

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1
Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire
(L.C.P.M.M)



Faculté des Sciences

Département de chimie

Mémoire de Master

Spécialité : chimie appliquée

THEME

**ELABORATION DES MEMBRANES DE DIALYSE A BASE DE
POLYSULFONE PAR LA TECHNIQUE D'INVERSION DE PHASE.**

Présenté par

KHELILI Sabrina et LAICHE Ismahane

Membre de jury :

M^r S.HAMMANI	Maitre de conférence	USDBlida	Président.
M^{me} N.CHIBOUB	Maitre de conférence	USDBlida	Examinatrice.
M^r A.OURADI	Maitre de conférences	USDBlida	Encadreur.

Blida 2019

Résumé

Dans notre travail, nous avons élaboré des membranes d'hémodialyse à base de polysulfone par la technique d'inversion de phases, en utilisant le N-méthyl-2-pyrrolidinone comme solvant et l'eau comme non-solvant. La modification des membranes de polysulfone a été effectuée d'abord par ajout, à la solution de polymérique, de différents pourcentages d'additifs, à savoir le poly (acrylonitrile-co-sodium methallylsulfonate) (AN69) et l'argile. Les membranes obtenues sont ensuite fonctionnalisées par la méthode d'adsorption couche par couche de molécules électrolytes en développant des interactions électrostatiques à la surface membranaire.

Les membranes obtenues ont été caractérisées par Infrarouge à transformé de fourrier (IRTF), par la diffractométrie (RX), par la microscopie électronique à balayage (MEB), par le test de coloration caractérisant les charges surfaciques des membranes fonctionnalisées et non fonctionnalisées et par le calcul de la porosité de ces membranes

Une tentative de réaliser le dialyse des solutions de NaCl et de mesurer les seuils de coupures des membranes élaborées, a été effectuée à l'aide d'une cellule de transfert de matière.

Mots clé : Membrane, polysulfone, hémodialyse, polyélectrolyte.

Abstract

In this work, the asymmetric polysulfone based haemodialysis membranes were prepared via phase inversion technique using N-methylperrolidone and water as solvent and non solvent, respectively. Firstly, the control membrane was modified using poly(acrylonitrile-co-sodium methallyl sulfonate) copolymer (AN69) and the montmorillonite clay (MMT). Then, the obtained membranes are functionalized by the layer-by-layer adsorption method using electrolyte molecules witch develop electrostatic interactions on the membrane surfaces.

The obtained membranes were characterized by Fourier Transform InfraRed spectroscopy technique (FTIR), X-Ray Diffraction technique, Scanning Electron Microscopy technique, dye-staining tests and porosity measurement.

An attempt to perform dialysis of NaCl solutions and to measure the molecular weight cut-off (MWCO) of the membranes was performed using a material transfer cell.

Key words: Membrane, polysulfone, hemodialysis, polyelectrolyte.

ملخص

في عملنا ، قمنا بتطوير أغشية غسيل الكلى المستندة إلى متعدد السلفون عبر تقنية الانعكاس الطوري وذلك باستخدام ن ميثيل -2 بيروليدينون ك مذيب و الماء كغير مذيب. تم إجراء تعديل على أغشية البولي سلفون باستخدام كوبوليمر بولي (أكريلونيتريل - ميثيل سلفونات الصوديوم) و طين المونتوموريللايت. بعد ذلك تم تشغيل الأغشية المتحصل عليها عن طريق امتصاص طبقة تلو الأخرى باستخدام جزيئات الإلكتروليت والتي تعمل على تطوير التفاعلات الإلكتروستاتيكية على أسطح الغشاء. تم تحديد خصائص الأغشية التي تم الحصول عليها بتقنية الأشعة تحت الحمراء ، تقنية حيود الأشعة السينية ، تقنية المسح المجهرى للإلكترون واختبارات تلوين الصبغة وقياس المسامية. أجريت محاولة لإجراء غسيل الكلى باستخدام محاليل كلوريد الصوديوم والبولي إيثيلين غليكول باستخدام خلية نقل المواد.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de département de chimie et laboratoire physico-chimie moléculaire et macromoléculaire L.C.P.M.M, faculté des Sciences, de L'Université Saad Dahleb Blida1.

Avant tout, nous remercions Dieu de nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Nous tenions à remercier M^r A. OURLADI, de nous avoir proposé ce sujet et dirigé durant sa réalisation. Nous tenions à lui exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.

Notre reconnaissance va également à M^r S.HAMMANI, à l'université de Blida1, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'évaluer ce travail et de présider le jury.

Que M^{me} N.CHIBOUB, à l'université de Blida1, trouve ici nos plus vifs remerciements pour avoir voulu mobiliser leur temps et leur compétence pour examiner ce travail.

Nous remercions M^r A. BOULAHOUACHE et M^r R. BELLAL, de nous avoir ouvert les portes de ses laboratoires et d'avoir mettre à notre disposition tous les produits et matériels nécessaires.

Nos remerciements vont aussi aux ingénieurs de laboratoire de département de Chimie et laboratoire L.C.P.A.M.M et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire de fin de cycle.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui ont toujours nous encouragés au cours de notre cycle d'étude.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*A celui qui a été toujours présent pour m'encourager à aller vers le mieux et le meilleur, à
mon cher père.*

*A celle qui a toujours attendu ma réussite, à mon vaste abri d'amour et de tendresse, à
ma chère mère.*

A mes très chers Sœurs : Meryeme et son époux Islem, Naima et Imane.

A mon cher frère : Billel et son épouse Hanan.

A mes très adorable neveux : Ramy et Omar.

A ma petite nièce : Batoul.

*A mes plus proches : Nahla, Ibtissem, Chourouk, Kheira, Azzedine et toute la famille
KHELILI et BOUDAOUD.*

A tous mes amis : Narimene, Yasmine et Ikram.

*A mes amis du département Chimie: Ismahane mon binôme, Hayat, et tous les amis de la
promo.*

✍.....Sabrina.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail particulièrement à mes chers parents, qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne, pour leur soutien, patience et soucis de tendresse et d'affection pour tout ce qu'ils ont fait pour que je puisse arriver à ce stade.

A ma mère qui m'a encouragé durant toutes mes études, et qui sans elle, ma réussite n'aurait pas eu lieu.

A mon père, qui est toujours disponible pour nous, et prêt à nous aider, je lui confirme mon attachement et mon profond respect.

*A mes chères frères : **Abderrahmane** et **Zine dîne** et ma très chère sœur **Kawtar**.*

A toute ma famille.

*A tous mes amis, **Sabrina** mon binôme, **Hayat**, **Assai**.*

A tous mes amis de ma promotion.

Et à tous ceux que j'ai connus durant mon cycle d'étude.

✍️.....Ismahane.

Sommaire :

RESUME

REMERCIEMENT

SOMMAIRE

LISTE DES ABRIVIATIONS, DES FIGURES ET DES TABLEAUX

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.GENERALITES SUR LES POLYMERES 3

I.1.Classification des polymères 4

I.2.Les polymères et ses applications 4

I.3.Les polymères en solution et notion de miscibilité 5

II.GENERALITES SUR LES MEMBRANES 7

II.1.Définition d'une membrane 7

II.2.Classification de membrane. 8

II.2.1.Selon leur matière chimique. 8

II.2.2. Selon leur porosité. 8

II.2.3.Selon leur morphologie 9

II.3.Caractéristique des membranes 10

II.3.1.Seuil de coupure (SC) 10

II.3.2.Le flux de perméat 11

II.3.3.Sélectivité. 11

II.3.4.Perméabilité. 12

II.3.5.Caractère hydrophile et hydrophobe des membranes 12

II.3.6. Durée de vie des membranes	12
II.3.7. Colmatage des membranes	13
II.4. Présentation des procédés membranaires	13
II.4.1. Techniques membranaires à gradient de pression	14
II.4.2. Technique membranaire à gradient de concentration	14
II.4.3. Technique membranaire à gradient de potentiel électrique	14
III. ELABORATION DES MEMBRANES PAR LA TECHNIQUE D'INVERSION DE PHASE	
III.1. Inversion de phase	15
III.1.1. Séparation de phase induite thermiquement	15
III.1.2. Séparation de phase induite par évaporation	15
III.1.3. Séparation de phase induite par la vapeur	16
III.1.4. Précipitation par immersion	16
III.2. Facteur à l'origine de la structure de la membrane formée	16
III.2.1. Choix de polymère	16
III.2.2. Choix de système solution/non solvant	17
III.2.3. Choix de composition de la solution polymères	17
III.2.4. Choix de compositions du bain de coagulation	17
IV. Les techniques de modification de la surface d'une membrane	17
IV.1. Greffage	17
IV.2. Modification par nanoparticules	18
IV.3. Modification de la surface par irradiation UV	18
IV.4. Modification de la surface par méthode de revêtement	18

IV.5.Modification de la surface en ajoutant des additifs	18
V. Application des membranes en hémodialyse	18
V.1.Principe de l'hémodialyse	19
V.2.Mécanisme de transfert des solutés	20
V.2.1.La diffusion	20
V.2.2.L'ultrafiltration	21

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

I.LES PRODUITS CHIMIQUES	21
I.1.Les polymères	21
I.2.les solvants et les non solvants	22
I.3.Les colorants	22
I.4.Autres produits	23
I.5.Reactif de Dragendorff	23
II.PREPARATION DES MEMBRANES	23
III.MODIFICATION DE LA SURFACE	25
IV.CARACTERISATION DES MEMBRANES	25
IV.1.Avant la modification de la surface de la membrane	25
IV.1.1.Méthode classique de caractérisation des membranes.	25
IV.1.1.1.Analyse par infrarouge (IRFT)	26
IV.1.1.2.Analyse par diffraction des rayons X(DRX)	26
IV.1.1.3.Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)	27
IV.1.1.4 Coloration des membranes	27
IV.1.2.Caractérisation spécifique des membranes.	27

IV.1.2.1.Calcul de la porosité	27
IV.1.2.3.Transport de matière dans un procédé de dialyse.	28
IV.1.2.Après la modification	31
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
I. Avant la modification de la surface des membranes	32
I.1. Méthode classique pour la caractérisation des membranes	32
I.1.1.Caractérisation par IRTF	32
I.1.2.Caractérisation par DRX	36
I.1.3.Caractérisation par MEB	38
I.1.4. Analyse par coloration de surface des membranes	40
I.2. Caractérisation spécifique des membranes	41
I.2.1. Calcul de la porosité	41
I.2.2 Transport de matière dans un procédé de dialyse	43
II. Après la modification de la surface des membranes	47
II.1. Test de coloration	47
II.2. Flux d'électrolyte (NaCl)	49
II.3. Détermination de seuil de coupure	50
CONCLUSION	52
Références	

LISTE DES ABREVIATIONS

ADN	Acide désoxyribonucléique.
AN69	Poly(Acrylonitrile-co-sodium methallylsulfonate).
ARN	Acide ribonucléique.
DRX	La Diffraction des Rayons X.
ED	Electrodialyse.
EIPS	Séparation de phase induite par évaporation.
HD	Hémodialyse.
IRTF	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.
MEB	La microscopie électronique à balayage.
MF	Microfiltration.
MMT	Montmorillonite.
NaCl	Chlorure de sodium.
NMP	1-Méthyl-2-pyrrolidinone (N-méthyle pyrrolidone).
OI	Osmose inverse.
PDADMAC	Le polychlorure du polydiallyl-diméthylammonium.
PEG	Polyéthylène glycol.
PEI	Polyéthylèneimine.
pH	Potentiel d'hydrogène.
PSf	Polysulfone.
SC	Seuil de coupure.
SPSf	Polysulfone sulfoné.
TIPS	Séparation de phase induite thermiquement.
UF	Ultrafiltration.
OI	Osmose inverse.
VIPS	Séparation de phase induite par la vapeur.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique de différents systèmes binaires soluté-solvant	6
Figure 2 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective	8
Figure 3 : a) membrane symétrique poreuse, b) membrane symétrique dense	9
Figure 4 : Représentation schématique d'une membrane composite	9
Figure 5 : Courbe d'évolution des rétentions en fonction du poids moléculaire du soluté	11
Figure 6 : Caractérisation de la sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration	12
Figure 7 : Système d'hémodialyse	19
Figure 8 : Structure chimique de l'unité répétitive de polysulfone	21
Figure 9 : Structure chimique de l'unité répétitive de AN69.....	21
Figure 10 : Unité répétitive de PDADMAC	21
Figure 11 : unité répétitive de PEG	22
Figure 12 : Formules chimiques de a) vert brillant et b) rouge de ponceau S	22
Figure 13 : Formule chimique de l'héparine	23
Figure 14 : Schéma représentatif de la technique d'inversion de phase	24
Figure 15 : Méthode de construction des multicouches	25
Figure 16 : Représentation de la cellule de transfert de matière	29
Figure 17 : a) Spectre IRTF du polysulfone	32
Figure 18 : Spectre IRTF de AN69	33
Figure 19 : Spectre IRTF de l'argile (MMT)	34
Figure 20 : Spectre IRTF de la membrane PS1	35
Figure 21 : Spectres IRTF des membranes PS0 et PS1	35
Figure 22 : Spectre IRTF de la membrane PSAN1	36
Figure 23 : diffractogramme DRX de l'Argile	36
Figure 24 : diffractogramme DRX de Ps0 et d'Argile	37
Figure 25 : diffractogramme DRX des membranes PS5, PSAN5 et d'Argile	38
Figure 26 : MEB de la section transversale des membranes	38
Figure 27 : MEB de la section transversale des membranes	39
Figure 28 : Membranes PS/Argile colorées par le vert brillant à différents pourcentages d'argile	40
Figure 29 : Membranes PSAN/Argile colorées par le vert brillant à différents pourcentages d'argile ..	41
Figure 30 : Variation de la porosité en fonction du pourcentage d'argile dans des différentes membranes par l'équation (6)	42

Figure 31 : Variation de la porosité en fonction du pourcentage d'argile dans des différentes membranes par l'équation (7)	42
Figure 32 : Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage d'argile dans les membranes PS/Argile et PSAN/ Argile	43
Figure 33 : La courbe d'étalonnage de PEG 10000	44
Figure 34 : Les courbes de rétention des membranes : a)PS1, b)PSAN1	45
Figure 35 : Les courbes de rétention des membranes a)PS3, b)PSAN5	46
Figure 36 : Courbes de rétention superposées des membranes PS/Argile	47
Figure 37 : Courbes de rétention superposées des membranes PSAN/Argile	47
Figure 38 : Membranes PS/Argile colorées par le rouge ponceau à différents pourcentages d'argile....	48
Figure 39 : Membranes PSAN/Argile colorées par le rouge ponceau à différents pourcentages d'argile	49
Figure 40 : Variation de flux d'électrolyte des différentes membranes PSx modifiées et non modifiées	49
Figure 41 : Courbes de rétention des membranes PS5 vierge et PS5 modifiée	52
Figure 42 : Courbes de rétention des membranes PSAN vierge et PSAN modifiée	50
Figure 43 : Courbes de rétention superposées des membranes PS/Argile modifiées	51
Figure 44 : Courbes de rétention superposées des membranes PS/Argile modifiées	51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Classification IUPAC des pores suivants leur taille	8
Tableau 2 : Les membranes préparées aux différents pourcentages d'additifs	26
Tableau 3 : Les différentes bandes caractéristiques de polysulfone	33
Tableau 4 : Les différentes bandes caractéristiques de AN69.....	33
Tableau 5 : Les différentes bandes caractéristiques de l'argile (MMT)	34

Introduction générale

INTRODUCTION

Les techniques de séparation par des membranes à base de polymère sont devenues aujourd'hui indispensables dans l'industrie, en raison de leur bonne efficacité d'éliminer les déchets et de leur faible coût d'exploitation. Ces techniques se trouvent principalement dans l'industrie laitière, les boissons, les jus et les concentrés de fruits et légumes, du traitement de l'eau ainsi que dans les secteurs pharmaceutiques, chimique, biotechnique, de l'environnement [1] et dans l'hémodialyse.

La performance d'une technique de séparation dépend essentiellement des caractéristiques des membranes qui composent les filtres. La grande partie de ces membranes sont élaborées par la méthode d'inversion de phase. L'intérêt de cette méthode est d'obtenir des structures diverses de membrane allant de structures denses jusqu'aux structures fortement asymétriques [2]. Le principe de cette méthode est simple, consiste à dissoudre des polymères dans des solvants adéquats et les récupérer par précipitation sous forme de film ou de fibre.

L'un des polymères le plus utilisé dans la fabrication des membranes par cette méthode est le polysulfone. Ce polymère possède une très haute résistance thermique, une bonne résistance mécanique et une bonne stabilité aux pH allant de 3 à 13 [3]. Cependant, la nature hydrophobe de polysulfone provoque le colmatage et la réduction de la perméabilité. Afin d'améliorer le caractère hydrophile de ce polymère, des modifications ont été apportées sur ce polymère avant et après la formation des membranes. Citons entre autres l'augmentation de perméabilité en introduisant des agents hydrophiles.

Les membranes de perméabilité moyenne sont les plus utilisées dans l'hémodialyse. Ces membranes permettent, grâce à leur porosité, d'avoir de bonnes clairances aux molécules de taille moyenne. Il faut alors trouver le bon compromis entre une porosité suffisamment large pour assurer le passage des moyennes molécules et au même temps ne pas avoir de pertes protéiques avec des pores trop larges [4]. En plus de cette condition les matériaux utilisés dans les dialyseurs doivent être compatibles au sang ou hémocompatible, parmi ces matériaux citons principalement les membranes cellulosique « acétate de cellulose » et les membranes synthétiques telles que le polyacrylonitrile, le poly (acrylonitrile-Co-sodium methallylsulfonate), le polysulfone et le polyamide.

Ces matériaux se trouvent généralement renforcés par des additifs afin d'acquérir une meilleure propriété. Les nanocharges comme les nanotubes de carbone et les nanoplaquettes d'argile ont été largement utilisés comme renforts pour la fabrication de nanocomposites. Les nanocomposites polymère / argile, tels que le polysulfone/argile, présentent des améliorations sur les propriétés des matériaux, tels que l'augmentation des modules de Young, la résistance à la chaleur, la réduction de l'inflammabilité et l'augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables [5].

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes proposés de synthétiser, par la voie d'inversion de phase, et de caractériser des membranes (nano) composites à base de polysulfone. Par la suite, ces membranes initialement chargées seront modifiées par adsorption à leur surface des électrolytes (polychlorure de diallyl-diméthyle ammonium (PDADMAC) et héparine). Une étude de dialyse est effectuée dans le but d'envisager une application dans l'hémodialyse en moyennant les molécules de chlorure de sodium. Une tentative de mesure de seuil de coupure des membranes élaborées a été effectuée en moyennant de différentes tailles de PEG.

Ce manuscrit est décomposé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique comportant les généralités sur des polymères et des membranes, les principales méthodes de synthèse et de modification des membranes de polymère et les principales applications des membranes. Ce chapitre est également consacré à une présentation de différents travaux existants sur les membranes.

Le second chapitre décrit la technique de synthèse des membranes, la modification des membranes et les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

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

Chapitre I :
Partie bibliographique.

Ce premier chapitre constitue une revue bibliographique sur l'ensemble des travaux scientifiques déjà réalisés dans le domaine des membranes élaborées à partir de solutions polymériques.

Il contient quatre parties :

Dans la première partie, nous rapportons les notions de base sur les polymères en solution. Nous discuterons sur cette partie les différents types d'interactions susceptibles de se développer entre polymère/solvant et deux polymères mélangés, tout en faisant appel aux équations théoriques qui permettent de situer le type d'interactions dans nos systèmes. Nous citons aussi les polymères utilisés dans la synthèse des membranes.

La deuxième partie portera sur l'étude des notions générales des membranes en commençant par la classification des membranes, leurs caractéristiques et les procédés de filtration.

La troisième partie présentera les procédés de synthèses membranaires, et sur les structures généralement obtenues par application du procédé d'inversion de phase en adoptant certains mécanismes.

La quatrième partie portera sur les récentes méthodes de modification apportées aux membranes asymétriques afin d'améliorer leurs performances, en particulier la résistance au colmatage.

Enfin, la cinquième partie concerne l'application des membranes en hémodialyse.

I. GENERALITES SUR LES POLYMERES :

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties », poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Un polymère est un ensemble de chaînes de haut poids moléculaire appelés « macromolécules » constitués par des motifs répétitifs liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Les polymères peuvent être naturels (par exemple, protéines, cellulose, ADN et ARN), ou synthétique (par exemple, polyéthylène, polystyrène, nylon, polyester et polysulfone). Les polymères naturels sont familiers dans la nature : les muscles se composent de très grandes protéines myosines, les cheveux sont principalement en kératine, l'ADN et l'ARN sont bien connus comme étant des macromolécules du code génétique [6]. Contrairement aux macromolécules naturelles, les polymères synthétiques sont des matériaux qui, peuvent être préparés au laboratoire.

I.1. Classification des polymères :

Les matériaux polymères sont classés selon différents critères :

- Du point de vue thermique ,les matériaux polymères sont des thermoplastiques ou des thermodurcissables.
- Du point de vue mécanique ,les polymères présente les propriétés viscoélastiques ou élastomères.
- En s'intéressant à leur structure physique. Les polymères sont considérés comme étant des matériaux cristallins, semi cristallins ou amorphes .Pour leur structure chimiques, c'est la structure des chaînes moléculaire qui est prise en considération.

I.2. Les polymères et ses applications :

Grâce à leur diversité et à leurs nombreuses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques, les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. Ils constituent la base de plusieurs matériaux et sont utilisés dans différents domaines. Ils sont ainsi fortement utilisés dans l'industrie de l'emballage, que ce soit l'emballage des produits alimentaires ou à usage ménager ou l'emballage de transport. Ils sont également employés dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, du loisir et de l'agriculture. Par ailleurs, les membranes à base de polymères font l'objet d'un grand intérêt, notamment dans les secteurs de désalinisation des eaux de mer et de dialyse du sang. Les polymères utilisés dans la fabrication des membranes sont, généralement : i) des polymères neutres ,qui sont des polymères non chargés solubles dans des solvants organiques ou ii) des polyélectrolytes, qui sont des macromolécules chargées possédant un nombre important de groupes ionisables, ces groupes se dissocient en solution complètement ou partiellement selon la polarité du milieu pour donner des polyions (polyanions ou polycations). A chaque groupe ionisé est alors associé un contre-ion de signe opposé qui se déplace plus ou moins librement dans la solution [7]. A titre d'exemple le Poly (éthylèneimine) (PEI) et le Polysulfone aminé comme deux polycations et le poly(acrylonitrile-Co-sodium methallylsulfonate)(AN69) et le Polysulfone sulfoné (SPSf) comme deux polyanions.

I.3. Les polymères en solution et notion de miscibilité :

La compréhension du mécanisme de formation des membranes par le procédé d'inversion de phase est très importante et repose en grande partie sur la compréhension des phénomènes thermodynamiques des systèmes binaires, ternaires et quaternaires. Dans ce qui suit, nous présenterons seulement le comportement thermodynamique des polymères ou mélanges de polymères en solution.

Les polymères sont en général plus difficiles à dissoudre que les petites molécules, en raison de leur taille considérable. Selon certains paramètres, les mélanges peuvent être miscibles ou immiscibles. La miscibilité de deux constituants d'un mélange est caractérisée par l'énergie libre de Gibbs ΔG_M [8], donné par cette équation :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \dots \dots (1)$$

Avec

ΔG_M : l'énergie libre de mélange,

ΔH_M : l'enthalpie de mélange (chaleur de mélange)

ΔS_M : l'entropie de mélange.

T : la température

L'entropie de mélange, ΔS_M , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celui-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange sont de masses molaires élevées. Dans le cas des macromolécules, ΔS_M est positif, mais proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔH_M soit négatif ou proche de zéro.

L'enthalpie de mélange ΔH_M représente la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre composants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et donc, elle est positive. Par contre, elle peut être négative, si des interactions favorables existent entre les molécules mélangées.

La théorie de Flory-Huggins permet de calculer l'énergie libre d'un mélange de polymères [9]. Dans le modèle du réseau liquide de Flory-Huggins, le solvant et la macromolécule occupent l'espace d'un réseau. Chaque case du réseau est occupée par le solvant ou par une portion de la macromolécule. Le polymère occupe un espace correspondant à une série de cases reliées entre elles distribuées aléatoirement comme dans la figure 1.

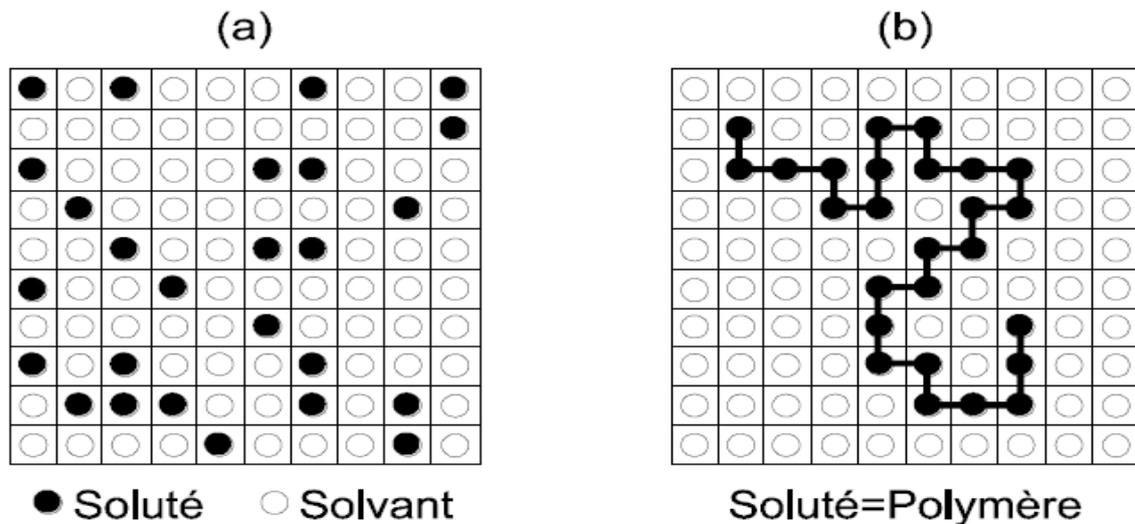


Figure 1 : Représentation schématique de différents systèmes binaires soluté-solvant : a) soluté=molécules de faible volume molaire b) soluté=polymère [10].

Dans une première approche, Flory a appliqué ce modèle à une solution macromoléculaire athermique « la dissolution de la macromolécule n'entraîne aucun échange de chaleur ($\Delta H_M = 0$), donc aucune interaction entre le polymère et le solvant ». Il est possible d'obtenir l'entropie d'un tel mélange par :

$$\Delta S_M = - R [N_1 \ln(\phi_1) + N_2 \ln(\phi_2)] \dots \dots \dots (2)$$

Avec **R** : la constante des gaz parfait.

ϕ_1 et **ϕ_2** : les fractions volumiques en solvant et en polymère, respectivement.

N_1 et **N_2** : le nombre de molécules de polymère et de solvant.

Ensuite, en utilisant l'approche des transferts de chaleur qui peut s'effectuer mais sans que l'effet enthalpique n'influence l'entropie de mélange. Pour ce faire, Flory a introduit un coefficient d'interaction polymère solvant χ_{12} . Ce coefficient est caractéristique d'un couple polymère-solvant et est relié à la qualité d'un solvant. Des interactions faibles entraînent une augmentation de χ_{12} . A l'inverse, χ_{12} faible indique que le polymère et le solvant présentent des interactions préférentielles favorisant la miscibilité [11]. Ainsi, plus la valeur de χ_{12} est faible, le solvant est meilleur pour le polymère.

Dans le cas de polymères et de solvants polaires, les valeurs de χ_{12} peuvent même être négatives, comme le cas de polyméthacrylate de méthyle dans le trichloroéthylène ($-5,6 < \chi_{12} < -2,4$). On qualifie généralement un solvant de médiocre pour un polymère lorsque la valeur de $\chi_{12} > 0,5$.

$$\Delta H_M = RT \chi_{12} N_1 \phi_2 \dots \dots \dots (3)$$

En utilisant la notion d'entropie, obtenue avec l'approche des solutions athermiques, on peut évaluer l'énergie libre de mélange (ΔG_M) d'une solution de polymère.

$$\Delta G_M = RT [N_1 \ln(\phi_1) + N_2 \ln(\phi_2) + \chi_{12} N_1 \phi_2] \dots \dots \dots (4)$$

Pour un mélange de polymère :

Quand on mélange deux polymères différents, deux phénomènes peuvent se produire : soit les deux polymères sont miscibles soit une séparation de phases est observée.

L'apparition de l'un ou l'autre des phénomènes est régie par le signe de l'enthalpie libre de mélange ΔG_M :

Si $\Delta G_M \leq 0$, les deux polymères sont miscibles.

Si $\Delta G_M > 0$, une séparation de phases est observée.

II. GENERALITES SUR LES MEMBRANES :

Les membranes synthétiques ont été développées pour différentes applications industrielles. Chaque application impose des exigences spécifiques, du matériau de la membrane ainsi que, la structure des pores. La morphologie finale de la membrane varie beaucoup, en fonction des propriétés du matériau et des conditions opératoires [12] [13].

II.1. Définition d'une membrane :

La membrane est définie comme étant une barrière sélective séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (variation de concentration ou de pression) [14]. En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. Les molécules ou particules retenues par la membrane se trouvent dans le Retentât et les molécules qui traversent la membrane se récupèrent dans le perméat.

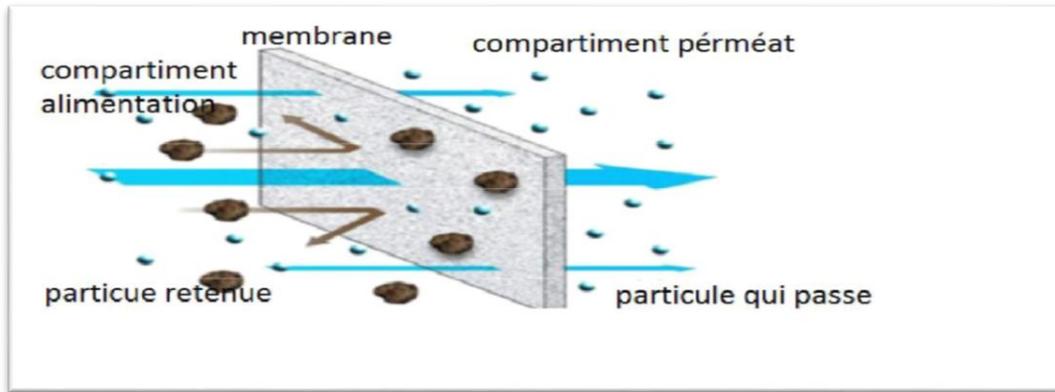


Figure 2 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective. [15]

II.2. Classification des membranes :

II.2.1. Selon leur nature chimique :

a. Membrane organique : Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc.). Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques [16].

b. Membrane minérale : Elles sont à la base, de silice, de carbone, d'oxyde de graphite et de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé [17].

II.2.2. Selon leur porosité :

a. Membrane poreuse : Ce type de membrane se compose de pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires [18]. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leurs tailles [19].

Tableau1 : Classification IUPAC des pores suivants leur taille.

Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille de pore	<2 nm	2-5 nm	>50 nm

b. Membrane dense : Ce terme signifie une absence de porosité de dimension microscopique, ces membranes ne présentent aucune porosité .Elles consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, de concentration ou d'une force de pression. Si la solubilité diffère, les membranes denses peuvent séparer des composés de taille voisine [1].

II.2.3.Selon leur morphologie :

a. Membrane symétrique (isotrope) : La membrane symétrique est composée d'un seul matériau ayant une composition sensiblement uniforme dans toute leur épaisseur. Elle peut être dense (absence de pores) ou poreuse. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur [20].



Figure 3 :(a) membrane symétrique poreuse (b) membrane symétrique dense.

b. Membrane asymétrique ou anisotrope : la membrane asymétrique ou anisotrope a une porosité variable dans son épaisseur [21]. Elle présente deux parties distinctes :

-la peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane [22].

- 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 %.

c. Membrane composite : Elle est constituée d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux différents et présentant différents porosités. La membrane composite comporte deux types de couches : les couches actives (couche filtrant) et le support assurant de bonnes propriétés mécanique [23].

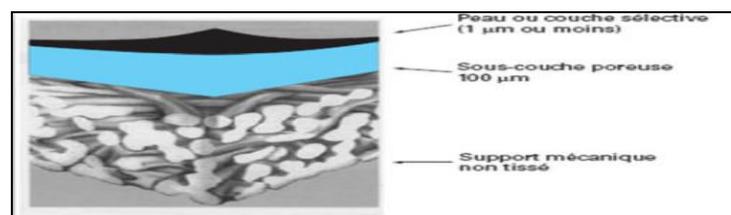


Figure 4 : Représentation schématique d'une membrane composite. [24]

d. Membrane à charge électrique :

Les membranes chargées électriquement peuvent être denses ou microporeuses, mais elles sont le plus souvent très finement microporeuses. Les parois de pores étant positivement fixées ou des ions chargés négativement. Une membrane à ions fixés à charge positive est appelée membrane échangeuse d'anions car elle lie les anions dans les environs fluide. De même, une membrane contenant des ions chargés négativement est appelée membrane échangeuse de cations. La séparation avec les membranes chargées est obtenue principalement par l'exclusion des ions de la même charge que les ions fixes de la structure de la membrane, et dans une moindre mesure par la taille des pores. La séparation est affectée par la charge et la concentration des ions en solution [21].

II.3.Caractéristiques des membranes :

Les caractéristiques des membranes doivent répondre à trois catégories d'exigences : l'efficacité de séparation, un flux élevé et une bonne résistance. Les membranes peuvent être caractérisées par leur porosité, l'épaisseur de la couche filtrante et le diamètre moyen de leurs pores.

II.3.1.Seuil de coupure (SC) :

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90% de solutés sont retenue par la membrane. L'unité de mesure s'exprime en Daltons ($1\text{Da} = 1\text{ g/mol}$). Plus le seuil de coupure est faible, plus la membrane retient autant de petites molécules ou de substances colloïdales [25] [26]. Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi il est beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, par son pH, par son pouvoir ionique, par la pression de filtration, par le flux de permutation et par l'élasticité et la charge de la membrane [27].

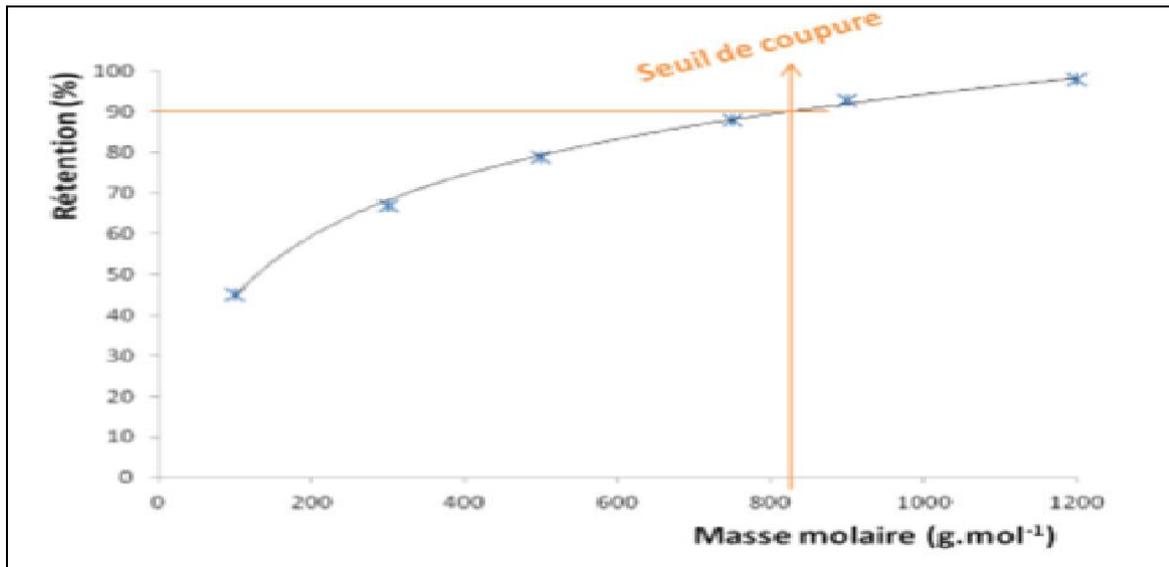


Figure 5 : Courbe d'évolution des rétentions en fonction du poids moléculaire du soluté.

II.3.2. Flux de perméat :

Encore nommé flux volumique ou densité de flux du perméat, il représente la quantité de fluide qui passe à travers le système de filtration et qui s'exprime dans le système international en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

II.3.3. Sélectivité :

En général, la sélectivité d'une membrane définie par le rejet ou le taux de rétention de l'espèce dont la membrane doit conserver, il est exprimé par le taux de rétention ou le facteur de sélectivité [28] [29].

$$\text{TR} = 1 - \text{Cp} / \text{C0} \dots\dots\dots (5)$$

C0: correspond à la concentration de l'espèce conservée dans la solution initiale.

Cp: correspond à la concentration de la même espèce dans le perméat.

Quand TR est nul, la solution aqueuse n'est pas conservée et quand $\text{TR} = 100$, la solution aqueuse est entièrement conservée.

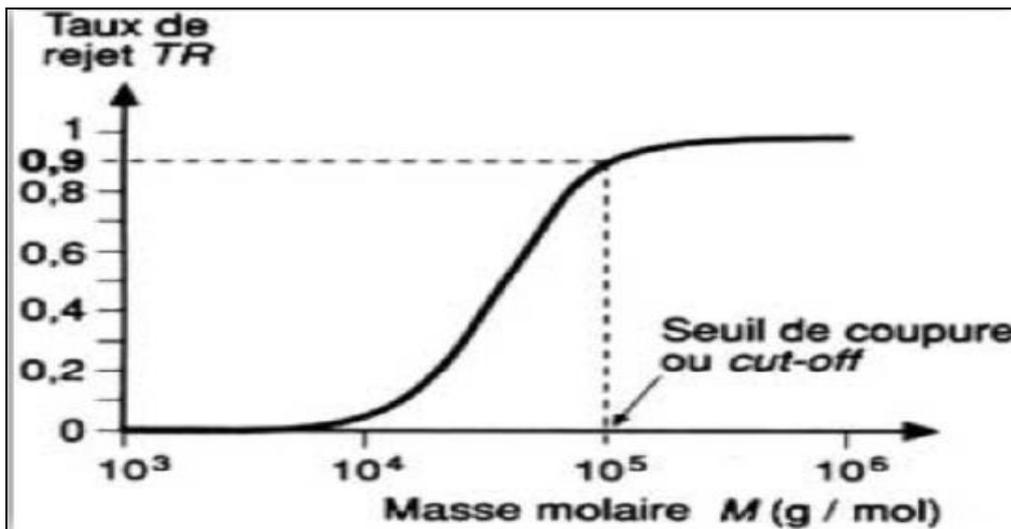


Figure 6 : Caractérisation de la sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration.

II.3.4. Perméabilité :

La perméabilité est un paramètre qui caractérise l'aisance avec laquelle l'eau traverse la membrane. La perméabilité dépend principalement de la taille des pores ainsi que de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses. Elle dépend aussi des propriétés chimiques pour les membranes denses [1].

II.3.5. Caractère hydrophile et hydrophobe des membranes :

Le caractère hydrophile d'un matériau est un paramètre très important puisqu'il conditionne les interactions soluté-membrane et solvant-membrane. Dans nombreuses applications, l'efficacité des membranes hydrophiles est supérieure à celle des membranes hydrophobes.

II.3.6. Durée de vie des membranes :

La durée de vie des membranes est difficile à établir car elle varie en fonction du matériau membranaire utilisé et des conditions d'utilisation. La durée de vie est exprimée en nombre d'heures d'utilisation. Les garanties des constructeurs peuvent varier de 5000 heures à plus de 300000 heures.

II.3.7. Colmatage des membranes :

L'utilisation des membranes s'accompagne d'un problème majeur, celui du colmatage. Le colmatage est le processus qui a pour conséquence une diminution des performances de la membrane, provoquée par le dépôt de solides suspendus ou dissous sur la surface externe de la membrane, sur les pores ou à l'intérieur des pores de la membrane. Le colmatage a été classifié comme étant soit physiquement réversible ou irréversible ; on parle en effet de colmatage réversible lorsque les performances initiales de la membrane peuvent être récupérées soit après simple rétrolavage (à l'eau pure ou perméat), soit après nettoyage chimique. Si le flux initial n'est pas récupéré après nettoyage chimique, on parle alors de colmatage irréversible. Le colmatage de la membrane a pour conséquence :

- Une décroissance progressive du flux du filtrat avec le temps.
- Une augmentation progressive de la rétention des espèces qui traverseraient la membrane.
- Un vieillissement de la membrane avec réduction du flux à l'eau pure.

II.4. Présentation des procédés membranaires :

Le procédé de séparation membranaire est basé sur la présence des membranes semi perméables. Le principe est assez simple : la membrane agit comme un filtre. Les différentes techniques membranaires peut être classé selon la nature de la force motrice mise en jeu.

II.4.1. Techniques membranaires à gradient de pression :

En général, elles sont utilisées dans le domaine du traitement des eaux, elles peuvent être classées selon le diamètre moyen des pores de leurs membranes poreuses ou sur la taille des particules et molécules dont elles assurent la séparation.

La microfiltration (MF) :

C'est un procédé de séparation dont la taille des pores des membranes se situe entre 0,1 et 10 μm . Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique). La MF se prête non seulement à la séparation solide-liquide [30] mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau [30]. La MF est utilisée pour retenir les agrégats de métaux contenus dans une eau de rinçage avant le rejet vers le milieu naturel.

L'ultrafiltration (UF) :

Cette technique utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 à 100 nm. Les membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels...) et rejettent les molécules de grande masse molaire (polymères, protéines,...). L'UF sert à récupérer les enzymes dans la production de bière [33]. Citons aussi son emploi dans l'industrie pour le recyclage des eaux de lavage [34] ou la récupération de tension active [33].

La nanofiltration (NF) :

C'est une technique de séparation membranaire permettant la rétention de composés ayant une taille en solution voisine du nanomètre ; elle se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents [35] ou plus généralement au dessalement d'effluents [35] et plus récemment à la désacidification [36].

Osmose inverse (OI) :

C'est une technique qui utilise des membranes qui laissent passer le solvant et rejettent la majorité de solutés. Les membranes couramment employées sont asymétriques, constituées de feuilles plates en acétate de cellulose. La plus commune des utilisations pour l'osmose inverse est le dessalement de l'eau de mer. Le but est de supprimer les sels dissous et les matières organiques de l'eau. A cause de la forte pression osmotique de ces solutions, les unités d'osmose inverse doivent fréquemment opérer à forte pression (jusqu'à 70 bars).

II.4.2. Techniques membranaires à gradient de concentration :**La dialyse :**

Le terme de dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est sélectivement perméable tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc une méthode de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane. L'utilisation la plus connue est médicale sous le nom d'hémodialyse « rein artificiel ».

II.4.3. Techniques membranaires à gradient de potentiel électrique :**L'électrodialyse (ED) :**

Le terme « électrodialyse » désigne le transfert d'ions à travers des membranes sous l'effet d'un champ électrique. L'ED occupe une large place dans l'industrie agro-

alimentaire pour traiter les coproduits. Elle est utilisée pour désacidifier les jus de fruits et les vins [39], pour purifier les mélasses de sucrerie et pour le dessalement de lactosérum en vue de son recyclage pour l'alimentation animale [38].

III. ELABORATION DES MEMBRANES PAR LA TECHNIQUE D'INVERSION DE PHASE :

Il est judicieux de choisir la technique la plus appropriée pour la modification de matériaux et obtenir une morphologie bien spécifique, pour une séparation bien définie. A cet effet, plusieurs techniques sont appliquées pour la préparation des membranes synthétiques que ce soit à partir des matériaux inorganiques qu'organiques, parmi eux on trouve l'inversion de phase

III.1. Inversion de phase :

L'inversion de phase peut s'expliquer par une procédure de démixtion dans laquelle la solution homogène de polymère est modifiée de manière contrôlée d'un état liquide à un état solide [38]. L'inversion de phase peut être décrite par : précipitation par immersion, séparation de phase induite thermiquement, séparation de phase induite par évaporation et séparation de phase induite par la vapeur [39].

III.1.1. Séparation de phase induite thermiquement (TIPS) :

C'est un procédé dans lequel des polymères qui ne peuvent pas être dissout à la température ambiante, tels que le polypropylène, sont dissous dans des solvants à haute température et la solution de polymère résultante est coulée sur le support. Ensuite, la température est réduite pour permettre la démixtion. Notamment, pour éliminer le solvant dans le système TIPS, on utilise l'évaporation et l'extraction. Les avantages uniques de TIPS sont les suivants : simplicité de traitement, reproductibilité élevée et porosité élevée.

En général, cette technique est utilisée pour la préparation des membranes de microfiltration [40].

III.1.2. Séparation de phase induite par évaporation (l'EIPS) :

Une solution de polymère qui contient un polymère et un solvant ou un mélange de solvants et un non-solvant volatil est coulée sur un support poreux. Le solvant pouvant être évaporé, il se produit une démixtion et une fine membrane poreuse se forme sur le support.

Pour pouvoir contrôler la morphologie de la membrane, des solvants de points d'ébullition différents sont utilisés. La méthode EIPS est connue sous le nom de méthode de coulée en solution.

III.1.3.Séparation de phase induite par la vapeur VIPS :

Une solution de polymère est placée dans un environnement contenant un non-solvant (habituellement exposé à l'air 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 [41].

III.1.4. Précipitation par immersion :

Cette technique consiste en l'immersion de la solution polymérique, étalée sur un support approprié, dans un bain contenant le non solvant (coagulant). La séparation de phase (formation de membrane) est due à l'échange diffusif entre le solvant et le non solvant. La structure de la membrane dépend de la vitesse d'échange (transfert de masse) et de la séparation de phase [42] [43].

III.2.Facteurs à l'origine de la structure de la membrane formée

La structure de la membrane formée à l'aide de la technique de précipitation par immersion dépend de la diffusion du solvant et du non solvant à l'intérieur du film de solution et du procédé de séparation des phases. La membrane sera d'autant plus poreuse que la diffusion du solvant et du non solvant sont rapides, en d'autres termes la vitesse de précipitation du polymère est rapide. Les principaux éléments qui ont un impact sur ces deux facteurs sont [44] :

- *Le choix de polymère
- *Le choix du système solvant / non solvant
- *La composition de la solution polymère (additifs)
- *La composition du bain de coagulation et sa température.

III.2.1. Choix de polymère

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

III.2.2. Choix de système solvant/non-solvant

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

III.2.3. Choix Composition de la solution polymère

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

III.2.4. Choix de la Composition du bain de coagulation

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

IV. Les techniques de modification :

Le colmatage fait référence à l'accumulation de solides (en suspension ou en solution) sur la surface externe de la membrane ou dans les pores de la membrane. Le matériel adsorbé peut être constitué d'organismes vivants (colmatage biologique) ou de substances non vivantes (inorganiques ou organiques). Le colmatage provoque une diminution du flux qui entraîne une diminution des performances de la membrane et peut altérer les caractéristiques de séparation. Différentes méthodes de modification ont été utilisées pour réduire le problème de colmatage.

IV.1. Greffage :

Le greffage est réalisé par traitement chimique, photo-irradiation, technique de rayonnement à haute énergie, etc. [45]. Une stratégie courante consiste à greffer une couche de polymère hydrophile sur la membrane. Les surfaces hydrophiles se sont avérées moins sensibles au colmatage et possèdent souvent un colmatage réversible [46].

IV.2.Modifications par nanoparticules :

De nos jours, les différentes nanoparticules ont été introduites à la surface du polymère pour améliorer leur hydrophile. L'incorporation de nanomatériaux sur la structure de la membrane a montré une structure de membrane plus poreuse pouvant entraîner un flux d'eau plus élevé par rapport à la membrane modifiée [47]. La membrane nanocomposite peut réduire le colmatage organique et biologique, ceci peut être réalisé en mélangeant le polymère avec des nanoparticules hydrophiles telles que SiO₂, ZrO₂ et TiO₂.

IV.3.Modification de la surface par irradiation UV :

Les membranes élaborées peuvent être exposées aux rayons UV pour modifier leurs surfaces. Cela conduira à augmenter le caractère hydrophile de la membrane [48]. Une grande partie des recherches menées sur les surfaces des membranes d'ultrafiltration (UF) ont été modifiées par l'application de rayons ultraviolets dans le but de réduire le colmatage biologique.

IV.4.Modification par la méthode de revêtement :

Revêtement signifie la formation d'une couche sur la membrane. Ceci peut être réalisé par enduction par immersion. La méthode d'enduction est l'une des méthodes les moins chères de modification de surface car elle ne nécessite pas tout équipement coûteux.

IV.5. Modification de surface en ajoutant des additifs :

Au cours du processus de fabrication de la membrane, les additifs sont mélangés à la solution polymérique. Les additifs peuvent être des matériaux organiques ou inorganiques comme le PEG, argile ou AN69. La principale fonction des additifs est d'améliorer le caractère hydrophile des membranes.

V. Application des membranes en hémodialyse (HD) :

Lorsque l'organisme humain présente des symptômes d'urémie (empoisonnement par excès d'urée), c'est le signe d'une défaillance totale de la fonction des reins. L'insuffisance rénale aiguë et chronique est une maladie aussi vieille que l'humanité, qui si elle n'est pas traitée peut conduire au décès du patient en quelques jours ou semaines.

V.1. Principe de l'hémodialyse :

L'hémodialyse est utilisée lorsque le patient est atteint d'insuffisance rénale chronique terminale (IRCT). Elle contribue à améliorer la qualité de vie des patients lorsque les reins deviennent gravement malades. Le mot hémodialyse vient du grec : « hém » veut dire le sang et « dialyse » signifie séparer. L'hémodialyse est une technique d'épuration par circulation extracorporelle du sang à travers une membrane semi-perméable.

Le traitement est réparti en 3 séances par semaine. Chacune durant environ 4 heures. Pendant la séance de dialyse, le sang du malade est mis en contact avec une solution appelée dialysat qui possède la même composition chimique que le sang (potassium, calcium...) à l'exception de l'urée et des déchets de concentrations connues, au travers d'une membrane semi-perméable.

Ce contact est réalisé grâce à une structure appelée dialyseur. Le sang traverse un compartiment dans un sens et le dialysat circule dans un autre compartiment, en sens inverse, ce qui permet d'obtenir un gradient de concentration maximum. Pour accéder à un débit sanguin suffisant, on utilise un abord vasculaire.

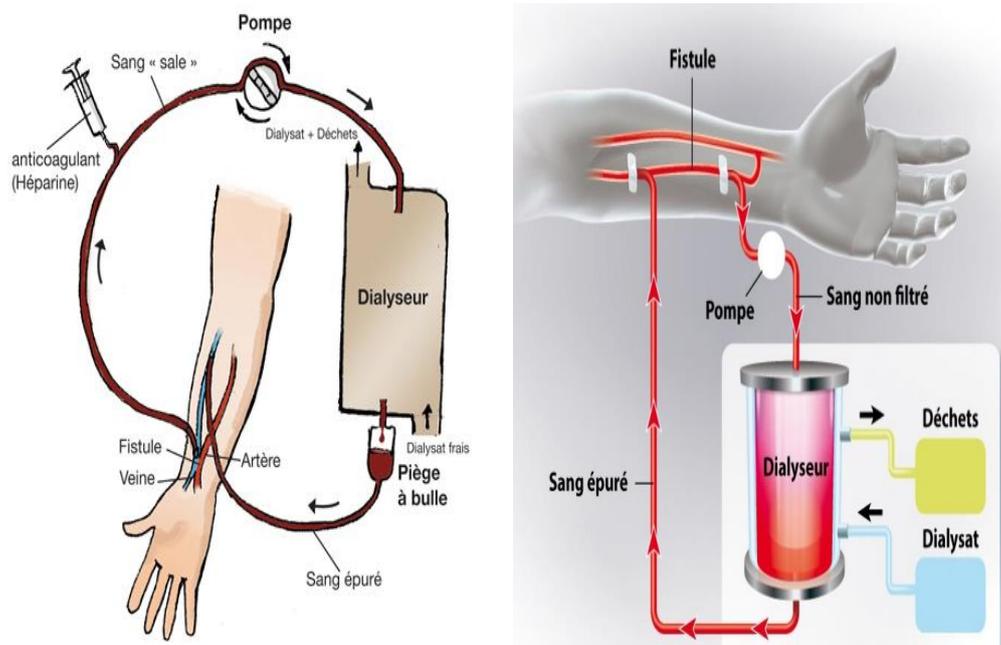


Figure 7 : Système d'hémodialyse.

V.2. Mécanismes de transfert des solutés :

Il existe deux mécanismes de transfert de soluté pour la dialyse rénale :

V.2.1. La diffusion :

La diffusion, également nommée conduction, correspond au transfert, sans passage de solvant, des électrolytes et des molécules, dont le diamètre est inférieur aux pores de la membrane, d'un compartiment à l'autre en fonction du gradient de concentration. Le transfert se fait toujours du compartiment le plus concentré vers le moins concentré jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre [49].

D'autres facteurs comme le poids moléculaire ou l'épaisseur de la membrane entrent en jeu. En effet, la rapidité de diffusion est inversement proportionnelle au poids moléculaire des solutés d'une part, et à l'épaisseur de la membrane d'autre part [50].

V.2.2. L'ultrafiltration :

L'ultrafiltration, également nommée convection, est le transfert actif de soluté et de l'eau selon un gradient de pression hydrostatique de chaque côté de la membrane, avec une pression positive dans le côté patient et pression négative dans le compartiment de dialysat. C'est le phénomène qui va permettre de corriger l'excès de liquide dans le sang du patient [51].

Chapitre II :

Partie expérimentale.

Dans cette partie, nous présenterons les produits chimiques utilisés, la méthode de préparation des membranes et les méthodes de caractérisation.

I. LES PRODUITS CHIMIQUES :

I.1 Les polymères :

I.1.1 Le polysulfone (PSf) : c'est le polymère de base utilisé pour la préparation des membranes. Il est de type UDEL P-3500 de masse molaire moyenne 35000 Da.

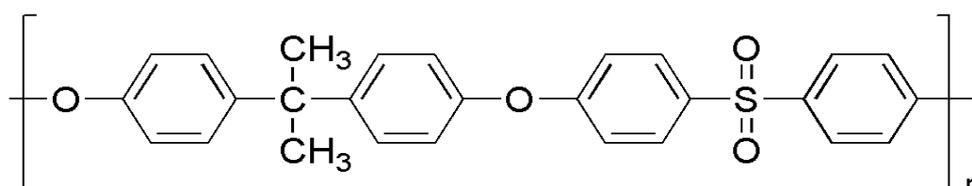


Figure 8 : Structure chimique de l'unité répétitive de polysulfone.

I.1.2 Le poly (acrylonitrile-Co-sodium methallylsulfonate) (AN69) : est un copolymère sulfoné possédant une capacité d'échange ionique d'environ 690 meq/kg. Il a été employé pour obtenir des membranes portant des charges négatives.

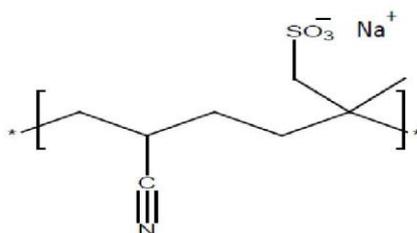


Figure 9 : Structure chimique de l'unité répétitive de AN69.

I.1.3 Le polychlorure de diallyl-diméthyle ammonium (PDADMAC) : est un polyélectrolyte cationique utilisé pour la modification de la surface des membranes.

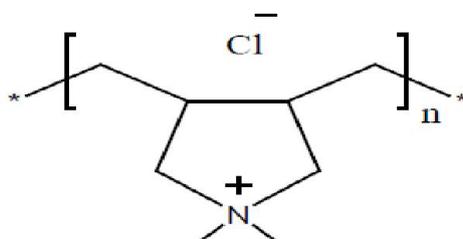


Figure 10 : Unité répétitive de PDADMAC.

I.1.3 Polyéthylène glycol : est un polymère hydrosoluble utilisé avec différentes masses (PEG 1500, PEG 4000, PEG 6000, PEG 10000 et PEG 35000) pour mesurer le seuil de coupure des membranes.

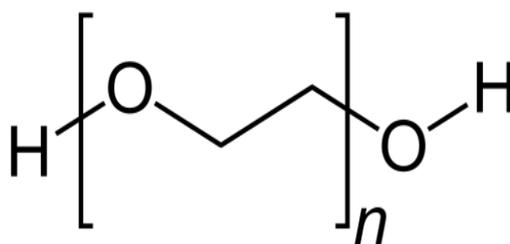


Figure 11 : unité répétitive de PEG (avec $n \geq 4$).

I.2 Les solvants et les non solvants :

I.2.1 Le N-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) : est un amide cyclique souvent utilisé comme solvant polymères en particulier le PSf et le AN69. C'est un solvant hygroscopique, miscible avec l'eau et la plupart des solvants organiques.

I.2.2 Le non Solvant : nous avons utilisé dans notre travail l'eau distillée comme non solvant.

I.3 Les colorants :

Deux types de colorants ont été employés pour caractériser les membranes élaborées : le vert brillant (Sigma-Aldrich) et le rouge Ponceau S (Sigma-Aldrich).

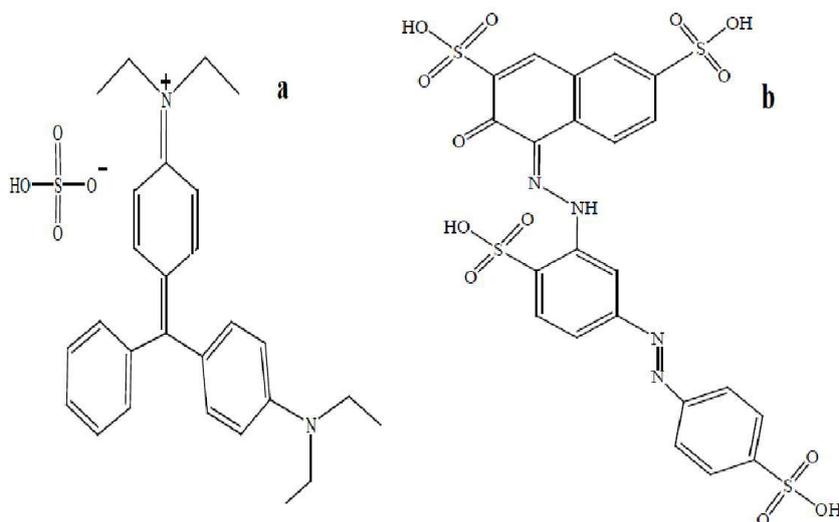


Figure 12 : Formules chimiques de : a) vert brillant et b) rouge de ponceau S.

I.4. Autres produits :

I.4.1 L'héparine : est un médicament anticoagulant. Il est un électrolyte anionique. L'héparine utilisée est de type héparine LEO pharmaceutique.

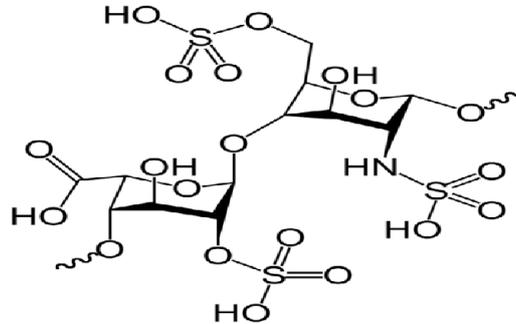


Figure 13 : Formule chimique de l'héparine.

I.4.2 L'argile : est la Bentonite de Maghnia principalement constituée de montmorillonite (MMT).

I.4.3 Le chlorure de sodium : est un composé chimique ionique de formule NaCl.

I.5 Réactif de Dragendorff : Pour déterminer la concentration de PEG nous avons préparé le réactif Dragendorff à partir des produits suivant :

- Bismuth oxynitrate.
- Iodure de potassium.
- Acide acétique glacial.

II. PREPARATION DES MEMBRANES :

Nous avons suivi les étapes suivantes dans la préparation des membranes :

1. D'abord, le polysulfone est dissous dans le solvant NMP pendant 24 h à température ambiante.
2. Puis, la solution obtenue est étalée sur une plaque lisse en utilisant une tige en verre.
3. Enfin, la plaque est immergée dans un bain de coagulation de non solvant pour récupérer en quelques secondes la membrane.

D'autres membranes ont été préparées en ajoutant à la solution polymérique du polysulfone des quantités précises de l'AN69 et de l'argile. Le tableau 2 représente les membranes préparées aux différents pourcentages d'additifs.

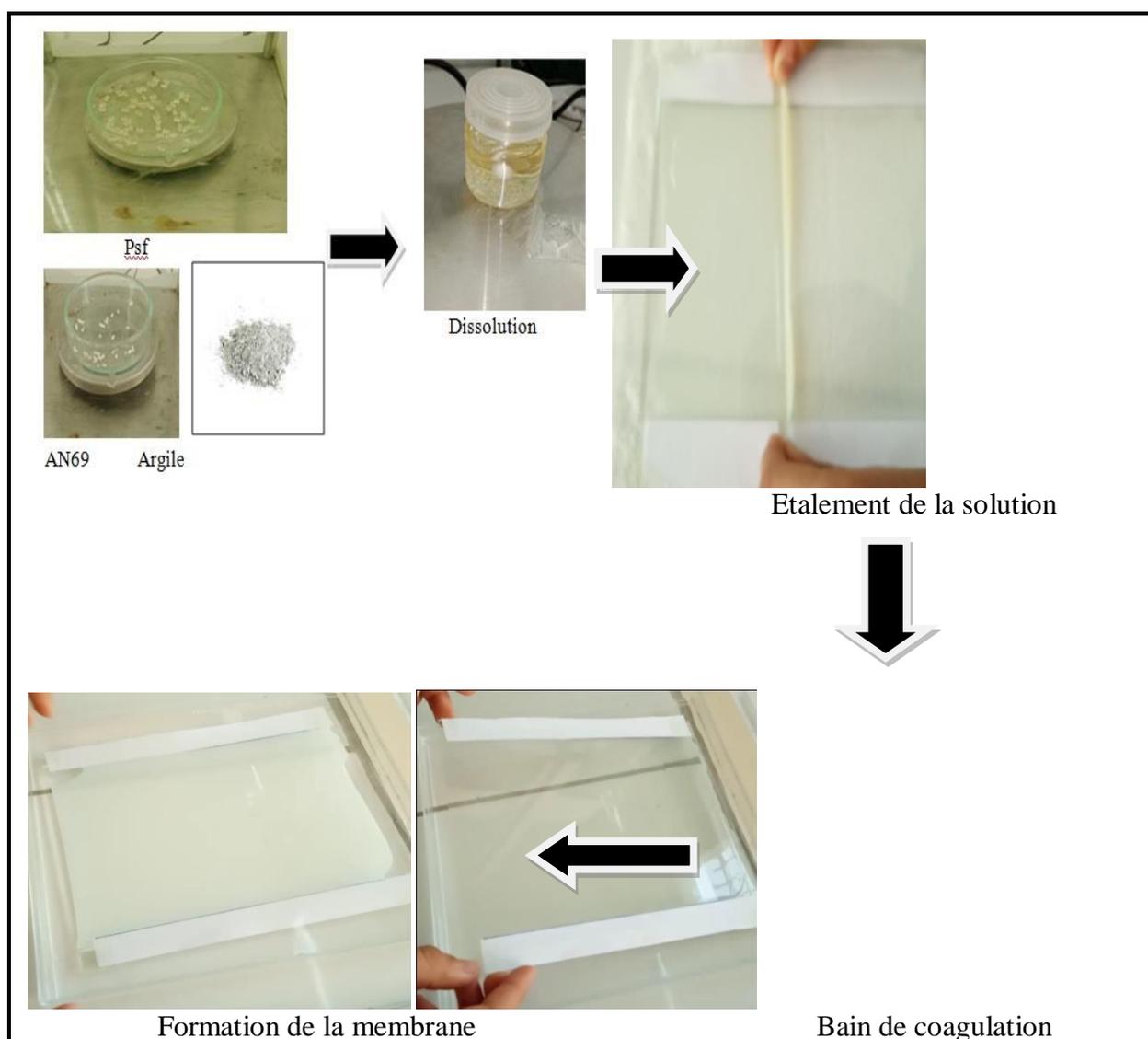


Figure14 : Schéma représentatif du la technique d'inversion de phase.

Tableau 2 : Les membranes préparées aux différents pourcentages d'additifs.

Membrane \ %	PSf	MMT	AN69	NMP
PS0	17	0	0	83
PS1	17	1	0	82
PS3	17	3	0	80
PS5	17	5	0	78
PSAN0	17	0	1	82
PSAN1	17	1	1	81
PSAN3	17	3	1	79
PSAN5	17	5	1	77

III. MODIFICATION DE LA SURFACE :

Afin de modifier la surface des membranes, nous avons d'abord immergé, pendant 5 minutes, les membranes dans une solution de 1% de PDADMAC (polycation). Ces membranes sont ensuite lavées par une solution de rinçage (l'eau distillée) pour éliminer l'excès de PDADMAC. Ensuite, ces membranes sont encore immergées dans une solution d'héparine. A ce stade-là, on dit que les membranes portent une paire de couches de polyelectrolytes. L'opération est refaite de la même manière jusqu'à l'obtention de cinq couches. [51]

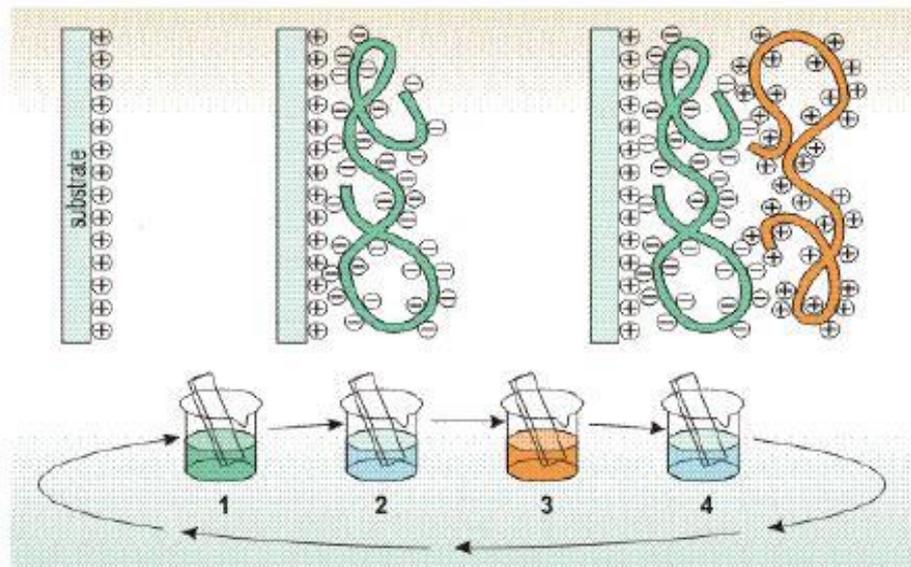


Figure 15 : Méthode de construction des multicouches
1 solution de PDADMAC ; 2 et 4 solution de rinçage ; 3 solution d'héparine.

IV. CARACTERISATIONS DES MEMBRANES :

IV.1 Avant la modification de la surface des membranes :

IV.1.1 Méthode classique de caractérisation des membranes :

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques basées sur l'interaction entre un rayonnement de photons et un atome ou plus généralement une molécule, l'énergie du photon est absorbée par la molécule qui est trouvée alors dans un état excité.

Ce mémoire est basé principalement sur ces techniques :

- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- La Diffraction des Rayons X (DRX).
- La microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.1.1.1 Analyse par infrarouge (IRTF) :

Principe :

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'exposition d'un échantillon à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'IR moyen. Certains d'entre eux provoquent des modifications de l'état énergétique de la molécule étudiée. Les signaux, ainsi obtenus, sont traduits en bandes (ou pics) d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées. Ces bandes caractérisent les modes normaux de vibrations de groupes d'atomes et de groupements fonctionnels remarquables présents dans les molécules. Cette technique fonctionne quasi-exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes.

Appareillage

Les analyses de spectrométrie infrarouge ont été réalisées par le service d'analyse de département de chimie à l'université Blida1 sur des pastilles de KBr, à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque JAS.COFT/IR4100. Les spectres sont récupérés et traités par le logiciel GRAMS.

IV.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Principe

Les corps cristallins sont considérés comme des assemblages de plans atomiques. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires » et les distances caractéristiques qui les séparent « Distances inter réticulaires ». Généralement, ces distances sont notées (d). Leur existence est à la base de la technique de diffraction des rayons X.

Cette technique fournit des informations sur la structure cristalline des matériaux et permet ainsi de les caractériser. Par exemple, elle peut fournir des informations concernant leur texture et leur degré de cristallinité lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques, les plans atomiques qui le composent agissent comme un réseau à trois dimensions. Le faisceau de rayons X est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances inter réticulaires.

Appareillage

Les analyses de diffractions de rayons X ont été réalisées au Laboratoire de recherche Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM) de l'université Blida1 sur un diffractomètre de marque BRUKER D2 PHASER. Les spectres sont traités par logiciel Match.

IV.1.1.3 Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) :

Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon 14 génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électronique. L'intensité de ce signal électronique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Appareillage :

Des images de la microscopie électronique à balayage (MEB) aux grands angles ont été enregistrées en mode réflexion à température ambiante. Le rayonnement CuK a été employé ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Les enregistrements ont été effectués au centre de recherche d'analyse physico-chimique (CRAPC) sur un appareil D8 Advance A25 de la marque BRUKER.

IV.1.1.4 Coloration des membranes :

Nous avons utilisé la méthode de coloration en moyennant une solution de vert brillant portant des charges positives pour caractériser les charges négatives des membranes vierges. Nous avons émergé les membranes élaborées à différents pourcentages d'argile et de AN69 dans une solution de 1% de vert brillant. Ces membranes ont été ensuite lavées avec de l'eau distillée.

IV.1.2 Caractérisation spécifique des membranes :

IV.1.2.1 Calcul de la porosité :

La porosité de la membrane définit le seuil de filtration ou le diamètre maximum des particules qui pourront la traverser. Elle joue un rôle important sur la perméabilité et la séparation des particules.

Pour déterminer la porosité de la membrane nous avons utilisé deux formules afin de comparer la porosité des membranes entre les deux méthodes :

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

$$P = \frac{\left[\frac{m_s - m_h}{\rho_e}\right]}{\left[\left(\frac{m_h - m_s}{\rho_e}\right) + \left(\frac{m_s}{\rho_p}\right)\right]} \dots \dots (6)$$

Avec :

P : la porosité.

m_s : la masse de membrane sèche (g).

m_h : la masse de membrane humide (g).

ρ_e : la densité de l'eau (g/cm^3).

ρ_p : la densité de polymère (g/cm^3).

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

$$P = 1 - \left(\frac{m_s}{\rho_p * l * A}\right) \dots \dots (7)$$

Avec :

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

ρ_p : la densité du polymère (g/cm^3).

l : l'épaisseur (cm).

A : la surface (cm^2).

IV.1.2.2 Transport de matière dans un procédé de dialyse :

Dans notre étude nous avons utilisé une cellule de transfert de matières, qui possède quatre parties assemblées entre elles par des tiges filetées. Elle est divisée essentiellement en deux compartiments symétriques. Entre ces deux compartiments on peut situer une membrane. Les chapeaux des extrémités comportent un volume dans lequel vient se loger un agitateur magnétique. Chaque compartiment est percé de trois trous filetés, l'un des trous sert à introduire une électrode de mesure, les deux autres permettent de faire circuler une solution dans le compartiment. L'étanchéité entre les deux parties est assurée par joints plats en caoutchouc (Figure 16).

Notre étude consiste à :

a) Mesurer la concentration d'un électrolyte (NaCl) :

Dans une solution diluée en utilisant un conductimètre, la diffusion d'un électrolyte de la solution concentrée vers la solution diluée se traduit par l'augmentation progressive de la concentration de la solution diluée. Il faut donc trouver une relation entre la conductivité et la concentration des ions. Pour cela, nous avons établi une courbe d'étalonnage donnant la

conductivité en fonction de la concentration. A partir de cette courbe, nous avons déduit la concentration de NaCl, après deux heures de dialyse, de la solution diluée pour chaque membrane.

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

$$Jx = \frac{V \cdot \Delta C}{A \cdot t} \dots \dots (8)$$

Avec :

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

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

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

t (s) : temps de dialyse (7200 s).

L'appareil utilisé : Le conductimètre utilisé est de la marque MARTINI instruments.

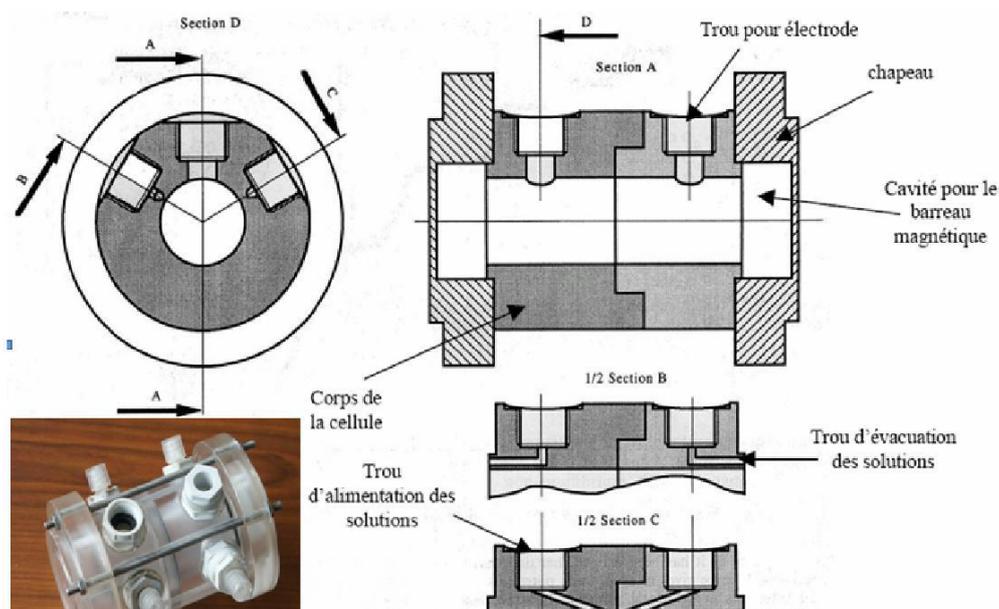


Figure 16 : Représentation de la cellule de transfert de matière.

b) Mesurer la concentration de PEG :

Lors de la préparation des membranes d'ultrafiltration, la détermination du seuil de coupure moléculaire (MWCO) est généralement indispensable. Le PEG à différent poids moléculaire est utilisé comme étalon. Le taux de rétention et le seuil de coupure des membranes sont obtenus, en mesurant les concentrations des étalons dans le perméat et l'alimentation.

Pour déterminer la concentration en PEG nous avons utilisé le réactif de Dragendorff. La réaction du réactif avec le PEG génère un complexe rouge orangé facilement détectable à 510 nm avec un spectrophotomètre UV-vis. [52].

➤ **Préparation de réactif de Drangendorff**

Solution A : Nous avons mélangé 0,800 g de BiONO_3 avec 10 mL de l'acide acétique glacial dans une fiole jaugée de 50 mL, ensuite, le mélange a été dilué avec de l'eau distillée.

Solution B : Une quantité de 20 g de poudre de KI a été mise dans une fiole jaugée brune de 50 ml puis dissoute avec de l'eau distillée et rempli jusqu'au trait de jauge.

Le réactif : Dans une fiole brune de 100 mL, nous avons ajouté 5mL de solution A + 5mL de solution B et nous avons complété jusqu'au trait avec la solution d'acide acétique (3,85M).

➤ **Préparation des solutions standards PEG**

Dans des fioles jaugées de 100mL, nous avons ajouté respectivement et exactement 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 et 3,0 mL d'une solution mère de PEG, puis nous avons dilué jusqu'au trait avec de l'eau distillée pour obtenir les solutions standard de PEG avec des concentrations de 0, 5, 10, 15, 20, 25 et 30 mg/L.

➤ **Préparation des courbes d'étalonnages**

Nous avons ajouté 5 mL de solutions standard de PEG avec des concentrations de 0, 5, 10, 15, 20, 25 et 30 mg/L dans des fioles jaugées de 10 mL, ensuite 1 mL de solution Dragendorff (SDR) et on termine avec la solution d'acide acétique (8.66M). Au bout de 15 min, l'absorbance a été déterminée avec un spectrophotomètre UV-vis pour obtenir les courbes d'étalonnage.

➤ **Détermination de seuil de coupure**

Nous avons établi les courbes d'étalonnages donnant l'absorbance en fonction de la concentration. A partir de cette courbe, nous avons déduit la concentration de PEG, après deux heures de dialyse, de la solution diluée pour chaque membrane.

Nous avons fait ces étapes pour des différentes masses de PEG (1000, 4000, 6000, 10000 et 350000). Par la suite, le calcul de taux de rétention (TR) permet d'obtenir des courbes en fonction de la masse molaire pour avoir la valeur de seuil de coupure.

$$TR(\%) = 1 - \frac{CP}{C0} \dots \dots \dots (9)$$

Avec

C0 : la concentration de l'espèce conservée dans la solution initiale.

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

Spectroscopie UV-visible :

Principe :

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la *loi de Beer-Lambert* qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

Les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm).

Appareillage :

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

IV.2 Après la modification :

Pour caractériser les membranes modifiées nous avons :

- Effectué le test de coloration pour caractériser le dépôt de PDADMAC sur les surfaces membranaires.
- Mesurer le flux d'électrolyte (NaCl) après avoir modifier les membranes.
- Déterminer de seuil de coupure des membranes modifiées.

Chapitre III :

Résultats et discussions.

I. Avant la modification de la surface des membranes :

I.1. Méthode classique pour la caractérisation des membranes :

Au cours de la coagulation, les additifs ajoutés aux solutions de polysulfone (MMT et AN69) peuvent être diffusés à l'extérieur de la solution étalée ou être piégés entre les chaînes polymériques. Afin de confirmer la présence d'argile ou de AN69, nous avons caractérisé les membranes par différentes méthodes.

I.1.1. Caractérisation par IRTF :

- Analyse des produits à l'état pur :

Afin de déterminer les bandes caractéristiques de chaque produit, nous avons analysé d'abord les produits purs. Les figures 17-18 et 19 représentent respectivement les spectres IRTF du polysulfone (PSf), du poly(acrylonitrile-co-méthallylsulfonate de sodium) (AN69) et de l'argile pure (MMT). Les tableaux 3-4 et 5 regroupent les différentes bandes caractéristiques de chaque produit.

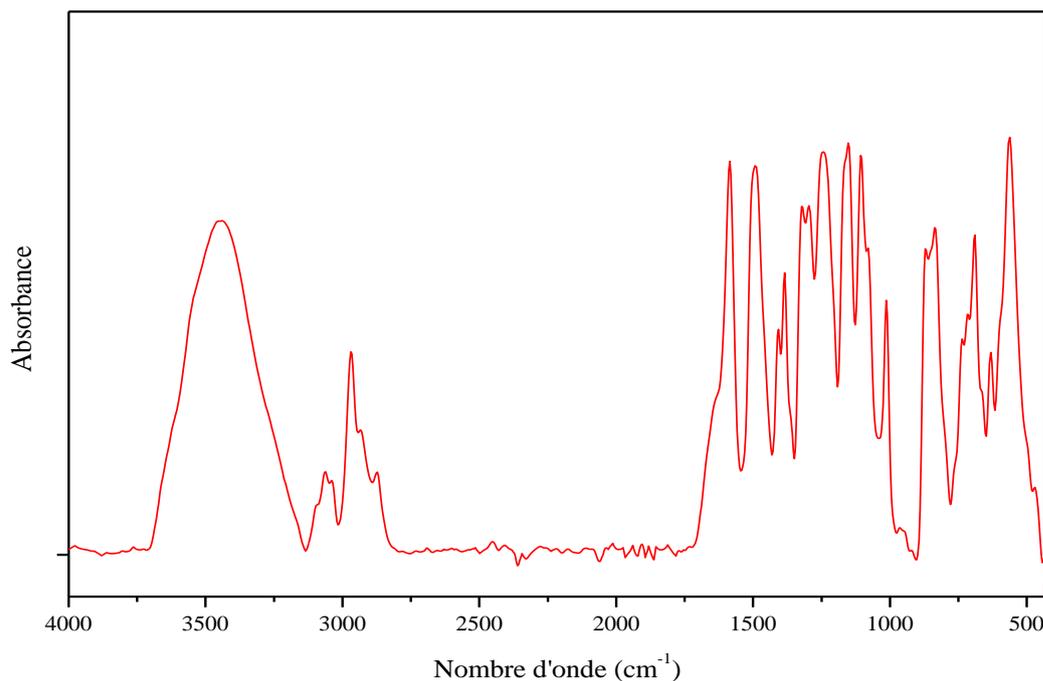
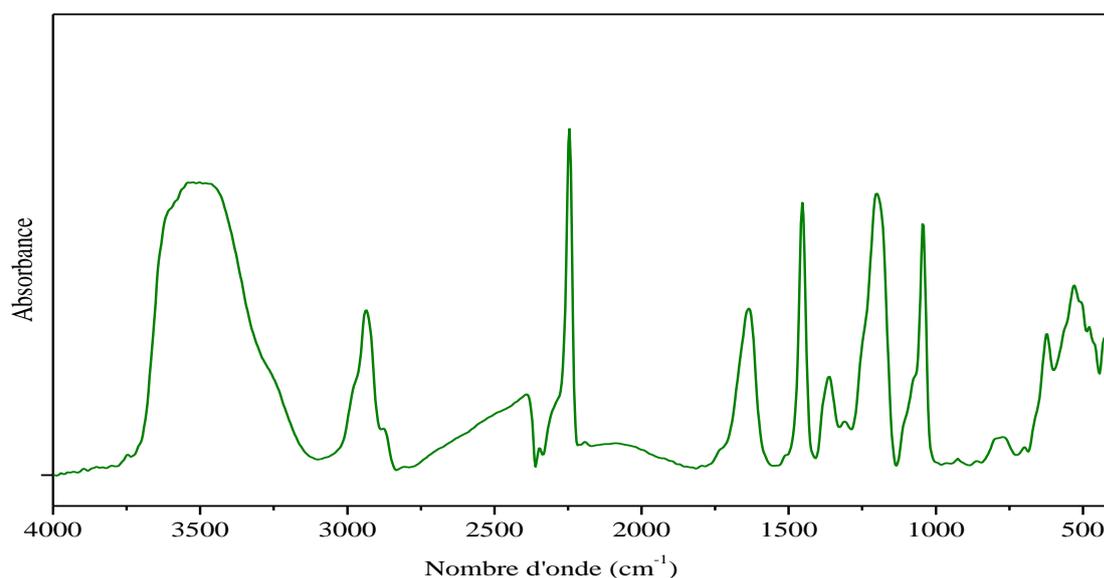


Figure 17 : a) Spectre IRTF du polysulfone.

Tableau 3 : Les différentes bandes caractéristiques de polysulfone (PSf) [53].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
554-687	Vibration d'élongation des liaisons C-S
826-1012-1104	Vibration d'élongation des liaisons C-C
1166-1231	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-O
1069-1147-1293-1319	Vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement SO ₂
1404	Vibration de déformation dans le plan du CH ₃
1482-1582	Vibration d'élongation du C=C du cycle aromatique
2967	Vibration d'élongation des liaisons C-H du cycle aromatique

**Figure 18** : Spectre IRTF de AN69.**Tableau 4** : Les différentes bandes caractéristiques du AN69 [54].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
517-620	Vibration d'élongation des liaisons C-S
1043	Vibration d'élongation des liaisons C-C
1203	Vibration d'élongation asymétrique du SO ₃
1366	Vibration de déformation asymétrique de CH ₂
1457	Vibration de déformation asymétrique du CH ₃
2237	Vibration d'élongation des liaisons C≡N
2935	Vibration d'élongation des liaisons C-H
3526	Vibration d'élongation de OH de H ₂ O absorbé par AN69

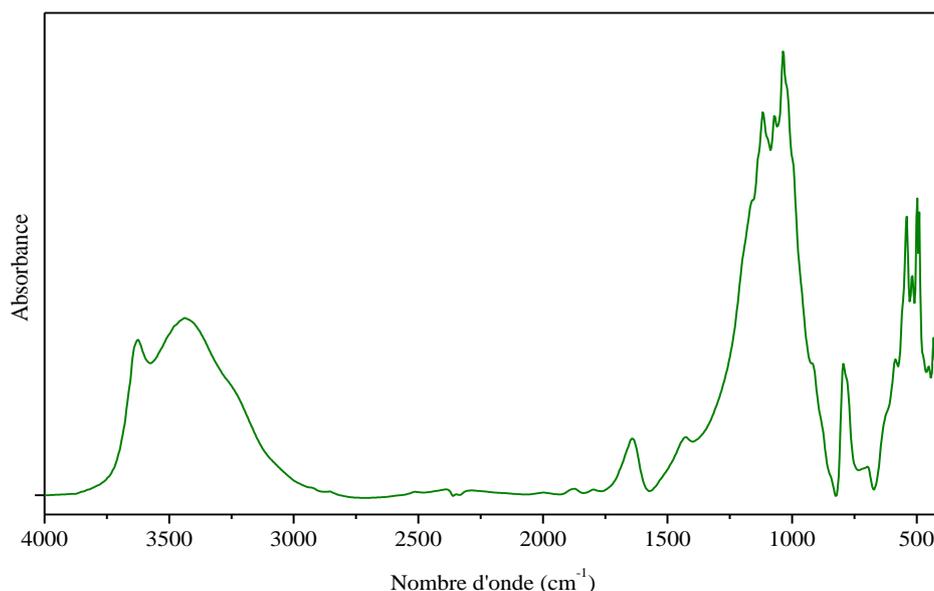


Figure 19 : Spectre IRTF de l'argile (MMT).

Tableau 5 : Les différentes bandes caractéristiques de l'argile (MMT) [55].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3626	Vibration d'élongation des groupements O-H libres
3436	Vibration d'élongation des groupements O-H liés
1640	Vibration de déformation angulaire des groupements H-O-H
696-796	Vibration de déformation angulaire des groupements Si-O-Si
1036	Vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O
518-788	Vibration de déformation symétrique et asymétrique de Si-O-Al
914	Vibration de déformation de Al-OH

➤ Analyse des membranes :

La figure 20 représente le spectre IRTF de la membrane PS1. Nous avons observé sur ce spectre l'apparition d'une bande située à 1036 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O. Cette bande indique l'existence de l'argile dans la membrane PS1, ce qui induit l'augmentation de caractère hydrophile de cette membrane. Pour la confirmation de la présence de cette bande nous avons fait la superposition des spectres PS0 et PS1 en agrandissant la zone 500-1500 cm⁻¹. (Figure 21).

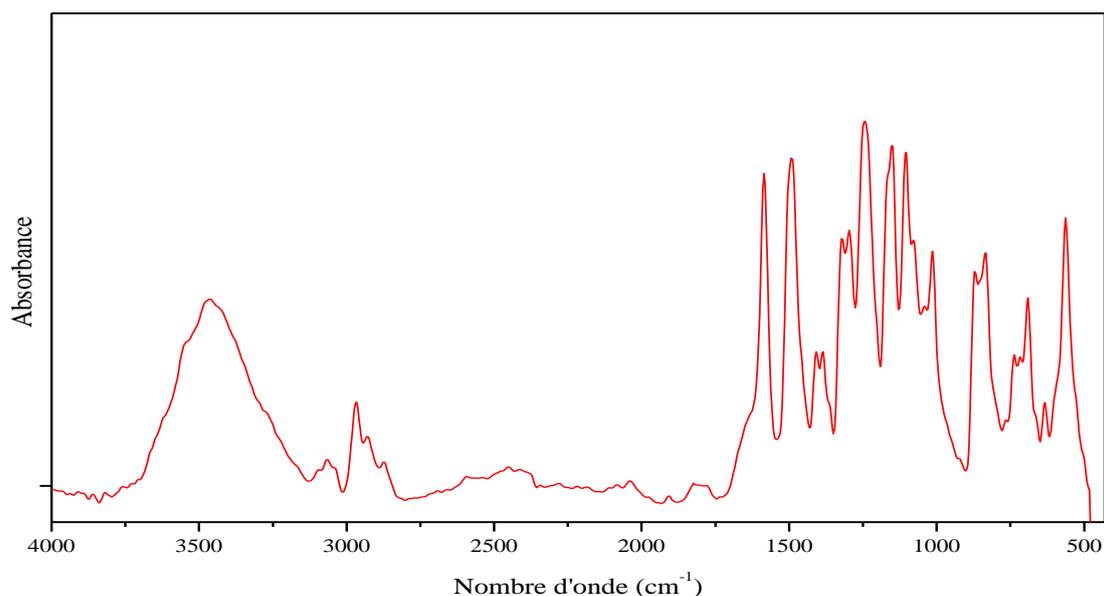


Figure 20 : Spectre IRTF de la membrane PS1.

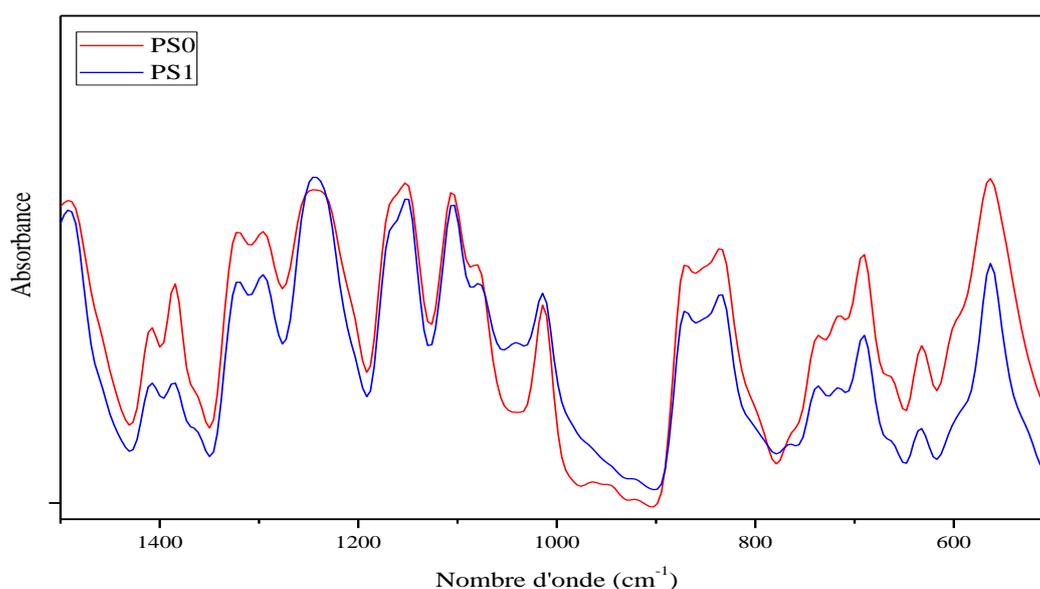


Figure 21 : Spectres IRTF des membranes PS0 et PS1.

Cependant, les pics observés sur le spectre de la membrane composite PSAN1 sont restés les mêmes que ceux de la membrane composite PS1. En revanche, le spectre de PSAN1 montre l'absence du pic 2237 cm^{-1} caractéristique des groupements CN de AN69. Ce pic se trouve faible dans le spectre de AN69 qui devient difficile à détecter dans le spectre de PSAN1 à cause du faible taux de AN69 (1%) dans cette membrane. Dans ce cas, la présence de AN69 n'est pas influencée par le IRTF. Il doit être renforcé par d'autres techniques.

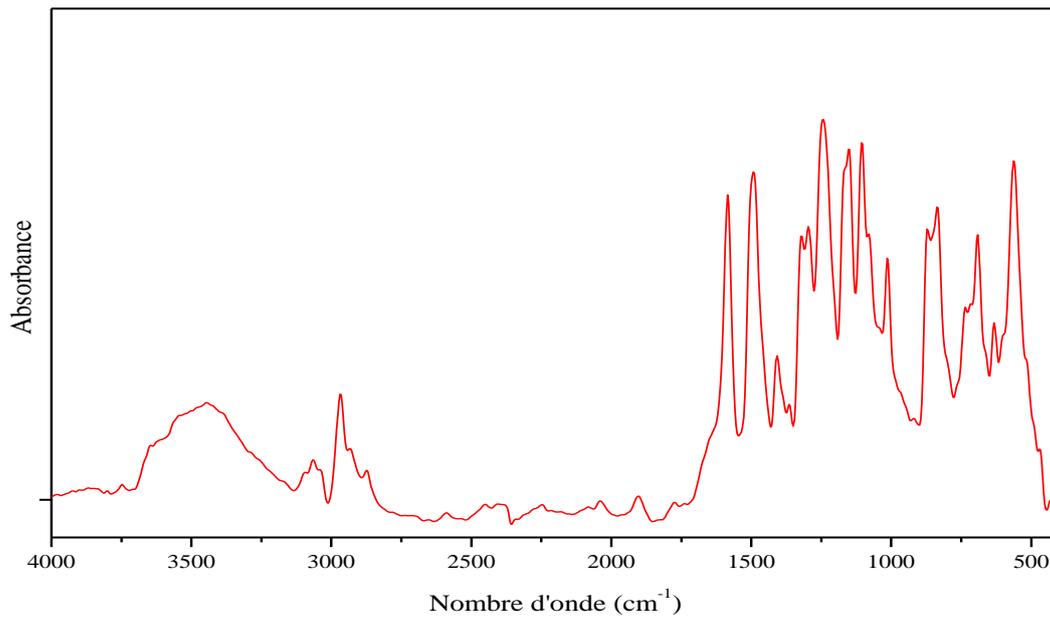


Figure 22 : Spectre IRTF de la membrane PSAN1.

I.1.2. Caractérisation par DRX :

➤ Diffractogramme de l'Argile :

Le Diffractogramme de l'argile, présenté sur la figure 23, montre l'apparition d'un pic intense situé aux environs de 26° avec l'apparition aussi de faibles pics principalement aux alentours de 19°, 20° et 29° caractérisant l'argile montmorionite utilisé.

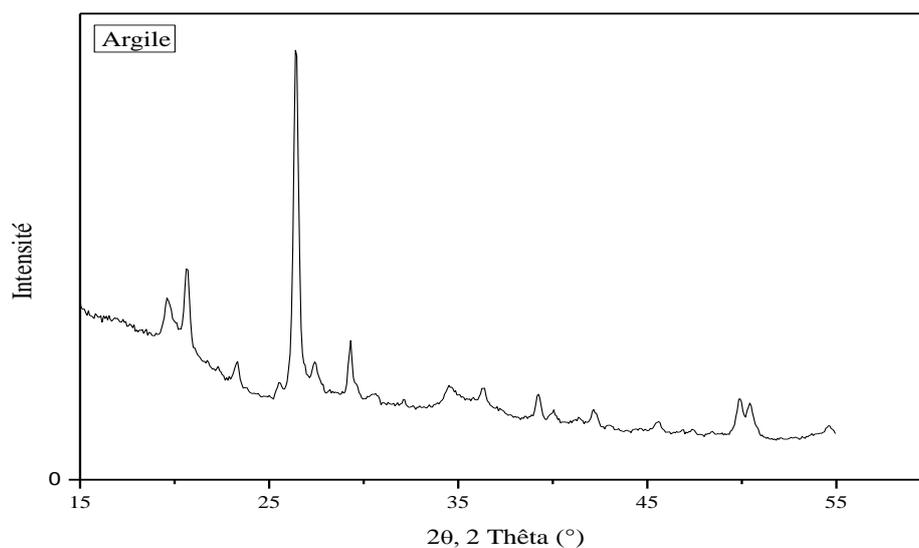


Figure 23 : Diffractogramme DRX de l'Argile.

➤ Diffractogramme d'une membrane sans argile :

Le Diffractogramme de polysulfone présente une seule et large bande située à 17° , figure 24.

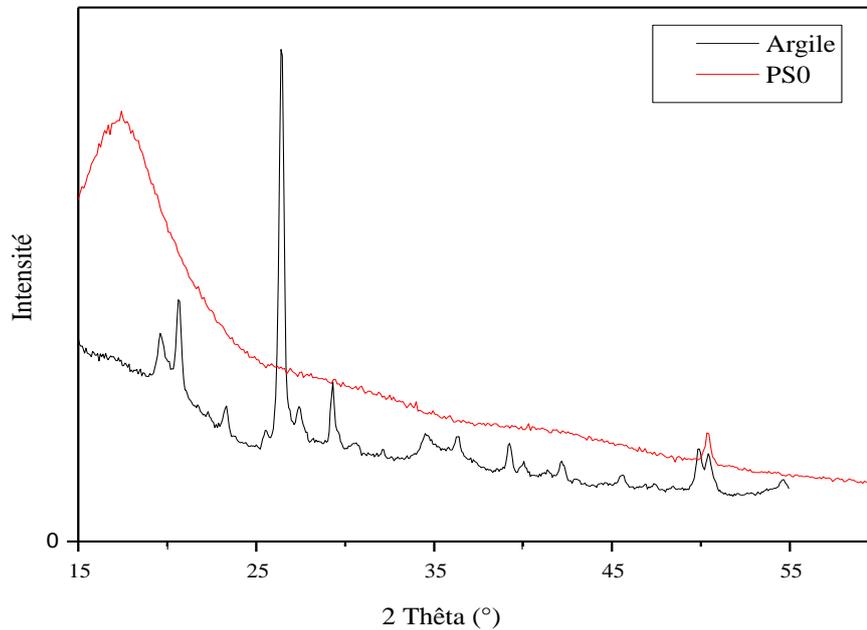


Figure 24 : Diffractogramme DRX de Ps0 et d'Argile.

➤ Diffractogramme des membranes avec Argile :

En comparant, sur la figure 25, les diffractogrammes d'argile, PS5 et PSAN5 nous avons remarqué l'apparition de pic $2\theta = 26^\circ$ et $2\theta = 27^\circ$ pour les membranes PS5 et PSAN5, respectivement, ces deux pics sont proches au pic intense de l'argile apparaissant à $2\theta = 26^\circ$. Ce résultat nous confirme la présence de l'argile dans la matrice membranaire.

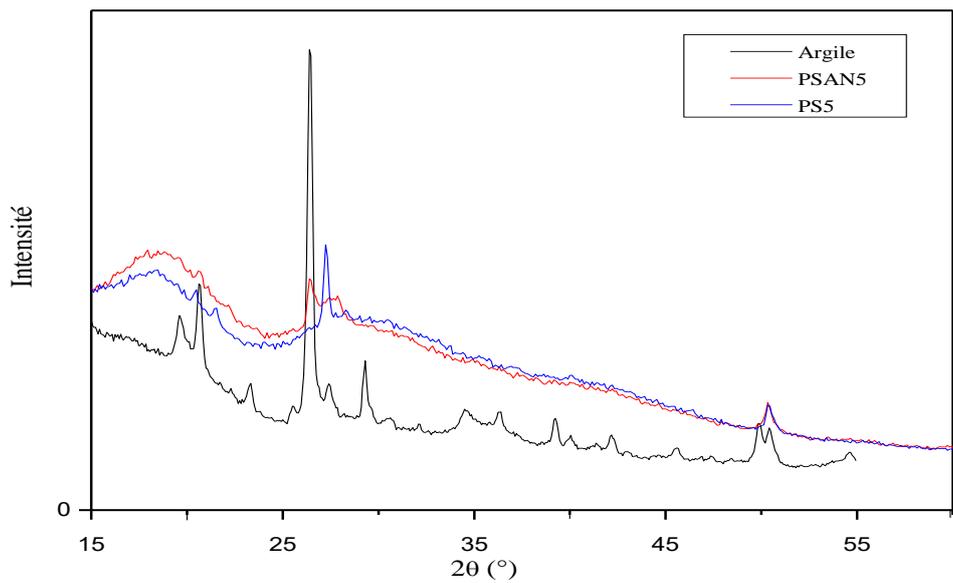


Figure 25 : Diffractogramme DRX des membranes PS5, PSAN5 et d'Argile.

I.1.3. Caractérisation par MEB :

L'analyse des surfaces denses des membranes par la microscopie électronique à balayage (MEB) n'a pas été réalisée, en raison de la petite taille des pores qui est de l'ordre nanométrique. Cependant les coupes transversales des membranes élaborées ont été caractérisées par MEB et présentées dans les figures 26 et 27.

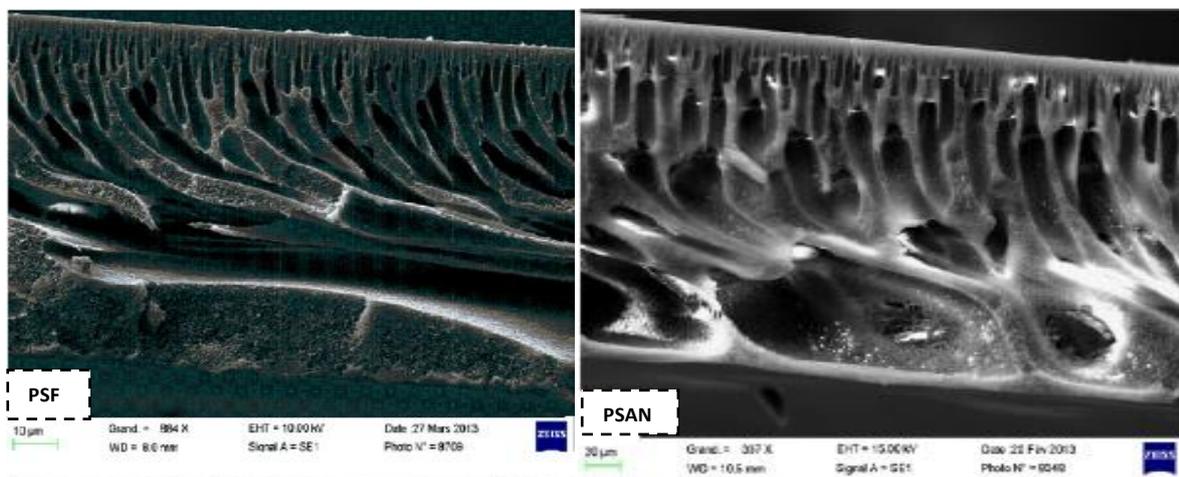


Figure 26 : MEB de la section transversale des membranes. [56]

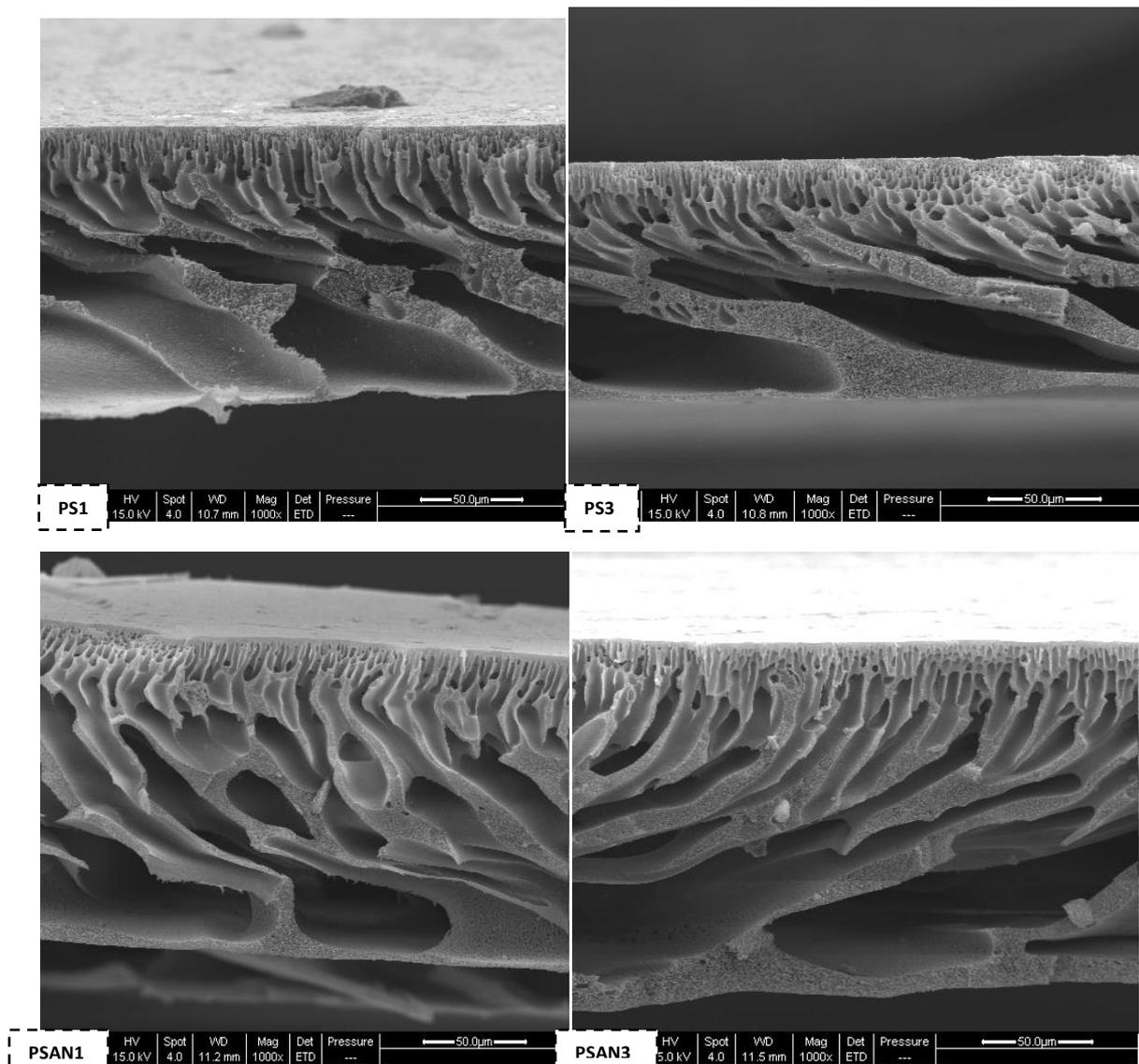


Figure 27 : MEB de la section transversale des membranes.

Les clichés de MEB des membranes chargées présentent des structures asymétriques similaires à celui de polysulfone non chargé, constituées d'une peau dense fine à la surface des films et des pores ouverts (macrovoïdes et pores en forme de doigts de gant) au niveau de la sous-couche. Cette structure est formée par une démixtion instantanée produite entre la surface de la solution étalée de polymère et le bain de coagulation, ce qui entraîne une formation d'une phase riche (la peau dense) et d'une phase pauvre (la sous structure poreuse) en polymère.

En fait, la démixtion instantanée de la membrane est due à l'incompatibilité du système PSf/eau qui entraîne la précipitation de PSf et la forte affinité mutuelle entre le solvant (NMP) et le non solvant (eau) qui résulte une forte diffusion entre solvant et non solvant à l'interface

de la solution polymérique. La formation de pores en forme doigts dans la sous-couche est le résultat d'un échange plus long entre le solvant et le non solvant.

Pour les membranes chargées (PS1, PS3, PSAN1 et PSAN3), cette structure semble être affectée par l'addition d'argile et AN69. La structure en forme « doigt de gant » des membranes nanocomposites devient plus petite et plus large que la membrane de polysulfone, et donc on a tendance de former la structure en forme « macrovide ». Nous avons observé, en plus, une morphologie éponge dans la matrice membranaire située plus précisément entre les parois des macrovides.

Ce changement observé sur la morphologie est due au caractère hydrophile des charges ajoutées, ce qui explique la présence de ces charges dans la matrice membranaire.

I.1.4. Analyse par coloration de surface des membranes :

➤ Pour les membranes PS/Argile :

La figure 28 montre que ces membranes sont devenues colorées après avoir été traitées par la solution de vert brillant. L'intensité de la coloration augmente avec l'augmentation du pourcentage d'argile dans les membranes. Ce résultat confirme la présence de l'argile dans les membranes élaborées. De plus, nous avons remarqué sur cette figure que la coloration des deux faces de la membrane n'est pas homogène, ce qui implique l'obtention des membranes asymétriques à faces poreuses et denses. La face poreuse est moins colorée que la face dense, ceci indique que l'argile est bien localisée dans la face dense de chaque membrane.

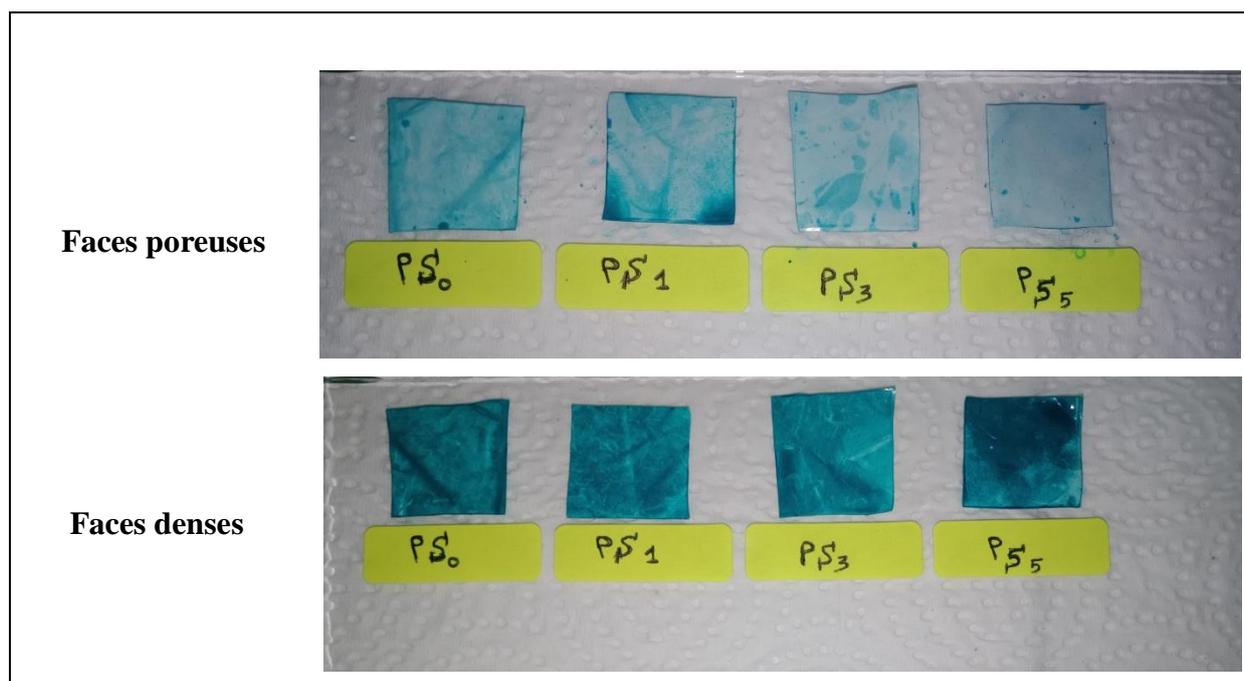


Figure 28 : Membranes PS/Argile colorées par le vert brillant à différents pourcentages d'argile.

➤ Pour les membranes PSAN/Argile :

La figure 29 montre que la coloration de ces membranes est plus foncée par rapport aux membranes PSf/ argile. Cette différence est due à la présence, en plus de l'argile, des charges négatives de AN69 dans ces membranes. Ces charges développent plus d'interactions électrostatiques avec les charges de vert brillant. On remarque aussi que la face poreuse est moins colorée que la face dense ce qui confirme la localisation de AN69 dans la face dense des membranes.

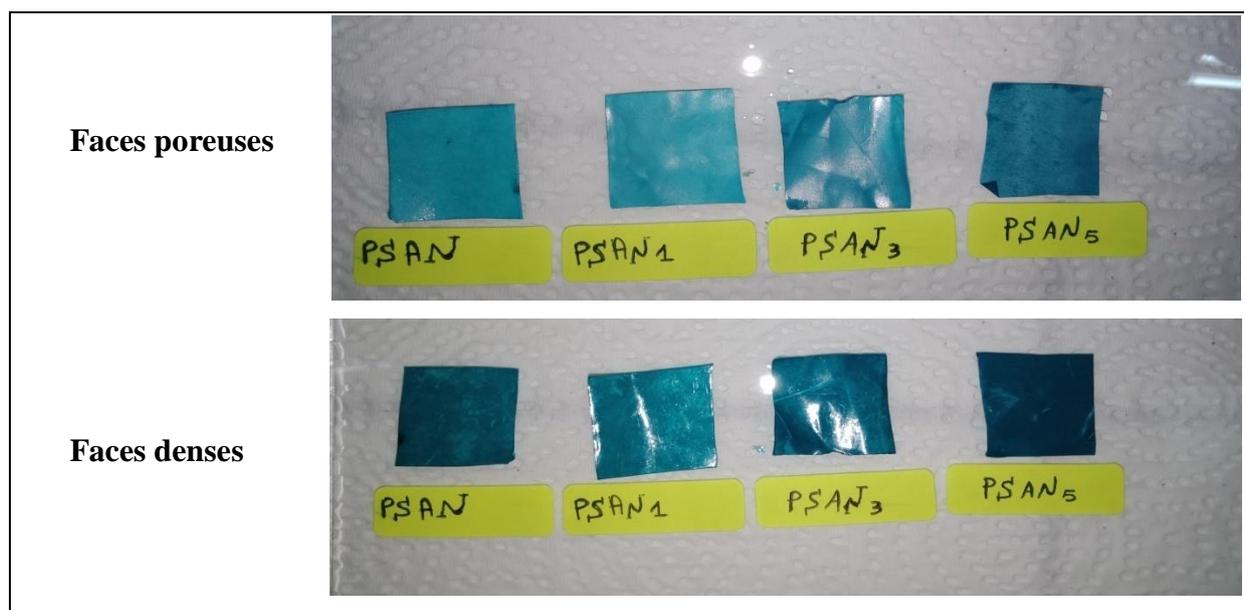


Figure 29 : Membranes PSAN/Argile colorées par le vert brillant à différents pourcentages d'argile.

I.2. Caractérisation spécifique des membranes :

I.2.1. Calcul de la porosité :

Pour tester l'augmentation ou la réduction de la porosité des membranes en fonction de l'ajout d'argile et de AN69, nous avons donc choisi de calculer leurs porosités en utilisant les équations (1) et (2). Les figures 30 et 31 montrent de faibles diminutions de porosité avec l'augmentation du taux d'argile et de AN69. Cette réduction peut être attribuée, d'une part, à la présence des additifs (argile et AN69) dans les membranes ce qui exclut l'hypothèse de la diffusion de ces additifs dans le coagulant durant la synthèse des membranes. D'autre part, la présence de ces additifs conduit à la modification de la structure interne de la membrane.

En fait, la porosité calculée avec ces équations inclut à la fois la taille des pores et le nombre de pores de la peau dense et de la sous-structure poreuse. D'après les résultats de colorations les membranes obtenues ont une structure générale qui est asymétrique mais qui peut être

influencée par la présence des additifs. Le polysulfone, connu par sa structure asymétrique à doigt de gant, a subi de modifications au niveau de sa structure interne, ses doigts de gants peuvent avoir une réduction de leur taille avec l'augmentation d'additif ce qui réduit par conséquent leur porosité.

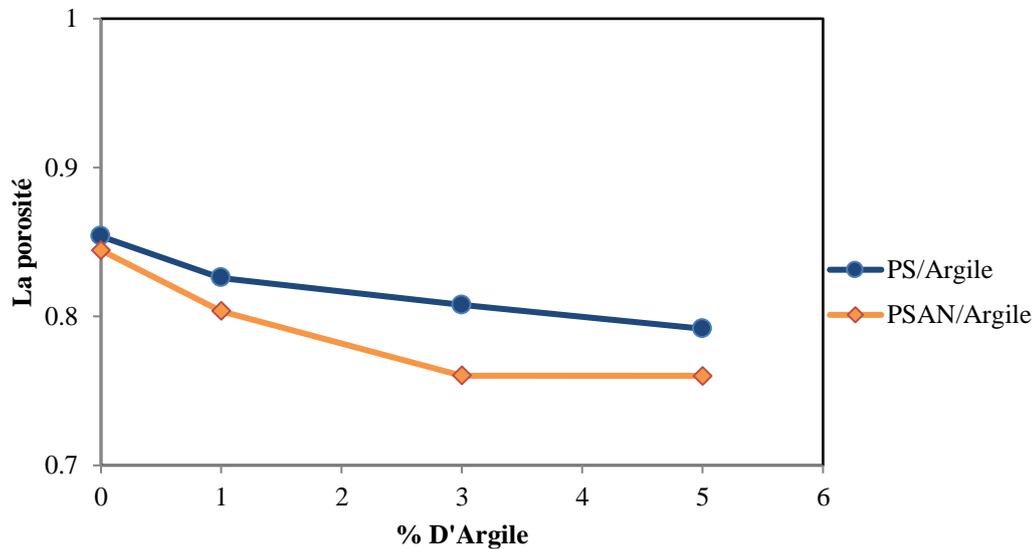


Figure 30 : Variation de la porosité en fonction du pourcentage d'argile dans des différentes membranes par l'équation (6).

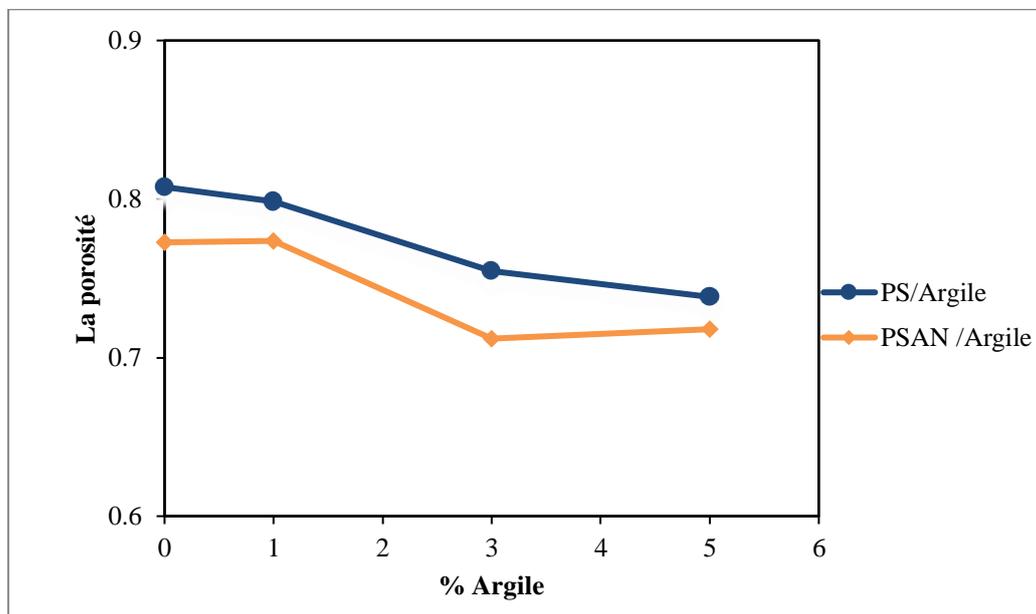


Figure 31 : Variation de la porosité en fonction du pourcentage d'argile dans des différentes membranes par l'équation (7).

I.2.2 Transport de matière dans un procédé de dialyse :

a) Flux d'électrolyte (NaCl) :

Une étude comparative menée sur la période des séances d'hémodialyse, montre que le transfert des molécules à travers les dialyseurs se fait majoritairement au cours de la première moitié de la séance du temps, car la différence de concentration entre le sang et le dialysat est la plus élevée durant cette période, c'est à dire, deux heures de temps [57].

Nous avons tenté de mesurer le flux de NaCl par diffusion à travers les membranes élaborées en considérant deux heures de transfert. La figure 32 représente la variation du flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage d'argile dans la membrane PS/Argile et PSAN/Argile. Nous avons remarqué que l'introduction d'argile dans les membranes (PSAN/Argile) a fait augmenter le flux de façon très importante par rapport aux membranes PS/Argile. Cependant, l'effet de l'argile dans les membranes PS/Argile ne représente pas un changement significatif sur le flux d'électrolytes.

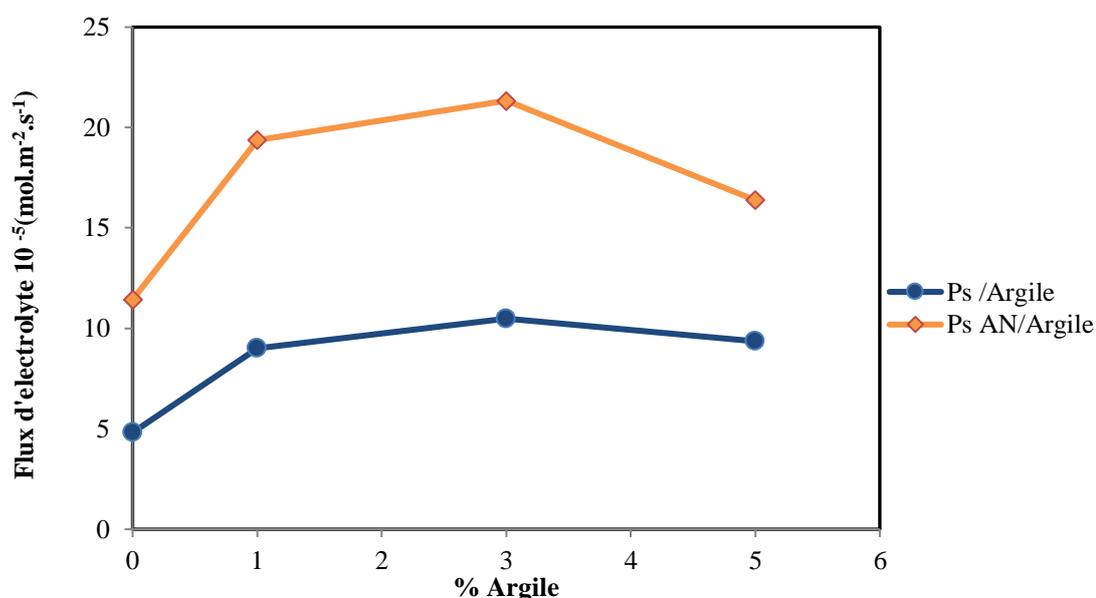


Figure 32 : Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage d'argile dans les membranes PS/Argile et PSAN/ Argile.

b) Détermination de seuil de coupure :

La taille des pores d'une membrane d'hémodialyse doit être comprise entre 1-10 ou 10-100 nm pour que la filtration et la rétention se déroulent efficacement. Sur la base de la taille moyenne des pores, la membrane d'hémodialyse peut être classée comme membrane de nanofiltration ou membrane d'ultrafiltration. Ces membranes doivent être sélectives à certains éléments qui se trouvent dans le sang d'une passion. Cependant, la sélectivité dépendra de la taille des molécules à séparer. Les toxines urémiques, telles que l'urée et la créatinine, sont des éléments qui doivent être éliminés du sang de passion et possèdent des masses variant

entre 10 000 et 55 000 Da. Par contre, les protéines, telles que l'albumine, devraient être conservées dans le sang, elles ont une masse proche à 66 000 Da. [58].

Pour qu'on puisse classer nos membranes comme étant des membranes d'hémodialyse, nous avons tenté de mesurer approximativement leurs seuils de coupure. Nous avons effectué d'abord une courbe d'étalonnage puis nous avons mesuré les courbes de rétentions en fonction des masses de PEG.

Courbe d'étalonnage : La figure 33 représente l'une des courbes d'étalonnage de PEG 10000 en moyennant le réactif Dragendorff. Les courbes d'étalonnage sont faites pour chaque masse de PEG (de 1000 à 35000 Da).

A partir de ces courbes nous avons déterminé les différentes concentrations du dialysat des différentes membranes.

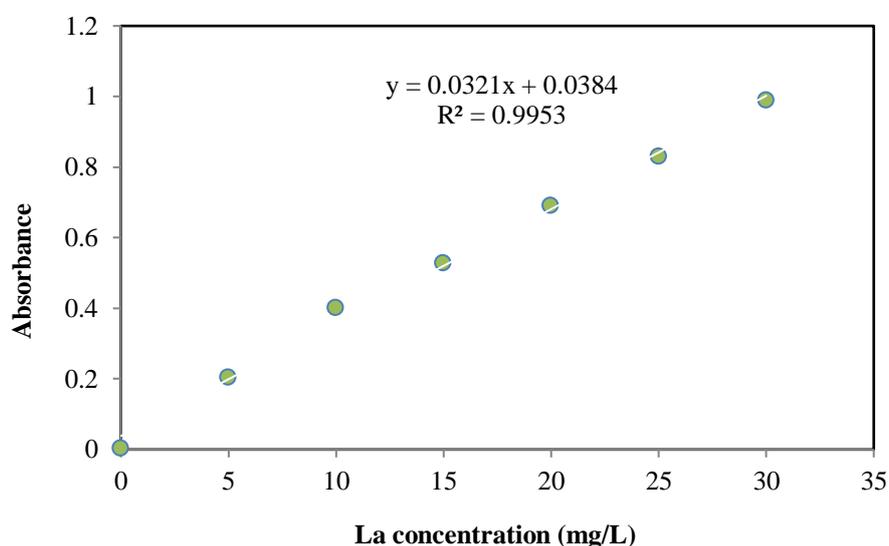


Figure 33 : La courbe d'étalonnage de PEG 10000.

➤ **Les courbes de rétention :** Ces courbes sont faites pour la détermination de seuil de coupure. Les figures 34 et 35 représentent les courbes de rétention TR (%) en fonction des différentes masses molaires de PEG.

Le seuil de coupure (MWCO) est défini comme étant le poids moléculaire le plus bas d'un soluté présentant un rejet de 90%. Comme les masses de PEG ne dépassent pas 35000 Da, nous avons déterminé approximativement les seuils de coupures par la méthode de projection.

D'après les résultats et les graphes présentés ci-dessus, nous avons trouvé que l'intervalle de seuil de coupure est compris approximativement entre 58000 et 65000 Da.

Les membranes PS5 et PSAN5 présentent des valeurs de taux de rejet plus importante que les membranes contenant 1 et 3 % en argile, comme illustré dans les figures 36 et 37. Ceci est expliqué par le fait que la taille des pores des membranes diminue avec l'augmentation de taux d'argile ce qui provoque la diminution de taux de rejet.

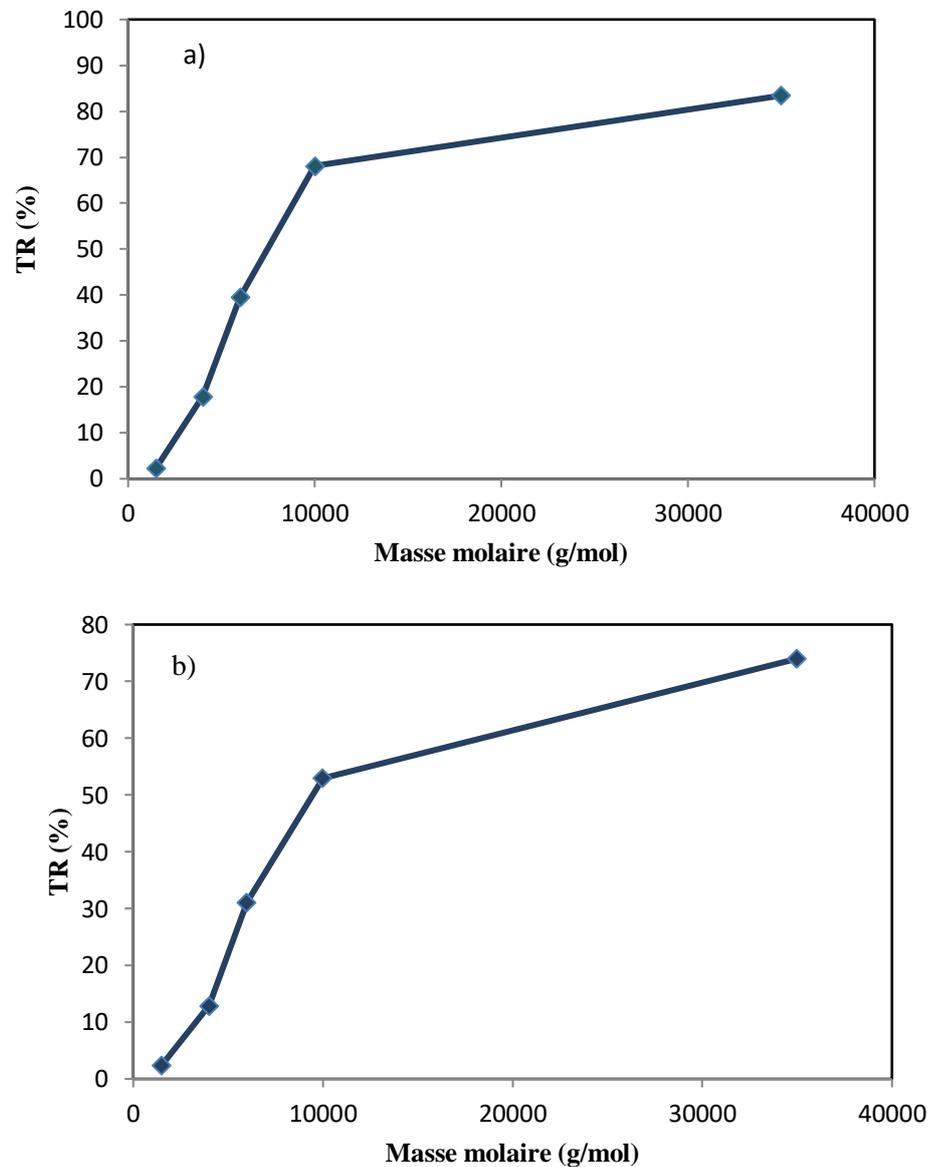


Figure 34: Les courbes de rétention des membranes : a)PS1, b)PSAN1.

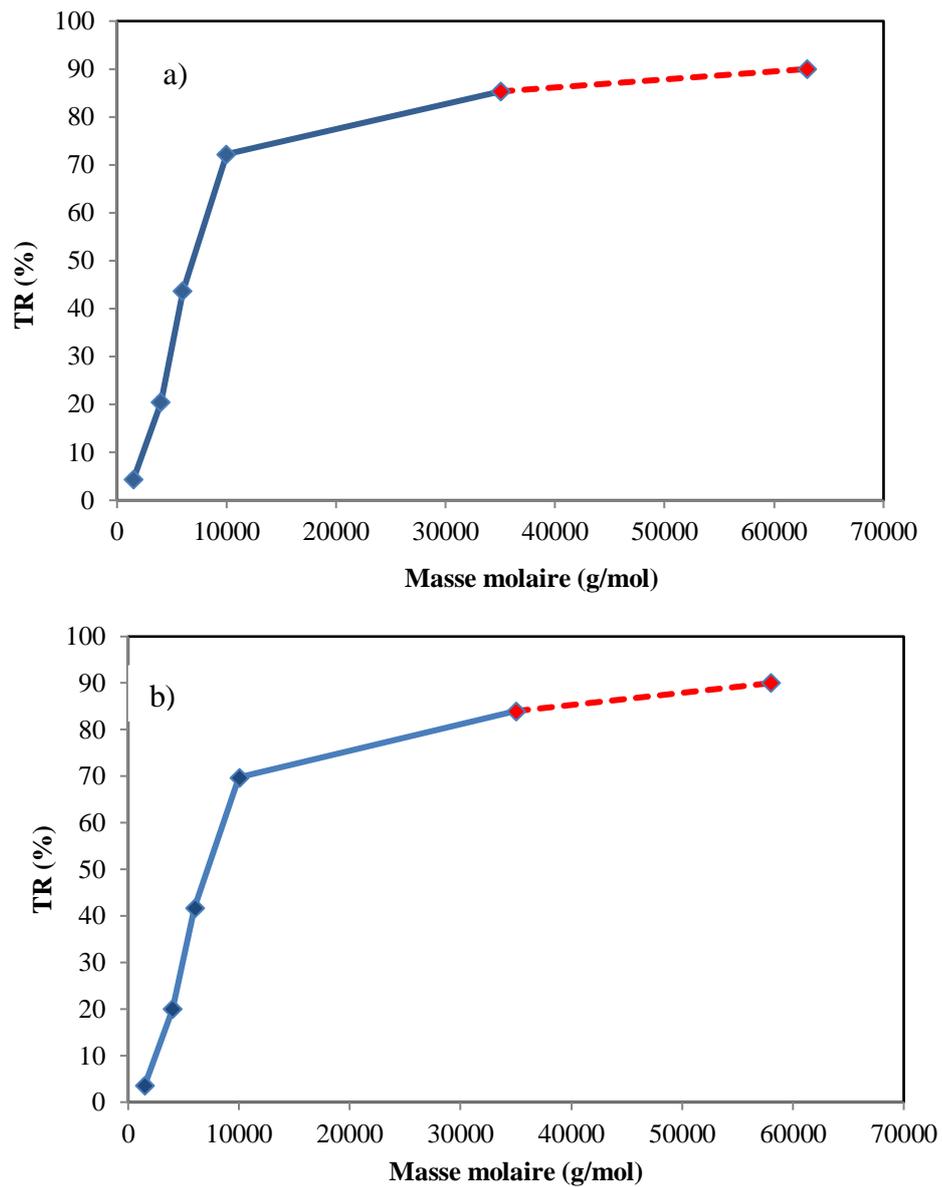


Figure 35 : Les courbes de rétention des membranes a)PS3, b)PSAN5.

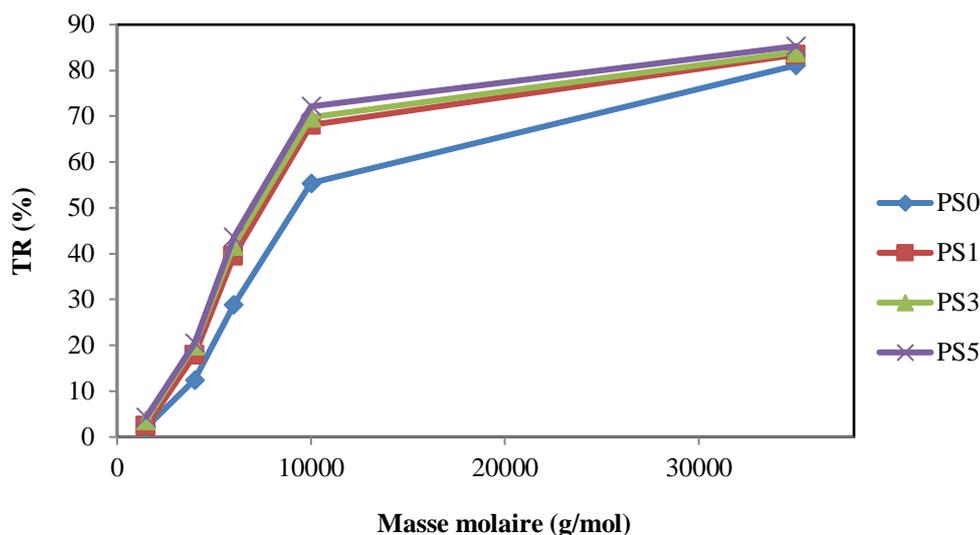


Figure 36 : Courbes de rétention superposées des membranes PS/Argile

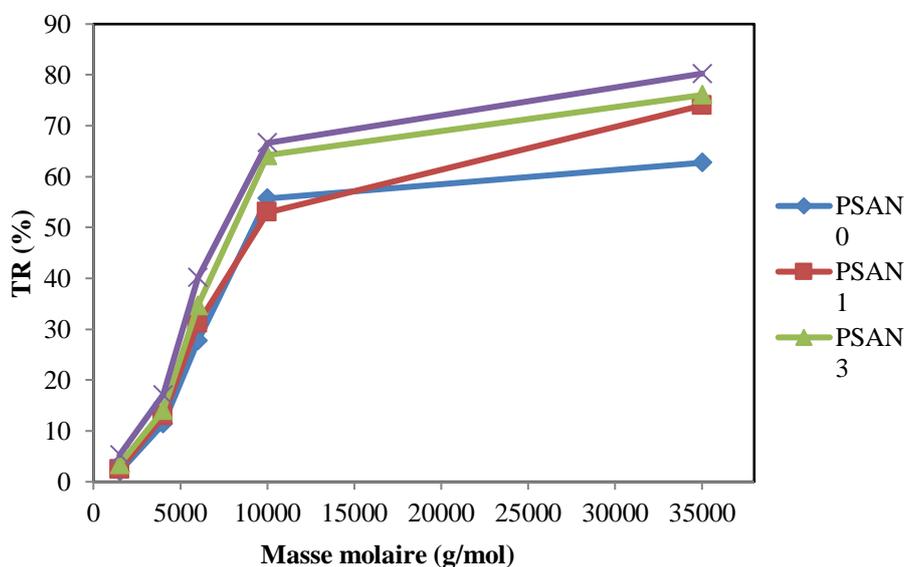


Figure 37 : Courbes de rétention superposées des membranes PSAN/Argile.

II. Après la modification de la surface des membranes :

II.1. Test de coloration :

➤ Pour les membranes PS/Argile :

La figure 38 montre la coloration des membranes PSf/Argile. Nous avons remarqué que la coloration devient plus intense avec l'augmentation du pourcentage d'argile, cette coloration est due à la présence des chaînes de polyélectrolytes qui développent des interactions avec les membranes. Cette coloration est à l'origine de fortes interactions qui se développent entre les groupements de charges négatives du rouge ponceau et les charges positives des chaînes de polyélectrolytes.

On remarque aussi que la coloration est plus intense sur la face dense que sur la face poreuse, car il y a plus de charges positives sur la face dense. Ceci implique que la majorité des chaînes polyélectrolytes sont adsorbées sur la face dense à cause des interactions entre les polyélectrolytes et les charges négatives de l'argile.

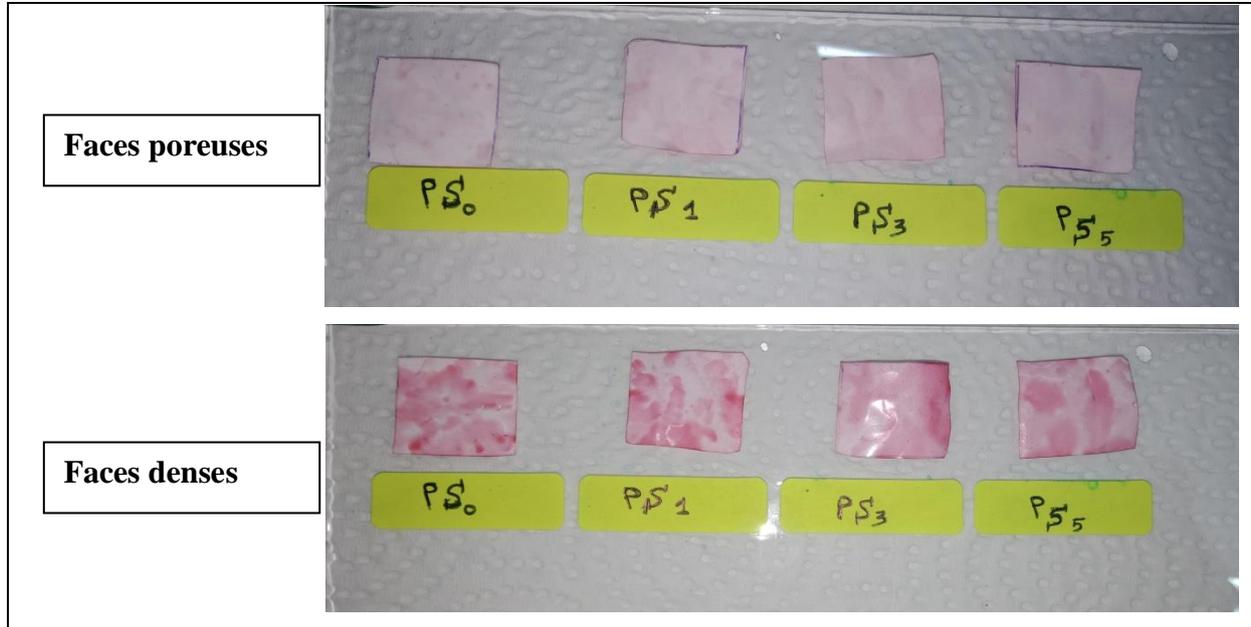


Figure 38 : Membranes PS/Argile colorées par le rouge ponceau à différents pourcentages d'argile.

➤ Pour les membranes PSAN/Argile :

La figure 39 montre une plus forte coloration sur les membranes PSAN/Argile comparées aux membranes qui ne contiennent pas l'AN69. Cette forte coloration est due aux interactions qui se développent entre le polyélectrolyte et les charges négatives d'AN69. La coloration est plus intense sur la face dense que sur la face poreuse. Ce résultat confirme la migration de l'AN69 vers la surface membranaire, démontrée précédemment par le test de coloration avec le vert brillant.



Figure 39 : Membranes PSAN/Argile colorées par le rouge ponceau à différents pourcentages d'argile.

II.2. Flux d'électrolyte (NaCl) :

Afin de contrôler la résistance de surface à l'adsorption de polyélectrolytes, nous avons comparé les résultats du flux d'électrolyte pour les membranes modifiées et non modifiées. La figure 40 montre que la modification de la surface n'a aucun effet colmatant sur le flux d'électrolyte.

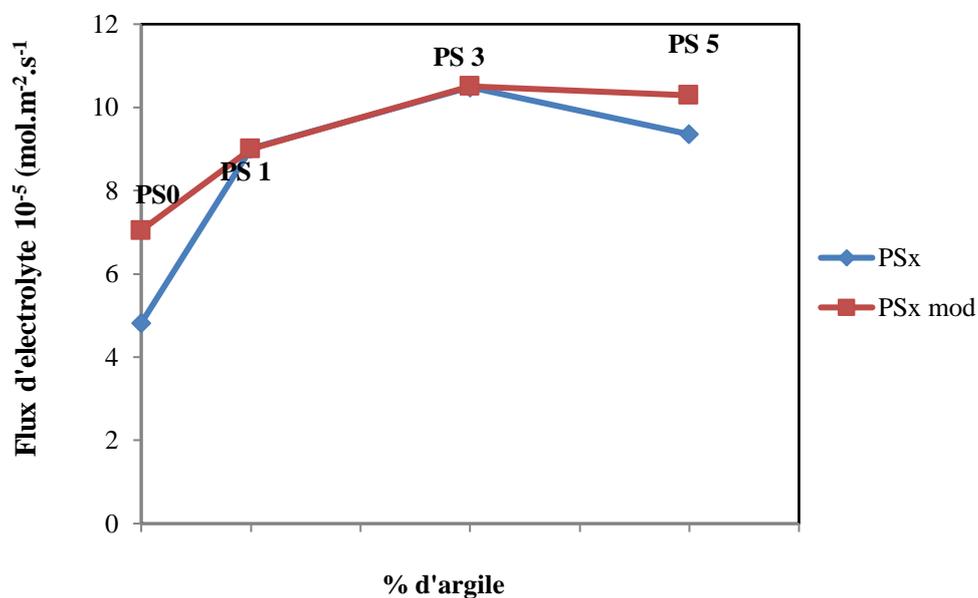


Figure 40 : Variation de flux d'électrolyte des différentes membranes PSx modifiées et non modifiées.

II.3. Détermination de seuil de coupure :

Les figures 41-42-43 et 44 présentent les résultats de taux de rétention de PEG des membranes vierges et modifiées. Nous avons constaté qu'il n'existe pratiquement aucun changement significatif de taux de rejet après avoir effectué une modification de surface. Par conséquent, aucun changement de seuil de coupure, ce qui signifie l'absence de phénomène de colmatage.

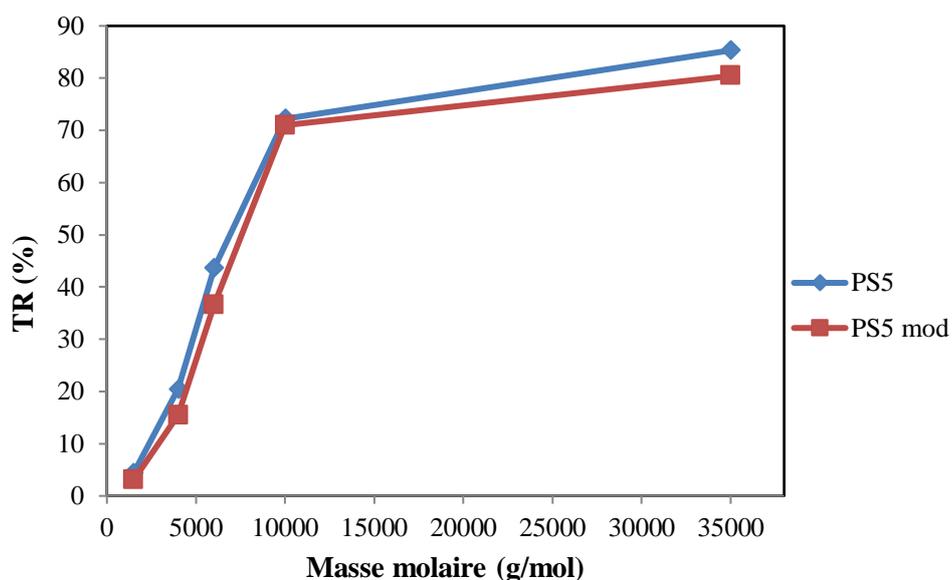


Figure 41 : Courbes de rétention des membranes PS5 vierge et PS5 modifiée.

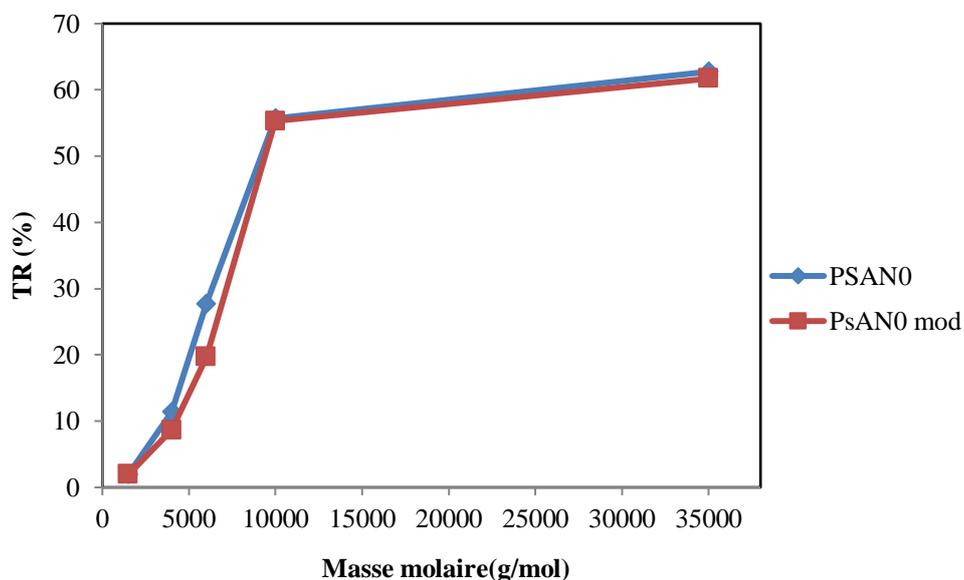


Figure 42 : Courbes de rétention des membranes PSAN vierge et PSAN modifiée.

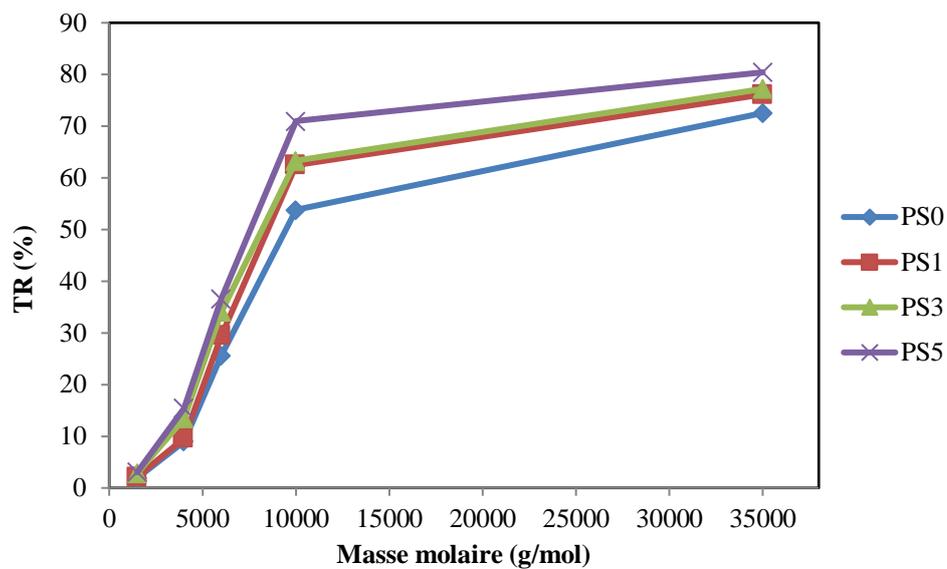


Figure 43 : Courbes de rétention superposées des membranes PS/Argile modifiées.

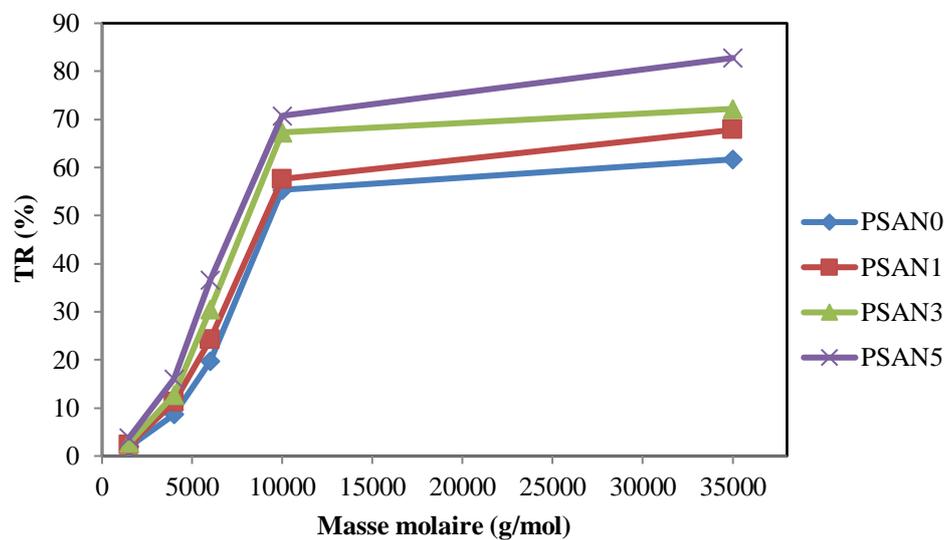


Figure 44 : Courbes de rétention superposées des membranes PS/Argile modifiées.

Conclusion

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons élaboré des membranes poreuses à base de polysulfone en utilisant, respectivement, le N-méthyl pyrrolidone et l'eau comme solvant et coagulant. Afin d'améliorer l'hydrophilie des membranes, nous les avons modifié, en premier lieu, par introduction des additifs aux solutions polymériques. Les membranes obtenues ont été caractérisées par l'infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), par la diffractométrie RX, par la microscopie électronique à balayage (MEB), par le test de coloration, par le calcul de porosité, par la mesure de flux d'électrolyte (NaCl) et par la détermination de seuil de coupure.

- L'étude par IRTF et DRX nous a permis de confirmer la présence de l'argile dans les membranes élaborées.

- L'observation par la microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que la structure est asymétrique pour toutes les membranes élaborées. L'addition de l'argile et AN69 influe sur la morphologie interne de la sous structure poreuse.

- Afin d'étudier l'existence de AN69 et l'argile dans ces membranes et prévoir leur morphologie, nous avons utilisé la méthode de coloration moyennant une solution de vert brillant. Les résultats ont montré que, selon la quantité et la nature de charges ajoutées, l'intensité de coloration change d'une membrane à l'autre. Les faces denses ont subi des colorations plus intenses par rapport aux faces poreuses. Nous avons constaté, par ce fait, que les membranes ont des charges négatives, attribuées à la présence des argiles et de AN69, qui se trouvent concentrées à la surface des membranes.

- La porosité a diminué en ajoutant une quantité d'argile pour les deux séries de membranes (PS/Argile, PSAN/Argile) ce qui est en accord avec les résultats de MEB.

- l'effet de l'argile dans les membranes (PSAN/Argile) a fait augmenter le flux d'électrolyte de façon très importante par rapport aux membranes (PS/Argile).

Nous avons modifié en deuxième lieu la surface de ces membranes par la méthode d'assemblage « couche par couche », en utilisant deux électrolytes PDADMAC et héparine. Nous avons caractérisé les dépôts des couches par la méthode de coloration, par mesure de flux d'électrolyte (dialyse) et par mesure des seuils de coupure.

- La coloration des membranes élaborées a été effectuée à l'aide d'une solution de rouge ponceau. Les résultats ont montré que la coloration devient plus intense avec l'augmentation du pourcentage d'argile à cause de développement de forte interactions entre les groupements de charges négatives de rouge ponceau et les charges positives des chaînes de PDADMAC adsorbées sur les membranes. Nous avons aussi remarqué que la coloration est plus intense sur la face dense que sur la face poreuse, car il y a plus de charges positives sur la face dense. Ceci implique que la majorité des chaînes polyélectrolytes sont adsorbées sur la face dense à cause des interactions entre le polyélectrolyte et les charges négatives de l'argile et le AN69.

- Nous avons comparé les résultats de flux d'électrolyte pour les membranes modifiées et non modifiées. Nous avons remarqué que la modification de surfaces n'a aucun effet colmatant sur le flux d'électrolyte.

- En mesurant les taux de rétention de différentes masses de PEG, nous avons trouvé que les seuils de coupure des membranes élaborées sont approximativement situés entre 58000 et 65000 Da. Après la modification de surfaces membranaires, nous avons constaté que les résultats de seuil de coupure restent inchangés, ce qui implique que les trois couches adsorbées en surfaces ne colmatent pas les membranes.

Références bibliographiques.

LES REFERENCES

- [1] A. Alfa, "Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire", Thèse de doctorat, ACER, Québec, (2008), 56 p.
- [2] W. R. Baker, "Effect of membrane composition and structure on solute removal and biocompatibility in hemodialysis", V. 56, n° 6, (1993), 2005 – 2015.
- [3] A. J. Kajejar, B. M. Dodamani, A. M. Isloor, A. Z. Karim, N. B. Cheer, A. F. Ismail and S. J. Shilton, "Preparation and characterization of novel PSf/PVP/PANI-nanofiber nanocomposite hollow fiber ultrafiltration membranes and their possible applications for hazardous dye rejection", Desalination, V. 365, (June 2015), 117 - 125.
- [4] N. K. Man, M. Touam and P. Jungers, "L'hémodialyse de suppléance", Lavoisier MSP, 2^{ème} ed, (2010), 210 p.
- [5] O. Monticelli, A. Bottino and I. Scanale, "Preparation and Properties of Polysulfone-Clay Composite Membranes", Journal of Applied Polymer Science, V. 103, n° 6, (2007), 3637 - 3644.
- [6] A. Kanda, M. Duval, D. Sarazin and J. François, "Theta point of polyacrylamide in aqueous solution and temperature dependence of the molecular dimensions", Polymer, V. 26, n° 3, (1985), 406 - 412.
- [7] J. M. Katona, V. J. Sovilj and L. B. Petrovic, "Microencapsulation of oil by polymer mixture–ionic surfactant interaction induced coacervation", Carbohydrate Polymers, V.79, (2009), 563.
- [8] J. P. Sagou, "Influence de cations métalliques sur les propriétés physico-chimiques de carboxyméthyl-dextrane fonctionnalisés", Thèse de docteur, Sciences de la Terre, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008), 145 p.
- [9] I. Teraoka, "Polymer solutions: An introduction to physical properties", John Wiley and Sons, New York, (2002), 62 p.
- [10] P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, (1953), 663 p.

- [11] H. H. Kausch, N. Heymans, P. Decroly, C. J. Plummer, "Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques", Traité des matériaux, PPUR, 1^{ère} ed,(2001), 676 p.
- [12] M. C. Porter, "Handbook of industrial membrane technology", Noyes Publications, 1st ed, New Jersey, (1990), 624 p.
- [13] E. Pawar, "A Review Article on Acrylic PMMA", Journal of Mechanical and Civil Engineering", V.13, n° 2, (2016), 01 - 04.
- [14] R. Audinos and P. Isoard, "Glossaire des termes techniques des procédés à membrane", Société française de filtration, (1986), 142 p.
- [15] Y. Wyart, P. Moulin, C. Deumié, "Caractérisation de membranes poreuses par techniques optiques", Université de Marseille. France. (2007).
- [16] P. Remise, "étude des rétro lavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel : application à la production d'eau potable en filtration frontale", Thèse de doctorat, université de Toulouse, (2006).
- [17] R. Barbar, "Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthyl cellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation", Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2006).
- [18] Boukhiar, "Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit", Université Hassiba Ben Bouali, Chlef, (2016).
- [19] Audinos, "Membranes semi- perméables- membranes de microfiltration Tangentielles", Traité constantes physicochimiques, (2000).
- [20] A. Maurel, "dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtres- et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce", Édition technique et documentation, Paris, (2001).
- [21] R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2nd ed, John Wiley and Sons, (2004).

- [22] G. Daufin and P. Aimar, "Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire", Technique de l'ingénieur, (2004).
- [23] J. REMIGY, "Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules", Technique de l'ingénieur, (2012).
- [24] S. Sara, "Étude hydrodynamique et transfert de chaleur et de masse dans un module membranaire", Mémoire de magister, université Djelfa, (2009).
- [25] H. Kerdjoudj, "Les Technologies Membranaires : Aspects Théoriques et Pratiques", Alger, (2006).
- [26] Bio Techno. "Les techniques membranaires de séparation : une technique d'avenir", (2004).
- [27] A. NECHED, "Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène base densité et de gypse de bouzggaira", Mémoire de Magister, université de Chlef, (2009).
- [28] M. Berland and C. Juery, " Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Fonds National pour le Développement des Adductions d'eau", (2002).
- [29] R. C. Squires, "Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration", Water Science Technology, V. 25, n° 10, (1992), 55 – 67.
- [30] C. Menjeaud, "Treatment and regeneration of wastewater produced by industrial laundry with inorganic membranes", Key Engineering Materials, V. 61, n° 62, (1991), 589 – 592.
- [31] TechTendances, "Technologies et applications des membranes de filtration", Paris : Innovation 128, (1993), 441 p.
- [32] S. N. Gaeta, "Application of membrane processes to textile industry: development of specific membrane and process", Séville, (1992), 86 – 89.
- [33] S. H. Lin, W. J. Lan, "Polyvinylalcohol recovery by ultrafiltration: effects of membrane type and operating conditions", Separations Technology, V.5, n° 97, (1995), 97 – 103.

- [34] P. Y. Pontalier, A. Ismail, M. Ghoul, "Etude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration", Cahier scientifique IAA, (1995), 642-646.
- [35] C. E. Nielsen, "Membrane filtration for strong effluents", Water Management International (Water and Wastewater Treatment), (1995), 77 – 80.
- [36] H. S. Alkhatim, "Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes", Desalination, V. 119, (1998), 177 - 183.
- [37] J. Houssiau and R. Pieck, "On the use of electrodialysis in the sugar industry", La sucrerie belge, (1995), 143-155
- [38] E. Drioli and L. Giorno, "Comprehensive Membrane: Innovative Separations and Transformations", Wiley-VCH.
- [39] I. Pinnau and B. Freeman, "Formation and modification of polymeric membranes: overview", Membrane Formation and Modification, V.744, (2000), 1 - 22.
- [40] J. Zhou, Y. Lin, Q. Du, W. Zhong and H. Wang, "Effect of MPEG on MPEG-grafted EAA membrane formation via thermally induced phase separation", Journal of Membrane Science, V. 283, (2006), 310 - 319.
- [41] H. Sun, S. Liu, B. Ge, L. Xing and H. Chen, "Cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from phase", Journal of Membrane Science, V. 295, n° 1-2, (2007), 2 - 10.
- [42] M. Karimi, W. Albrecht, M. Heuchel, M.H. Kish, J. Frahn, T. Weigel, D. Hofmann, H. Modarress and A. Lendlein, "Determination of water/polymer interaction parameter for membrane-forming systems by sorption measurement and a fitting technique", Journal of Membrane Science, V. 265, (2005), 1 - 12.
- [43] D-J. Lin, C-L. Chang, C-K. Lee and L-P. Cheng, "Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions", European Polymer Journal, V. 42, n° 10, (2006), 2407 - 2418.

- [44] S. Fradette, "Membranes bioactives robustes : étude du rôle de la structure sur les propriétés mécaniques et biocatalytiques des membranes polymères fabriquées par la méthode d'inversion de phase et contenant des biocatalyseurs microbiens", Thèse de doctorat, Département de génie chimique, Université Laval, Québec, (novembre 1997).
- [45] A. Bhattacharya and B. N. Misra, "Grafting: A versatile means to modify polymers techniques, factors and applications", *Progress in Polymer Science*, V. 29, n° 8, 767 - 814.
- [46] S. Belfer, R. Fainchtain, Y. Purinson and O. Kedem, "Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled", *Journal of Membrane Science*, V. 172, n° 1-2, 113 - 124.
- [47] P. Daraei, S. S. Madaeni, N. Ghaemi, E. Salehi, M. A. Khadivi, R. Moradian and B. Astinchap, "Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced performance for Cu(II) removal from water", *Journal of Membrane Science*, V. 415 - 416, (2012), 250 – 259.
- [48] J. E. Kilduft, S. Mattaraj, J.P. Pieracci and G. Belfort, "Photochemical modification of poly(ethersulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter", *Desalination*, V. 132, n° 1-3, 133 - 142.
- [49] W. R. Clark, R. J. Hamburger and M. J. Lysaght, "Effect of membrane composition and structure on solute removal and biocompatibility in hemodialysis", *Kidney*, V. 56, n°6, (1999).
- [50] P. Jungers, D. Joly and N. K. Man, "Legendre C. L'insuffisance rénale chronique, prévention et traitement", 4th ed, Lavoisier, (2011), 320 p.
- [51] J. F. Joanny, M. Castelnovo and R. Netz, "Adsorption of charged polymers", *Journal of Physics: Condensed Matter*, V. 12, n° 8A, (2000), A1 – A7.
- [52] Z. Jia and C. Tian, "Quantitative determination of polyethylene glycol with modified Dragendorff reagent method", *Desalination*, V. 247, n° 1, 423 - 429.
- [53] J. M. Mohr, D.R. Paul, I. Pinnau and W.J. Koros, "Surface fluorination of polysulfone asymmetric membranes and films", *Journal of Membrane Science*, V. 56, n° 1, (1991), 77 - 98.

- [54] J. Hrachová, P. Komadel and V.S. Fajnor, "The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite", *Science Direct*, V. 61, (2007), 3361 – 3365.
- [55] G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts", 3rd ed, Formerly of Brunel, John Wiley and Sons, (2004), 366 p.
- [56] A. Ouradi, Q. T. Nguyen and A. Benaboura, "Polysulfone–AN69 blend membranes and its surface modification by polyelectrolyte-layerdeposit-Preparation and characterization", *Journal of Membrane Science*, V. 454, (2014), 20 – 35.
- [57] J. Traeger, R. Galland and N.K. Man, "Hémodialyse quotidienne : théorie et pratique", Lavoisier MSP, Paris, (2010), 142 p.
- [58] A. F. Ismail, M. N. Z. Abidin, S. Mansur, M. Z. Zailani, N. Said, Y. Raharjo, S. Mat Rosid, M. H. Othman, P. S. Goh and H. Hasbullah, "Hemodialysis membrane for Blood Purification Process", *Membrane Separation Principles and Applications*, (2019), 284 - 309.