

La république algérienne populaire et démocratique

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saad Dahlab Blida



Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de master

Spécialité : chimie appliquée

THEME

**Etude préliminaire des membranes à base de polystyrène
recyclé destinées à une application industrielle**

Présenté par

TAHAR MAOUIA

et

ZERROUTE CHANHA

Membre jury :

Mr S.HAMMANI

Maitre de conférences

USDBlida

Président.

Mme T. BENKACEM

Maitre de conférences

USDBlida

Examinatrice.

Mr A.OURADI

Maitre de conférences

USDBlida

Encadreur.

Blida 2020

Résumé

Notre travail consiste à contribuer à la protection de l'environnement par le recyclage des déchets, en les transformant à des matériaux utiles. Notre choix s'est porté donc sur le recyclage de deux types de Gobelets jetables à base de polystyrène (PS). Ces derniers ont été sulfonés en utilisant l'acide sulfurique concentré. Le degré de sulfonation a été effectué par dosage des protons H^+ présents dans le PSS à l'aide d'une solution de soude. Nous avons remarqué, d'une part, que la masse de polystyrène sulfoné devient supérieure à la masse initiale du polystyrène pour les deux gobelets et, d'autre part, que le degré de sulfonation et la capacité d'échange ionique du gobelet coloré est supérieure à celle de gobelet blanc. Le polystyrène sulfoné PSS obtenu a été utilisé ensuite pour la synthèse des membranes échangeuses de protons par la technique d'inversion de phases.

Abstract

Our goal is to help protect the environment by recycling waste, turning it into useful materials. Our choice therefore fell on the recycling of two types of disposable polystyrene (PS) -based cups. These were sulfonated using concentrated sulfuric acid. The degree of sulfonation was determined by dosage the H + protons present in the PSS using a sodium hydroxide solution. We noticed that the mass of sulfonated polystyrene becomes greater than the initial mass of polystyrene for the two cups and, that the degree of sulfonation and the ion exchange capacity of the colored cup and greater than that of white goblet. The resulting sulfonated polystyrene PSS was then used for the synthesis of proton exchange membranes by the phase inversion technique.

ملخص

مهمتنا هي المساعدة في حماية البيئة من خلال إعادة تدوير النفايات وتحويلها إلى مواد مفيدة. لذلك وقع اختيارنا على إعادة تدوير نوعين من اكواب البوليسثيرين عن طريق السلفنة باستخدام حامض الكبريت المركز. تم تحديد البروتونات الموجودة في البوليسثيرين المسلفن بالمعايرة باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم. لاحظنا من ناحية ان كتلة البوليسثيرين المسلفن تصبح اكبر من الكتلة الاولية للبوليسثيرين في كلتا الكوبين، و من ناحية اخرى درجة السلفنة وقدرة التبادل الأيوني للكوب الملون اكبر من الكوب الأبيض. تم استخدام البوليسثيرين المسلفن لتخليق اغشية التبادل البروتوني بواسطة تقنية انقلاب الطور.

Remerciements

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre stage et qui nous ont aidées lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, notre directeur de mémoire M.OURADI ADEL, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous remercions M^r S.HAMMANI pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'évaluer ce travail et de présider le jury.

Nous remercions M^{me} BENKASSEM pour avoir voulu mobiliser son temps et sa compétence pour examiner ce travail.

Nous remercions également toute l'équipe pédagogique de l'université de SAAD DAHLAB et les intervenants professionnels responsables de notre formation, pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci.

Nos parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Dédicaces

A mes chers parents **LARBI** et **SAMIRA**, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mon chère mari **BILAL** pour son amour, sa tendresse ses encouragements tous le temps,

A ma chère sœur **SAOUSSAN** pour ses encouragements permanents, et son soutien moral,

A mes chers frères, **AYMEN** Et **SOHAIB** pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi

MAOUIA

Dédicaces

A mes chers parents cher lumière de ma vie **zineb Djallid** et
l'homme de ma vie **Djilali**, pour tous leurs sacrifices, leur
amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long
de mes études

A mes chères sœurs Fleur **Lamis** pour leurs encouragements
permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères, **Bn Abdallah**, pour leur appui et leur
encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon
parcours universitaire , et à mes tout amis que je l'aime trop

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant
allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

CHANHA

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS, LISTE DES FIGURES, LISTE DES TABLEAUX ET NOMENCLATURE.

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : étude bibliographique	3
I. généralités sur les polymères	3
I.1 Définition.....	3
I.2 Classification des polymères.....	3
I.3 Type de polymérisation.....	4
I.3.1 Polymérisation en chaîne.....	4
I.3.2. Polymérisation par étapes ou polycondensation.....	5
I.4 Le polystyrène.....	5
I.4.1 Historique.....	6
I.4.2 Les types du polystyrène.....	6
I.4.3 Quelques propriétés du polystyrène.....	7
I.4.3.1 Propriétés électriques et thermiques.....	7
I.4.3.2 Comportement au feu.....	7
I.4.3.3 Vieillessement.....	7
I.4.3.4 Résistance aux produits chimiques – Corrosion.....	7
II. Généralités sur les membranes	8
II.1. Définition.....	8
II.2 classifications des membranes.....	8
II.2.1 classification des membranes selon les matériaux de composition	8
II.2.1.1 membranes organiques.....	9
II.2.1.2 membranes minérales ou inorganiques.....	10
II.2.2 Classification des membranes selon la géométrie.....	10
II.2.3 Classification des membranes selon leur structure	10

II.2.3.1 Membrane symétrique.....	10
II.2.3.2 Membrane asymétrique.....	10
II.2.3.3 Membrane composite.....	11
II.3 Les caractéristiques des membranes.....	11
II.3.1 Flux de perméat.....	11
II.3.2 Taux de rejet (ou taux de rétention).....	12
II.3.4 Seuil de coupure.....	12
II.4 Filtration membranaire.....	12
II.4.1 La microfiltration	13
II.4.2 Ultrafiltration.....	13
II.4.3 Nanofiltration.....	13
II.4.4 L'osmose inverse.....	13
II.5 Mise en œuvre des membranes	14
II.6 Limite de procédé de séparation membranaire	15
II.6.1 Polarisation de concentration	15
II.6.2 Le colmatage des membranes	15
III Recyclage de polystyrène	16
III.1 Procédé de recyclage.....	16
III.2 Recyclage par Sulfonation.....	17
III.3 Applications de la sulfonation de polystyrène recyclé.....	18
III.3.1 Adoucissement des eaux usées.....	19
III.3.2 Décoloration des eaux usées.....	20
III.3.3 Les piles à combustible.....	22
III.3.4 Cellules solaires polymères	25
Chapitre II : partie expérimentale	28
II.1. Matériel et méthodes expérimentales.....	28
II.1.1 Les produits utilisés	28
II.1.2 Sulfonation de polystyrène.....	30
II.1.3 Détermination de degré de sulfonation.....	33
II.1.4 Détermination de la capacité d'échange d'ions	33
II.1.5 Elaboration de membranes.....	34

II.1.6 Résultats obtenus.....	35
Conclusion	36
Références	37

Liste des abréviations :

CHI : Chitosane

Cp : concentration de perméat

CPE : polyélectrolytes conjugués

C_R : concentration de rétentat

CR : rouge congo

ED : l'électrodialyse

EEL : couche d'extraction d'électrons

EDMB : l'électrodialyse à membranes bipolaires

EM : l'électrodialyse à membranes

FC : Fuel Cells

HIPS PS : choc High Impact Polystyrène

MEA : membranes échangeuses d'anions

MEC : membranes échangeuses au cation

MF : microfiltration

NCN : nanocanaux chargés négativement

NF : nano filtration

NMP : nanoparticules de magnétite

OI : osmose inverse

PAN : polyacrylonitrile

PBI : polybenzimidazole

PC : Polycarbonate

PCN : nanocanaux chargés positivement

PE : Polyéthylène

PEMEC : Les piles à combustible à membrane échangeuse de cations

PEM : Les multicouches de polyélectrolytes

PES : poly (éther sulfone)

PET : Polyéthylène téréphtalate

PI : point isoélectrique

PS : Polystyrène

PSC : Les cellules solaires polymères

PSE : Polystyrène expansé

PSS : polystyrène sulfoné

PVC : Polychlorure devinyle

PVDF : polybenzimidazole

RFB : les batteries à flux redox

sHSP : polystyrène hyper réticulé sulfoné

SPEEK : poly (éther éther cétone sulfoné)

SPI : *Society of the Plastic Industry*

ST : styrène

THM : trihalométhanes

UF : ultrafiltration

Liste de figures

Figure I.1: Polymérisation du monomère de styrène en polystyrène.....	5
Figure I.2: code d'identification de polystyrène	6
Figure I.3: représentation des structures des membranes.....	11
Figure I.4: phénomène d'osmose et l'osmose inverse.....	14
Figure I.5: procédé de filtration frontale.....	15
Figure I.6: procédé de filtration tangentielle.....	15
Figure I.7: les agents de sulfonation utilisée pour la sulfonation du polystyrène	17
Figure I.8: TGA des déchets de polystyrène avant (a) et après sulfonation (b).....	19
Figure I.9: Effet de la masse de PS sulfoné sur la capacité d'adsorption pour Zn^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+}	20
Figure I.10: Effet du temps de contact sur l'élimination du CR (à 50 ppm et pH 7).....	22
Figure I.11: Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).....	23
Figure I.12: Augmentation de l'IEC avec le temps de sulfonation.....	24
Figure I.13: Conductivité protonique de l'électrofilage S / cm.....	25
Figure I.14: Les structures moléculaires de PTB7, PC71BM et LiSPS; (b) architecture de dispositif de cellules solaires polymères inversées avec la couche d'extraction d'électrons (EEL) ZnO / LiSPS.	26
Figure I.15 :(a) Spectres de transmission de films minces de ZnO et ZnO / LiSPS; (b) La caractéristique de densité de courant-tension des dispositifs métal / EEL / métal, avec une structure de dispositif ITO / ZnO EEL / Ag et ITO / (ZnO / LiSPS) EEL / Ag.....	27
Figure II.1: formule chimique de polystyrène (poly(1-phényléthylène)).....	28
Figure II.2: structures développées des produits utilisés.....	30
Figure II.3: le gobelet de polystyrène coloré.....	31
Figure II.4: le montage à reflux.....	31
Figure II.5: le polystyrène sulfoné.....	31
Figure II.6: le gobelet blanc du polystyrène.....	32
Figure II.7: le polystyrène sulfoné.....	32
Figure II.8: solution avant et après l'équivalence.....	33
Figure II.9: dosage du filtrat	34
Figure II.10: la membrane échangeuse de cation.....	35

Liste de tableaux :

Tableau I.1 présente quelques types de polymères.....	4
Tableau I. 2 : avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition.....	9
Tableau II.1: données caractéristiques du PS généralement reconnues.....	28
Tableau II.2 : propriétés physique des produits utilisés.....	29
Tableau II.3 : résultats obtenus après sulfonation.....	35

Nomenclatures :

J_w : flux de perméat

V : est le volume de l'eau ultrafiltrée

S : la surface de membrane

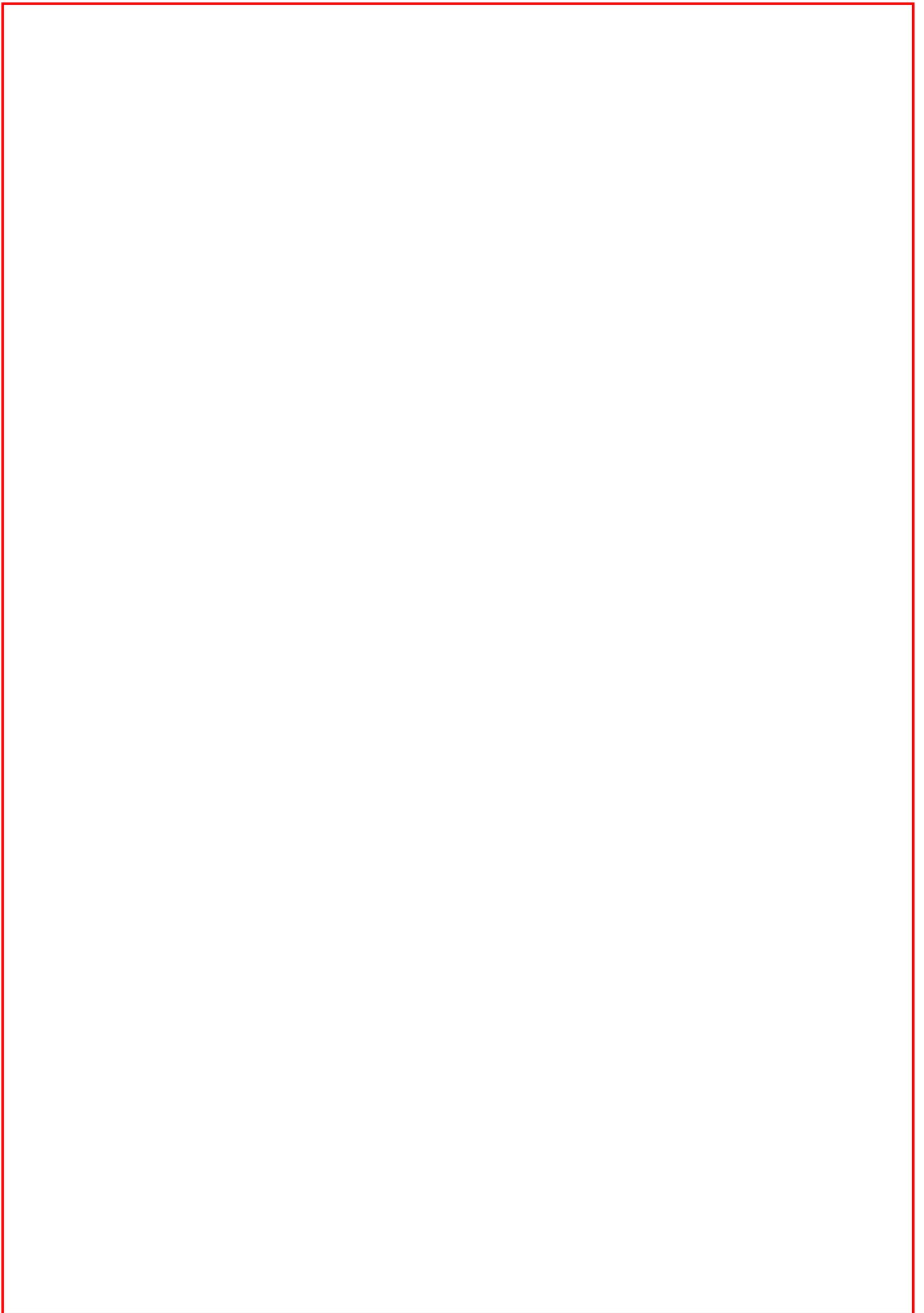
T : est le temps d'écoulement

R : Taux de rejet (ou taux de rétention)

C_p : la concentration dans le perméat

C_R : la concentration dans le rétentat

DS : degré de sulfonation



Introduction générale

Introduction

De nos jours les techniques de séparation sont devenues importantes pour protéger notre environnement. Parmi elles, on trouve la séparation par des membranes à base de polymère qui est, dans la majorité des cas, plus rapide, plus efficace et plus économique que les techniques de séparations conventionnelles telles que la séparation chromatographique. Ce type de séparation se trouve dans plusieurs domaines d'applications tels que la biotechnologie, la chimie, l'environnement, le domaine pharmaceutique, le traitement des eaux, l'industrie alimentaire et l'hémodialyse...etc.

La séparation est habituellement effectuée à des températures ambiantes ; ainsi les constituants thermosensibles ou thermo dégradables peuvent être traités sans altérer leurs propriétés physico-chimiques et biochimiques.

Les membranes à base de polymère sont capables de séparer les constituants des mélanges chimiques en fonction de propriétés perméatives. Les membranes sont actuellement utilisées sur une large échelle pour produire de l'eau douce à partir d'eau de mer ou d'eau saumâtre, pour traiter des effluents gazeux ou liquides et en récupérant éventuellement les constituants valorisables, pour fractionner, purifier des solutions macromoléculaires dans les industries alimentaires et pharmaceutiques et pour débarrasser de l'urée et de toxines diverses du sang.

Les membranes les plus utilisées dans la séparation des substances chimiques sont les membranes échangeuses d'ions. Les échangeurs d'ions sont des matériaux insolubles possédant des groupements fonctionnels ionisés, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe différent échangeables avec d'autres provenant d'une solution à leur contact. Deux types des membranes échangeuses d'ions sont possibles: des membranes échangeuses de cations (MEC) sont appelées aussi des membranes perméables au cation et les membranes échangeuses d'anions (MEA) ou membranes perméables aux anions.

Ces membranes sont généralement préparées par des polymères[1][2]. On peut également préparer une membrane échangeuse d'ions à partir des déchets de polystyrène. Ce dernier est un plastique peu coûteux et recyclable. Il est constitué de longues chaînes hydrocarbonées portant des groupements phényles est souvent synthétisé à partir de styrène par polymérisation radicalaire, cationique ou anionique[3].

Une grande partie de la production de polystyrène est utilisée dans les emballages, Malheureusement seules quelques quantités de déchets de polystyrène sont recyclées. En fait, il existe trois principaux types de réutilisation des déchets de polymère, à savoir; recyclage des matériaux, dépolymérisation thermique et recyclage chimique [4]. Récemment, une nouvelle technique de recyclage du polymère a été développée et qui semble plus efficace. L'objectif de ce procédé est de convertir les déchets de polymère en polymère fonctionnel. La sulfonation des polymères portant des cycles aromatiques, tel que le polystyrène, est l'une de ces techniques qui permet d'obtenir des produits intéressants tels que: les résines échangeuses de cations, les poly-électrolytes et les membranes de pile à combustible.

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes proposé de contribuer à la protection de notre environnement en espérant d'exploiter les résidus des déchets de polymère afin de les convertir en objets intéressants telles que les membranes de filtration. Le premier objectif de la présente recherche est de créer un matériau échangeur de cation à partir d'un déchet de polymère qui est le polystyrène par une méthode simple et moins coûteuse. La technique mise au point dans notre travail est de sulfoner partiellement le déchet de polystyrène. La sulfonation partielle maintient le nouveau polystyrène sulfoné insoluble dans l'eau et crée des groupes sulfoniques sur quelques sites aromatiques de polystyrène. En suite ce polymère sulfoné a été utilisé dans la synthèse des membranes.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I. généralités sur les polymères

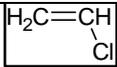
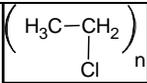
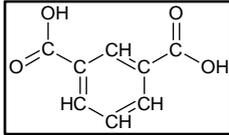
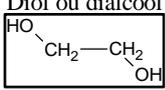
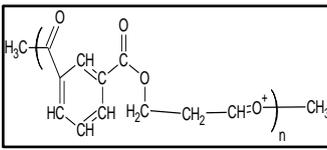
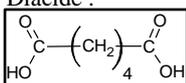
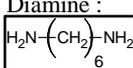
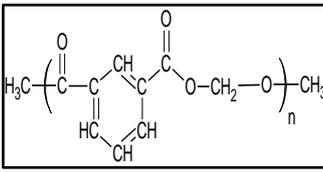
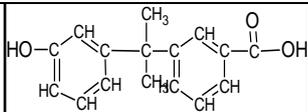
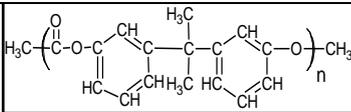
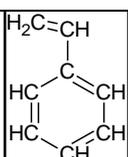
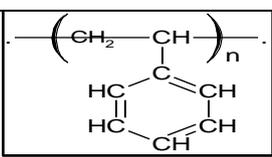
I.1 Définition

Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de petites molécules, appelées monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes. Ils ont une masse molaire très importante ils peuvent être synthétiques ou naturels. Le **monomère** peut être un composé organique instauré ou un composé organique comportant un ou plusieurs fonctions réactives [5].

I.2 Classification des polymères

Il existe de nombreuses classifications pour les polymères, en fonction du mode de l'obtention (polyaddition, polycondensation ou polymérisation), en fonction de leurs propriétés thermique (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères) ou on peut également les différencier par leurs structures (cristallines ou amorphes). Le tableau suivant présente quelques types de polymères usuels.

Tableau I.1 présente quelques types de polymères

Polymère	Monomère (s)	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	CH ₂ =CH ₂ éthène ou éthylène	-(CH ₂ -CH ₂) _n -	Bouteille de produit d'entretien Sac plastique
PVC (Polychlorure devinyle)	 Chloroéthène ou chlorure de vinyle		Revêtement de Sol
Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphthalate)	2 monomères : un diacide et un dialcool Diacide :  Diol ou dialcool : 		Fibres textile : Tergal®, vêtement de sport, maillot de bain Bouteille d'eau Minérale
Polyamide Exemple : Nylon 6,6	Un diacide et une diamine Diacide :  Diamine : 		Fibres textile Corde de guitare
PC Polycarbonate			résistance aux chocs matériel médical et prothèses, biberons incassables
PS (Polystyrène)	 Styrène		Isolant thermique Emballage

I.3 Type de polymérisation

I.3.1 Polymérisation en chaîne

Les réactions en chaîne font intervenir des centres actifs qui établissent entre eux de 1000 à 10000 réactions primaires pendant une durée de vie d'un radical très courte (0,1 seconde). Elles se déroulent en trois étapes : l'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif, la propagation pendant laquelle les macromolécules croissent et la terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

Les terminaisons déterminent la taille des chaînes. En polymérisation radicalaire, la terminaison se fait par la réaction de deux radicaux macromoléculaires. Cette réaction peut être soit une addition conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire soit une

dismutation conduisant à deux chaînes macromoléculaires l'une contenant une fin de chaîne saturée et l'autre contenant une fin de chaîne insaturée.

La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Cette dernière peut être anionique, cationique ou ionique coordinée. La polymérisation ionique coordinée se fait en présence de catalyseurs régiosélectifs, appelés catalyseur Ziegler-Natta, à base d'halogénures de métaux de transition. Elle permet le contrôle de la structure moléculaire des polymères et permet l'obtention de polymères de très hautes masses molaires.

I.3.2. Polymérisation par étapes ou polycondensation

La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation successives entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules, telles que H₂O, selon le type de monomères. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par additions d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures.

I.4 Le polystyrène :

Le polystyrène est l'un des plastiques les plus utilisés dans la vie quotidienne comme isolant, élément d'emballage des produits..... etc. Ce polymère thermoplastique est obtenu par la polymérisation en chaîne du styrène (figure I.1).

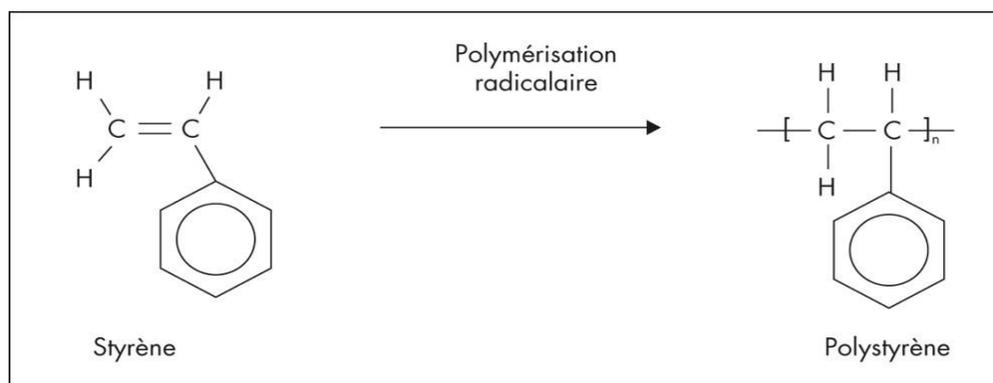


Figure I.1 : Polymérisation du monomère de styrène en polystyrène

Ce dernier est un matériau initialement provient de la pétrochimie. Plus de 90 % de la production de styrène provient de la déshydrogénation de l'éthylbenzène fabriqué à partir du benzène et de l'éthylène, Sa formule chimique est $(C_8H_8)_n$. Il ne contient que du carbone et de l'hydrogène comme éléments chimiques[6].

I.4.1 Historique

Le polystyrène a été découvert en 1839, mais son utilisation a été commencée au début du vingtième siècle. La première fabrication à base de polystyrène a lieu en 1933 en Allemagne. Le premier procédé utilisé fonctionne en 'discontinu' ce qui ne permet pas de produire d'énormes quantités. En revanche, dès les années 1940, de nouvelles méthodes de production permettent de produire 'en continu' et de le produire en plus grande quantité.

Les premières formes de polystyrène expansé sont inventées et produites aux USA par Ray Mc Intire qui travaillait pour une entreprise de fabrication de caoutchouc (Dow Chemical). Les premières applications de ce type de polystyrène étaient réservées aux isolations de bâtiments.

I.4.2 Les types du polystyrène

Les plastiques recyclables utilisés pour fabriquer des contenants alimentaires possèdent un code d'identification placé au centre d'un ruban pour symboliser le recyclage. Celui du PS est le numéro 6 (figure I.2).

L'utilisation de ce système de codification développé par la *Society of the Plastic Industry* (SPI) pour différencier les diverses résines de plastique.



Figure I.2 : code d'identification de polystyrène

Il existe trois formes de polystyrène : PS standard (cristal), le PS choc (High Impact Polystyrène (HIPS)) et le PS expansé (PSE).

- **Le polystyrène cristal ou dense :** Celui-ci regroupe par exemple les ustensiles ou les barquettes en plastique qui peuvent être utilisés à la cafétéria de l'école.
- **Le polystyrène choc ou haut impact.** Celui-ci est utilisé le plus souvent dans le domaine de l'industrie. Il s'agit d'ajouter, lors de la fabrication du polystyrène, un agent spécial

permettant d'augmenter sa résistance aux chocs. Cependant, on ne trouve pas de polystyrène choc à Polytechnique.

- **Le polystyrène expansé ou PSE.** Celui-ci peut être également appelé le styromousse. Il s'agit de polystyrène dans lequel a été ajouté un agent expanseur lors de sa fabrication. Le polystyrène expansé, mousse blanche et rigide, est très employé pour l'isolation thermique dans le bâtiment et dans l'emballage ainsi que pour la protection contre les chocs. Il est aussi utilisé pour la construction des décors de cinéma et de télévision. Cela en fait une matière légère constituée de plus de 80% d'air [7].

I.4.3 Quelques propriétés du polystyrène

I.4.3.1 Propriétés électriques et thermiques

Les polymères styréniques possèdent de bonnes propriétés d'isolation électrique. Ils peuvent recevoir des additifs pour devenir antistatiques ou conducteurs. Ils conduisent faiblement la chaleur.

I.4.3.2 Comportement au feu

Les polymères styréniques sont facilement combustibles et dégagent une odeur sucrée. Lors d'une combustion, ils se décomposent vers 300 °C en formant du dioxyde de carbone (CO₂) et de la vapeur d'eau, mais les combustions incomplètes ajoutent de l'oxyde de carbone (CO). Puisque toutes les combustions ouvertes utilisent l'air contenant 78 % d'azote en plus de l'oxygène, des oxydes d'azote sont toujours présents. Pour améliorer leur tenue au feu, des additifs ignifugeants sont ajoutés pour certaines applications. La combustion ajoutera alors les produits de décomposition de ces ignifugeants.

I.4.3.3 Vieillessement

Une exposition prolongée à l'extérieur provoque l'oxydation des polymères styréniques. La couche superficielle des objets devient jaunâtre et s'effrite. L'incorporation d'agents protecteurs ou la coloration permet d'améliorer la résistance au vieillissement. Des produits de décomposition complémentaires résulteront de la combustion.

I.4.3.4 Résistance aux produits chimiques – Corrosion

Les PS sont facilement attaqués par de nombreux solvants organiques. Leur résistance aux produits inorganiques (comme des solutions aqueuses) et aux produits alimentaires est bonne. Ils ont une bonne résistance aux acides, bases, aux agents oxydants et réducteurs. Les PS gonflent ou se dissolvent au contact des acides concentrés et des hydrocarbures. Leur stabilité dimensionnelle (capacité à maintenir

ses dimensions face aux variations de température, d'humidité et à certaines charges physiques) est excellente[6].

Autres propriétés

Le PS possède un pouvoir calorifique élevé compris entre 31 700 et 41 200 kJ/kg. Il est imperméable et a une très faible absorption d'eau. Comme tous les polymères basés sur une chaîne d'hydrocarbure, le PS est classé comme non biodégradable dans un horizon séculaire [6].

II. Généralités sur les membranes

II.1. Définition

Une membrane est définie comme étant un film mince poreux ou dense agit comme barrière séparative permettant l'arrêt ou le passage sélectif des substances dissoutes ou dispersées dans l'eau, sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration) ou physique (pression). Dans le cas d'un transfert physique, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues [8]. Pour le transfert chimique, la séparation se fait du milieu concentré au moins concentré. Généralement, la séparation des particules, des molécules ou encore des ions dépend de l'ordre stérique de la molécule à séparer (dimension et forme), de leur concentration ou encore de leur charge électrique.

La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide /fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux...). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide traité en deux parties de concentrations différentes :

- **le Retentât** qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- **le Perméat** qui contient les molécules qui traversent la membrane [9].

II.2 classifications des membranes

II.2.1 classification des membranes selon les matériaux de composition

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou Organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites[10].

II.2.1.1 membranes organiques

Elles sont fabriquées à partir de polymères (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc). Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales. Elles ont ainsi permis à la technologie de la filtration membranaire de s'étaler aux différents secteurs industriels et par conséquent d'augmenter significativement le nombre des applications des procédés membranaires (Environ 90 % des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques).

Le tableau ci-dessous regroupe les avantages et inconvénients des membranes organiques suivants leur composition en se basant sur les critères suivants : Perméabilité ; Sélectivité ; Stabilité chimique ou thermique ; Sensibilité au chlore [11].

Tableau I.2 : avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition

	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée Sélectivité élevée Mise en œuvre assez aisée Adsorption des protéines faible => colmatage moindre	Sensible à la température Sensible au pH Sensible au chlore Sensible au compactage Sensible aux microorganismes
Type polyamide	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique	Grande sensibilité au chlore Faible perméabilité Phénomènes d'adsorption
type poly-sulfone	Bonne stabilité thermique et au pH Résistance au chlore 5 mg/l fonctionnement normal 50 mg/l stockage 200 mg/l traitement de choc	Sensible au compactage Adsorption
Matériaux acryliques	Bonne stabilité thermique et chimique Stockage à sec possible	Faible résistance mécanique Pores de diamètres assez élevés
Matériaux fluorés	Bonne stabilité thermique et chimique	Faible perméabilité Microfiltration uniquement

II.2.1.2 membranes minérales ou inorganiques

Ces membranes sont composées de corps entièrement minéraux (matières céramiques, métal fritté, verre). Elles résistent aux conditions extrêmes de température et d'agressivité des produits chimiques, ce qui a ouvert de nouvelles voies dans la séparation par membrane. Les membranes dites dynamiques sont fabriquées par l'utilisateur à partir de tubes poreux dont le diamètre des pores est compris entre 0.5 et 5 μm . Une dispersion colloïdale de zirconium associée à des copolymères est introduite à l'intérieur des tubes. Certaines de ces membranes peuvent trouver des applications en eaux usées [11].

De nouvelles générations de membranes, notamment anioniques et bipolaires, présentant une résistance chimique améliorée sont apparues sur le marché. Ces techniques électromembranaires sont aujourd'hui au nombre de trois : l'électrodialyse (ED) dite conventionnelle ; l'électrodialyse à membranes bipolaires (EDMB) ; l'électrodialyse à membranes (EM). Le point commun de ces techniques est la mise en œuvre de membranes échangeuses d'ions permettant de transférer des ions de façon sélective sous l'effet d'un champ électrique.

II.2.2 Classification des membranes selon la géométrie

Les membranes sont aussi classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées : membranes planes, membranes spirales, membranes tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm), membranes fibres creux (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).

II.2.3 Classification des membranes selon leur structure :

On distingue principalement trois types de structures de membranes : symétriques, asymétriques et composites

II.2.3.1 Membrane symétrique

Les membranes symétriques sont composées d'un seul matériau ayant une structure homogène sur toute leur épaisseur. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses.

II.2.3.2 Membrane asymétrique

Bien qu'elles puissent être préparées à partir du même matériau, les membranes asymétriques ou anisotropes ont une structure de porosité variable sur l'épaisseur de la membrane. Elles présentent deux parties distinctes :

- la peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane,

- la sous-couche poreuse ou support, garantit une résistance mécanique ; elle représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 % [12].

II.2.3.3 Membrane composite

Elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites [11]. Elles sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux différents et présentant différentes porosités. Leur développement vise une optimisation de la perméabilité de la membrane pour un faible épaisseur. Les membranes composites comportent deux types de couches : les couches actives (ou couche filtrante) et le support assurant de bonnes propriétés mécaniques[12] (figure I.3).

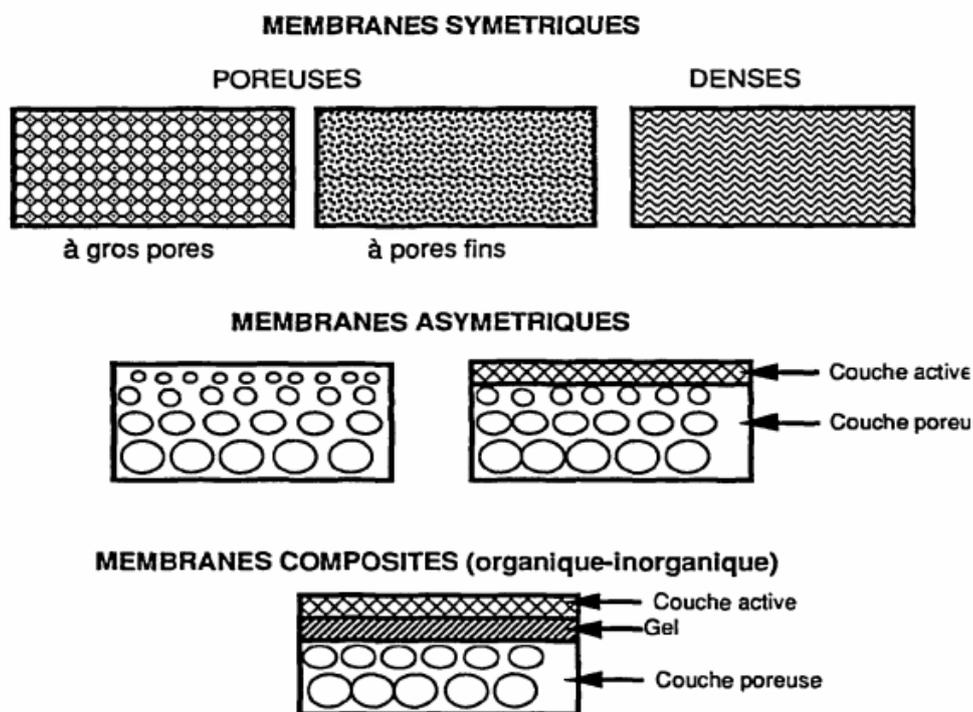


Figure I.3 : représentation des structures des membranes[12]

II.3 Les caractéristiques des membranes

II.3.1 Flux de perméat

Il est déterminé expérimentalement en mesurant le temps que met un volume de fluide (le permeat) donné pour parcourir l'échantillon membranaire. Dans le cas d'une membrane poreuse, il peut être défini par la relation de Poiseuille en considérant que la membrane est un réseau de capillaires cylindriques de rayon constant et que l'écoulement y est laminaire [10].

$$J_w = V/S. \Delta t$$

Où : $V (l)$: est le volume de l'eau ultrafiltrée

$S (m^2)$: la surface de membrane

t (heure) : est le temps d'écoulement.

II.3.2 Taux de rejet (ou taux de rétention)

Le taux rejet est une autre méthode de caractérisation hydrodynamique des membranes, déterminé en mesurant les concentrations du soluté dans les solutions d'alimentation et de perméation d'une membrane donnée. Il varie entre 0 et 100. C.à.d. que si un soluté est parfaitement retenu par la membrane ($R = 100\%$), la concentration dans le perméat $C_p = 0$. Alors qu'un taux de rejet de 0 correspond à un soluté non retenu, qui possède deux concentration identique dans le perméat et le rétentat ($C_p=CR$) [13].

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_R}\right) * 100$$

II.3.4 Seuil de coupure

Les membranes d'ultra et de nano-filtration sont caractérisées par leur seuil de coupure. Il s'agit de la masse molaire de la plus petite molécule retenue à 90% par la membrane. Il s'exprime généralement en Dalton Da ou kDa ($1 \text{ Da} = 1 \text{ g. mol}^{-1}$). Le seuil de coupure renseigne l'utilisateur sur la plage d'utilisation de la membrane. En effet, les molécules ont des géométries variées et il est possible que des espèces de masse molaire inférieure au seuil de coupure soient retenues par la membrane, de même que des espèces de masse moléculaire légèrement supérieure la traversent. Il est donc important de retenir que le seuil de coupure est défini par rapport à un soluté donné.

On peut ainsi caractériser une membrane d'ultra- ou de nano-filtration, pour une séparation donnée, dans des conditions fixées, par une courbe de variation du taux de rejet d'un soluté en fonction de sa masse moléculaire. Cette grandeur n'est pas utilisée dans le cas des membranes de microfiltration pour lesquelles les pores sont caractérisés par leur diamètre nominal moyen. Celui-ci représente le diamètre de la plus grosse particule sphérique indéformable capable de traverser la membrane [14].

II.4 Filtration membranaire : Les membranes impliquées dans de tels procédés sont capables d'effectuer la séparation en fonction des masses et des dimensions des solutés ou des microparticules considéré [15].

II.4.1 La microfiltration :

Ce procédé de séparation solide-liquide met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation[5].

II.4.2 Ultrafiltration

L'ultrafiltration a été développée dans les années 70 pour le traitement des liquides notamment dans l'industrie laitière. Avec son haut développement dans la production d'eau potable, l'ultrafiltration par des membranes à fibres creuses est désormais reconnue comme une technique propre, performante et économique pour la purification de l'eau dans le domaine industriel. Elle sert à éliminer non seulement les petites particules mais aussi les pathogènes en incluant les micro-organismes, les virus, les pyrogènes et quelques espèces organiques dissoutes. L'ultrafiltration est donc un traitement purement physique qui ne génère aucun sous produit [14].

II.4.3 Nanofiltration

La nanofiltration est une technique qui a été développée au cours de ces dernières années. C'est un procédé permettant de séparer des molécules ayant une taille plus petite que celle de l'ultrafiltration et sous des pressions plus élevées que dans le précédent procédé. En fait, la taille des pores des membranes d'ultrafiltration se situe entre celles de l'osmose inverse (OI) et de l'ultrafiltration (UF).

La nanofiltration se caractérise par un faible taux de rejet des anions monovalents et par un fort taux de rejet des molécules organiques d'un poids moléculaire supérieur à 200. Cette technique est principalement utilisée pour l'élimination des substances organiques, telles que les micropolluants, et les ions polyvalents.

Les applications courantes de ce procédé sont la décoloration, le contrôle des THM (trihalométhanes) et l'adoucissement des eaux de surface et souterraines. En dehors de la production d'eau potable, on utilise la nanofiltration dans l'industrie agroalimentaire et la séparation de molécules [16].

II.4.4 L'osmose inverse

Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel qui tend à équilibrer, à travers les membranes cellulaires semi-perméable, la concentration des solutés des deux compartiments, voire figure . Donc, la membrane semi-perméable laissera passer l'eau du côté dilué au côté concentré pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression,

appelée Pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique du côté le plus volumineux[11]. Cette opération est appelée osmose inverse, figure I.4.

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels. Cette technique est utilisée dans :

- Le dessalement des eaux de mer ;
- Le dessalement des eaux saumâtres ;
- La production d'eau ultra pure ;
- La production d'eau de process...

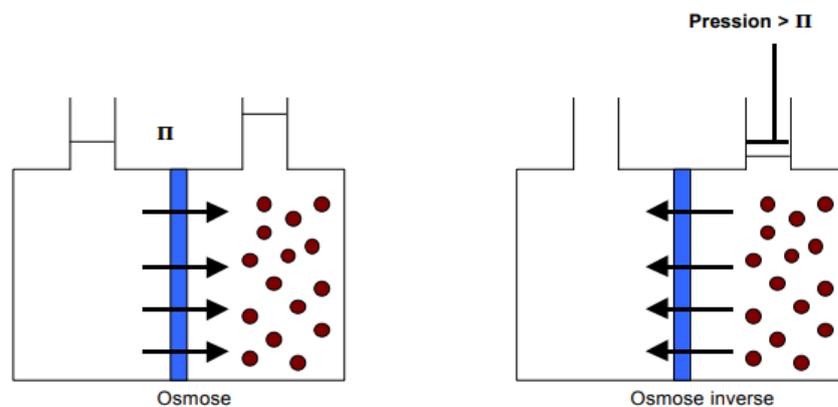


Figure I.4 : phénomène d'osmose et l'osmose inverse[11].

II.5 Mise en œuvre des membranes :

Il ya deux procédés de filtration selon le sens de l'écoulement du fluide a traité lors d'une opération de filtration sur membrane (figure 5,6) :

- **Filtration frontale** : le fluide circule perpendiculairement à la membrane sous l'effet d'un gradient de pression. Les solutés rejetés s'accumulent au fur et à mesure de l'avancement de la filtration sur la membrane et le débit du filtrat diminue de façon très importante au cours du temps.
- **Filtration tangentiel** : le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane et se partage en deux débits : un traversant la membrane et appelé perméat, et un deuxième ne la traversant pas nommé retentât [17].

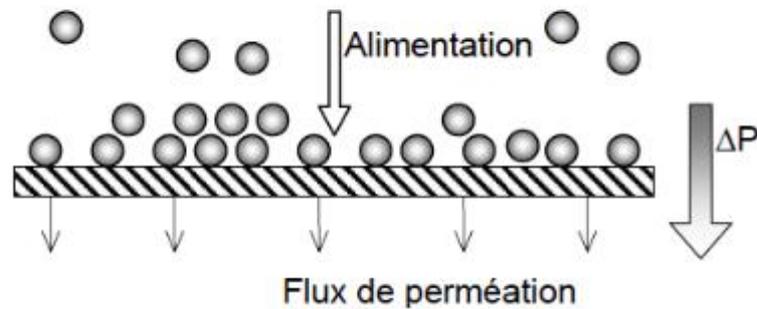


Figure I.5 : procédé de filtration frontale[17].

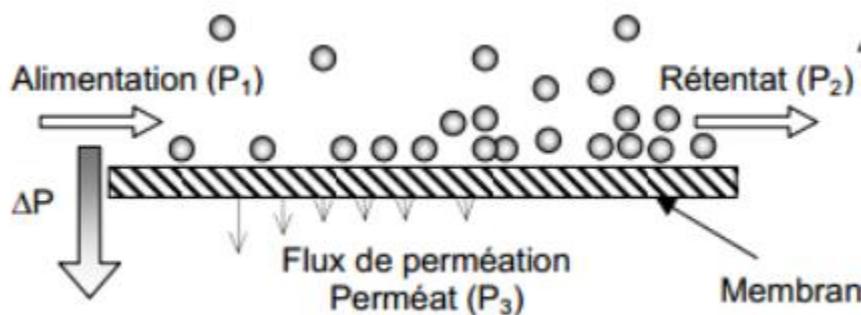


Figure I.6: procédé de filtration tangentielle[17].

II.6 Limite de procédé de séparation membranaire :

II.6.1 Polarisation de concentration :

La concentration croît graduellement dans la zone interfaciale entre la membrane et la solution à séparer, en créant le phénomène de polarisation de concentration. Une telle croissance se produit surtout dans le cas d'une filtration frontale.

II.6.2 Le colmatage des membranes :

Le colmatage peut être défini comme étant le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, en provoquant la décroissance continue et progressive du flux en quelques secondes ou en quelques mois. La cause du colmatage peut être le dépôt d'un précipité organique ou minéral, ou encore le dépôt de particules solides. Pour certaines solutions, le colmatage dépendra de paramètres physiques ou chimiques comme la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et

des composés et le choix du matériau membranaire. Ce phénomène est difficilement supprimable puisqu'il est inhérent à la conception des procédés à membranes, mais il est possible de le réduire [18].

III Recyclage de polystyrène

La transformation des déchets en matériaux réutilisables est l'une des principales préoccupations de nombreux chercheurs ces dernières années. Les déchets plastiques à base de polystyrène sont des matériaux recyclables. Aux États-Unis, une grande quantité d'emballage de polystyrène à usage unique sous forme expansé (PSE) est éliminée chaque année. Le PSE peut être réintroduit en production après broyage, en séparant mécaniquement ses billes, pour obtenir soit de nouveaux emballages PSE soit des blocs et plaques PSE pour les marchés du bâtiment. Il peut également servir à la production de bétons allégés destinés aux marchés de la construction ou en génie civil. Il est aussi utilisé comme protection de drain en agriculture ou en allègement des sols horticoles. Sous forme extrudée (non expansée), après recyclage, il se présente alors sous forme de granules de polystyrène réutilisés comme matière première dans de multiples applications tels que les coffrets de discs, les boîtiers d'appareils photo jetables, le mobilier urbain, les accessoires de bureau et les bobines industrielles.

La consommation de polystyrène augmente, ce qui conduit à une énorme quantité de déchets par an, dans laquelle 79% des déchets plastiques sont mis en décharge, 12% avec incinération et 9% avec recyclage. Le recyclage de ce type de matériau en tant que matériau échangeur d'ions contribue non seulement à prévenir la pollution de l'environnement, mais restreint également la capacité d'exploiter les ressources naturelles [19][20 ,21 ,22].

III.1 Procédé de recyclage

Il existe de nombreux procédés de recyclage classique des matériaux plastique. Parmi eux on trouve les procédés de recyclage chimique des plastiques qui se trouvent en plusieurs catégories:

- **dépolymérisation thermique** : Ce procédé regroupe l'ensemble des technologies permettant de transformer des polymères en monomères ou oligomères à l'aide de la chaleur et sans aucune intervention de réactif chimique dans les réactions de coupure des chaînes.
- **dissolution** : Les procédés de dissolution des plastiques permettent de récupérer des polymères purifiés en débarrassant des impuretés qui se trouvent dans les déchets.
- **solvolyse** : Le terme solvolyse définit un procédé pour lequel le solvant (protoné ou déprotoné) joue un rôle de réactif.

- **extrusion réactive** : ce procédé n'utilise pas de solvants organiques et permet la transformation des polymères synthétiques, Ce procédé associe le déroulement de réactions chimiques au sein d'une extrudeuse. Il offre une capacité de mélange exceptionnelle pour des fluides plus ou moins visqueux, ce qui permet de réaliser des réactions en milieu polymère fondu ou dilué tout en contrôlant des paramètres fondamentaux comme la température et le temps de réactions rapides.
- **procédés utilisant des fluides supercritiques** : Un solvant (eau, méthanol, dioxyde de carbone,...) atteint les conditions super-critiques au-dessus d'une température et d'une pression données (point critique).
- **Fonctionnalisation des polymères** : se sont des réactions de modification des polymères qui se produisent pour améliorer leurs propriétés physico-chimiques dans le but de les introduire dans d'autres applications. On peut citer parmi eux ; le griffage, l'amidification, la sulfonation.....etc [23].

III.2 Recyclage par Sulfonation

La sulfonation est une réaction de substitution dans laquelle des groupes $-SO_3H$ sont fixés sur un composé organique par une liaison covalente chimique en utilisant le H_2SO_4 , les l'acétylsulfates, l'alkylsulfates et l'acide chlorosulfonique comme agents de sulfonations. En 1962, Turbak a utilisé du phosphate de triéthyle et du trioxyde de soufre dans le dichloroéthane pour sulfoner le polystyrène (figure I.7).

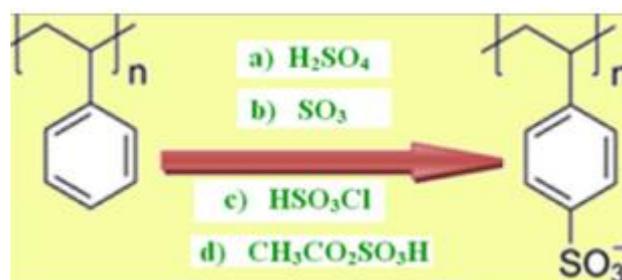


Figure I.7 : les agents de sulfonation utilisée pour la sulfonation du polystyrène[19].

Andrade et coll. ont également utilisé un réactif composé d'acétylsulfate, d'anhydride acétique et d'acide sulfurique dans le dichlorométhane pour sulfoner le polystyrène (PSeS) avec différents degrés de sulfonation. La sulfonation des déchets de polystyrène expansé avec de l'acide sulfurique a été optimisée en modifiant la température, le temps de réaction et le rapport molaire du styrène et de l'acide sulfurique. Les produits obtenus ont été utilisés pour éliminer les Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} des eaux usées [19] [24-27] .

III.3 Applications de la sulfonation de polystyrène recyclé

III.3.1 Adoucissement des eaux usées

L'environnement aquatique des pays en développement est de plus en plus pollué par les métaux lourds, principalement dus à la galvanoplastie, à l'exploitation minière et à la production et au transport de batteries. En général, les métaux lourds sont très toxiques et s'accumulent dans les organismes vivants. Par conséquent, comme leur utilisation est répandue dans les applications domestiques, industrielles et agricoles, elles auront des effets graves sur la santé humaine. Il est donc préférable de les éliminer à la source de la pollution avant d'être rejetés dans l'environnement. De nombreuses méthodes ont été étudiées pour traiter les métaux lourds des eaux usées, mais la technologie la plus prometteuse pour surmonter ces contraintes est l'échange d'ions. Les résines échangeuses d'ions peuvent être utilisées pour l'élimination des métaux lourds avec une efficacité élevée même avec une faible concentration initiale. Cependant, en raison du coût élevé des résines échangeuses d'ions, le procédé d'échange d'ions n'est pas couramment utilisé pour le traitement des eaux usées industrielles.

Pour relever cet inconvénient, les déchets plastiques peuvent être utilisés pour remplacer ces résines, car ils sont disponibles en grandes quantités et à faible coût. Le recyclage de ce type de matériau en tant que matériau échangeur d'ions contribue non seulement à prévenir la pollution de l'environnement, mais aussi à l'exploitation des ressources naturelles.

Tran et al.[19] ont convertis les déchets de polystyrène en résine échangeuse de cations pour absorber du cadmium, du cuivre et du zinc concernés[19][28-40]. La sulfonation des déchets de polystyrène a été effectuée en utilisant de l'acide sulfurique pour former des groupes fonctionnels sulfonés sur la matrice de polystyrène. L'analyse par ATG (analyse thermique gravimétrique) a montré une large différence entre le polymère modifié et non modifié comme le montre la figure 8. Pour le polystyrène non sulfoné, une seule étape est obtenue sur le thermogramme ATG représentant la dégradation des chaînes polymériques, tandis que dans le Polystyrène sulfoné présente trois étapes. La première étape (entre 50 et 200 ° C) liée à la perte d'eau résiduelle interagissant avec les groupements sulfoniques. L'étape suivante (entre 200–360 ° C) est affectée à l'extrusion des groupes $-HSO_3^-$ et la dernière étape représente la dégradation des chaînes polymères.

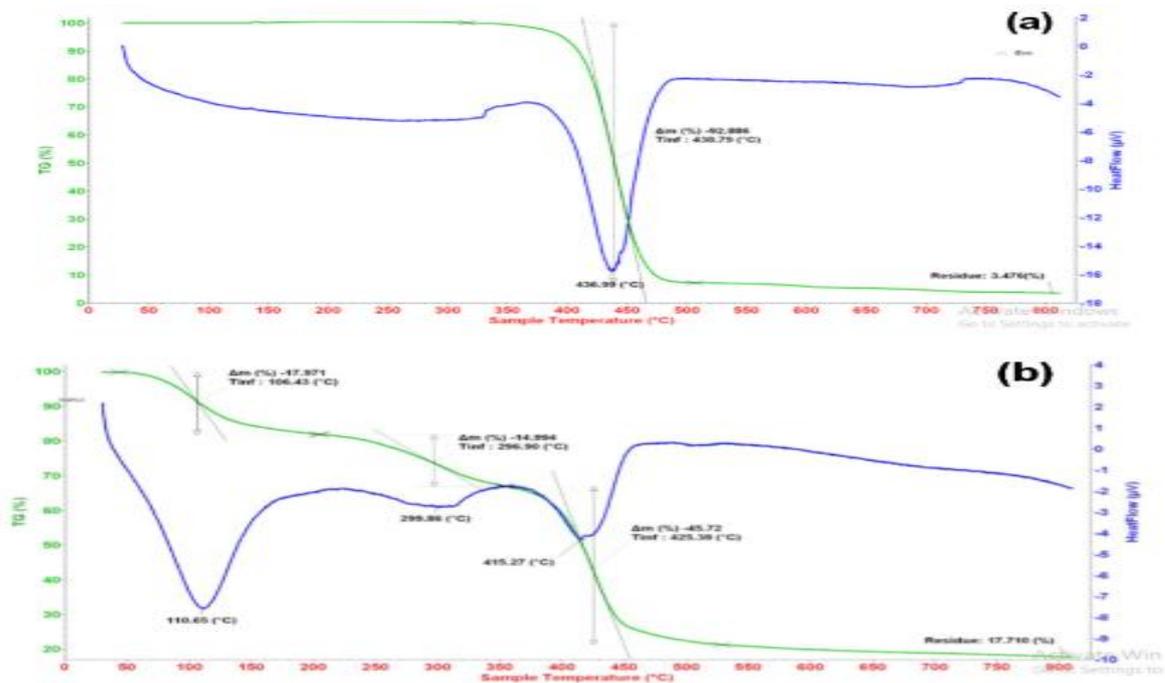


Figure I.8 : TGA des déchets de polystyrène avant (a) et après sulfonation (b) [19].

La fonctionnalisation de PS a été encore confirmée par IRFT (infrarouge à transformé de fourrier) et DRX (diffraction des rayons X). L'analyse par IRFT a montré la présence de nouvelles bandes d'absorption correspondent aux groupements sulfoniques. L'analyse de diffraction DRX montre la présence d'un nouveau pic à $2\theta = 11,6$ sur le diagramme DRX du polystyrène sulfoné indiquant la présence des groupements sulfonates.

Ils ont montré ensuite que la présence de ces groupements serve à éliminer des ions des métaux lourds des eaux usées. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption, obtenue en appliquant les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich, a diminué de manière significative lors de l'augmentation de 2 g à 8 g de polystyrène sulfoné (figure I.9). Lorsque la quantité de PS sulfoné augmente, la surface de contact de la résine avec les ions Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} augmente, ce qui améliore l'efficacité d'élimination des métaux lourds.

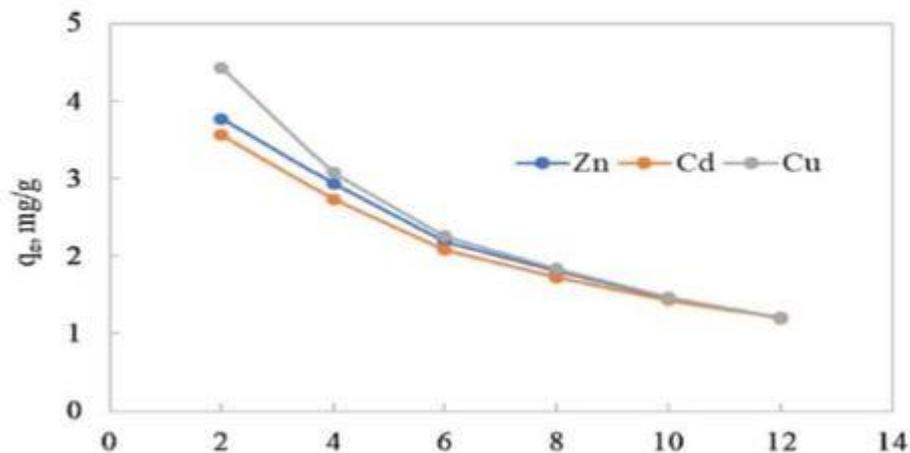


Figure I.9 : Effet de la masse de PS sulfoné sur la capacité d'adsorption pour Zn^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} [19].

On conclut, par cette étude, que la sulfonation du polystyrène réduit non seulement le volume des déchets solides, mais contribue également à ne pas contaminer l'environnement.

III.3.2 Décoloration des eaux usées

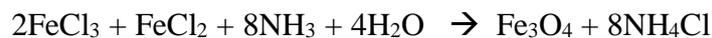
Les colorants organiques sont largement utilisés dans diverses industries, notamment l'industrie de papier, de cuir, de cosmétique et de textile. Néanmoins, les effluents des colorants sont le contaminant le plus connu parmi les différents polluants des eaux usées, car la présence de ces colorants dans l'eau, même à très faible concentration, est observable. D'autre part, ils peuvent provoquer une dermatite allergique ou une irritation cutanée, qui peuvent être cancérogènes et mutagènes pour les humains et les organismes aquatiques. Les colorants azoïques constituent le plus grand groupe de colorants synthétiques connus. Ils donnent lieu à de nombreux problèmes environnementaux pour l'eau et le sol, en particulier le Rouge Congo (CR), le colorant azoïque le plus largement utilisé dans l'industrie textile. En raison de leur grande stabilité à la lumière, à la température, aux produits chimiques et aux attaques microbiennes, les colorants azoïques se décomposent difficilement en utilisant des méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées.

Récemment, plusieurs techniques ont été développées et mises en œuvre pour l'élimination des molécules CR, parmi lesquelles l'adsorption, en tant que technique polyvalente, est préférée par rapport à d'autres techniques en raison de son rendement élevé, de sa facilité et de sa rentabilité. La plupart des systèmes commerciaux utilisent actuellement des zéolithes, des charbons actifs, des sous-produits industriels, des déchets agricoles, des argiles, de la biomasse et des matériaux polymères comme adsorbants pour cette application.

Cependant, l'application de ces adsorbants est limitée en raison de leurs faibles capacités d'adsorption et des inconvénients de séparation.

Ainsi, de gros efforts ont été effectués pour exploiter de nouveaux adsorbants prometteurs. Récemment, les nanomatériaux magnétiques ont suscité beaucoup d'intérêt, car ils ont non seulement une grande capacité d'élimination, une cinétique rapide et une bonne réactivité pour l'élimination des contaminants, mais aussi une efficacité de séparation et une réutilisabilité élevées. Ces dernières années, de nombreux nanomatériaux magnétiques à fonctionnalité de surface modifiée ont été étudiés pour l'élimination des colorants. Beyki et coll. ont préparé de nanoparticules magnétiques de $MnFe_2O_4$ et de résine polyamide renforcée de $MnFe_2O_4$. Une résine magnétique préparée a été utilisée comme adsorbant vert pour éliminer le CR d'une solution aqueuse. Ils ont aussi synthétisé le nanohybride Fe_3O_4 -cellulose, épichlorhydrine et 1-méthylimidazole utilisé comme adsorbant vert pour une biosorption efficace de CR avec un temps d'équilibre rapide décrit par le modèle d'adsorption de Langmuir.

Al-Sabagh et al[41] ont préparé des nanoparticules de magnétite (MNP) par la méthode sol-gel en combinant les ions Fe (II) / Fe (III) dans un rapport molaire de 0,5 dans une solution basique comme indiqué dans l'Equation suivante.



Les nanoparticules obtenues possèdent une taille moyenne de 5 nm et une structure cristalline de forme sphérique avec des propriétés super-magnétiques. Ensuite, le polystyrène commercial (PS) a été sulfoné en utilisant le sulfate d'acétyle. Pour cela, trois degrés différents de sulfonation, basés sur le rapport du sulfate d'acétyle au polystyrène, ont été préparés (1:1, 1:3 et 1:5). Des nanocomposites ont été préparés à trois teneurs en magnétite (1 ; 5 et 10 %). Ces nanocomposites ont été ensuite utilisés comme des adsorbants pour le rouge Congo (CR). L'effet du temps de contact de l'adsorbant sur l'adsorption de CR dans la plage de 30 à 240 min a été étudié pour déterminer le temps optimal requis pour éliminer 50 ppm de solution CR à pH neutre. Une certaine quantité de différents adsorbants (PS, MNP et les trois rapports différents de SPS / MNP) (0,4 g / L) a été ajoutée individuellement à la solution CR. A partir de la figure 10, il a été observé que l'adsorption de CR par une quantité fixe de l'adsorbant préparé augmente avec l'augmentation du temps et l'équilibre d'adsorption est atteint après 60 min de temps de contact. Cela peut être attribuable à un grand nombre de sites de surface vacants étaient disponibles pour l'adsorption pendant l'étape initiale. Cependant, avec un intervalle de temps d'adsorption, les sites de surface vacants restants sont difficiles à être occuper en raison des forces de répulsion entre CR adsorbées sur la surface de l'échantillon. Il a également été observé que les SPS / MNP à 10% présentent une efficacité d'absorption élevée par rapport à d'autres adsorbants [41].

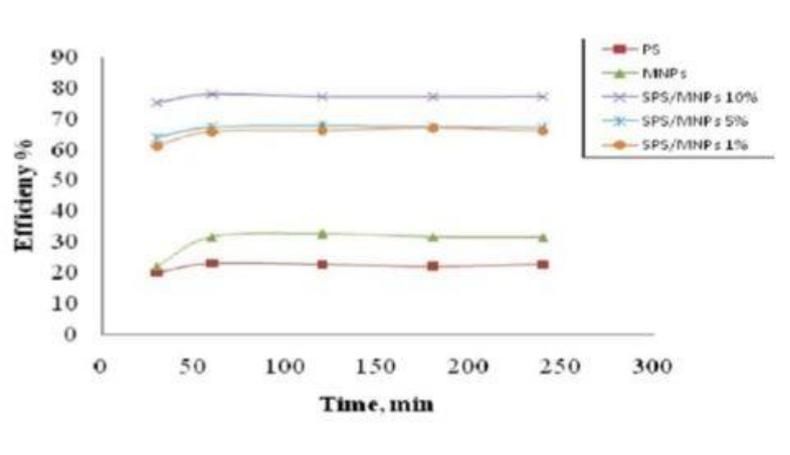


Figure I.10 : Effet du temps de contact sur l'élimination du CR (à 50 ppm et pH 7) [41]

Les variables influençant la capacité d'adsorption, telles que le pH de la solution, le temps de contact et la concentration initiale de colorant, ont été étudiées. L'adsorption du CR par les adsorbants précédents montre une capacité d'absorption expérimentale maximale de 26,78, 33,15, 53,35, 64,73 et 76,29 mg / g pour le PS, MNPs, SPS / MNPs 1%, SPS / MNPs 5% et SPS / MNPs 10%, respectivement [41].

III.3.3 Les piles à combustible

Pour remplacer les combustibles fossiles tels que le charbon, le gaz naturel et l'essence, les ressources énergétiques renouvelables doivent avoir un coût minimum et une plus grande fiabilité. Les tendances mondiales s'orientent aujourd'hui vers la découverte et le développement de ressources énergétiques renouvelables sous forme de cellules solaires et de piles à combustible.

Les piles à combustible, en anglais « Fuel Cells » noté « FC », sont des piles électrochimiques qui transforment l'énergie chimique de l'hydrogène (ou d'un autre combustible hydrocarboné) en énergie électrique. De moindre bruit, de faible contamination et d'environ zéro sous-produit sont les avantages qui font de ces piles à combustible une ressource énergétique propre.

Le potentiel électrique produit par une seule pile à combustible est d'environ 0,6 à 0,7 V. L'empilement ou la connexion en série est la solution à cette situation car les exigences de tension ont été résolues à travers cette empilement. Les piles de cellules sont définies comme des unités répétitives, chaque unité étant une pile à combustible. De nombreux objectifs sont tracés grâce à l'empilement, comme la faible perte d'interconnexions électriques et un système de refroidissement efficace. Les recherches visent donc à réduire les difficultés rencontrées dans les piles à combustible.

Par rapport aux batteries, les piles à combustible ont une durée de fonctionnement plus longue, un poids plus léger, une vitesse de réponse plus élevée et ne nécessitent pas de recharge et de remplacement continus. Les piles à combustible à membrane échangeuse de cations ou de protons (PEMFC) sont une catégorie courante de piles à combustible à électrolyte polymère (PEFC), qui utilisent une membrane polymère solide entre les électrodes cathodique et anodique. Cette membrane est appelée membrane échangeuse de cations ou de protons (PEM) caractérisée par des propriétés uniques lui permettant de devenir la partie principale des PEMFC. La membrane échangeuse de protons permet le passage des ions positifs tout en expulsant les ions négatifs (figure I.11). Les PEMFC sont considérés comme un choix préférable pour le transport en raison du démarrage rapide et de la production d'énergie rapide même à basse température. Une membrane échangeuse de protons efficace doit avoir des caractéristiques intrinsèques importantes lui permettant de fonctionner correctement dans un environnement de pile à combustible.

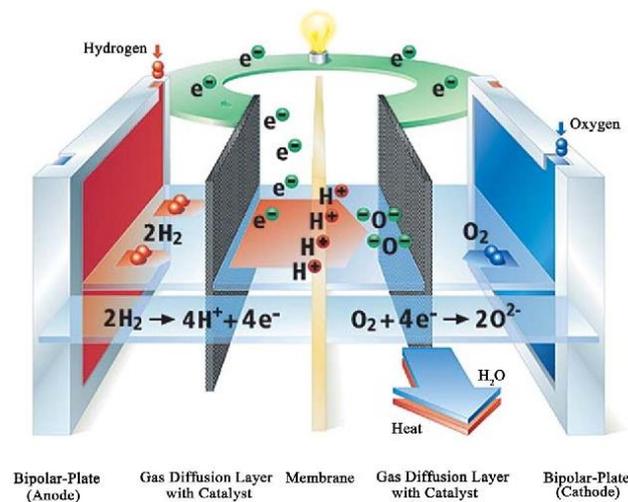


Figure I.11: Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) [42].

Les membranes d'échange de cations ou de protons avaient des propriétés physiques et chimiques spéciales telles que la conductivité protonique, la conductivité électronique nulle, une résistance mécanique acceptable, une faible percolation du carburant et un transport d'eau minimum par diffusion.

La technique d'électrofilage a été utilisée pour produire des membranes adaptées aux piles à combustible à échange de protons ainsi que pour améliorer les performances de la membrane, la conductivité ionique et la densité de puissance. L'électrofilage produit des fibres à la fois à l'échelle micro et nano-métrique. Le principe de l'électrofilage est d'appliquer une haute tension sur une solution polymère formant un jet qui se déplace vers le collecteur. Ensuite, le solvant s'évapore en formant des fibres. Il existe des exigences fondamentales pour les fibres électrofilées telles que la taille de pores contrôlées, le diamètre des fibres réduites et la surface spécifique. Les fibres électrofilées ont une large application, comme dans les cellules solaires,

les membranes de filtration de l'air, les capteurs de gaz et chimiques, les capteurs piézoélectriques, les piles à combustible, les membranes de stockage d'énergie et d'échange d'ions pour différentes applications.

L'orientation générale de la recherche a souvent choisi de sulfoner les membranes PS avec de l'acide sulfurique concentré pour éviter le problème de manque de groupes fonctionnels. Contrairement à ces études, Jalal et al [42] ont préparé des membranes échangeuses de cations par sulfonation des fibres électrofilées en polystyrène avec de l'acide sulfurique dilué à 20 % au lieu de l'acide concentré. Le temps nécessaire à la réaction de désulfonation a été mis en évidence comme paramètre critique contrôlant la sulfonation. En évitant d'atteindre ce temps, la réaction de sulfonation est contrôlée et la désulfonation est empêchée[42][43-67].

L'analyse de la capacité d'échange ionique de ces fibres montre que les valeurs de l'IEC de SPS ont été augmentées avec le temps de réaction de sulfonation comme le montre la figure 12. La valeur l'IEC maximale est apparue après 2 heures de sulfonation (2,857 mmol / g), puis a diminué avec l'augmentation des temps de sulfonation. Jalal et al. ont attribué cette diminution à la formation d'une barrière de diffusion lorsque la concentration de la densité du groupe SO_3H augmente avec l'augmentation du temps de sulfonation. La barrière de diffusion gêne le mouvement de $[\text{H}^+]$ à travers la membrane, ce qui conduit à réduire l'IEC.

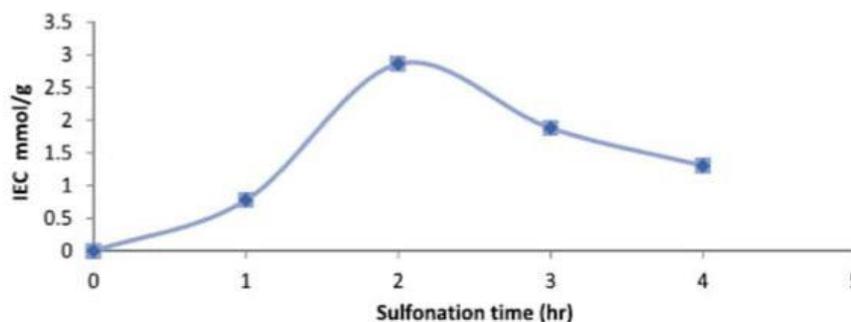


Figure I.12 : Augmentation de l'IEC avec le temps de sulfonation[42].

D'autre part, il a été montré que l'introduction de groupes acides sulfoniques dans les polymères à base d'hydrocarbures amènerait les chaînes polymères à augmenter leur conductivité protonique. Comme les résultats de IRFT et DRX (...), dans les travaux de Jalal et al., confirment l'augmentation du groupe acide sulfonique et de la concentration en soufre dans les fibres en allant jusqu'à 3 h de sulfonation. De ce fait, Ils ont attribué l'augmentation de la conductivité protonique des membranes PS à l'augmentation des groupements acide sulfonique, comme le montre la figure 13. La perte de groupe sulfonique par des phénomènes

de désulfonation est responsable de la réduction de la conductivité protonique de la membrane PS sulfonée pendant 4 h.

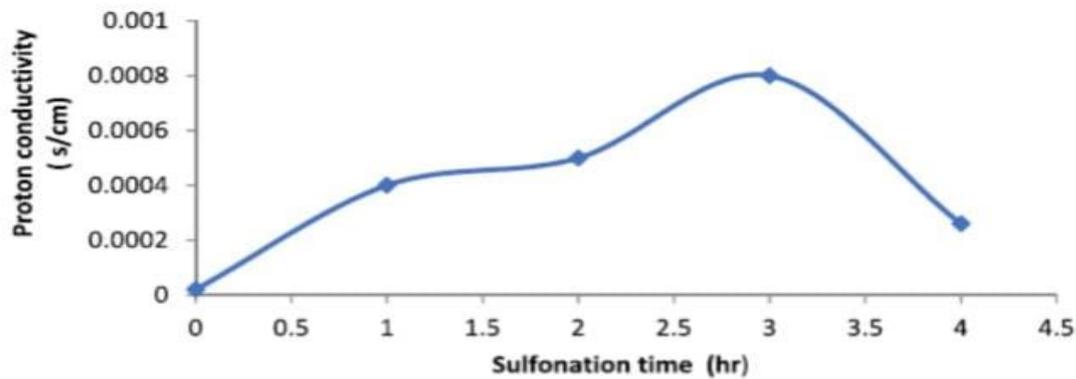


Figure I.13 : Conductivité protonique de l'électrofilage S / cm [42].

III.3.4 Cellules solaires polymères

Les cellules solaires polymères (PSC) à hétérojonction en vrac (BHJ : Bulk Hetero-Junction) ont été considérées comme des alternatives prometteuses aux cellules solaires au silicium traditionnelles. Cependant, la mauvaise cohérence à l'interface entre les oxydes métalliques EEL (couche d'extraction d'électrons) et la couche photoactive BHJ détériorerait le processus d'extraction d'électrons et provoquerait une sérieuse recombinaison des porteurs de charge.

Pour résoudre ces problèmes, une couche ultra-mince de polyélectrolytes conjugués (CPE) et de diverses monocouches auto-assemblées (SAM : self-assemble monolayers) ont été utilisées pour réorganiser l'interface entre la couche photoactive EEL et la couche photoactive BHJ.

Les ionomères organiques-inorganiques, qui se composent d'unités répétitives neutres et d'unités conductrices électriques hautement ionisées, peuvent également être utilisés comme couche de modification interfaciale pour relier la couche photoactive d'oxyde métallique EEL et BHJ. En outre, une stabilité thermique élevée à l'état solide et une conductivité électrique élevée des ionomères font des matériaux plus préférables pour des PSC inversés efficaces et stables. Wang et al [68] ont utilisé une couche ultra-mince d'ionomère de polystyrène sulfoné de lithium (LiSPS), comme couche de modification interfaciale pour réorganiser la surface de ZnO (EEL). En utilisant le poly [[4,8-bis [(2-éthylhexyl) oxy] benzo [1,2-b: 4,5-b'] dithiophène-2,6-diyl] [3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl) carbonyl] thiéno [3,4-b] -thiophénediyl]] (PTB7) comme donneur d'électrons et l'acide [6,6]-phényl-C₇₁ butyrique méthyle ester (PC₇₁BM) comme accepteur d'électrons pour former la couche photoactive BHJ [68].

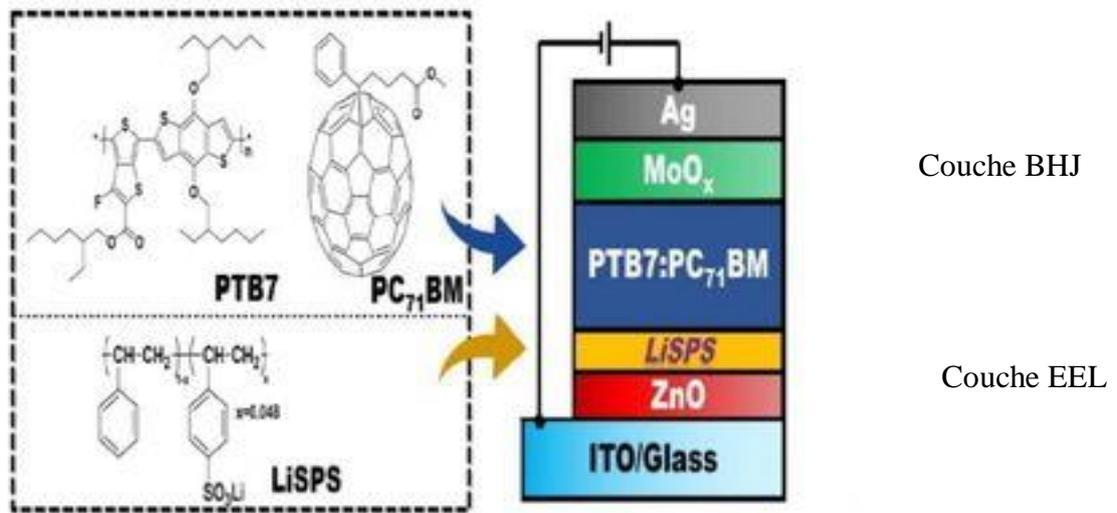


Figure I.14 : Les structures moléculaires de PTB7, PC71BM et LiSPS; (b) architecture de dispositif de cellules solaires polymères inversées avec la couche d'extraction d'électrons (EEL) ZnO / LiSPS [68].

Une amélioration de 25% du PCE a été obtenue à partir du dispositif inversé utilisant le ZnO / LiSPS (EEL), en comparaison avec celui du dispositif inversé utilisant le ZnO (EEL).

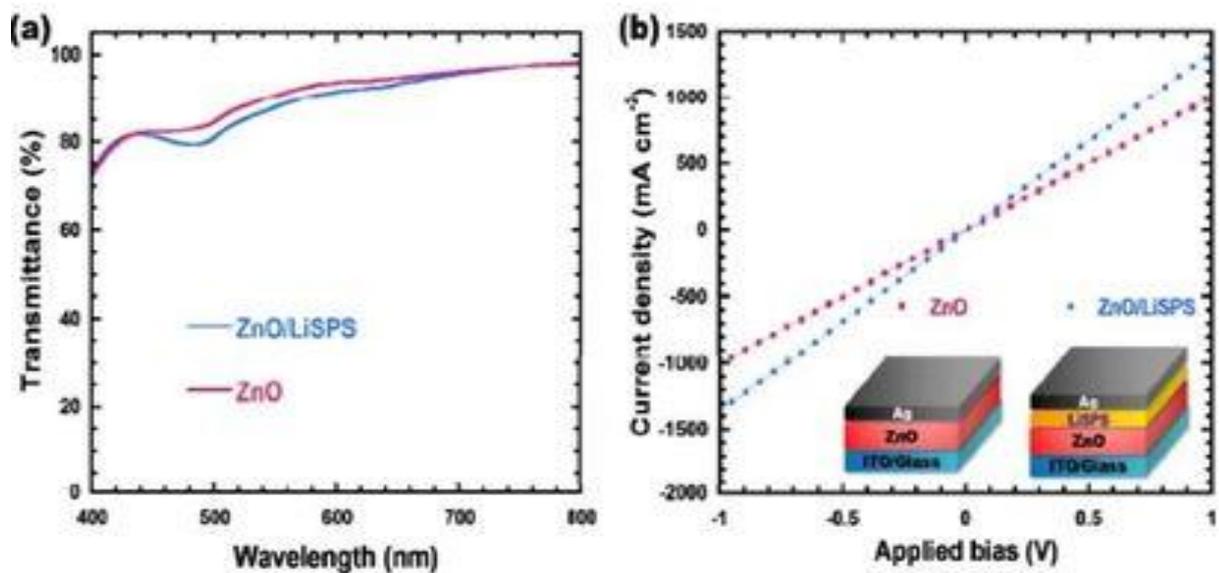


Figure I.15 (a) Spectres de transmission de films minces de ZnO et ZnO / LiSPS; (b) La caractéristique de densité de courant-tension des dispositifs métal / EEL / métal, avec une structure de dispositif ITO / ZnO EEL / Ag et ITO / (ZnO / LiSPS) EEL / Ag [68].

Chapitre II :

Partie expérimentale

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter le matériel et les méthodes expérimentales utilisés dans notre travail pour recycler un déchet de polymère en membrane chargée utile pour différentes applications. Nous présenterons donc en premier lieu la méthode de sulfonation de polystyrène et le résultat de la caractérisation analytique de produit obtenu. Dans la deuxième partie nous présentons la méthode de préparation de membranes et le résultat du film obtenu.

II.1. Matériel et méthodes expérimentales**II.1.1 Les produits utilisés :**

Le polymère : le polymère utilisé dans le cadre de ce travail est le polystyrène obtenu par recyclage des gobelets jetables venant de l'industrie. Ce polymère est utilisé ensuite pour la préparation d'une membrane.

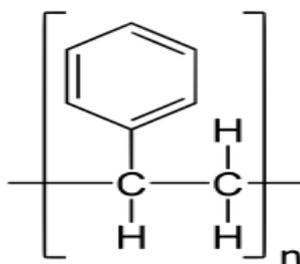


Figure II.1 : formule chimique de polystyrène (poly(1-phényléthylène))

Tableau II.1: données caractéristiques du PS généralement reconnues[24].

Température de transformation (°C)	180 à 200
Température de décomposition (°C)	350 à 400
Résistance à la traction (M pa)	30 à 100
Allongement à la rupture (%)	1.6
Densité (kg/m ³)	1050
Pouvoir calorifique (kcal/kg)	± 11000

L'acide sulfurique : c'est un [acide minéral](#) de nature [acide fort](#), incolore et [miscible](#) dans l'eau. Il est utilisé dans ce travail comme agent de sulfonation de polystyrène.

Le diméthylformamide (DMF) : c'est un amide dérivé de l'acide formique et du diméthyle amine. Ce liquide incolore est un solvant aprotique polaire. Nous l'avons utilisé dans ce travail afin de réaliser une sulfonation à l'état liquide en faisant dissoudre les gobelets de

polystyrène dans ce solvant et pour dissoudre le polystyrène sulfoné dans l'étape de formation de la membrane.

L'hydroxyde de sodium : c'est un corps minéral corrosif qui se trouve, à température ambiante, à l'état solide ionique. Il se présente généralement sous forme de pastilles, de paillettes ou de billes blanches. Il est très hygroscopique, il est aussi commercialisé sous la forme dissoute dans l'eau. Il est très soluble et inodore. Il est utilisé ici pour déterminer le degré de sulfonation en appliquant un simple dosage acido-basique.

Le chlorure de sodium : c'est un composé ionique qui se trouve sous forme de poudre blanche ou transparente. Nous l'avons utilisé pour déterminer la capacité d'échange d'ions.

Le toluène est un liquide incolore, mobile, d'odeur aromatique. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, C'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (huiles, graisses, résines...). Il est utilisé avec une faible quantité de méthanol pour solubiliser le polystyrène sulfoné dans l'étape de détermination de degré de sulfonation.

Le méthanol est un liquide incolore et volatil. Le méthanol est miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques (alcools, éthers, cétones...). Il dissout les graisses et un grand nombre de matières plastiques et de sels minéraux.

L'eau distillée: nous avons utilisé dans notre travail l'eau comme non solvant pour assurer l'inversion de phase durant la formation de la membrane.

Tableau II.2 : propriétés physique des produits utilisés

Produit	Formule brute	Masse molaire g/mol	T° ébullition ° C	Masse volumique g/cm ³
Acide sulfurique 96%	H₂SO₄	98.08	377	1.8302
Hydroxyde de sodium	NaOH	40.00	1390	2.1
DMF	C₃H₇NO	73.09	153	944
Toluène	C₇H₈	92.14	110.6	867
Méthanol	CH₃OH	32.04	64.7	792
Chlorure de sodium	NaCl	58.44	801	2.163

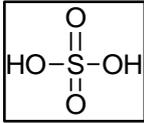
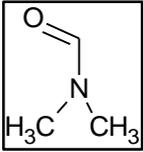
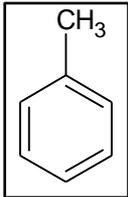
 <p>Acide sulfurique</p>	$\text{Na}-\text{OH}$ <p>Hydroxyde de sodium</p>	 <p>DMF</p>
 <p>Toluène</p>	$\text{HO}-\text{CH}_3$ <p>Méthanol</p>	$\text{Na}-\text{Cl}$ <p>Chlorure de sodium</p>

Figure II.2: structures développées des produits utilisés

II. 1.2 Sulfonation de polystyrène :

a) Avec le gobelet coloré :

Le gobelet coloré a été préalablement lavé et découpé en petits morceaux pour servir comme matière première contenant du polystyrène (figure II.3). Puis, dans un ballon bicol, nous avons introduit 5 g de ces petits morceaux et 30 ml du solvant DMF. Le mélange est chauffé jusqu'à 70 °C à reflux et avec agitation continue jusqu'à la dissolution total de ces morceaux. En suite, nous avons ajouté lentement dans le ballon 50 ml d'acide sulfurique concentré en gardant l'agitation (figure II.4).

Après trois heures de réaction, nous avons arrêté la réaction et récupéré le produit final (polystyrène sulfoné). Ensuite, celui-ci a été lavé par l'eau distillée et séché à 30 °C (figure II.5).



Figure II.3 : le gobelet de polystyrène coloré



Figure II.4 : le montage à reflux



Figure II.5 : le polystyrène sulfoné

b) Avec le gobelet blanc :

Dans un ballon bicol, nous avons introduit 1 g de petits morceaux découpés du gobelet blanc qui contient du polystyrène (figure II.6) et 27 ml de DMF, puis nous avons chauffé le mélange jusqu'à la dissolution total de ces morceaux. Ensuite, nous avons ajouté lentement 10 ml d'acide sulfurique dans un montage à reflux.

Après deux heures de réaction, nous avons arrêté la réaction et récupéré le produit final. Nous l'avons ensuite lavé et séché (figure II.7).



Figure II.6: le gobelet blanc du polystyrène



Figure II.7 : le polystyrène sulfoné

II.1.3 Détermination de degré de sulfonation

Le degré de sulfonation est par définition le nombre moyen d'équivalents de groupement sulfonique présent sur le polymère. Il est généralement calculer par l'équation suivante :

$$DS = \frac{Mur \cdot C_b \cdot V_b \cdot 100}{(m - Ms \cdot C_b \cdot V_b)}$$

Avec:

C_b : la concentration du NaOH

V_b : volume du NaOH a l'équivalence (en L)

Mur : masse molaire de l'unité répétitive de styrène = 104 g/ mol

Ms : masse molaire du groupement sulfonique = 80 g/mol

m : la masse du PSS dosé (g)

Le degré de sulfonation du polymère a été évalué par dosage des H^+ du polystyrène sulfoné obtenu avec les deux gobelets, en utilisant une solution de NaOH (figure II.8). Pour ce faire, une quantité de 0,3 g de polystyrène sulfoné a été dissoute dans environ 30 ml d'un mélange toluène / méthanol (9 / 1). Une solution d'hydroxyde de sodium 0,5 N, préparée dans le méthanol, est utilisée pour titrer la solution de polystyrène sulfoné. La phénolphtaléine est utilisée comme indicateur coloré.

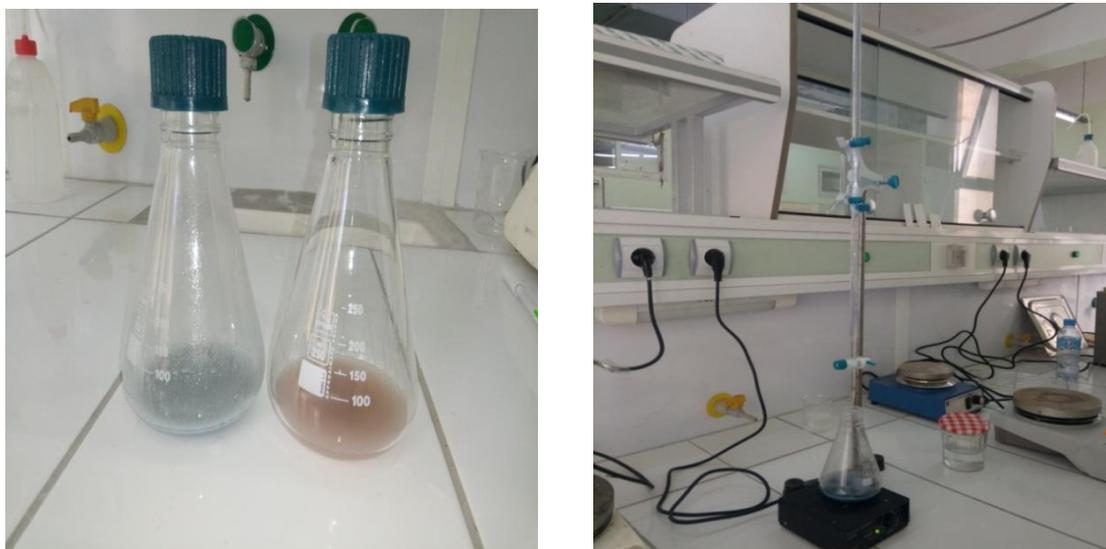


Figure II.8 : solution avant et après l'équivalence

II.1.4 Détermination de la capacité d'échange d'ions :

Il est défini comme étant le nombre maximum d'équivalent ionique qu'un matériau peut échanger avec le milieu extérieur en équilibre par unité de masse, elle est généralement exprimée en meq ou mmol / g de polymère sec.

La capacité d'échange ionique de polystyrène sulfoné de chaque gobelet est déterminée en mesurant la concentration de H^+ échangée avec les ions Na^+ . Pour ce faire, une masse sèche de 0,5 g de polymère sulfoné a été placée dans 100 ml de solution de NaCl 0,2 M, puis secoué occasionnellement pendant 2 h. La quantité de H^+ libérée par ce polymère a été déterminée par titrage avec 0,02 M de NaOH en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré (figure II.9).

La capacité d'échange ionique est définie par la relation suivante :

$$IEC = \frac{C_b V_b}{m}$$

Avec

C_b : la concentration molaire du NaOH.

V_b : le volume à l'équivalence en litre.

m : la masse du PSS en gramme.

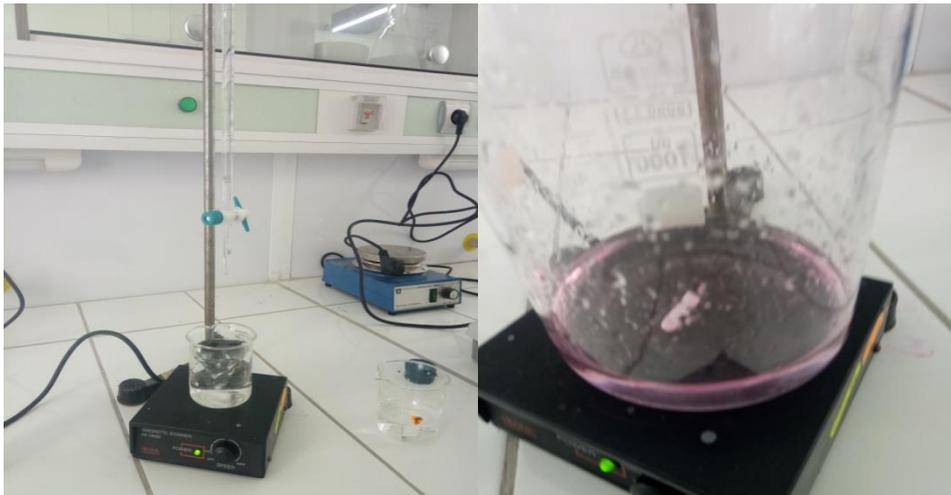


Figure II.9: dosage du filtrat

II.1.5 Elaboration de membranes :

Une membrane en polystyrène/ polystyrène sulfoné a été préparée par la technique d'inversion de phase induite par un non solvant. La solution homogène de polymères a été préparée dans le solvant DMF et agitée magnétiquement à 80° C pendant 20 minutes pour garantir une dissolution complète des polymères. La solution préparée a été étalée sur une plaque en verre à l'aide d'un applicateur en verre. La plaque de verre a ensuite été immergée dans un bain d'eau maintenu à 20° C. La membrane a été soigneusement lavée avec de l'eau distillée et stockée dans l'eau (figure II.10).



Figure II.10 : la membrane échangeuse de cation

II.1.6 Résultats obtenus

Le tableau suivant présente les résultats obtenus après sulfonation de PS des deux gobelets.

Type de gobelet	m _{PS} (g)	m _{PSS} (g)	DS (%)	IEC (mmol/g)
gobelet coloré	5	6,3	46,31	1,2
gobelet blanc	1	1,96	14,44	0,91

Tableau II.3 : résultats obtenus après sulfonation

Tout d'abord nous avons remarqué sur ce tableau que les masses obtenus de polystyrène sulfoné sont supérieures à la masse de polystyrène initialement utilisée ceci est peut être expliqué par le fait que les groupements SO_3^- sont additionnés sur les sites benzéniques.

Nous avons observé aussi que le degré de sulfonation et la capacité d'échange ionique de gobelet coloré sont plus élevés que ceux de **gobelet blanc**. Cette diminution est peut être due :

- à la différence de structure de polystyrène contenue dans les deux gobelets. L'enchaînement des monomères dans le gobelet blanc est supposé plus ramifié que dans le gobelet coloré. Plus la ramification augmente plus le degré de sulfonation diminue.
- à la masse de gobelet utilisée.
- au volume d'acide sulfurique
- au temps de la réaction

Conclusion

Conclusion

Le problème de la pollution de l'environnement par des déchets de polymère peut être résolu par une simple méthode de modification chimique.

Le recyclage chimique du déchet de polystyrène nous permet d'obtenir des membranes organiques échangeuses d'ions qui vont servir à des applications industrielles importantes notamment dans le domaine de filtration membranaire.

Nous avons réussi à faire la sulfonation du polystyrène contenu dans les déchets (gobelet de café) en utilisant l'acide sulfurique concentré comme un agent sulfonant pour la modification du PS pour obtenir une résine échangeuse de cation.

Nous avons fait une comparaison entre deux types de gobelet : coloré et blanc, et nous avons calculé leurs degrés de sulfonations et leur capacité d'échange ionique, et nous avons trouvé que le gobelet coloré a été sulfoné mieux que le gobelet blanc.

Nous avons préparé une membrane échangeuse de cation par le procédé d'inversion de phase.

Références bibliographiques

RÉFÉRENCES:

- [1] T. N. Shah, J. C. Goodwin, and S. M. C. Ritchie, “Development and characterization of a microfiltration membrane catalyst containing sulfonated polystyrene grafts,” *J. Memb. Sci.*, vol. 251, no. 1–2, pp. 81–89, 2005.
- [2] E. Y. Safronova *et al.*, “New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems,” *J. Memb. Sci.*, vol. 515, pp. 196–203, 2016.
- [3] “Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchale, chimie des polymère (synthèse, réaction, dégradation), Traité des marériaux, 1996 press polytechniques universitaires romandes (CH, 1015 laussane, suisse), vol. 425, 13.pdf.”
- [4] I. Bekri-abbès, S. Bayouh, and M. Baklouti, “The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic,” vol. 222, pp. 81–86, 2008.
- [5] “BENHAMOU SOUMIA, BENABDELKADER NAFISSA, Système de dessalement solaire, Centre Universitaire d’Ain-Temouchent Institut des Sciences et de la Technologie Département de Génie Mécanique, 2017”
- [6] S. Mahiout, “Mettre en valeur ou bannir le polystyrène - approches dans un cadre de développement durable,” 2014.
- [7] M. Hadengue, L. Millette, and J. Y. Tr, “Etude sur les alternatives de valorisation des résidus de polystyrène à l’École Polytechnique de Montréal,” 2008.
- [8] A. Lydia, “Etude de Colmatage des Membranes d’Osmose Inverse du Complexe De,” 2018.
- [9] R. Algerienne *et al.*, “Traitements des é- uents liquides par des membranes en céramique.”
- [10] Abdenabi Abidi, étude de mécanisme de transfert des orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode batch. effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité, université Mohamed Khider-Biskra, 2014, I. D. De, “Chapitre I,” pp. 4–38.
- [11] D. E. S. A. Rurales and A. D. Eau, “Les procédés membranaires pour le traitement de l’eau,” pp. 1–71, 2002.
- [12] E. Doctorale and D. Physique, “Université de Haute-Alsace par Jacques Bikai Etude de l’évolution des propriétés de surface d’un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d’

- ultra / nanofiltration,” no. Ed 182, 2015.
- [13] Patrice Bacchin, Principes de base des Technologies à Membranes. 2ème Ecole d’Eté FrancoMaghrébine“ Sciences et Technologies à Membranes ”, Sep 2005, Monastir, Tunisia. fhal-00201760 ”
- [14] T. A. T. Des, C. D. E. S. Propriétés, and E. E. T. Diélectriques, “Transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques,” 2009. “. ”
- [16] A. Chimie, “Année Chimie CAP, Septembre 2015,” 2015.
- [17] A. Romdhane, “Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation To cite this version : HAL Id : tel-01153860 Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de n,” 2015.
- [18] JACQUET VIOLLEAU, “deminéralisation par électrodialyse en présence d ’ un complexant application au lactosérum, docteur de l’institut national polytechnique de toulouse ” 1999.
- [19] A. T. K. Tran *et al.*, “Journal of Environmental Chemical Engineering From waste disposal to valuable material : Sulfonating polystyrene waste for heavy metal removal,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104302, 2020.
- [20] H. Hu, X. Li, P. Huang, Q. Zhang, W. Yuan, Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate, *J. Environ. Manage.* 203 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.066>
- [21] A. Gallego-Schmid, J.M.F. Mendoza, A. Azapagic, Environmental impacts of takeaway food containers, *J. Clean. Prod.* 211 (2019) 417–427, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.220>.
- [22] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.* 3 (2017) e1700782, <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- [23] “erdyn consultants Recyclage chimique des matières plastiques Rapport final,” 2002.
- [24] C.R. Martins, G. Ruggeri, M.-A. De Paoli, Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene, *J. Braz. Chem. Soc.* 14

- (2003) 797–802, <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000500015>.
- [25] A.F. Turbak, Polymer sulfonation without cross linking. The sulfur trioxide-phosphate system, *I&EC Prod. Res. Dev* 1 (1962) 275–278, <https://doi.org/10.1021/i360004a012>.
- [26] B.T.N.C. Andrade, A.C. da S. Bezerra, C.R. Calado, Adding value to polystyrene waste by chemically transforming it into sulfonated polystyrene, *Matéria (Rio Janeiro)*. 24 (2019), <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0732>.
- [27] H. Tabekh, M.H. Al Kurdi, Z. Aiji, Sulphonation of expanded polystyrene waste with commercial sulphuric acid for potential use in removal of heavy metals from contaminated waters, *Polimeri*. 36 (2015) 11–14. wast
- [28] D. Bhattacharyya, A.B. Jumawan Jr, R.B. Grieves, Separation of toxic heavy metals by sulfide precipitation, *Sep. Sci. Technol.* 14 (1979) 441–452, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.066>.
- [29] H. Hu, X. Li, P. Huang, Q. Zhang, W. Yuan, Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate, *J. Environ. Manage.* 203 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.066>.
- [30] I. Das, S. Das, I. Chakraborty, M. Ghangrekar, Bio-refractory pollutant removal using microbial electrochemical technologies: a short review, *J. Indian Chem. Soc* (2019) 493–497.
- [31] S. Wierzba, A. Kłos, Heavy metal sorption in biosorbents – using spent grain from the brewing industry, *J. Clean. Prod.* 225 (2019) 112–120, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.286>.
- [32] J. Liu, Z. Huang, Z. Chen, J. Sun, Y. Gao, E. Wu, Resource utilization of swine sludge to prepare modified biochar adsorbent for the efficient removal of Pb(II) from water, *J. Clean. Prod.* 257 (2020) 120322, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120322>.
- [33] M.H. Al-Malack, M. Dauda, Competitive adsorption of cadmium and phenol on activated carbon produced from municipal sludge, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2718–2729, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.027>.
- [34] O. Abdelwahab, N.K. Amin, E.S.Z. El-Ashtoukhy, Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 165–173, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.005>.
- [35] B. Kelta, A.M. Taddesse, O.P. Yadav, I. Diaz, Á. Mayoral, Nano-

- crystalline titanium (IV)tungstomolybdate cation exchanger: synthesis, characterization and ion exchange properties, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1004–1014, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.018>.
- [36] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere* 56 (2004) 91–106, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>.
- [37] M. Ahmaruzzaman, Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Adv. Colloid Interface Sci.* 166 (2011) 36–59, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.005>.
- [38] J. Ma, G. Qin, Y. Zhang, J. Sun, S. Wang, L. Jiang, Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fly-ash, *J. Clean. Prod.* 182 (2018) 776–782, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.115>.
- [39] Y. Ge, Z. Li, Application of lignin and its derivatives in adsorption of heavy metal ions in water: a review, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 7181–7192, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01345>.
- [40] G. Zelmanov, R. Semiat, Iron (Fe⁺³) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates suspension as adsorbent for chromium (Cr⁺⁶) removal from water and recovery, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 330–337, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.05.016>.
- [41] A. M. Al-sabagh, Y. M. Moustafa, A. Hamdy, H. M. Killa, R. T. M. Ghanem, and R. E. Morsi, “Preparation and characterization of sulfonated polystyrene / magnetite nanocomposites for organic dye adsorption,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 3, pp. 403–413, 2018.
- [42] N. M. Jalal, A. R. Jabur, M. S. Hamza, and S. Allami, “ScienceDirect Sulfonated electrospun polystyrene as cation exchange membranes for fuel cells,” *Energy Reports*, vol. 6, no. September 2019, pp. 287–298, 2020.
- [43] Xianfeng Li, Hongzhang Z. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Article Energy Environ Sci* 2011;1147:1147–60.
- [44] David P Wilkinson, Jiujun Z, Rob H, Jeffrey F, Xianguo L. Proton exchange membrane fuel cells: Materials properties and performance. CRC Press by Taylor & Francis Group; 2011.
- [45] Vivek R, Muthukumar M. Performance improvement of proton exchange

- membrane fuel cell. *Innov Ener Res* 2018;7(2):203.
- [46] Ryan O' Hayre. *Fuel cell fundamentals*. 3rd ed. Canada: Wiley; 2016.
- [47] Leonardo G, Fabio L. Fuel cells: technologies and applications. *Open Fuel Cells J* 2017;2013(6):1–20, EPJ Web of Conferences 148, 00013.
- [48] Baschuk J, Li X. Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks based on a hydraulic network approach. *Int J Energy Res* 2004;28(8):697–724.
- [49] Ryan O' Hayre. Fuel cells for electrochemical energy conversion. EPJ Web Conf 2018;189:00011.
- [50] Dennis YCL, Jin X. *Micro & nano-engineering of fuel cells*. 1st ed. CRC Press; 2017.
- [51] Oluwatosin I, Emmanuel O, Fawwad N. Evaluating the effect of metal bipolar plate coating on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Energies* 2018;11:3203.
- [52] Wan R, Wan D, EdyHerianto R. PEM fuel cell system control: A review. *J Renew Energy* 2017;113:620–38.
- [53] Frano B. *PEM fuel cell: Theory and practice*. USA: Elsevier; 2005.
- [55] Peter H. *Tomorrow's energy hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet*. The MIT Press Cambridge; 2001.
- [55] Liwei Z, So-Ryong C, Zachary H. Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications. *Chem Eng J* 2012;206:87–97.
- [56] Gnana G, Kee K, Suk N. Polymer nanocomposites fuel cell applications. In: *Advances in nanocomposites - synthesis, characterization and industrial applications*. Boreddy Reddy. IntechOpen; 2011.
- [57] Hazlina J, Juhana J, Muhammad N. A review on the fabrication of electrospun polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cell. Hindawi. *J Nanomater* 2015;2015:690965, 16 pages.
- [58] Franco Alejandro A. *Polymer electrolyte fuel cell: Science, applications, and challenges*. CRC Press, Taylor & Francis Group; 2013.
- [59] Zhan L, Yingfang Y, Xiangwu Z. Electrospun nanofibers for design and fabrication of electrocatalysts and electrolyte membranes for fuel cell. In: Ding B, Yu J, editors. *Electrospun nanofibers for energy and environmental applications*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2014.
- [60] Akram R Jabur. Antibacterial activity and heavy metal removal efficiency

- of electrospun medium molecular weight chitosan/nylon-6 nanofibre membrane. *Biomed Mater* 2018;13(1):015010.
- [61] Jiang S. Electrospun nanofiber reinforced composites: fabrication and properties [Doctoral thesis], Faculty of Biology, University of Bayreuth; 2014.
- [62] Fadhil AC, Akram RJ, Noor M Jalal. Effect of MWCNT addition on improving the electrical conductivity and activation energy of electrospun nylon films. *Karbala Int J Modern Sci* 2015;1(4). 187-19.
- [63] Akram R Jabur. Effect of polyaniline on the electrical conductivity and activation energy of electrospun nylon films. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(1):530–6.
- [64] Akram R Jabur, Fadhil AC, Noor M Jalal. Fabrication and characterization of Nylon 6/ MWCNTs conductive polymer by electrospinning technique. *Int J Thin Films Sci Technol* 2016;5(2):107–11.
- [65] Upadhyay A, Karpagam S. Movement of new direction from conjugated polymer to semiconductor composite polymer nanofiber. *Rev Chem Eng* 2018;35(3):351–75.
- [66] Eleni C, Arvaniti Maria C, Juenger G. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementations materials by different techniques. *Mater Struct* 2015;11527, 014, 0431.
- [67] Akram RJ, Majid HA, Shafaq YA. Effect of Cu nanoparticles addition on improving the electrical conductivity and mechanical properties of PVA electrospun polymeric film. In: *TMREES 18 technologies and materials for renewable energy, environment and sustainability*, AIP conference proceedings 1968; 2018. p. 030016.
- [68] K. Wang, Z. Zhang, C. Liu, and Q. Fu, “Efficient Polymer Solar Cells by Lithium Sulfonated Polystyrene as a Charge Transport Interfacial Layer,” 2017.