670 et 630 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ à 10 bars, doublant pour atteindre des flux maximaux de 1300,46 et 1400 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ sous une pression transmembranaire de 30 bars.

En conclusion, ce graphique illustre clairement l'effet positif de l'incorporation du GO, et plus particulièrement du GO fonctionnalisé, dans la structure membranaire. Les membranes composites riches en CAP et modifiées par du GO offrent ainsi des performances optimales en termes de flux et de stabilité, tandis que celles comportant une forte proportion d'AC ou non modifiées présentent une perméabilité nettement plus faible. Ces résultats confirment les données de la littérature, qui indiquent que les membranes purement constituées d'acétate de cellulose présentent un faible flux en raison de la taille nanométrique de leurs pores, ainsi qu'une forte consommation de pression liée à leur morphologie de surface compacte.

III.3.3. La perméabilité hydraulique :

La perméabilité hydraulique (L_p) est un paramètre clé pour évaluer la performance d'une membrane, car elle reflète la facilité avec laquelle l'eau traverse celle-ci sous l'effet d'un gradient de pression. Étroitement liée à la structure et aux propriétés physico-chimiques de la membrane, cette perméabilité est régie par la loi de Darcy. Selon cette loi, le flux d'eau pure (J_w) est proportionnel à la pression transmembranaire (ΔP), selon la relation : $J_w = L_p \times \Delta P$. La valeur de L_p est obtenue à partir de la pente de la courbe représentant le flux volumique (J_v) en fonction de la pression appliquée, soit $J_v = f(\Delta P)$.

Tableau III.2: Mesure de la perméabilité pour toutes les membranes élaborée

Membranes	AC-GO	CAP-GO	AP-GO	A12%P5%-GO	A5%P12%-GO	AP-GO _f	Ac	CAP
Perméabilité L·m⁻²·h⁻¹. bar	19,91	15,02	18,86	3,26	22,35	23,75	12,57	7,86

Il a été établi que la perméabilité des membranes est étroitement associée au flux. Cette relation suggère que plus une membrane est perméable, plus le passage du flux de substances à travers celle-ci est élevé. Dans cette étude, La membrane AP-GO_f à la meilleure perméabilité à l'eau de valeur $L_p = 23,75 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}$. En effet, lorsque le GO est utilisé sous sa forme fonctionnalisée (GO_f), c'est-à-dire partiellement réduit par l'ammoniaque, ses propriétés physico-chimiques sont significativement modifiées : les groupements $-\text{COOH}$ sont en partie réduits, tandis que les groupements $-\text{OH}$ deviennent prédominants. Cette modification accroît encore davantage l'hydrophilie de la membrane, limite l'agglomération des feuillets de GO, et permet une dispersion plus homogène dans la matrice polymérique. En conséquence, le GO_f favorise la formation de réseaux bien organisés de canaux d'eau, ce qui améliore considérablement la perméabilité hydraulique des membranes, tout en maintenant une bonne stabilité structurelle [68-69-70].

En revanche, les membranes A12%P5%-GO et CAPs se distinguent par leur faible perméabilité, avec des valeurs respectives de 3,26 et 7,86 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$. Cette faible performance peut être attribuée à une dispersion non optimale du GO, pouvant entraîner une agrégation des feuillets de graphène, ce qui obstrue partiellement les voies de passage de l'eau. Ainsi, malgré une teneur en eau élevée, la perméabilité globale est réduite. Ce

phénomène a été rapporté dans la littérature, notamment par Gao et al. (2017)[71], qui ont montré que si l'ajout de GO améliore l'hydrophilie, il peut détériorer la perméabilité lorsque sa dispersion est insuffisante ou que la structure de la membrane devient trop dense 1. De même, Shen et al. (2016) [72] ont démontré qu'un haut degré de réticulation dans les membranes composites peut favoriser l'absorption d'eau tout en limitant la perméabilité hydraulique.

Dans les membranes CA/CAP modifiées par du GO non fonctionnalisé, on observe une amélioration du flux, ce qui s'explique par le rôle structurant du GO. Bien dispersé, ce dernier introduit des canaux préférentiels dans la structure membranaire, favorisant la circulation de l'eau. De plus, le GO augmente l'hydrophilie globale de la membrane, ce qui facilite l'absorption de l'eau et son transfert sous l'effet de la pression.

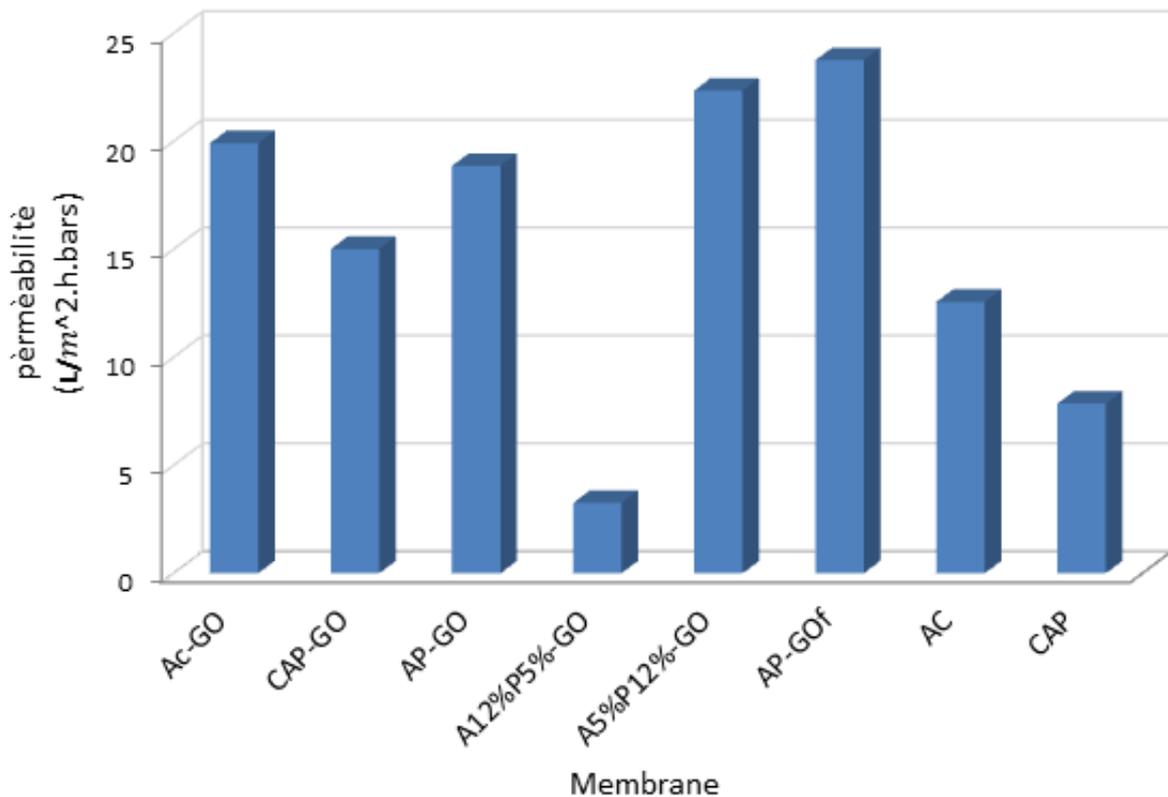


Figure III.9 : Perméabilité hydraulique

III.3.4.L'absorption d'eau / teneur en eau :

L'analyse de la mouillabilité des membranes repose sur leur capacité d'absorption d'eau, autrement dit leur teneur en eau. Il s'agit d'un paramètre essentiel pour caractériser leur nature hydrophile ou hydrophobe. L'absorption d'eau constitue une propriété fondamentale des matériaux membranaires, influençant directement leurs performances en milieu aqueux.

Les résultats relatifs à la teneur en eau des différentes membranes révèlent une nette corrélation avec leur composition chimique et leur degré d'hydrophilie. Les membranes riches en acétate de cellulose, telles que A12%-P5%-GO ou encore la membrane purement acétate (Ac), présentent les taux d'absorption d'eau les plus élevés respectivement 55% et 40%.

Ce comportement s'explique par la présence de groupes hydroxyles libres sur la structure de l'acétate de cellulose, qui favorisent la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, conférant ainsi à la membrane un caractère hydrophile marqué. En revanche, les membranes contenant une forte proportion de CAP (cellulose acétate propionate), comme CAP ou CAP-GO, affichent une absorption d'eau plus faible, aux alentours de 20-30% ce qui traduit leur nature plus hydrophobe.

En revanche, les membranes hybrides, telles que AP-GO et AP-GOf, présentent des comportements intermédiaires entre ceux des membranes pures en acétate de cellulose (CA) et en propionate de cellulose (CAP), avec des taux d'absorption d'eau relativement faibles, estimés entre 25 et 34 %. Pourtant, elles affichent la meilleure perméabilité. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un pourcentage égal de CA et de CAP génère une structure favorisant le passage rapide de l'eau, au détriment d'une absorption plus limitée. Donc, le transport de l'eau dépend non seulement de la structure en couches du GO, mais aussi de la nature des groupes fonctionnels présents (hydroxyle, carboxyle, époxy) et de l'orientation des feuillets dans la matrice polymère. Des feuillets bien alignés permettent des chemins de diffusion plus courts et plus efficaces [73].

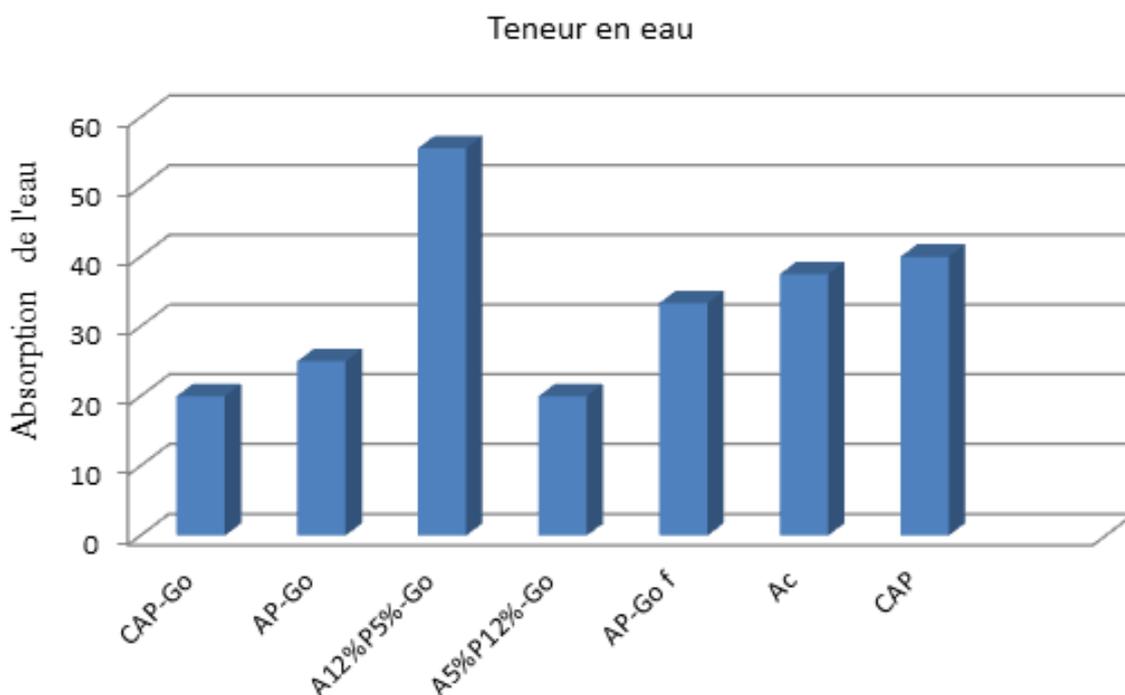


Figure III.10: Absorption d'eau/teneur en eau en fonction des membranes.

Toutefois, il est important de noter que, malgré la forte capacité d'absorption d'eau de la membrane A12%-P5%-GO, sa perméabilité s'est révélée être la plus faible parmi toutes les membranes étudiées. Cette contradiction apparente s'explique par une structure interne dense et fortement réticulée, qui, bien qu'absorbant l'eau, limite la circulation de celle-ci à travers la membrane. Ce comportement illustre le fait que haute hydrophilie ne signifie pas nécessairement haute perméabilité, car la microstructure du réseau polymérique joue un rôle décisif dans le transport de l'eau.

III.4. Etudes de la rétention des sels :

III.4.1. Etude de perméabilité pour une eau saline synthétisée :

La figure III.11 illustre l'évolution du flux des eaux synthétiques traitées en fonction du temps, sous une pression constante de 15 bars. Les résultats montrent que le comportement du flux lors de la filtration des solutions salines synthétiques est comparable à celui observé avec l'eau pure, avec des valeurs relativement stables dans le temps. La membrane A12%P5%-GO présente les plus faibles flux, il est égal à $94,32 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ confirmant sa faible perméabilité par rapport aux autres membranes. Les performances les plus élevées ont été observées pour les membranes hybrides AP-GOf et A5%-P12%-GO, avec des flux respectifs de $1807,86$

$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ et $1561,57 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Ces valeurs dépassent celles obtenues en eau pure, avec une augmentation de 1,7 % pour AP-GOf et de 1,5 % pour A5%-P12%-GO. Ce comportement, déjà décrit dans la littérature, peut être attribué à plusieurs mécanismes.

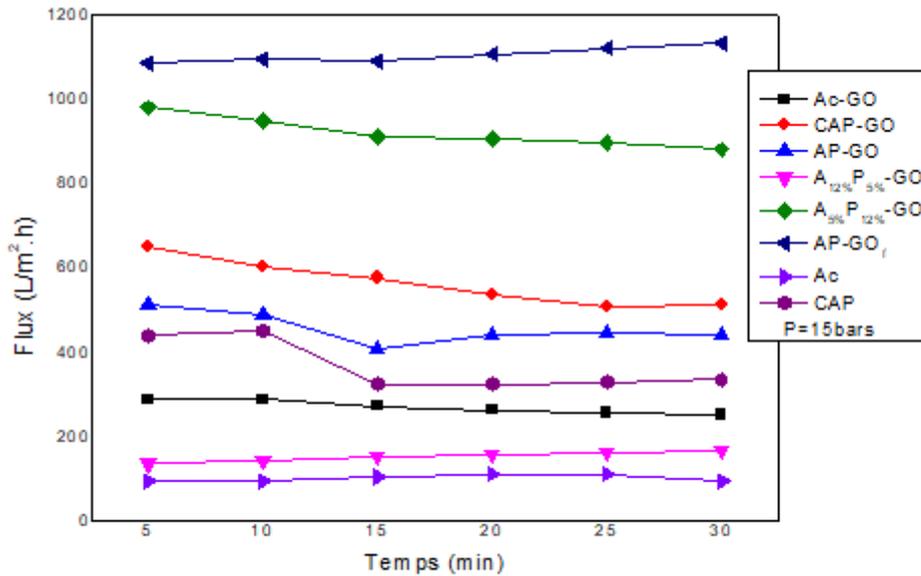


Figure III.11: Variation de flux d'eau saline synthétisée en fonction du temps pour toutes les membranes.

D'une part, des effets osmotiques internes ou des interactions ion-dipôle entre les ions présents et la structure polymérique peuvent induire un gonflement localisé du réseau membranaire, entraînant une augmentation temporaire de la perméabilité. D'autre part, l'équilibre entre l'hydrophilie et la rigidité mécanique de ces membranes favorise un transport optimisé de l'eau en solution saline. En effet, les interactions hydrophiles entre les ions et les sites actifs à la surface de la membrane peuvent faciliter le passage de l'eau, même en présence d'une salinité élevée [74–75].

III.4.2. Etude de la rétention des sels $MgSO_4$ et $CaCO_3$ et $NaCl$ des eaux synthétiques :

Le tableau III.3 présente une synthèse des concentrations des différents sels testés ainsi que les taux de rétention associés. Les résultats obtenus mettent en évidence une élimination

significative des ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) pour l'ensemble des membranes étudiées. Les taux de rétention du calcium varient de 38,9 % à 56,5 %, tandis que ceux du magnésium atteignent des valeurs comprises entre 47,8 % et 70,7 %.

Parmi toutes les membranes évaluées, la membrane A12%P5%-GO se distingue par ses performances remarquables, affichant le taux de rétention le plus élevé pour les ions magnésium (Mg^{2+}), avec une efficacité de 70,7 %. En parallèle, la membrane AC démontre une meilleure sélectivité vis-à-vis des ions calcium (Ca^{2+}), atteignant un taux de rétention optimal de 60 %.

Concernant la rétention des ions NaCl, les résultats révèlent une variation significative entre les membranes A5%P12%-GO et A12%P5%-GO, avec des taux de rétention respectifs de 20,9 % (minimum observé) et 54,8 % (maximum enregistré). Cette disparité souligne l'influence déterminante de la composition chimique et de la structure des membranes sur leur sélectivité ionique.

Les données expérimentales permettent de conclure que les membranes à forte teneur en acétate de cellulose présentent une efficacité de séparation optimale entre ions divalent Mg^{2+} et Ca^{2+} , et le sel monovalents (NaCl),.

Le taux de rétention du sel monovalent NaCl est le suivant : A12%P5%-GO > AC > AC-GO > AP-GO > AP-GOf > CAP-GO, CAP > A5%P12%-GO.

L'histogramme présente une comparaison entre les performances de rejet ionique des membranes à base d'acétate de cellulose (AC) et de propionate d'acétate de cellulose (CAP), avant et après incorporation du graphène oxyde (GO). On observe que la membrane AC pure affiche de meilleures capacités de rétention des sels, avec des taux de rejet de Ca^{2+} (60 %), Mg^{2+} (64,6 %) et NaCl (52,2 %), comparativement à la membrane CAP pure, qui présente des taux inférieurs : Ca^{2+} (40 %), Mg^{2+} (52,6 %) et NaCl (26,1 %). Cette différence peut être attribuée à la nature plus polaire et plus dense de la structure de l'AC, qui favorise un mécanisme de séparation par exclusion de taille et par effet de charge plus efficace que celle du CAP.

Cependant, l'ajout de GO entraîne une baisse significative des performances de rejet pour la membrane AC-GO, avec des taux réduits à Ca^{2+} (46 %), Mg^{2+} (56,2 %) et NaCl (43,1 %). Cette diminution pourrait être due à une augmentation de la perméabilité de la membrane induite par les nano-canaux formés entre les feuillets de GO, permettant une diffusion plus facile des ions, notamment les monovalents. Par ailleurs, l'interaction entre les groupes

fonctionnels du GO et ceux de l'AC pourrait modifier la structure interne de la membrane et réduire l'efficacité du mécanisme d'exclusion.

Tableau III.3: Concentrations des sels [Ca²⁺], [Mg²⁺] et NaCl et leurs taux de rétention

Concentration (mg/L)	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[TH]	TR[Ca ²⁺]	TR[Mg ²⁺]	TR[NaCl]
Alimentation	0,57	1,90	2,47	/	/	/
Ac-GO	0,308	0,832	1,14	46%	56,2%	43,5%
CAP-GO	0,328	0,962	1,29	42,5%	49,4%	26,1%
AP-GO	0,284	0,886	1,17	50,2%	53,4%	31,3%
A _{12%} P _{5%} -GO	0,248	0,552	0,8	56,5%	70,7%	54,8%
A _{5%} P _{12%} -GO	0,348	0,992	1,34	38,9%	47,8%	20,9%
AP-GO _f	0,308	0,892	1,2	45,9%	53%	29,6%
Ac	0,228	0,672	0,9	60%	64,6%	52,2%
CAP	0,34	0,9	1,24	40,4%	52,6%	26,1%

En revanche, l'introduction de GO dans la membrane CAP n'a pas entraîné de changement significatif au niveau des performances de rejet : les valeurs obtenues pour la membrane CAP-GO (Ca²⁺ : 43 %, Mg²⁺ : 49,4 %, NaCl : 26,1 %) restent comparables à celles observées pour la membrane CAP pure. Nous constatons également que les membranes dont le rapport CAP/AC est supérieur ou égal à 1 présentent généralement des taux de rejet plus faibles.

Cette absence d'amélioration notable pourrait s'expliquer par une augmentation de la porosité de surface favorisant la perméabilité, sans pour autant renforcer la sélectivité ionique. On peut ainsi conclure que l'ajout de GO permet une amélioration du flux pour les membranes riches en CAP, sans impact marqué sur leur capacité de séparation.

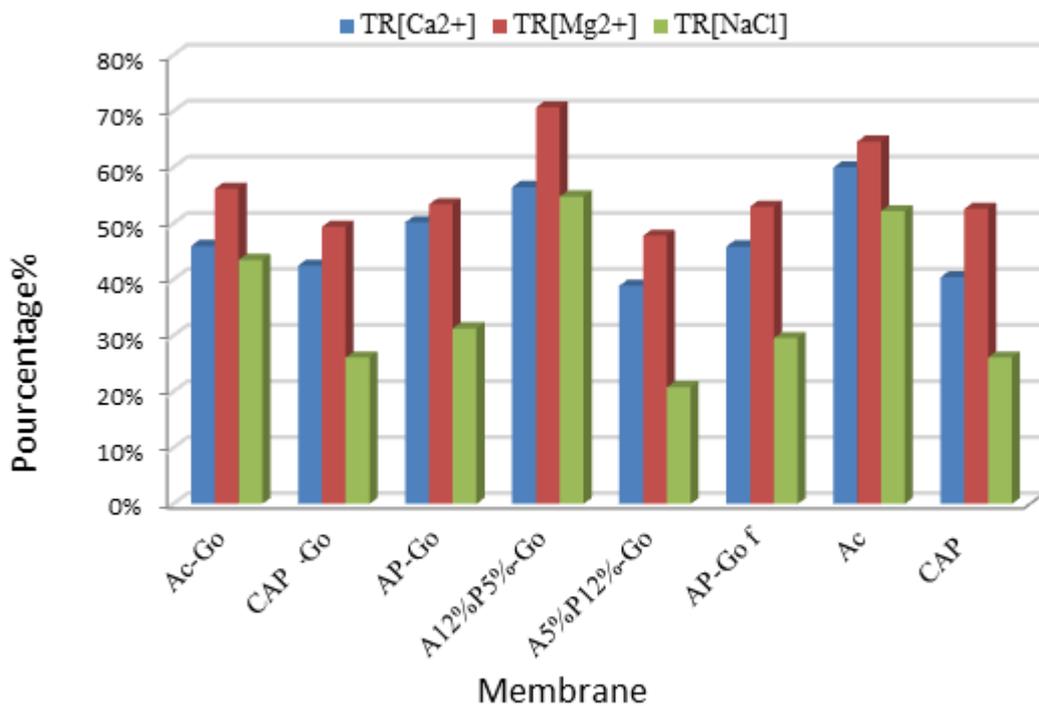


Figure III.12 : Taux de rétention de sels pour l'eau saline synthétique.

Parmi les membranes hybrides à base d'acétate de cellulose (AC), de propionate d'acétate de cellulose (CAP) et d'oxyde de graphite (GO), la membrane contenant la plus forte teneur en AC (12 %) et une proportion modérée de CAP (5 %) notée A₁₂%P₅%-GO a présenté les meilleures performances en termes de rétention des sels. Elle a atteint des taux de rejet de 57 % pour le Ca²⁺, 70,7 % pour le Mg²⁺ et 54,8 % pour le NaCl, avec un flux de 94,32 L·m⁻²·h⁻¹ à une pression de 15 bars. Ces performances dépassent celles obtenues avec la membrane à base d'acétate de cellulose pur, ce qui indique que cette formulation représente un compromis optimal entre rejet des sels et perméation de l'eau.

III.4.3. Etude de la perméation des eaux de mer FOUKA :

La figure III.13 illustre la variation du flux d'eau de mer en fonction du temps pour l'ensemble des membranes testées. Un comportement similaire à celui observé avec l'eau synthétique a été constaté dans l'évolution du flux.

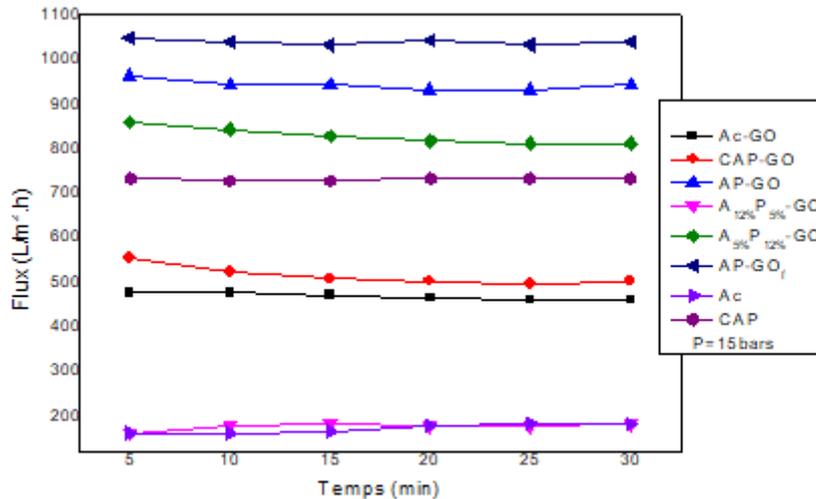


Figure III.13: Variation de flux en fonction de temps eau de mer FOUKA

III.4.4. Etude de la rétention des sels MgSO₄ et CaCO₃ et NaCl des eaux de mer :

L'étude de la séparation sélective a été réalisée sur une eau de source réelle, en l'occurrence l'eau de mer de FOUKA, caractérisée par un pH de 7,4, une conductivité de 53,2 mS/cm et une salinité de 32,7 g/L. Le traitement de cette eau a été évalué à l'aide de l'ensemble des membranes développées.

Cet histogramme présente les taux de rétention (TR) de trois types de sels : Ca²⁺, Mg²⁺ et NaCl, à travers différentes membranes. Il en ressort que les cations divalents, en particulier Mg²⁺, sont mieux retenus que le NaCl. Cette différence s'explique principalement par le mécanisme d'exclusion de taille, lié au rayon hydraté des ions. En effet, les cations divalents comme Mg²⁺ et Ca²⁺ possèdent un rayon hydraté plus important que les ions monovalents (Na⁺, Cl⁻), ce qui les rend plus susceptibles d'être bloqués par les pores fins des membranes. Ce mécanisme est particulièrement efficace dans les membranes riches en acétate de cellulose, dont la structure dense limite le passage des espèces ioniques volumineuses. À ce titre, la membrane constituée uniquement d'acétate (Ac) se distingue par une excellente rétention du Mg²⁺, atteignant environ 64 %, ce qui confirme la pertinence de ce polymère pour le traitement des eaux chargées en sels divalents.

Les membranes constituées de mélanges riches en acétate, telles que A12%-P5%-GO, affichent les meilleures performances globales, avec des taux de rétention supérieurs à 60 % pour les cations divalents Mg^{2+} et Ca^{2+} , et atteignant jusqu'à 55 % pour NaCl. Ces résultats s'expliquent par la combinaison de deux mécanismes de séparation complémentaires : l'exclusion de taille, qui limite le passage des ions à grand rayon hydraté, et l'exclusion électrostatique, connue sous le nom d'effet Donnan [76-77]. Ce dernier repose sur la présence de groupements fonctionnels acides ($-COOH$, $-OH$) apportés par l'oxyde de graphite (GO), conférant à la membrane une charge négative. Cette charge provoque une répulsion des anions, notamment Cl^- , réduisant leur passage à travers la membrane et favorisant ainsi une sélectivité accrue envers les cations selon leur valence et leur interaction électrostatique avec la matrice polymérique.

En revanche, la membrane AP-GOf, enrichie en groupements fonctionnels, présente les plus faibles taux de rétention, notamment pour NaCl (environ 15 %), ce qui suggère que la fonctionnalisation excessive a compromis l'efficacité de séparation. Cette perte de performance pourrait être liée à une modification de la structure ou de la charge de surface de la membrane, bien que cette membrane ait permis d'atteindre un flux élevé. Cela illustre le compromis souvent observé entre perméabilité et sélectivité, où l'amélioration du flux peut se faire au détriment de la capacité de rétention.

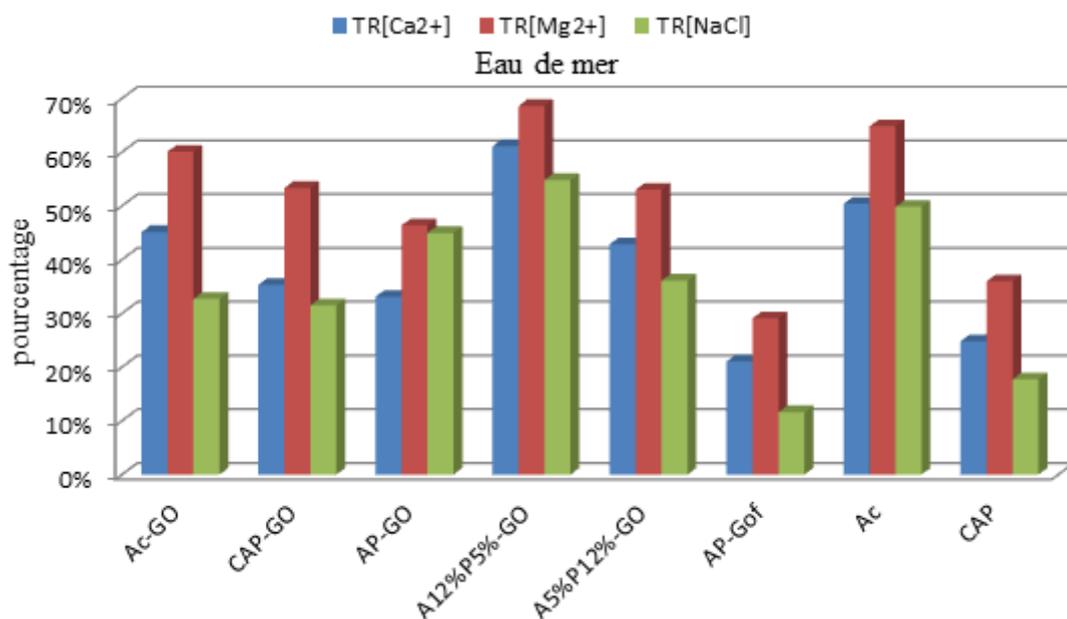


Figure.14: Taux de rétention de sels pour l'eau de mer.

Enfin, les membranes hybride contenant CAP sont globalement plus efficace que la membrane CAP caractérisé par des taux (Ca^{2+} : 24.81 %, Mg^{2+} : 35,94 %, NaCl : 17,74 %) , donc nous pouvons conclure que l'addition de CA et du GO améliore les performances de la membranes CAP. De même, l'incorporation de l'oxyde de graphite (GO) dans une structure d'une membranes hybrides CA/CAP dominant par l'acetate de cellulose CA a amélioré les performances des membranes. Par ailleurs, la combinaison des polymères acétate et propionate permet de moduler finement les caractéristiques structurales de la membrane — telles que la taille des pores, la densité du réseau et l'hydrophilie — influençant directement sa capacité de séparation. Ainsi, la performance de rétention résulte d'une synergie entre les propriétés physico-chimiques de la membrane et les caractéristiques des ions à traiter.

La rétention des sels monovalents obtenue n'est toujours pas suffisante pour répondre à la norme de salinité requise par l'OMS. Le taux de rejet de sel des membranes étudiées conduit à l'ordre décroissant suivant: $\text{Ac} > \text{A12\%P5\%-GO} > \text{AP-GO} > \text{A5\%P12\%-GO} > \text{Ac-GO} > \text{CAP-GO} > \text{CAP} > \text{AP-GO}$

En conclusion, le taux de rejet des sels pour les membranes étudiées suit la séquence suivante : $\text{MgSO}_4 > \text{CaCO}_3 > \text{NaCl}$. La membranes hybride A12%-P5%-GO est considérée comme les plus fiables et les plus efficaces pour l'élimination des sels divalents de point de vue flux. Elle l'emporte avec des paramètres optimaux ; pour un flux de $94,32. \text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ à 15 bars, des taux de rétentions des sels Mg^{2+} et Ca^{2+} et NaCl de 68.59 %, 61.14 % et 54.82 % respectivement et qui concorde avec les normes OMS pour les ions divalents. En effet, de telles membranes seront utiles pour l'élimination de la dureté de l'eau ainsi que pour le dessalement partiel de l'eau saumâtre. Ces résultats affirment que la rétention des sels monovalents est limitée par le procédé de nanofiltration.

III.4.5. Etude des paramètres physico-chimiques des membranes :

Cette étude vise à analyser et interpréter les paramètres physico-chimiques des différentes membranes, notamment la conductivité, le pH et les solides dissous totaux (TDS), dans le but de mieux comprendre leur comportement et d'évaluer la qualité de l'eau de mer avant et après traitement. La figure III.15 présente les caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'alimentation ainsi que celles des effluents traités par les différentes membranes.

Les mesures de pH obtenues après traitement avec chaque membrane indiquent des valeurs comprises entre 7,4 et 8,2, ce qui les place dans la plage recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), dont les limites inférieure et supérieure sont fixées à 6,5 et 9,5 respectivement .

Concernant la conductivité, une réduction notable est observée par rapport à la valeur initiale de l'eau d'alimentation (53,2 mS/cm), traduisant l'efficacité du processus de traitement. La membrane AC se démarque en présentant la conductivité la plus faible, avec seulement 22,6 μ S/cm. Parmi les membranes composites, A12%P5%GO offre également de bonnes performances avec une conductivité de 24,3 mS/cm. Les membranes contenant des proportions égales en acétate de cellulose (AC) et en CAP présentent une conductivité avoisinant les 40 mS/cm.

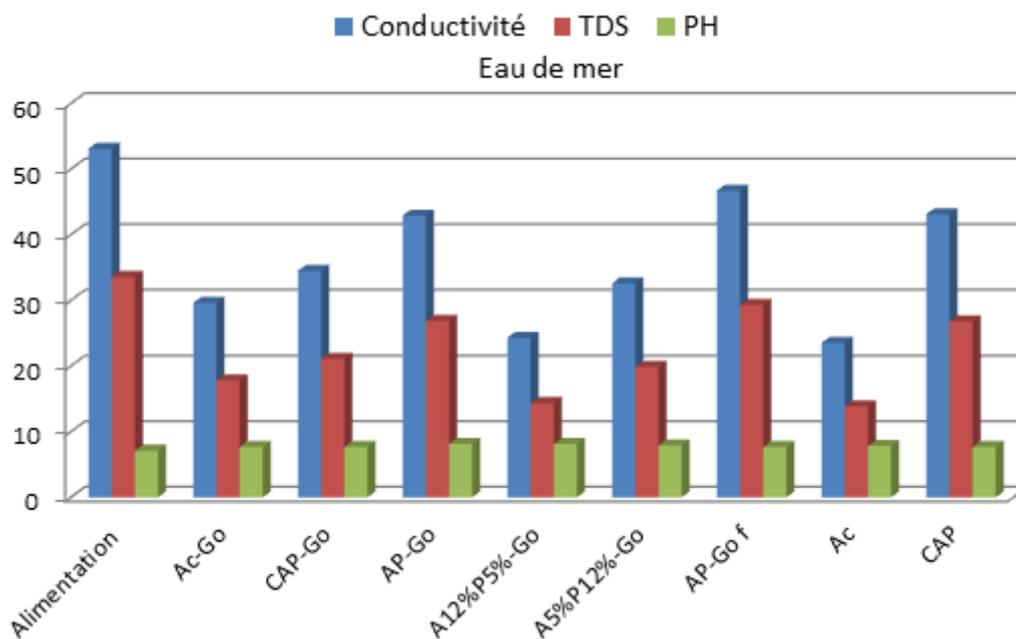


Figure III.15 : Comparaison des caractéristiques (conductivité, TDS, pH) entre l'alimentation (eau de mer) et le perméat des différentes membranes.

Les résultats du TDS (Total Dissolved Solids) évoluent proportionnellement à ceux de la conductivité. Une forte diminution est constatée par rapport à la valeur initiale de 34,2 mg/L. La membrane AC produit une eau avec une concentration en TDS aussi basse que 13,63 mg/L, tandis que, parmi les membranes composites, A12%P5%GO atteint 14,33 mg/L. Les autres membranes affichent des valeurs situées entre 17,84 et 29,5 mg/L, toutes inférieures à la valeur de l'alimentation.

En conclusion, l'analyse des paramètres physico-chimiques ainsi que des concentrations en sels montre que les membranes AC et A12%P5%GO conserve leurs positions en tant que membrane la plus sélective, tout en assurant un flux de perméat satisfaisant.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, l'objectif principal était de développer des membranes hybrides nano-modifiées en combinant les propriétés filmogènes du propionate de cellulose avec la structure dense de l'acétate de cellulose. L'ajout de graphène oxyde (GO), agissant comme nanomatériau hydrophile, visait à améliorer le flux, la perméabilité et la rétention ionique. Les membranes ont été élaborées par inversion de phase à partir d'une matrice cellulosique optimisée, afin d'obtenir des structures physico-chimiques plus performantes. Les résultats essentiels peuvent être résumés comme suit :

Les analyses FTIR ont confirmé l'incorporation homogène des constituants par la présence de bandes caractéristiques et la formation de liaisons hydrogène, traduisant une bonne compatibilité entre les composants.

La membrane AP-GOf, intégrant du GO fonctionnalisé, a présenté les meilleures performances en perméabilité, atteignant un flux initial de $670 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ à 10 bars et une perméabilité de $23,75 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, grâce à une bonne dispersion du GOf et à l'équilibre entre rigidité et souplesse des polymères.

L'étude de la mouillabilité a mis en évidence une corrélation entre hydrophilie et la composition. Les membranes riches en acétate ont montré des taux d'absorption d'eau élevés, sans toujours garantir une forte perméabilité, en raison d'une structure interne dense.

L'analyse thermique (DSC) a révélé que la cristallinité et la stabilité des membranes dépendaient du rapport entre les polymères et de la nature du GO, influençant leur comportement structural.

Sur le plan de la séparation sélective, la membrane A12%-P5%-GO s'est distinguée comme la plus sélective, affichant des taux de rétention de 70,7 % pour Mg^{2+} , 57 % pour Ca^{2+} et 54,8 % pour NaCl en solution synthétique. Bien que son flux soit modéré ($94,32 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), ses performances restent remarquables pour des applications où la priorité est la sélectivité. Elle a également confirmé son efficacité dans le traitement de l'eau de mer, combinant un bon

débit à une rétention élevée : 68,59 % pour Mg^{2+} , 61,14 % pour Ca^{2+} et 54,8 % pour NaCl, grâce à une structure dense optimisée par l'ajout maîtrisé de GO.

En somme, la membrane A12%-P5%-GO représente un excellent compromis entre perméabilité et sélectivité, démontrant la pertinence de l'approche hybride pour des applications de traitement d'eau salée ou saumâtre.

Les references:

- [1] C. TANSAKUL, thèse doctorant, Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse, univercity de Toulouse, (2009)
- [2] Y. Yu, Y. Yang, K.Y. Koh, J.P. Chen, Modification of polyvinylidene fluoride membrane by silver nanoparticles-graphene oxide hybrid nanosheet for effective membrane biofouling mitigation, *Chemosphere* (2020), 129187
- [3] R. Haddad, E. Ferjani, M.S. Roudelsi, A. Deratani, Properties of cellulose acetate nanofiltration membranes. Application to brackish water desalination, *Desalination* 167 (2004) 403–409.
- [4]: O. Kuttowy, S. Sourirajan, Cellulose acetate ultrafiltration membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 1449–1460
- [5] M. Sivakumar, R. Malaisamy, C.J. Sajitha, D. Mohan, V. Mohan, R. Rangarajan, Ultrafiltration application of CA-PU blend membranes, *Eur. Polym. J.* 35 (1999) 1647–1651.
- [6] C.L. Lv, Y.L. Su, Y.Q. Wang, X.L. Ma, Q. Sun, Z.Y. Jiang, Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of Pluronic F127, *J. Membr. Sci.* 294 (2007) 68–74.
- [7] A. Alkhouzaam, H. Qiblawey, Novel polysulfone ultrafiltration membranes incorporating polydopamine functionalized graphene oxide with enhanced flux and fouling resistance, *J. Membr. Sci.* 620 (2021) 118900–118903
- [8] Y. Zhang, T.-S. Chung, Graphene oxide membrane for nanofiltration, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 16 (2017) 9–15
- [9] N. Song, X. Gao, Z. Ma, X. Wang, Y. Wel, C. Gao, A review of graphene-based separation membrane materials, characteristics, preparation and applications, *Desalination* 437 (2018) 59–72.
- [10] S. Bouchareb , R.Doufnoune , F. Riahi , H. Cherif-Silini , L.Belbah,art, High performance of polysulfone/graphene oxide-silver nanocomposites with excellent antibacterial capability for medical applications,(2021)
- [11] A.T. Smith , A.M. LaChance , S. Zeng , B. Liu , L.Sun,art, Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites,(2019)
- [12] H. Naeem,M. Ajmal, R. B. Qureshi, S.T. Muntha,M. Farooq, M. Siddiq,art, Facile synthesis of graphene oxide–silver nanocomposite for decontamination of water from multiple pollutants by adsorption, catalysis and antibacterial activity,(2019)

- [13] K. Zodrow, L. Brunet, S. Mahendra, D. Li, A. Zhang, Q. Li, Pedro. J.J. Alvarez, art, Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal, (2009), 715-723
- [14] M. Y. Ashfaq, M.A. Al-Ghouti, art, Functionalization of reverse osmosis membrane with graphene oxide to reduce both membrane scaling and biofouling, (2020), 374-387
- [15] L. Leilei, F. Lulu, Min Sun, .Q, Huamin, L. Xiangjun, Huimin, D.L. Chuannan, art, Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan, (2013), 76-83
- [16] F. Harrlekas ; thèse docteur, couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, (2008)
- [17] O. Samhari ; thèse docteur ; Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer, 2021 ; p 39-40-41
- [18] Y. SEDKAOUI. thèse docteur ; Procédés membranaires. De la synthèse à l'application ; Ecole Nationale Polytechnique. 2017
- [19] Baker, R.W., 2012. Membrane Technology and Applications, third ed. John Wiley and Sons, Chichester, UK.
- [20] <https://condorchem.com/fr/blog/traitement-eaux-usees-membranes-filtration-types-et-configurations/>
- [21] Lee, A., Darling, S.B., 2016. Membrane materials for water purification: design, development, and application. Environ. Sci. Water Res. Technol.
- [22] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/procedes-de-traitement-des-eaux-potables-industrielles-et-urbaines>
- [23] King Wo LI ; THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER, Membranes polymères pour le traitement d'eau de production sur plateforme offshore, (2018)
- [24] Wang, L.K., Chen, J.P. Hung, Y.T., Shamas, N.K. (Eds.),. Membrane and Desalination Technologies. (2011)
- [25] S. Chwinge, J. Neal, P.R. Wiley, D.E. Fletcher, D.F. Fane, A.G., Spiral wound modules and spacers: review and analysis. J. Membrane. (2004)

- [26] S.P. Nunes and K.V. Peinemann. Membrane Technology in the Chemical Industry. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, (2001) ,18
- [27] B.FELLAH, thèse doctorat, Aspects énergétiques, techniques et économiques de dessalement de l'eau de mer par le procédé d'osmose inverse, en utilisant un système d'énergie hybride : Photovoltaïque-Eolien,2019
- [28] Cui Z.F, Jiang Y, Field R.W, Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes. Membr Technol. Chapitre 1,(2010) ,p1-18
- [29] Paul M, Jons SD, Art, Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: a review. Polymer (United Kingdom) (2016),103-417–56.
- [30] Greenlee LF, Lawler DF, Freeman BD, Marrot B, Moulin P,art, Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. Water Res 2009;43:2317–48.
- [31] M.A. MOKHTER. Thèse doctorat, Modification de membranes par des films polymères: Application à la décontamination de solutions aqueuses contenant des ions métalliques Polymères,(2017),25-32
- [32] B. Espinasse, thèse doctorant, APPROCHE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA FILTRATION TANGENTIELLE DE COLLOÏDES : FLUX CRITIQUE ET COLMATAGE, (2003).10
- [33] Imène ABDELBAKI, these doctorant , EVALUATION ET MISE EN OEUVRE D'UN NOUVEL INDICE DE COLMATAGE MODIFIÉ DANS LES INSTALLATIONS D'OSMOSE INVERSE,(2012), 19-20
- [34] A. Arlzate, Ph. D, art, Revue de littératures procédées de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, revue de littérature, (2008).
- [35] Nouvelle version rédigée par Jean-Marc BERLAND et Catherine JUERY, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Décembre (2002), Office International de l'Eau SNIDE
- [36] A.SAID, thèse docteur , 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 aqueus,(2015), p 48

- [37] I. Abdelbaki, evaluation et mise en oeuvre d'un nouvel indice de colmatage modifié dans les installations d'osmose inverse,(2012), 19-20
- [38] Yolaine Bessiere,these doctorant , Filtration frontale sur membrane: mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage,(2005)
- [39] B.M. Elimelech, Organic Fouling of Forward Osmosis Membranes: Fouling Reversibility and Cleaning without Chemical Reagents. *Journal of Membrane Science* 348 (1–2): 337–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.021>.(2010)
- [40] Qianhong, R. W. Anthony, G. Fane, and C. Y. Tang, Membrane Fouling in Osmotically Driven Membrane Processes: A Review.*Journal of Membrane Science* 499: 201–33. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.040>,(2016)
- [41] A.Bouchoux ,Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques,Thèse de l'Université Paul Sabatier. Toulouse (2004).
- [42] Aburideh.H,Thèse de doctorat Préparations et caractérisations des membranes polymériques, pour les applications dans le traitement des eaux . (2020)
- [43] Henk A. M. J. ten Have, liv, art,Nanotechnologies, éthique et politique ,(2008),52-56,
- [44] Li D, Yan Y, Wang H. Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes. *Prog Polym Sci* 2016;61:104–55.
- [45] M.A.laei Shahmirzadi, A. Kargari, art,Nanocomposite membranes,Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815818-0.00009-6> ,287
- [46] Jintang Duan, Yichang Pan, Federico Pacheco, Eric Litwiller, Zhiping Lai, Ingo Pinnau, High-performance polyamide thin-filmnanocomposite reverse osmosis membranes containing Hydrophobic zeolitic imidazolate,[https://doi.org/10.1016/j.memsci.\(2014\).11.038](https://doi.org/10.1016/j.memsci.(2014).11.038)
- [47] Yasir A. Al-Kawaz Ali S. Hassan, effect of different nanomaterials on antifouling and desalination performance of reverse osmosis membranes: a review ,(2023)
- [48] Zhang, L. et al.,art,*Cellulose ester-based membranes for water treatment: a review. Membranes*, 12(4), 321. DOI: 10.3390/membranes12040321,(2022)
- [49] J.E. Lee, S.-B. Shim, J.H. Park, I.Chung ,art, Interfacial Properties and Melt Processability of Cellulose Acetate Propionate Composites by Melt Blending of Biofillers, <https://doi.org/10.3390/polym14204286>,(2022)
- [50] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami et M.S. Fuhrer. « Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂ ». In : *Nature Nanotechnology* 3.4 (2008), pages 206–209.

- [51]] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S. art .Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, (2010).
- [52] Kim, J. Cot., L. J. Kim, F.Yuan, W.Shull, K. Huang, J,art, Graphene oxide sheets at interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, (2010)
- [53] Qin, J., Li, Y., Lee, L., & Lee, H,art,Cellulose acetate hollow fiber ultrafiltration membranes made from CA/PVP 360 K/NMP/water. *Journal of Membrane Science* 218 (2003) 173–183.
- [54] Geim, A. K., &Novoselov, K. S,art ,The rise of graphene. *Nature Materials*, (2007)
- [55] Perreault, F. et al., “Thin-Film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Graphene Oxide for Improved Salt Rejection”, *Environmental Science & Technology*, (2015).
- [56] Amine Bendaoud, thèse doctorant ,Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l’amidon et à l’acétate de cellulose,(2014).
- [57] Wwww. <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Acetate-de-cellulose.html>
- [58] Joanna Kujawa ,Edyta Rynkowska , Kateryna Fatyeyeva , Katarzyna Knozowska , Andrzej Wolan , Krzysztof Dzieszowski , Guoqiang Li 1 and Wojciech Kujawski , Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Propionate Films Functionalized with Reactive Ionic Liquids, (2019)
- [59] <https://fr.eschemy.com/product/n-methyl-pyrrolidone>
- [60] :https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/acide_acetique.php4
- [61] <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/5925/ammoniaque>
- [62] A.P. Garcia, thèse doctorant, Etude de la chimie de la fonctionnalisation de l’oxyde de graphène pour concevoir des matériaux à base de l’oxyde de graphène pour des applications antibactériennes, (2022), 10-14
- [63] Kargarzadeh.H, et al,art,Advances in cellulose nanocomposites: Preparation, properties and applications,(2017)
- [64] Kumar, A., et al,FTIR analysis of graphene oxide-based composites with cellulose derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*,(2019)
- [65] M. Isselmou, M.Habib, Applications des méthodes de l’analyse thermique à l’étude du vieillissement des polymères,a (2013) ,p 73
- [66] Chae, H. R., Lee, J., Lee, C. H., Kim, I. C., & Park, P. K. .Graphene oxide-embedded 101 thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling,

- and chlorine resistance. *Journal of Membrane Science*, (2015),483, 128–135.
- [67] Liu, G., Jin, W., & Xu, N. (2015). Graphene-based membranes. *Chemical Society Reviews*, (2015),44(15), 5016-5030.
- [68] Shen, J., Liu, G., Huang, K., Jin, W., Lee, K. R., & Xu, N. (2015). Membranes with Fast and Selective Gas Transport Channels of Laminar Graphene Oxide for Efficient CO₂ Capture. *Angewandte Chemie*, (2019),127(2), 588-592
- [69] Lee, J., Chae, H. R., Won, Y. J., Lee, K., Lee, C. H., Lee, H. H., & Lee, J. M., Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*,(2013),(448, 223-230. 104
- [70] W.G. Osiris, T.H.M. Manal, Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxyl propyl cellulose blends, *Nat. Sci.* 4 (2012)
- [71] Gao, S., Li, J., Wang, Z., & Wang, J., Graphene oxide as an effective barrier on a porous membrane for water treatment." *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**(15), (2017),13487–13495. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01938>
- [72] Shen, J., Liu, G., Huang, K., Li, Q., & Jin, W., Artificial channels in 2D graphene oxide membranes for fast and selective water permeation." *Nature Nanotechnology*,(2016), **11**, 643–650. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.6>
- [73] Perreault, F., de Faria, A. F., & Elimelech, M., Environmental applications of graphene-based nanomaterials". *Chemical Society Reviews*,(2015) 44(16), 5861–5896. <https://doi.org/10.1039/C5CS00410A>
- [74] Akther. N, Khan, N. A, & Park, J, Graphene oxide-based nanocomposite membranes for water purification: Fabrication, properties, and applications, *RSC Advances*, 10(25), 14356–14381. <https://doi.org/10.1039/D0RA00133H>
- [75] Mansourpanah, Y. et al, Improved water flux and antifouling properties of cellulose acetate nanofiltration membranes incorporated with GO". *Desalination*, (2014),347, 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.05.035>
- [76] Tseng, C. Y., Ye, Y. S., Cheng, M. Y., Kao, K. Y., Shen, W. C., Rick, J., & Hwang, B. J., Sulfonated polyimide proton exchange membranes with graphene oxide show improved proton conductivity, methanol crossover impedance, and mechanical properties. *Advanced Energy Materials*, 1(6), 1220-1224
- [77] Liu, Q., & Xu, G. R., Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination*,(2016) 394, 162-175.

ANNEXES

Tableau III: Rayon ionique, rayon ionique hydraté des ions.

Ion	Rayon ionique	Rayon ionique hydraté (nm)	Energie d'hydratation (kJ/mol)
Mg²⁺	0,074	0,429	1921
Ca²⁺	0,099	0,349	1584
Cl⁻	0,181	0,347	515
SO₄²⁻	0,230	0,380	1138

Tableau III: Normes de l'OMS des sels pour une eau douce.

Sels	Ca²⁺(mg/L)	Mg²⁺(mg/L)	NaCl (g/L)
Normes OMS	< 270	< 50	< 1

Produits chimiques :

