

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة ابن خلدون - تيارت

Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière

كلية علوم المادة

Département de Chimie

قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^r TADJ LAKHDAR

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie organique

Sujet :

Membrane de poly acrylonitrile pour

ultrafiltration Et microfiltration

Soutenu le : 24/06/2018

Devant le jury:

M^r M

DEBDAB

Président

M^{elle} L

BENNABI

Examinatrice

M^{me} H

MEBRAK

Examinatrice

M^r A

CHOUGUI

Encadreur

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon père et mon frère ainsi que
Mon beau père que Dieu les accueille dans son vaste Paradies ;

A ma très chère mère que j'aime beaucoup, qui ma soutenu de près et de loin toute
ma vie ;

A ma très chère épouse qui ma donner le courage ;

A mes très chères petites filles ;

A mon frère et mes beaux frères à mes sœurs et mes belles sœurs et ma belle mere ;

A mon ami et frère A. Kerkeb qui ma soutenu durant cette période de préparation de
thèse.

A tous mes cousins et cousines qui mon soutenue et en particulier mon cousin et
frère hadj Mohamed.

T. Lakhdar.

Remerciements

Avant tout nous adressons nos vifs sentiments, notre grand respect, notre profond gratitude et nos vifs remerciement au bon dieu notre seul créateur et le créateur de la création.

Ce modeste travail à été effectuée au laboratoire de chimie des matériaux de l'université de Saïda.

Je voudrais remercier toute l'équipe de laboratoire de l'université de Saïda qui m'on accueilli dans leur laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour la réalisation de ce mémoire.

Le présent travail n'aurait jamais pu se réaliser sans la participation de mon encadreur M^r A. CHOUGUI, ainsi que M^{elle} L .BENNABI, à qui j'adresse un vif et chaleureux remerciement pour m'avoir soutenu et guider tout le long de ce travail.

Que les membres de jury trouvent ici ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait en jugeant ce travail.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	I
LISTE DES TABLEAUX	III
LISTE DES FIGURES	III
LISTE DES ABREVIATIONS.....	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE THEORIQUE	4
I. Définition des membranes.....	5
II. Généralités sur les membranes	6
II.1. Membranes Organiques	6
II.2. Membranes inorganiques	7
II.3. Membranes hybrides	8
III. Configurations de la membrane.....	8
III.1. Tubulaire	8
III.2. Membrane à fibres creuses	9
IV. Opération de procédé membranaire	9
V. Modes de fonctionnement de l'impasse et de l'écoulement transversal	11
V.1. Filtration en cul-de-sac.....	11
V.2. Filtration tangentielle	12
VI. Encrassement	13
VII. Contrôle de l'encrassement et atténuation	13
VIII. Optimisation de la condition de fonctionnement.....	15
IX. Membrane à base de poly acrylonitrile P.A.N	16

X.	Fibre de carbone	19
XI.	Fibre de poly acrylonitrile oxydée (OPF)	19
XII.	Les types de processus membranaires utilisés dans notre thème	20
XII.1.	Microfiltration (MF)	20
XII.2.	Ultrafiltration (UF).....	20
PARTIE EXPERIMENTALE		22
I.	Introduction	23
II.	Matériaux utilisés.....	23
II.1.	Formation des membranes.....	24
II.1.1.	Formation des membranes PAN.....	24
II.1.2.	Formation de membranes composites PAN	24
III.	Caractérisation générale	25
III.1.	L'épaisseur (l)	25
III.2.	Propriétés de transport	26
III.3.	Test des membranes PAN Sensibilité au pH de la solution	27
IV.	Résultats de la recherche et leur analyse	28
IV.1.	Caractéristiques des membranes.....	28
IV.2.	Propriétés de transport et tailles des pores	32
V.	Le degré de dispersion de la poly aniline dans la matrice de poly acrylonitrile	41
VI.	Sensibilité des membranes PAN aux changements de pH.....	44
CONCLUSION		52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Propriétés des membranes obtenues	34
Tableau 2 : Flux de perméat et taille des pores des membranes	38

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : TMP constant et opérations constantes de Flux.....	11
Figure 2 : Procédé schématique de filtration en cul-de-sac et à écoulement transversal	12
Figure 3 : Images des surfaces des membranes PAN traitées (Propriétés de transport et tailles des pores).....	31
Figure 4 : Effet de la formation des membranes sur leur épaisseur, masse surfacique	35
Figure 5 : Effet de la formation des membranes sur leur épaisseur	35
Figure 6 : Effet de la formation des membranes sur leur densité.....	36
Figure 7 : Effet de la formation des membranes sur leur adsorption d'eau	36
Figure 8 : Effet de la formation des membranes sur leur porosité	37
Figure 9 : Impact de la formation d'une membrane sur l'angle de contact.....	37
Figure 10 : Propriété de transport des membranes	39
Figure 11 : Imagerie microscopique à balayage électronique des membranes PAN ...	41
Figure 12 : Distribution FTIR pour absorption des bands caractéristique PAN à 2240 cm⁻¹	43
Figure 13 : Effet PH sur la membrane PAN.....	45
Figure 14 : Vis-nir spectre de la membrane (A) avant et après le traitement	47
Figure 15 : Vis-nir spectre de la membrane (B) avant et après le traitement	48
Figure 16 : Vis-nir spectre de la membrane (C) avant et après le traitement	49
Figure 17 : Vis-nir spectre de la membrane (D) avant et après le traitement.....	49

LISTE DES ABREVIATIONS

SAN : Styrène-Acrylonitrile

ABS : Acrylonitrile-Butadiène-Styrène

AN : Acrylo-Nitrile

OPF : Fibre de Poly acrylonitrile Oxydée

LOI : Limitent Oxygène Index

PAN : Poly Acrylonitrile

DMF : Di-Methyl Formamide

CSA : Acide Confo-Sulfonique

TFE : Tri-Fluoro Ethanol

FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy

PANI : Poly-Aniline

MEB : Microscope Electronique à Balayage

PPSU : Poly-Phényl Sulfone

SEM : Spectroscopie Electronique Moléculaire

UV-Vis : Ultraviolet-visible

INTRODUCTION
GENERALE

La filtration membranaire est une technologie essentielle pour la clarification, la concentration, la purification, la séparation de sels et le recyclage dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et de traitement de surface. En biotechnologie, l'utilisation de techniques membranaires performantes permet de simplifier le « downstream processing » dans des procédés tels que la récolte cellulaire et la séparation de protéines ou d'endotoxines (Le-Clech, Chen, & Fane, 2006). De plus, l'aspect économique implique la mise au point de procédés peu consommateurs de réactifs et demandant des installations peu encombrantes et peu coûteuses (Sun, Huang, Chen, & Wen, 2004). Les procédés membranaires apparaissent dans ce sens comme prometteurs puisqu'ils peuvent être utilisés in situ et en continu. Pendant longtemps, les membranes utilisées étaient de nature polymère vu la facilité de synthèse et le prix relativement bas. Cependant, ces membranes ont une durée de vie limitée et ne peuvent pas résister aux conditions extrêmes de température et de pH (Valero, Lettinga, & Lens, 2005). Ainsi, particulièrement depuis le début des années 1980, des membranes céramiques dites inorganiques ont été développées (Valero, Lettinga, & Lens, 2005). Ces membranes minérales possèdent une meilleure stabilité mécanique et chimique. Elles sont généralement composites et obtenues à partir d'oxydes métalliques.

L'objectif de ce travail est de synthétiser et caractériser des membranes à base de polymérisation et leur applications pour des membranes ultrafiltration et microfiltration.

Le premier chapitre partie théorique, j'ai présenté les définitions et les caractéristiques des membranes et les différents types de membranes posés dans les théories.

Le deuxième chapitre partie pratique j'ai fait la synthèse de la membrane à partir de polymère PAN on utilise la méthode d'inversion de phase et j'ai obtenu les résultats suivants. Présentes dans le thème exposer avec leurs caractéristiques et propriétés testes.

PARTIE THEORIQUE

I. Définition des membranes.

Une membrane est une barrière sélective ; ça permet à certaines choses de passer mais d'en arrêter d'autres. De telles choses peuvent être des molécules, des ions ou d'autres petites particules. Les membranes biologiques comprennent les membranes cellulaires (enveloppes extérieures de cellules ou organelles qui permettent le passage de certains constituants) (Cheryan, 1998); les membranes nucléaires, qui couvrent un noyau cellulaire; et les membranes tissulaires, telles que les muqueuses et les séreuses. Les membranes synthétiques sont fabriquées par l'homme pour une utilisation dans les laboratoires et l'industrie (comme les usines chimiques).

Ce concept de membrane est connu depuis le XVIIIe siècle, mais a été peu utilisé en dehors du laboratoire jusqu'à la fin de la Seconde Guerre mondiale. Les approvisionnements en eau potable en Europe ont été compromis par la guerre et les filtres à membrane ont été utilisés pour tester la sécurité de l'eau. Cependant, en raison du manque de fiabilité, d'un fonctionnement lent, d'une sélectivité réduite et de coûts élevés, les membranes n'étaient pas largement exploitées. La première utilisation de membranes à grande échelle a été réalisée avec des technologies de microfiltration et d'ultrafiltration. Depuis les années 1980, ces processus de séparation, ainsi que l'électrodialyse, sont utilisés dans les grandes usines et, aujourd'hui, un certain nombre d'entreprises expérimentées desservent le marché (Bajaj, Sreekumar, & Sen, 2001).

Le degré de sélectivité d'une membrane dépend de la taille des pores de la membrane. Selon la taille des pores, ils peuvent être classés comme membranes de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF), de nano filtration (NF) et d'osmose inverse (RO). Les membranes peuvent également être de différentes épaisseurs, de structure homogène ou hétérogène. Les membranes peuvent être neutres ou chargées, et le transport des particules peuvent être actifs ou passif. Ce dernier peut être facilité par la pression, la concentration, les gradients chimiques ou électriques du processus membranaire. Les membranes peuvent généralement être classées en membranes synthétiques et en membranes biologiques (Metcalf & Inc. Eddy, 2003) (Mulder, 1996).

II. Généralités sur les membranes

Il existe différents types de membranes liées au matériau avec lequel, elles sont façonnées.

II.1.Membranes Organiques

Les membranes à base de polymères comptent parmi les plus utilisées dans les installations de dessalement en fonctionnement. Plusieurs polymères différents sont utilisés pour être adaptés au seuil de coupure des poids moléculaires, pour obtenir la résistance au colmatage désirée ou le rendement voulu. Les matériaux les plus usités pour les membranes organiques sont les polymères organiques ou naturels : acétate de cellulose, poly sulfone, polyamides aromatiques, poly acrylonitrile...

Acétate de cellulose (CA)

C'est un des premiers polymères à avoir été utilisé pour la séparation membranaire d'une solution aqueuse, c'est-à-dire les techniques d'osmose inverse et d'ultrafiltration. Son caractère hydrophile offre une bonne résistance au colmatage. Ces membranes ont une très bonne perméabilité à l'eau, elles sont peu onéreuses, et faciles à manufacturer. Cependant, ce type de membranes asymétriques est susceptible d'être compressé sous des pressions opératoires élevées, plus spécifiquement à températures élevées, entraînant une réduction du flux de sortie. Les membranes à base d'acétate de cellulose peuvent s'hydrolyser et sont uniquement utilisables à des pH compris entre 4 et 6. Elles sont sensibles aux attaques microbiennes et subissent une dégradation pour des températures supérieures à 35°C (Buisson *et al.*, 1998).

Polyamides aromatiques (PA)

Elles sont plus résistantes que les membranes en acétate de cellulose sur différents points : moins facilement hydrolysables, meilleure résistance aux attaques microbiennes. On peut les utiliser pour une gamme de pH comprise entre 4 et 11 et à plus hautes températures sans risquer leur dégradation prématurée. Cependant, ce type de membrane est extrêmement sensible au Chlore, se colmate beaucoup plus rapidement et laisse moins

facilement passer l'eau. Ce matériel est souvent usité comme une fine couche membranaire reposant sur une couche poreuse constituée de polysulfone dans les modules de nano filtration et d'osmose inverse (Nguyen, 1999).

Poly sulfone

Ce matériau est très intéressant puisqu'il possède d'excellentes propriétés mécaniques et une stabilité chimique importante. Il est communément utilisé pour les membranes d'ultrafiltration ou dans le cas cité précédemment. Néanmoins, son usage est déconseillé pour les phases aqueuses à cause de sa forte hydrophobicité qui entraîne un colmatage important.

Les membranes organiques sont le plus souvent utilisées car elles présentent des couts moindres (Sun, Huang, Chen, & Wen, 2004).

II.2.Membranes inorganiques

Les membranes peuvent aussi être préparées à partir de matériaux inorganiques tels que les céramiques, métaux, et verre. Deux principales catégories peuvent être distinguées :

Denses : elles sont constituées de métaux, hybrides organiques-inorganiques ou d'oxydes conducteurs mixtes

Poreuses : membranes céramiques

Les méthodes mises en œuvre pour réaliser ces membranes sont les procédés sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et la synthèse hydrothermale (Cot, 1998).

Les membranes inorganiques rivalisent avec les membranes organiques pour des applications en conditions extrêmes. Elles peuvent fonctionner à des températures très élevées, la plupart des membranes métalliques résistent à des températures de 500 à 800°C, et de nombreuses membranes céramiques sont adaptées pour des usages à des températures supérieures à 1000°C.

Elles sont nettement plus résistantes aux attaques chimiques et ont une durée de vie largement supérieure (Caroa *et al.*, 2007). Cependant, ces membranes présentent de nombreux inconvénients : leur coût très onéreux, leur porosité... Pour ces raisons, les matériaux inorganiques sont très peu adoptés.

II.3.Membranes hybrides

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés, ou une résistance chimique et thermique considérable (Sforça *et al.*, 1999). On les range en deux catégories :

Premier type : seules les forces de Van Der Waals ou les liaisons hydrogène existent entre les parties organiques et inorganiques. Ces matériaux hybrides peuvent être comparés avec des micros ou nano composites dans lesquels une part (organique ou inorganique) est dispersée dans l'autre agissant comme la matrice hôte.

Second type : les liaisons covalentes entre les phases organiques et inorganiques sont présentes dans ces modèles. Il en résulte soit un matériau hybride homogène au niveau moléculaire.

III. Configuration d'une membrane

Dans le domaine de la membrane, le terme module est utilisé pour décrire une unité complète composée des membranes, de la structure de support de pression, de l'entrée d'alimentation, des courants de perméat et de retentât de sortie et d'une structure de support globale.

Les principaux types de modules membranaires sont:

III.1. Membrane tubulaire

Où les membranes sont placées à l'intérieur d'un support de tubes poreux, et ces tubes sont placés ensemble dans une coque cylindrique pour former le module unitaire. Les dispositifs tubulaires sont principalement utilisés dans les applications de microfiltration et

d'ultrafiltration en raison de leur capacité à traiter des flux de processus à haute teneur en solides et à haute viscosité, ainsi que pour leur facilité relative de nettoyage (Gibson, Schreuder-Gibson, & Rivin, 2001) (Kang, Lee, & Kim, 2003).

III.2. Membrane à fibres creuses

Constituée d'un faisceau de centaines à des milliers de fibres creuses. L'ensemble complet est inséré dans un récipient sous pression. L'alimentation peut être appliquée à l'intérieur de la fibre (flux interne) ou à l'extérieur de la fibre (flux extérieur). Spiral Wound, où un espaceur de perméat flexible est placé entre deux feuilles de membranes plates. Une entretoise d'alimentation souple est ajoutée et les feuilles plates sont roulées dans une configuration circulaire. La plaque et le cadre sont constitués d'une série de feuilles de membranes plates et de plaques de support. L'eau à traiter passe entre les membranes de deux assemblages de membrane adjacents. La plaque supporte les membranes et fournit un canal pour que le perméat s'écoule hors du module d'unité (Cheryan, 1998) (Kang, Lee, & Kim, 2003).

Membranes et modules plats en céramique et polymères. Les membranes à plaques planes sont généralement intégrées dans des systèmes de filtration sous vide immergés qui consistent en des piles de modules comportant chacune un certain nombre de feuilles. Le mode de filtration est à l'extérieur où l'eau traverse la membrane et est recueillie dans des canaux de perméat. Le nettoyage peut être effectué par aération, lavage arrière et NEP.

IV. Opération de procédé membranaire

Les éléments clés de tout processus membranaire sont liés à l'influence des paramètres suivants sur le flux global de perméat :

- La perméabilité de la membrane (k) La force motrice opérationnelle par unité de surface de la membrane (Trans Membrane Pressure, TMP)
- L'encrassement et le nettoyage subséquent de la surface de la membrane.
- Flux, pression, perméabilité

Le flux total de perméat provenant d'un système membranaire est donné par l'équation suivante (Cheryan, 1998):

$$Q_p = (F_w)A$$

Où Q_p est le débit du flux de perméat en $[\text{kg}\cdot\text{S}^{-1}]$, F_w est le débit de flux d'eau en $[\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{S}^{-1}]$ et A est la surface de la membrane $[\text{m}^2]$

La perméabilité (k) $[\text{m}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}]$ d'une membrane est donnée par l'équation suivante (Cheryan, 1998) :

$$K = F_w/TMP$$

La pression transmembranaire (TMP) est donnée par l'expression suivante (Cheryan, 1998) :

$$TMP = \frac{P_f + P_c}{2} - P_p$$

Où TMP est la pression transmembranaire [kPa], P_f la pression d'entrée du courant d'alimentation [kPa] ; P_c la pression du flux de concentré [kPa]; P_p la pression si le flux de perméat [kPa].

Le rejet (r) pourrait être défini comme la quantité de particules qui ont été retirées de l'eau d'alimentation (Cheryan, 1998).

$$r = (C_f - C_p)/C_f \cdot 100$$

Les équations de bilan de masse correspondantes sont (Cheryan, 1998) :

$$Q_f = Q_p + Q_c$$

$$Q_f \cdot C_f = Q_p \cdot C_p + Q_c \cdot C_c$$

Afin de contrôler le fonctionnement d'un procédé à membrane, deux modes, par rapport au flux et à la TMP (Trans Membrane Pressure), peuvent être utilisés. Ces modes sont : (1) TMP constant et (2) flux constant.

Les modes de fonctionnement seront affectés lorsque les matériaux rejetés et les particules dans le retentât ont tendance à s'accumuler dans la membrane. À un TMP donné, le flux d'eau à travers la membrane diminuera et à un flux donné, le TMP augmentera, réduisant la perméabilité (k). Ce phénomène est connu sous le nom d'encrassement, et c'est la principale limitation au fonctionnement du procédé à membrane.

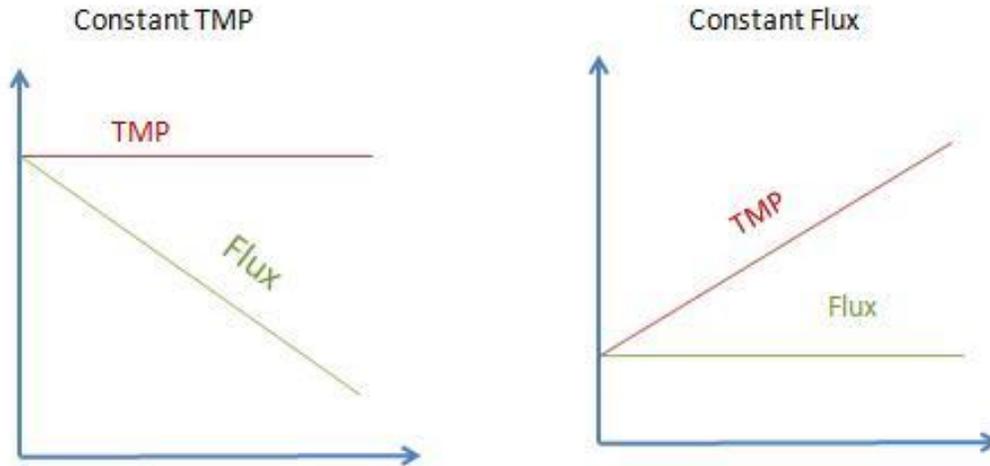


Figure 1 : TMP constant et opérations constantes de Flux (Cheryan, 1998).

V. Modes de fonctionnement de l'impasse et de l'écoulement transversal

Deux modes de fonctionnement pour les membranes peuvent être utilisés. Ces modes sont :

V.1. Filtration en cul-de-sac

Où passe toute la charge appliquée à la membrane pour obtenir un perméat. Comme il n'y a pas de flux de concentré, toutes les particules sont retenues dans la membrane. L'eau d'alimentation brute est parfois utilisée pour rincer le matériau accumulé de la surface de la membrane.

V.2. Filtration tangentielle

Où l'eau d'alimentation est pompée avec un écoulement transversal tangentiel à la membrane et un flux de concentré et de per méat sont obtenues. Ce modèle implique que pour un flux d'eau d'alimentation à travers la membrane, seule une fraction est convertie en produit de per méat. Ce paramètre est appelé "conversion" ou "récupération" (S). La récupération sera réduite si le per méat est en outre utilisé pour maintenir le fonctionnement des processus, habituellement pour le nettoyage de la membrane.

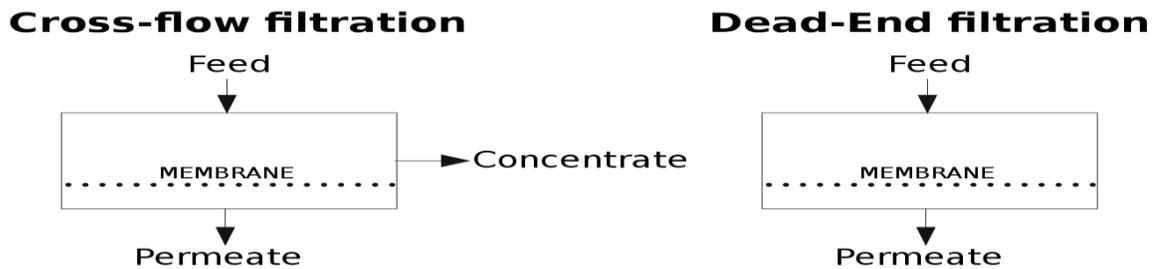


Figure 2 : Procédé schématique de filtration en cul-de-sac et à écoulement transversal (Metcalf & Inc. Eddy, 2003).

La filtration conduit à une augmentation de la résistance à l'écoulement. Dans le cas d'un processus de filtration en cul-de-sac, la résistance augmente en fonction de l'épaisseur du gâteau formé sur la membrane. En conséquence, la perméabilité (k) et le flux diminuent rapidement, proportionnellement à la concentration en solides et nécessitent donc un nettoyage périodique.

Pour les processus à écoulement transversal, le dépôt de matériau continuera jusqu'à ce que les forces du gâteau de liaison à la membrane soient équilibrées par les forces du fluide. À ce stade, la filtration tangentielle atteindra une condition d'équilibre (Metcalf & Inc. Eddy, 2003) (Mulder, 1996), et le flux restera constant dans le temps. Par conséquent, cette configuration exigera moins de nettoyage périodique.

VI. Encrassement

L'encrassement peut être défini comme le dépôt potentiel et l'accumulation de constituants dans le courant d'alimentation sur la membrane. L'encrassement peut se produire à travers un certain nombre de mécanismes physico-chimiques et biologiques qui sont liés à l'augmentation du dépôt de matière solide sur la surface de la membrane.

Les principaux mécanismes par lesquels l'encrassement peut se produire sont:

- Accumulation de constituants de l'eau d'alimentation sur la membrane qui provoque une résistance à l'écoulement. Cette accumulation peut être divisée en différents types:
- Rétrécissement des pores, qui consiste en un matériau solide qui a été attaché à la surface intérieure des pores.
- Le blocage des pores se produit lorsque les particules de l'eau d'alimentation se coincent dans les pores de la membrane.
- La formation de la couche de gel/gâteau prend place lorsque la matière solide dans la charge est plus grande que les tailles de pores de la membrane.
- Formation de précipités chimiques connus sous le nom de détartrage

La colonisation de la membrane ou l'encrassement biologique a lieu lorsque des micro-organismes se développent sur la surface de la membrane (Le-Clech, Chen, & Fane, 2006).

VII. Contrôle de l'encrassement et atténuation

Étant donné que l'encrassement est un facteur important dans la conception et l'exploitation des systèmes membranaires, car il influe sur les besoins de prétraitement, les conditions de nettoyage, les conditions d'exploitation, le coût et la performance, il devrait être évité. L'optimisation des conditions de fonctionnement est importante pour éviter l'encrassement. Cependant, si l'encrassement a déjà eu lieu, il faut l'enlever en utilisant un nettoyage physique ou chimique.

Les techniques de nettoyage physique de la membrane comprennent la relaxation de la membrane et le lavage à contre-courant de la membrane.

Rétro lavage ou de rinçage sont constitués de pompage du per méat dans la direction inverse à travers la membrane. Le contre-lavage élimine avec succès la majeure partie de l'encrassement réversible causé par le blocage des pores. Le lavage à contre-courant peut également être amélioré en rinçant l'air à travers la membrane .le lavage à contre-courant augmente les coûts d'exploitation étant donné que de l'énergie est nécessaire pour obtenir une pression adaptée à la réversion du débit de per méat.

La relaxation membranaire consiste à suspendre la filtration pendant une période de temps, et donc, il n'y a pas besoin de réversion du flux de per méat. La relaxation permet de maintenir la filtration pendant une période plus longue avant le nettoyage chimique de la membrane.

Pulsation arrière pulsée à haute fréquence entraînant l'élimination efficace de la couche de saleté. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour les membranes céramiques

Des études récentes ont évalué à combiner la relaxation et le rétro lavage pour des résultats optimaux :

- **Nettoyage chimique.** L'efficacité de relaxation et de rétro lavage diminuera avec le temps de fonctionnement à mesure qu'un plus grand encrassement irréversible s'accumule sur la surface de la membrane. Par conséquent, outre le nettoyage physique, un nettoyage chimique peut également être recommandé. Ils comprennent Un lavage à contre - courant chimique, c'est-à-dire une faible concentration d'agent de nettoyage chimique, est ajoutée pendant la période de rétro lavage, où les agents de nettoyage principaux sont l'hypochlorite de sodium (pour l'encrassement organique) et l'acide citrique (pour l'encrassement inorganique). Il convient toutefois de souligner que chaque fournisseur de membranes propose ses propres recettes de nettoyage chimique, qui diffèrent principalement en termes de concentration et de méthodes.

VIII. Optimisation de la condition de fonctionnement.

Plusieurs mécanismes peuvent être mis en œuvre pour optimiser les conditions de fonctionnement de la membrane afin d'éviter l'encrassement, par exemple :

- Réduction du flux. Le flux réduit toujours l'encrassement mais a évidemment un impact sur le coût en capital car il nécessite plus de surface de membrane. Elle consiste à travailler à un flux durable qui peut être défini comme le flux pour lequel le TMP augmente progressivement à un taux acceptable, de sorte qu'un nettoyage chimique n'est pas nécessaire.
- Utilisation de la filtration tangentielle au lieu de l'impasse. Dans la filtration tangentielle, seule une couche mince est déposée sur la membrane car toutes les particules ne sont pas retenues sur la membrane, mais le concentré les élimine.

Le prétraitement de l'eau d'alimentation est utilisé pour réduire les solides en suspension et le contenu bactérien de l'eau d'alimentation. Les flocculants et les coagulants sont également utilisés, comme le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium qui, une fois dissous dans l'eau, adsorbent les matières telles que les solides en suspension, les colloïdes et les matières organiques solubles.

Des caractéristiques distinctes des membranes sont responsables de l'intérêt de les utiliser comme unité de fonctionnement supplémentaire pour les processus de séparation dans les processus fluides (Bajaj, Sreekumar, & Sen, 2001).

Certains avantages notés comprennent :

- Moins énergivores, car ils ne nécessitent pas de changements de phase importants ;
- N'exigent pas d'adsorbants ou de solvants, qui peuvent être coûteux ou difficiles à manipuler ;
- La simplicité de l'équipement et la modularité, ce qui facilite l'incorporation de membranes plus efficaces.

Les membranes sont utilisées avec la pression comme processus d'entraînement dans la filtration membranaire des solutés et dans l'osmose inverse. Dans la dialyse et la pervaporation, le potentiel chimique le long d'un gradient de concentration est la force motrice. La pertraction en tant que processus d'extraction assistée par membrane repose également sur le gradient du potentiel chimique.

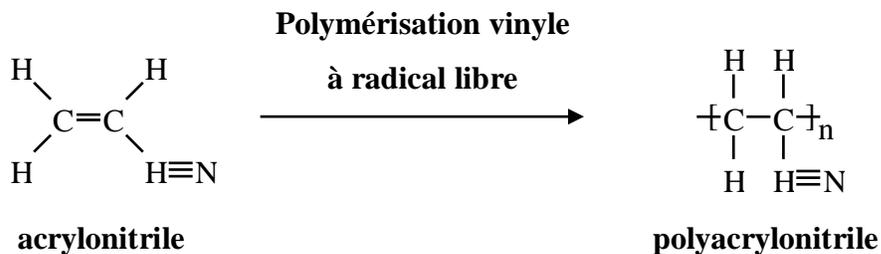
Cependant, leur succès écrasant dans les systèmes biologiques ne correspond pas à leur application. Les principales raisons pour cela sont nommées :

- Encrassement est la diminution de la fonction avec l'utilisation
- Coût prohibitif par surface de membrane
- Manque de matériaux résistants aux solvants

IX. Membrane à base de poly acrylonitrile P.A.N

Le poly acrylonitrile (PAN) a été synthétisé pour la première fois en 1930 par Hans Fikentscher et Claus Heuck dans les travaux de Ludwigshafen du conglomérat chimique allemand IG Farben (Gupta, Paliwal, & Bjaj, 1998) (Rein, 1948). Cependant, comme PAN n'est pas fusible et ne s'est dissous dans aucun des solvants industriels utilisés à ce moment, d'autres recherches sur le matériau ont été arrêtées (Finkentscher & Heuck, 1937) (Wetzel, 2005). En 1931, Herbert Rein, responsable de la chimie des fibres polymères à l'usine Bitterfeld d'IG Farben, a obtenu un échantillon de PAN lors d'une visite des usines de Ludwigshafen. Il a constaté que le chlorure de benzidinium de pyridinium, un liquide ionique, dissoudrait PAN (Finkentscher & Heuck, 1937) (Wetzel, 2005). En 1942, il a découvert un solvant encore meilleur pour PAN, à savoir diméthylformamide ou DMF, et a commencé à développer des méthodes pour transformer le PAN en fibres et films. Cependant, en raison des contraintes de temps de guerre sur l'infrastructure, la production à grande échelle de PAN en Allemagne est restée irréalisable pendant plusieurs années (Houtz, 1946). La première production de série de fibre de PAN était en 1946 par le conglomérat chimique américain Du Pont. Le produit, dénommé **Orlon**, était basé sur un brevet déposé exactement sept jours après une réclamation allemande presque identique (Houtz, 1946).

Le cyanure de vinyle, plus connu sous le nom d'acrylonitrile, peut subir une polymérisation par addition pour former du poly acrylonitrile.



▪ **Identification**

Nom de l'UICPA poly (1-acrylonitrile)

▪ **Propriétés chimiques**

Formule empirique $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$

Masse molaire $53,0626 \pm 0,0028 \text{ g / mol}$

C 67,91%, H 5,7%, N 26,4%

▪ **Propriétés physiques**

Température de transition vitreuse $\sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$

Température de fusion $322 \text{ }^\circ\text{C}$

Paramètres de solubilité $26,09 \text{ MPa}^{1/2} (25 \text{ }^\circ\text{C})$

$25,6 \text{ à } 31,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$

Densité $1,184 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

▪ **Propriétés électroniques**

Constante diélectrique $5,5 (1 \text{ kHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad 4,2 (1 \text{ MHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C})$

Le poly acrylonitrile (PAN) est une résine polymère organique semi-cristalline synthétique de formule linéaire $(C_3H_3N)_n$. Bien qu'il soit thermoplastique, il ne fond pas dans des conditions normales. Il se dégrade avant de fondre. Il fond au-dessus de 300 °C si les vitesses de chauffage sont de 50 °C par minute ou plus (Houtz, 1946). Presque toutes les résines de poly acrylonitrile sont des copolymères fabriqués à partir de mélanges de monomères avec l'acrylonitrile comme composant principal. C'est un polymère polyvalent utilisé pour produire une grande variété de produits, y compris les membranes d'ultrafiltration, les fibres creuses pour l'osmose inverse, les fibres pour les textiles, les fibres ignifuges oxydées comme le PANOX et la fibre de carbone.

Les fibres PAN sont le précurseur chimique de la fibre de carbone de haute qualité. Le PAN est d'abord oxydé thermiquement à 230 °C dans l'air pour former du PANOX puis carbonisé au-dessus de 1000 °C en atmosphère inerte pour fabriquer des fibres de carbone dans de nombreuses applications quotidiennes de haute technologie comme les structures primaires et secondaires des avions civils et militaires. Moteurs fusées à propergol solide, récipients sous pression, cannes à pêche, raquettes de tennis, raquettes de badminton et bicyclettes de haute technologie. C'est une unité de répétition de composants dans plusieurs copolymères importants, tels que le styrène-acrylonitrile (SAN) et l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

Le poly acrylonitrile est utilisé pour très peu de produits dont un consommateur moyen serait familier, sauf pour fabriquer un autre polymère, la fibre de carbone. Toutes les méthodes commerciales de production de PAN sont basées sur la polymérisation radicalaire de l'acrylonitrile (AN). La plupart des cas, une petite quantité d'autres comonomères de vinyle sont également utilisés (1-10%) avec AN en fonction de l'application finale. La polymérisation anionique peut également fibre de carbone être utilisée pour synthétiser PAN. Pour des applications textiles, un poids moléculaire plus élevé est souhaité.

L'application des homopolymères de poly acrylonitrile a été utilisée comme fibres dans des systèmes de filtration de gaz chauds, des auvents extérieurs, des voiles pour yachts et du béton renforcé par des fibres.

Les copolymères contenant du poly acrylonitrile sont souvent utilisés comme fibres pour fabriquer des vêtements tricotés comme des chaussettes et des chandails, ainsi que des produits de plein air comme des tentes et des articles similaires. Si l'étiquette d'un vêtement dit «acrylique», alors il est fait de quelque copolymère de poly acrylonitrile. Il a été transformé en fibre filée chez Du Pont en 1942 et commercialisé sous le nom d'Orlon. L'acrylonitrile est couramment utilisé comme comonomère avec le styrène, par exemple l'acrylonitrile, le styrène et les plastiques acryliques (Houtz, 1946).

PAN absorbe de nombreux ions métalliques (Bajaj, Sreekumar, & Sen, 2001) (DeLong, Hou, Ping, Nayi, Guangxi, & Rongjun, 2011) et facilite l'application de matériaux d'absorption. Les polymères contenant des groupes amidoxime peuvent être utilisés pour le traitement des métaux en raison des capacités de formation de complexes des polymères avec les ions métalliques.

PAN a des propriétés impliquant une faible densité, une stabilité thermique, une résistance élevée et un module d'élasticité. Ces propriétés uniques ont fait de PAN un polymère essentiel dans la haute technologie. Sa haute résistance à la traction et son module de traction sont établis par le dimensionnement des fibres, les revêtements, les processus de production et la chimie des fibres de PAN. Ses propriétés mécaniques dérivées sont importantes dans les structures composites pour avions militaires et commerciaux (Department of Energy, 2013).

X. Fibre de carbone

Le poly acrylonitrile est utilisé comme précurseur pour 90% de la production de fibres de carbone. Environ 20 à 25% des cellules volumineuses Boeing et Airbus sont des fibres de carbone. Cependant, les applications sont limitées par le prix élevé de PAN d'environ 3852,18 da/kg (Department of Energy, 2013) (Serkov & Radishevskii, 2008).

XI. Fibre de poly acrylonitrile oxydée (OPF)

En plus d'être un précurseur de fibre de carbone, la fibre oxydée PAN est également utilisée pour produire des tissus intrinsèquement ignifuges (FR). Généralement, quand il est utilisé dans les tissus FR pour les vêtements de protection, il est appelé OPF (fibre de poly

acrylonitrile oxydée) et est une solution de résistance aux flammes et à la chaleur de haute performance et rentable. L'OPF peut être considéré comme l'un des tissus FR les plus commercialisés car il a un LOI (Limitent Oxygène Index) compris entre 45% et 55%, ce qui représente l'une des plus grandes plages de LOI disponibles. Valeurs LOI (par exemple Nomex 28% -30%, Kevlar 28% -30%, Modacrylic 32% -34%, PBI 41% et FR-Viscose 28%); et OPF démontre également la génération de gaz toxique la plus basse lors de la combustion par rapport à d'autres tissus communs (par exemple Nomex, Polyester FR et Coton) (Serkov & Radishevskii, 2008).

La fibre de poly acrylonitrile oxydée est produite par centrifugation en solution, puis par un four à haute température, dans l'air, pour stabiliser la structure moléculaire (Serkov & Radishevskii, 2008).

XII. Les types de processus membranaires utilisés dans notre thème

Dans notre travail on va utiliser les deux procédés de filtration suivants :

XII.1. Microfiltration (MF)

La microfiltration élimine les particules supérieures à $0,08^{-2}$ μm et fonctionne dans une plage de 7 à 100 k Pa (Cheryan, 1998) (Kang, Lee, & Kim, 2003). La microfiltration est utilisée pour éliminer les solides en suspension résiduels (SS), pour éliminer les bactéries afin de conditionner l'eau pour une désinfection efficace et comme étape de prétraitement pour l'osmose inverse. Des développements relativement récents sont les bioréacteurs à membrane (MBR) qui combinent la microfiltration et un bioréacteur pour le traitement biologique.

XII.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration élimine les particules supérieures à $0,005^{-2}$ μm et fonctionne dans une plage de 70 à 700 k Pa (Cheryan, 1998) (Kang, Lee, & Kim, 2003). L'ultrafiltration est utilisée pour plusieurs des mêmes applications que la microfiltration. Certaines membranes d'ultrafiltration ont également été utilisées pour éliminer les composés dissous ayant un

poids moléculaire élevé, tels que les protéines et les hydrates de carbone. En outre, ils sont capables d'éliminer les virus et certaine endotoxine.

PARTIE
EXPERIMENTALE

I. Introduction

Les méthodes de modification des membranes PAN sont connues et utilisées depuis de nombreuses années. Une solution intéressante semble être de donner les propriétés sensorielles à ce type de membranes.

Dans notre travail on a utilisé la méthode d'obtention de membranes PAN en utilisant une méthode d'inversion de phase à partir d'une solution dans du DMF, en procédant de deux façons :

- Dissoudre le polymère (PAN), puis coaguler dans l'eau ou dans une solution aqueuse de CSA et former la membrane à partir d'une solution de poly acrylonitrile et coagulation dans de l'eau, suivi par un revêtement de CSA avec une solution de TFE.
- Les membranes obtenues à la suite des expériences ont été testées pour les propriétés physiques et chimiques, les propriétés de transport, la morphologie de surface, le degré de dispersion des composants composites et la sensibilité à la présence d'acides et de bases dilués.

La micro spectroscopie FTIR et la microscopie électronique à balayage ont été utilisées pour étudier la morphologie de surface.

Les propriétés sensorielles des membranes qui sont intrinsèquement colorées ont été déterminées visuellement et par spectrophotométrie UV-Vis. En outre, en choisissant la méthode de formation de membrane, nous pouvons obtenir des membranes avec de bonnes propriétés physiques et chimiques et de transport ou celles caractérisées par une sensibilité élevée au pH de la solution

II. Matériaux utilisés

Polymère PAN-statistique (93 à 94% en poids d'acrylonitrile, 5 à 6% en poids d'acrylate de méthyle et environ 1% en poids d'allylsulfonate de sodium). L'acide camphosulfonique (CSA) et le 2, 2, 2-trichloroéthanol (TFE) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Le N, N-diméthylformamide (DMF).

II.1. Formation des membranes

II.1.1. Formation des membranes PAN

Les membranes de poly acrylonitrile ont été obtenues en utilisant une méthode d'inversion de phase.

Premièrement, nous avons préparé une solution de polymère à 12% en poids dans du N, N-diméthylformamide (DMF) à température ambiante. La solution de PAN a ensuite été versée sur une plaque de verre et étalée avec un applicateur avec une largeur de 0,1 mm. Immédiatement après la formation du film, il a été coagulé dans de l'eau distillée à température ambiante jusqu'à ce que la membrane se détache du verre. Les membranes précipitées (membrane "0") ont été séchées sous une charge d'air (entre deux feuilles de papier filtre chargées de plaque de verre).

II.1.2. Formation de membranes composites PAN

Pour préparer les membranes de poly acrylonitrile (PAN) contenant de la poly aniline (PANI), deux méthodes de préparation ont été utilisées. La première méthode consistait à préparer une solution contenant le polymère (PAN), puis la membrane a été formée par voie humide par inversion de phase. La deuxième méthode consistait à former des membranes de poly acrylonitrile par voie humide puis à les enrober avec une solution de poly aniline dans du TFE.

▪ Méthode 1

Une solution à 1% en poids de PAN dans du DMF a été préparée, on a ajouté PANI à la solution. La solution résultante a été utilisée pour former des membranes en utilisant une méthode d'inversion de phase. A cet effet, la solution de polymère a été versée sur une plaque de verre et en utilisant un applicateur avec une largeur de fente de film polymère de 0,1 mm a été formée. Ensuite, il a été immédiatement coagulé dans trois bains différents à température ambiante jusqu'à ce que la membrane se détache du verre. Les bains de coagulation étaient (a) de l'eau (membrane A) ; (b) de l'eau, suivie par une solution 0,1 M

d'acide camphorsulfonique pendant 30 s (membrane B); et (c) une solution 0,1 M d'acide camphorsulfonique (membrane C).

Les membranes résultantes ont été séchées sous une charge d'air (entre deux feuilles d'un papier filtre chargé d'une plaque de verre).

▪ **Méthode 2**

Une solution à 12% en poids de PAN dans du DMF a été versée sur une plaque de verre nivelée et à l'aide d'un couteau de coulée avec une largeur de fente de 0,1 mm de film polymère a été moulé. Les membranes ont ensuite été immédiatement coagulées dans l'eau puis séchées sous une charge d'air (entre deux feuilles d'un papier filtre chargé d'une plaque de verre).

On a préparé une solution à 0,36% en poids de poly aniline (PANI) dans du 2, 2, 2-trichloroéthanol (2,2 g de CSA ajouté pour chaque 2 g de PANI), dans laquelle les membranes de polyacrylonitrile pur ont été immergées puis séchées à l'air (Membrane D).

III. Caractérisation générale

III.1. L'épaisseur (l)

Des membranes ont été mesurées avec la jauge d'épaisseur ELMETRON MG-1. Les échantillons ayant des dimensions de 1 X 1 cm ont été pesés en utilisant la balance analytique avec une précision de 0,0001 g.

La masse surfacique (W_s) des membranes (g/cm^2) et la densité (dm) des membranes (g/cm^3) ont été calculées en utilisant les formules suivantes (Fryczkowska, Sieradzka, Sarna, Fryczkowski, & Janicki, 2015) :

$$W_s = w/s$$

$$dm = \left(\frac{w}{st}\right) \dots \dots \dots (1)$$

Où W est le poids d'une membrane avec une superficie de 1 cm^2 , s est la surface de la membrane [cm^2], et l est l'épaisseur de la membrane [cm]. L'angle de contact statique a été mesuré à l'aide d'un goniomètre ; ainsi les tests ont été réalisés dans la couche (supérieure) de peau des membranes.

La porosité des membranes (ε), définie comme le rapport du volume poreux au volume de la membrane, a été calculée à l'aide de la formule suivante (Fryczkowska, Sieradzka, Sarna, Fryczkowski, & Janicki, 2015) :

$$\varepsilon = (W_1 - W_2)/d_w / (W_1 - W_2)/d_w + W_2/d_p) 100\% \dots \dots \dots (2)$$

Où W_1 est le poids de l'échantillon humide (g) ; W_2 est le poids de l'échantillon sec (g) ; d_w est la densité de l'eau distillée ($0,998 \text{ g/cm}^3$) ; d_p est la densité du polymère ($1,17 \text{ g/cm}^3$).

III.2. Propriétés de transport

Les propriétés de transport des membranes obtenues ont été testées en utilisant une cellule d'ultrafiltration Amicon 8400 de Millipore avec une capacité de 350 cm^3 et un diamètre de membrane de $7,6 \text{ cm}$. Les membranes ont été utilisées pendant 2 heures sous une pression de $0,2 \text{ M Pa}$. De notre expérience, il a un effet positif sur la stabilité d'une membrane. Ensuite, ils ont été testés à une pression de fonctionnement de $0,05, 0,1, 0,15$ et $0,2 \text{ M Pa}$.

Le flux de per méat (J_v) a été calculé en utilisant la formule suivante (Fryczkowska, Sieradzka, Sarna, Fryczkowski, & Janicki, 2015) :

$$J_v = \left(\frac{Q}{At} \right) \dots \dots \dots (3)$$

Où J_v est le flux d'eau ($\text{L/m}^2.\text{h}$) est Q le volume d'eau perméat est A la surface de membrane efficace (m^2), et t est le temps de perméation (h).

La taille des pores (R_m) a été déterminée en utilisant l'équation de Guerout-Elford-Ferry (voir équation (4)) sur la base du flux d'eau pure et des données de porosité ont été utilisées (Zinadini, Zinatizadeh, Rahimi, Vatanpour, & Zangeneh, 2014) :

$$R_m = \sqrt{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\mu lQ/\varepsilon(A * \Delta P)} \dots\dots\dots(4)$$

Où μ est la viscosité de l'eau (Pa.s) , l est l'épaisseur de la membrane (m), Q est le volume d'eau pure perméable par unité de temps (m^3/s), A est la surface de membrane efficace (m^2), et ΔP est la pression opérationnelle.

La cartographie de la surface des membranes a été faite en utilisant un microscope couplé avec un spectrophotomètre FTIR Nicolet 6700 avec une résolution d'émission de champ de 50 X 50 μm et un balayage linéaire par étapes de 50 μm .

Les morphologies de surface de la couche de peau et de la couche de support ainsi que les coupes de membrane ont été examinées en utilisant un microscope électronique à balayage ou MEB (JEOL JSM 5500LV).

III.3. Test des membranes PAN Sensibilité au pH de la solution

L'utilisation de la poly aniline en tant que polymère conducteur a été motivée par la possibilité d'une observation visuelle facile des changements de la couleur du polymère sous forme protonée, conductrice (verte) et non protonée, non conductrice (bleue).

Afin de vérifier la sensibilité des membranes obtenues à l'environnement externe, 10 dilutions de solutions de HCl et de NH_4OH ont été préparées à des concentrations allant de 0,1 M à 0,00001 M. Puis, pour chaque type de membrane, des échantillons de 2 X 2 cm ont été découpés. Chaque échantillon a été immergé pendant 10 s dans les solutions pour chaque concentration de HCl et NH_4OH , puis séché à l'air. Les spectres d'absorption ont été mesurés en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 35 dans la plage de 190 à 1100 nm et une vitesse de balayage de 240 nm/min.

IV. Résultats de la recherche et leur analyse

IV.1. Caractéristiques des membranes

Le poly acrylonitrile est un polymère bien connu et bien décrit dans la littérature et largement utilisé sous forme pure et avec des additifs. Des propriétés particulièrement intéressantes du polymère sont obtenues par l'introduction de poly aniline en tant que composant composite. Parmi le grand nombre de méthodes de mélange de ces deux polymères, le plus intéressant semble être l'utilisation d'un solvant commun au poly acrylonitrile et à la poly aniline. Un tel solvant est évidemment le N, N-diméthylformamide, qui forme des solutions homogènes à la fois avec PAN et avec PANI.

Notre travail montre comment les méthodes d'introduction de la poly aniline dans la membrane PAN et le type de bain coagulant affectent la structure et les propriétés physicochimiques des membranes résultantes. Les mesures et calculs suivants ont été effectués : épaisseur, masse surfacique, densité, angle de contact, sorption, porosité, taille des pores, flux de perméat, dispersion des composants à la surface de la membrane et sensibilité aux changements d'acidité (pH) de les solutions aqueuses ainsi que la morphologie de surface et de coupe. Les membranes résultantes étaient flexibles. Ce qui facilite le travail avec eux.

L'étude de la masse par unité de surface (figure 4) montre que la masse de la membrane D est comparable à la masse de la membrane PAN pure ou même légèrement supérieure. L'augmentation de la masse de la membrane D est provoquée par un mince film de polyaniline formé à la surface de la membrane. D'autre part, les membranes préparées à partir d'une solution homogène de polymères PAN / PANI sont légèrement plus faibles en masse, ce qui peut être dû à l'additif de poly aniline, qui a un impact sur les processus se produisant pendant la coagulation. En outre, une légère diminution de la masse par unité de surface des membranes coagulées dans une solution contenant de l'acide camphosulfonique est observée. La CSA, qui est ajoutée pour protoner la polyaniline, forme un sel d'amine soluble dans l'eau qui pourrait réduire la masse des membranes. Au cours du processus de

coagulation (des membranes A, B et C), nous avons observé une coloration de l'eau distillée provenant de la poly aniline.

En analysant les résultats des mesures d'épaisseur des membranes résultantes (Figure 5), on observe que la membrane D est environ 13% plus épaisse que la membrane "0" qui est le résultat de l'application d'une fine couche de PANI. Pour les membranes formées à partir d'une solution PAN et PANI homogène et coagulée dans l'eau (membrane A), l'augmentation de l'épaisseur par rapport aux membranes en polyacrylonitrile pur est presque double. Une augmentation aussi importante de l'épaisseur de la membrane peut indiquer que la poly aniline hydrophobe affecte nettement les processus qui se produisent pendant la coagulation de la membrane, ce qui entraîne la formation de structures hautement poreuses. L'application de la solution de CSA dans la coagulation de la membrane C a entraîné une diminution de l'épaisseur de la membrane obtenue d'environ 35% par rapport aux membranes PAN pures. Sur la base des changements observés, on peut conclure que la coagulation des membranes PAN et PANI dans une solution acide conduit à la formation d'un sel de poly aniline soluble dans l'eau. La couleur de la membrane C dans les images (figure 3), après avoir fonctionné dans l'environnement aqueux, n'a pas changé et est toujours verte, ce qui confirme l'hypothèse que la forme protonée de poly aniline n'est pas présente dans les pores de la membrane; c'est-à-dire qu'il a probablement été éliminé dans le processus de coagulation. Feng et al. (Feng, et al., 2002) Expliquent l'influence de l'hydrophobicité ou de l'hydrophobicité du polymère sur la coagulation de la membrane en utilisant l'inversion de phase. Leurs recherches montrent que le polymère hydrophobe (PPSU, polyphénylsulfone) coagule plus rapidement.

Le procédé de préparation de la membrane B, consistant en une coagulation dans de l'eau puis un bain contenant du CSA, conduit à une diminution de l'épaisseur de la membrane B par rapport à la membrane A. On pense que pendant la coagulation dans une solution de CSA, de la poly aniline sur la surface de la membrane et dans ses pores est protonée. Ensuite, la poly aniline, faiblement liée à la matrice polymère, sous forme soluble est transférée dans l'eau et l'épaisseur de la membrane est réduite. La présence de poly aniline protonée est confirmée par les images sur lesquelles les membranes, testées pour les propriétés de transport, sous l'impact de l'eau distillée ont changé de couleur du vert au

bleu. Les calculs de la densité des membranes obtenues (Figure 6) montrent que la membrane C est caractérisée par la plus grande densité, ce qui indique sa grande compacité et sa faible porosité. Les densités des membranes "0" et D sont similaires et alignées avec leur masse par unité de surface et d'épaisseur. La densité la plus faible et, par conséquent, la porosité la plus élevée se trouvent dans la membrane A. Dans le cas de la membrane B, une densité légèrement plus élevée est observée par rapport à la membrane A, ce qui ne change cependant pas le fait qu'elle est également très poreuse. En étudiant les propriétés de sorption de toutes les membranes obtenues (Figure 7), il faut souligner que ces valeurs sont très élevées dans la plage de 200 ~ 500%. La caractéristique de sorption d'eau la plus faible (19.183%) est celle de la membrane C qui, selon les études précédentes, est la plus mince et la structure la plus compacte. De même, la membrane D est très similaire avec des valeurs de sorption d'eau plus faibles (221.29%) que la membrane PAN pure (352.69%). La membrane D, qui a des caractéristiques d'épaisseur et de densité similaires à la membrane A, absorbe beaucoup moins d'eau que la membrane "0". Ce résultat pourrait être dû au revêtement de poly aniline de la membrane qui, au contact de l'eau, forme un film hydrophile qui protège la membrane contre l'eau. Cependant, une sorption de plus de 220% est une valeur élevée, ce qui peut être dû au manque de continuité de la couche externe de la membrane. Une membrane montre la meilleure sorption d'eau de (492.54%), qui est le résultat d'une grande épaisseur et de la basse densité de la membrane. Des valeurs de sorption légèrement inférieures sont indiquées pour la membrane B. En analysant les résultats, il convient de noter que l'ajout de CSA au bain de coagulation (membranes B et C) qui visait la protonation de la poly aniline dans la membrane ne s'améliore pas mais détériore les propriétés de sorption, qui peuvent être liées à la structure chimique l'acide utilisé et sa disposition à la surface de la membrane. Il est également très probable qu'une membrane obtenue avec une méthode de revêtement (membrane D) se comporte de la même manière.

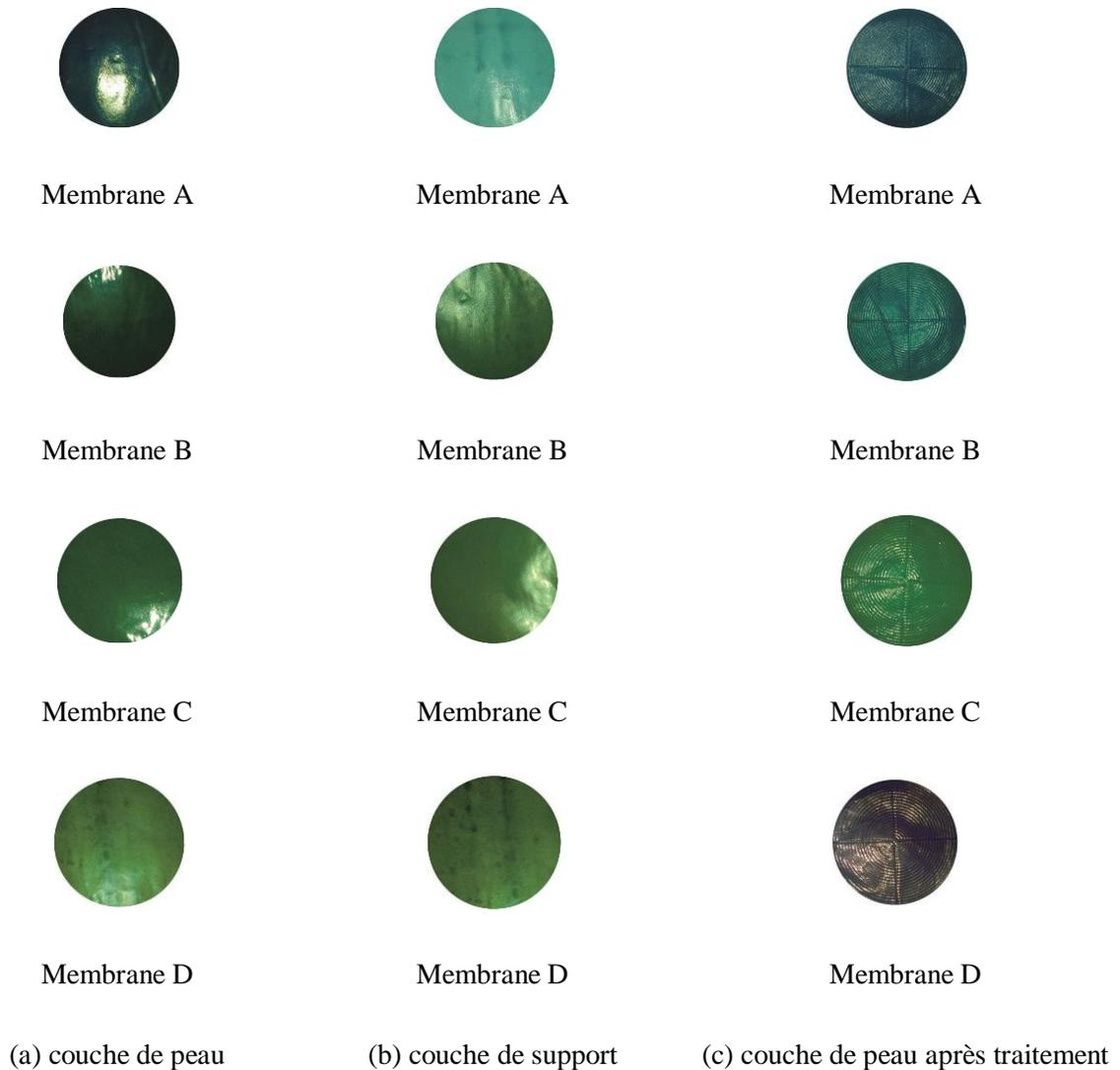


Figure 3 : Images des surfaces des membranes PAN traitées (Propriétés de transport et tailles des pores).

Les propriétés de sorption sont étroitement liées aux propriétés hydrophiles qui peuvent être testées par l'angle de contact. Pal et al (Pal, Neogi, & De, 2015). Rapportent que l'angle de contact statique de la membrane de poly acrylonitrile non modifiée était de $82,6^\circ$. D'un autre côté, l'équipe de recherche de Tran et al.

Rapporte que l'angle de contact de PAN diminue d'env. 60° à env. 20° . En examinant la couche de peau des membranes obtenues, il a été observé que toutes les cellules présentent des propriétés fortement hydrophiles car leur angle de contact est compris entre 11 et 19° (Figure 9). Seules des différences subtiles dans les valeurs de l'angle de contact

ont été observées. La membrane "0" pour laquelle l'angle de contact était de $13,33^\circ$ était la référence pour les autres. Les valeurs de l'angle de contact pour les membranes A et B sont similaires mais légèrement inférieures à la membrane de référence. Le phénomène observé peut être dû à la présence de PANI (membrane A) non protonée et dans le cas de la membrane B à la présence de particules CSA, qui hydrophobisent légèrement la surface de la membrane.

Pour les membranes C et D, les valeurs d'angle de contact les plus élevées ont été notées, ce qui peut être lié à la forme protonée si la poly aniline était présente à la surface de la membrane. Les résultats obtenus indiquent que toutes les membranes obtenues sont hydrophiles, de sorte qu'elles ne seront pas affectées par l'encrassement, et la technique de préparation proposée dans ce document simplifie considérablement et raccourcit le processus pour leur production.

Le calcul de la porosité pour les membranes résultantes a montré (Tableau 1 et Figure 8) qu'une membrane A est caractérisée par la porosité la plus élevée, ce qui est confirmé par les résultats des tests de sorption et d'angle de contact. La membrane B adopte des valeurs similaires à la membrane A. La membrane en poly acrylonitrile pur est caractérisée par une porosité de ($80,44 \sim 1,16\%$). Cependant, selon des études antérieures et les conséquences qui en découlent, les valeurs de porosité les plus basses ($69.22-0.25\%$) sont caractéristiques de la membrane C qui a les propriétés de densité et de sorption les plus faibles. La membrane obtenue par revêtement présente des valeurs de porosité d'environ 72%, ce qui est cohérent avec les propriétés de sorption.

IV.2. Propriétés de transport et tailles des pores

Un paramètre important déterminant les propriétés de transport des membranes est le flux de perméat spécifique. Les études (Figure 10) montrent que la membrane C a les meilleures propriétés de transport dans la plage de pression de 0,05 à 0,2 M Pa, ce qui peut résulter de sa faible épaisseur par rapport aux autres membranes. Les images au MEB des coupes transversales (Figure 11) confirment les hypothèses, et la membrane C montrée sur elles est différente des autres et est caractérisée par des pores perpendiculaires à sa surface.

Dans le cas de la membrane B, une diminution des caractéristiques de transport par rapport à la membrane C est observée.

Les rapports de la littérature montrent que les bonnes propriétés de transport sont étroitement liées au haut hydrophile des membranes (Sun, Huang, Chen, & Wen, 2004), ce qui a également été réalisé dans notre cas.

Tableau 1 : Propriétés des membranes obtenues

Membrane	Epaisseur (μm)	Masse surfacique (g/cm^2)	Densité (g/cm^3)	Angle de contact ($^\circ$)	Adsorption d'eau (%)	Porosité (pr) (%)
O	$53,5 \pm 4,38$	$0,00135 \pm 0,00014$	$0,2515 \pm 0,00263$	$13,33 \pm 2,5$	$352,69 \pm 5,16$	$80,44 \pm 1,16$
A	$103,7 \pm 5,62$	$0,00110 \pm 0,00010$	$0,01061 \pm 0,00096$	$11,25 \pm 1,88$	$492,54 \pm 4,22$	$85,24 \pm 0,11$
B	$69,5 \pm 2,69$	$0,00096 \pm 0,00001$	$0,01380 \pm 0,00141$	$11,40 \pm 0,75$	$412,33 \pm 0,48$	$82,47 \pm 2,50$
C	$34,8 \pm 2,71$	$0,00095 \pm 0,00012$	$0,02728 \pm 0,00335$	$18,00 \pm 2,50$	$191,83 \pm 2,22$	$69,22 \pm 0,25$
D	$60,6 \pm 6,13$	$0,00137 \pm 0,00009$	$0,02259 \pm 0,00139$	$18,57 \pm 1,88$	$221,29 \pm 2,00$	$72,17 \pm 0,10$

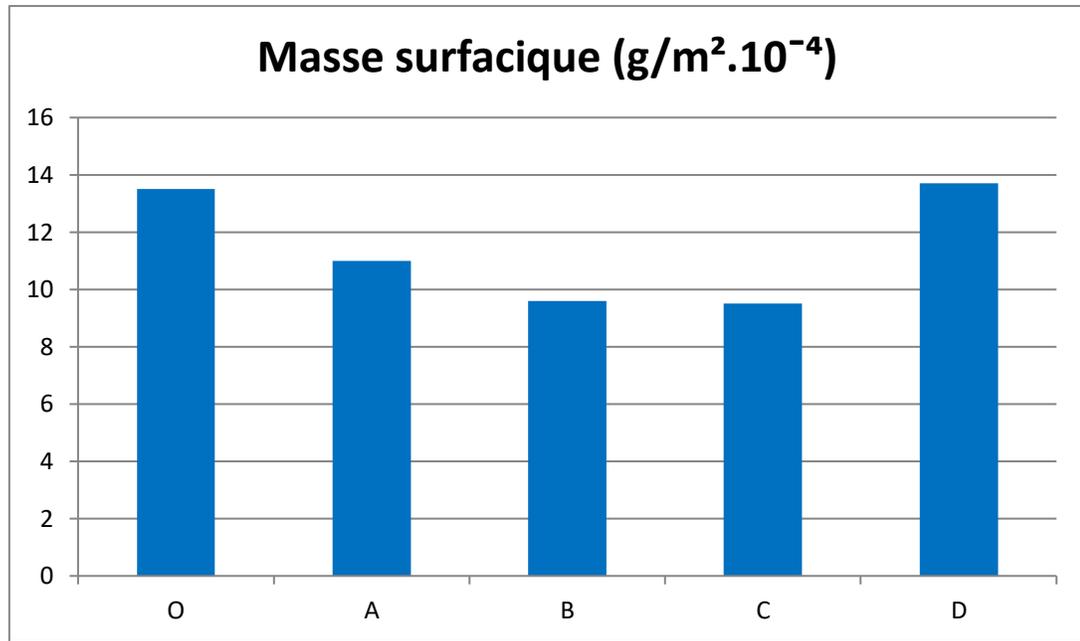


Figure 4 : Effet de la formation des membranes sur leur épaisseur, masse surfacique.

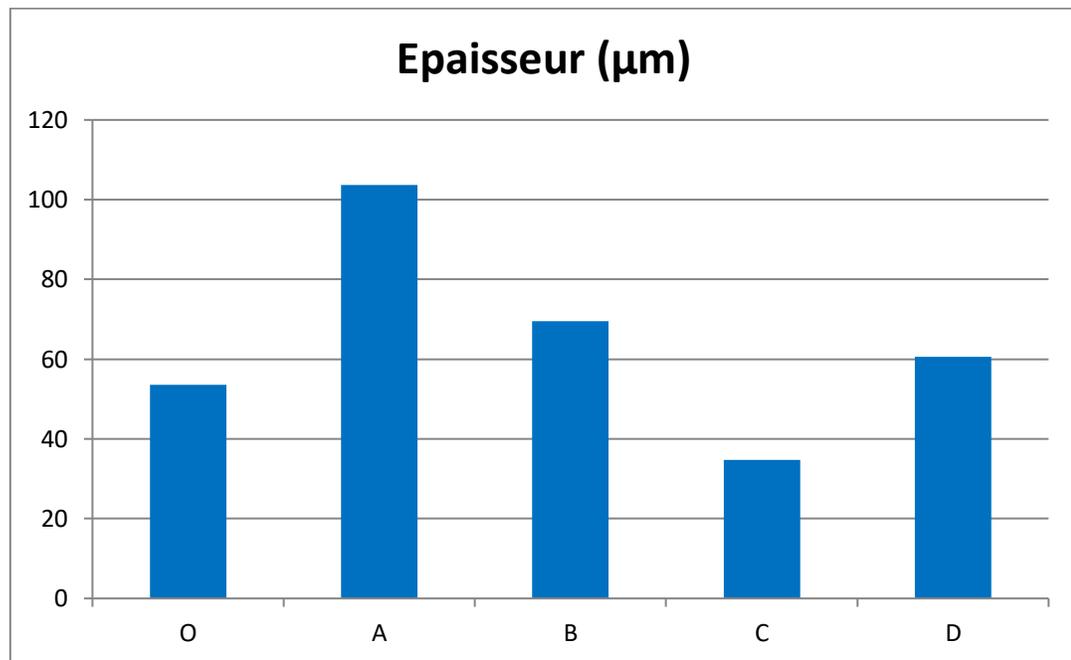


Figure 5 : Effet de la formation des membranes sur leur épaisseur.

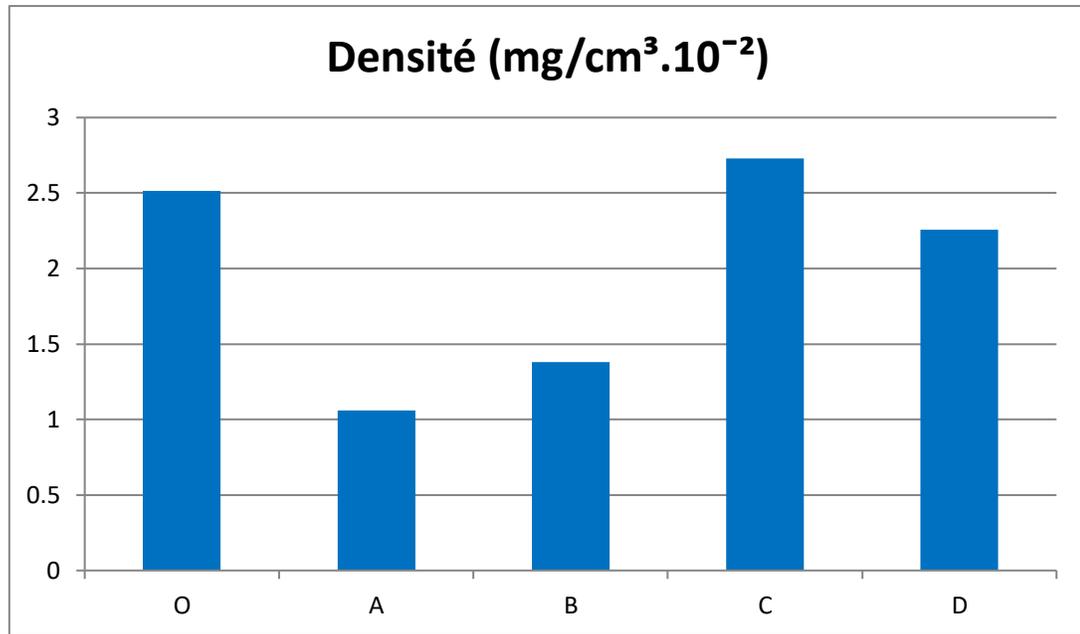


Figure 6 : Effet de la formation des membranes sur leur densité.

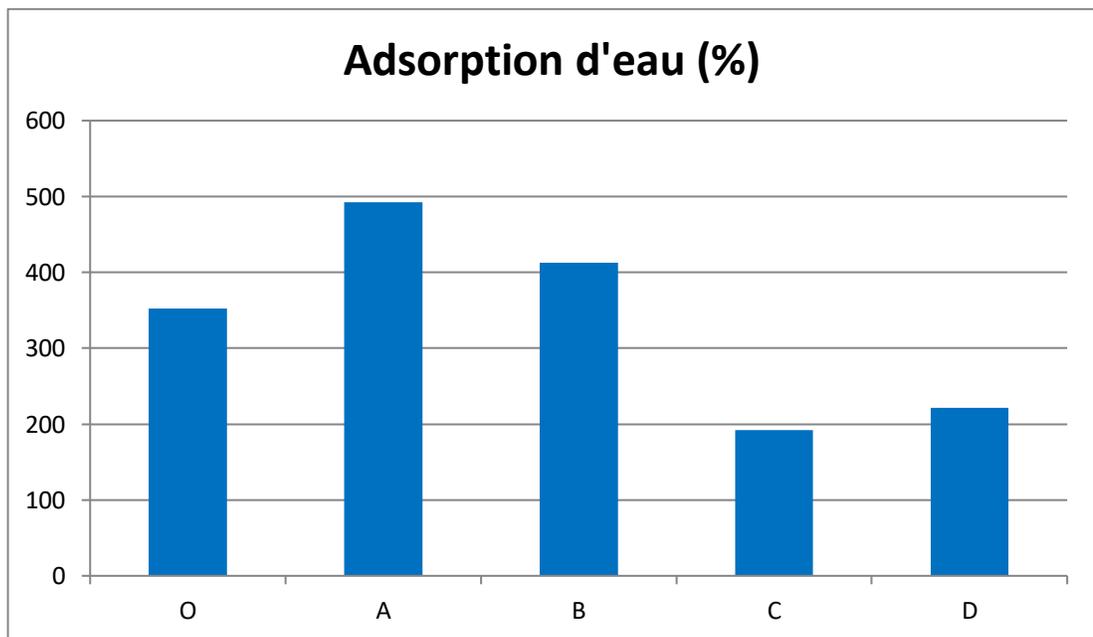


Figure 7 : Effet de la formation des membranes sur leur adsorption d'eau.

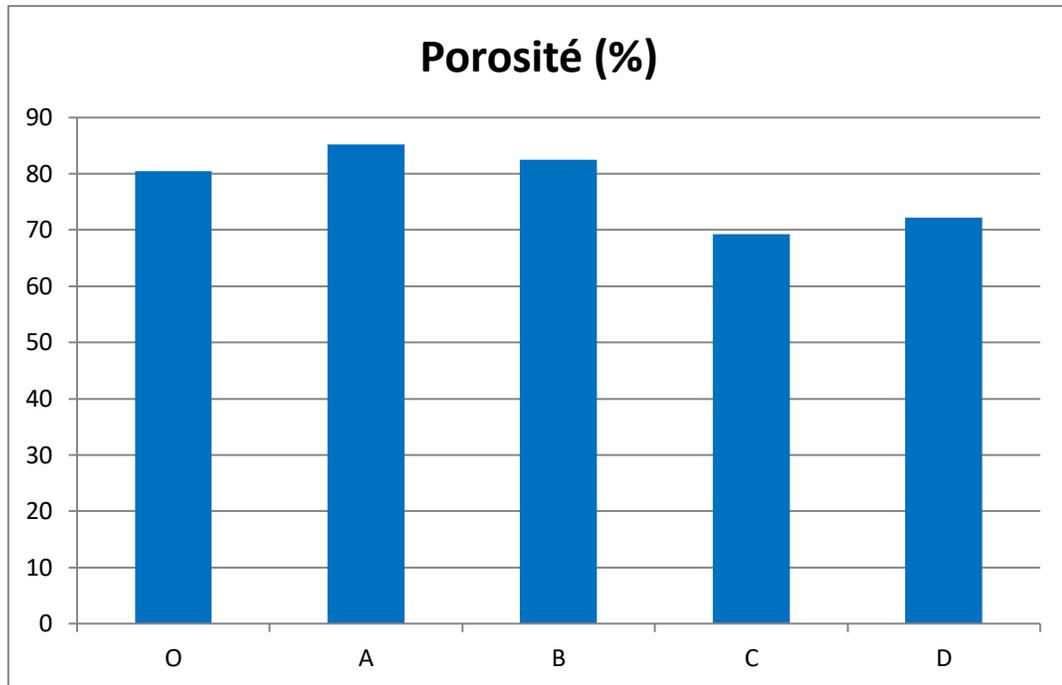


Figure 8 : Effet de la formation des membranes sur leur porosité.

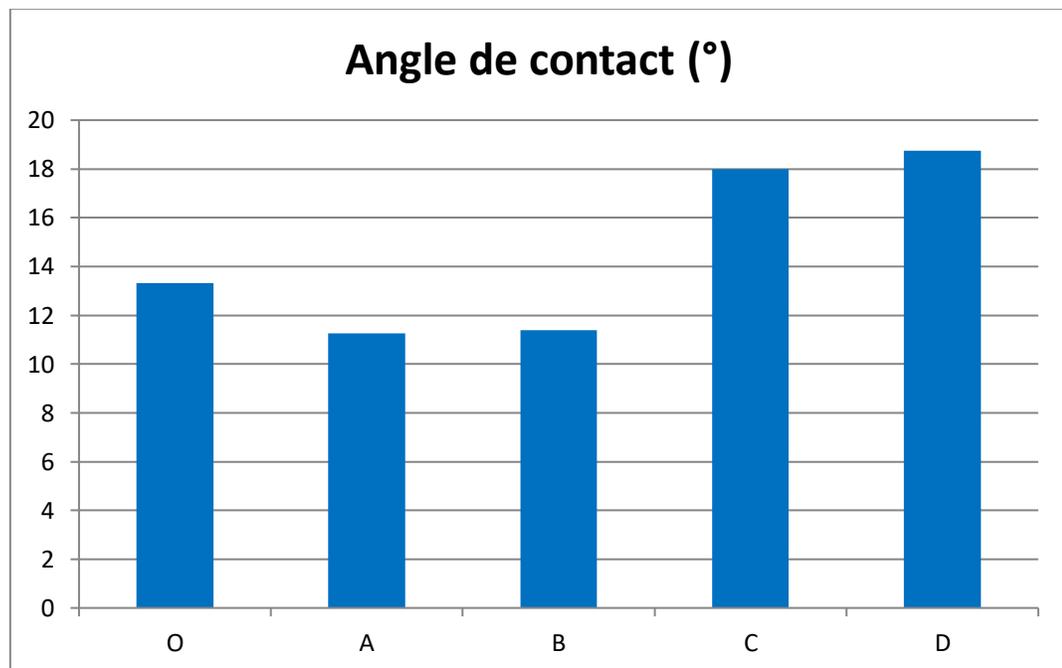


Figure 9 : Impact de la formation d'une membrane sur l'angle de contact.

Les membranes «0» et A sont caractérisées par des valeurs de flux de perméat spécifiques similaires pour toutes les pressions de fonctionnement testées; Cependant, ils ne sont pas corrélés à l'épaisseur et la densité.

La confirmation des résultats des études sur les propriétés de transport est réalisée à l'aide d'images au microscope électronique à balayage dans lesquelles on peut voir la similarité de la structure du support.

D'après notre propre expérience, nous savons que la disposition de grandes chambres dans le support observée dans les sections transversales détériore les propriétés de transport des membranes obtenues.

Les valeurs de flux de perméat les plus basses et donc les plus mauvaises propriétés de transport sont observées dans la membrane D, ce qui peut être dû à la structure de membrane compacte et à la haute densité, faible sorption d'eau et morphologie de section transversale et ces la même chose pour la membrane O et la membrane A.

Tableau 2 : Flux de perméat et taille des pores des membranes.

Membrane	Flux perméat (L/m ² *h) pour la trans-membrane pression				Diamètre des pores (nm)
	0.05MPa	0.1MPa	0.15MPa	0.2MPa	
O	14,34±0.57	29,22±0.62	40,09±0.68	48,48±0.78	7,57
A	15,73±0.63	32,38±0.32	44,56±0.79	53,93±0.69	33,06
B	23,87±1.11	63,21±0.79	83,21±2.36	99,13±1.56	39,11
C	49,11±1.93	94,58±1.56	139,14±2.73	164,61±1.58	39,78
D	5,22±0.21	9,74±0.23	13,36±0.23	16,15±0.26	28,19

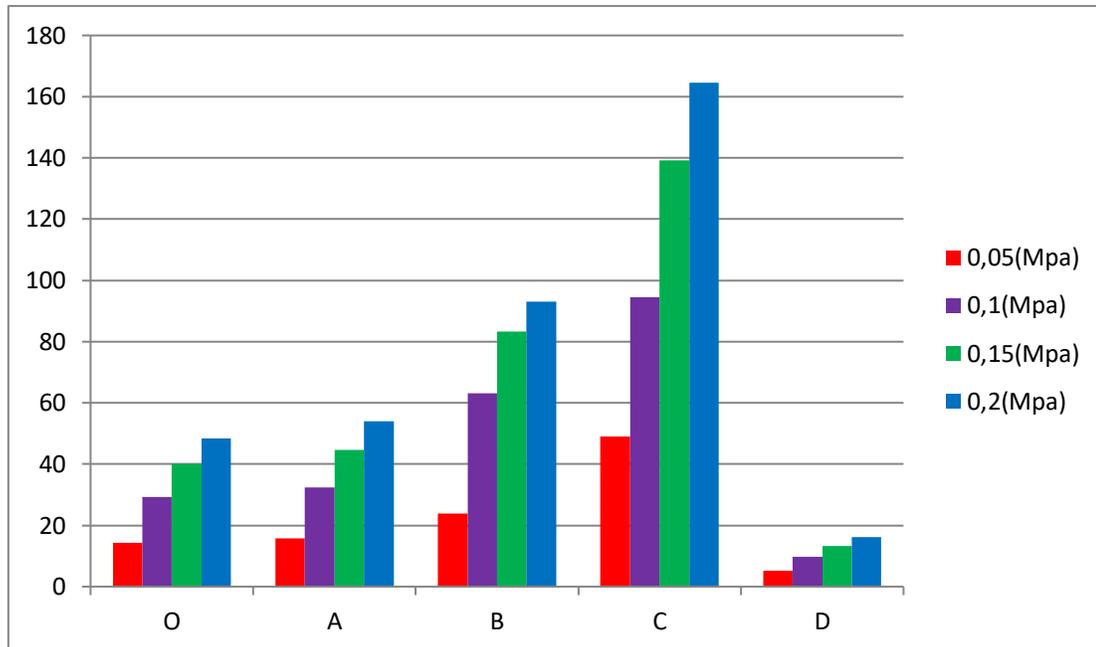


Figure 10 : Propriété de transport des membranes.

Une membrane (figure 11), est également supposée que la faible valeur du flux de perméat spécifique est le résultat de l'hydrophilisation sur les surfaces de la membrane D, qui est observée comme un changement de la couleur de la membrane en bleu foncé avec un éclat métallique.

Pour les membranes étudiées et la pression de travail de 0,1 M Pa, la taille des pores a été estimée (formule (4), tableau 2) qui influe sur des variables telles que la porosité, l'épaisseur ou le flux de perméat spécifique. Les calculs montrent que la membrane PAN pure est composée des plus petits pores, à savoir, 7,57 nm. La taille des pores des membranes restantes a été estimée entre 28 et 40 nm. Les calculs ont permis de conclure que l'ajout de PANI introduit dans la membrane elle-même ainsi que sur sa surface affecte de manière significative la morphologie de la structure de la membrane (Wang, Wang, & Wu, 2012). Les membranes PAN/PANI obtenues à partir d'une solution uniforme des deux polymères ont une taille de pores similaire (environ 39 nm) si elles sont coagulées dans une solution CSA (membranes B et C) et coagulées dans l'eau (membrane A) 33 nm. Le résultat obtenu pour la membrane D (~ 28 nm), d'autre part, indique que le processus de revêtement

des membranes de poly acrylonitrile avec une solution de poly aniline protonée a un impact significatif sur la taille estimée des pores.

L'examen de surface des coupes transversales des membranes par microscopie électronique à balayage (figure 11) a permis d'observer l'impact des conditions de formage sur la structure externe et interne, l'épaisseur et la porosité des membranes. Les images SEM montrent que des membranes asymétriques sont produites dans le processus de formation.

La couche de peau de toutes les membranes étudiées est compacte sans pores visibles et a une épaisseur d'environ 1 μ m.

La surface du support de membrane PAN pure (membrane "0") a de grandes et nombreuses ouvertures poreuses, qui dans le cas de la membrane D sont clairement "scellées" avec un film de poly aniline. Pour une membrane, une surface de support ondulée est visible même à faible grossissement.

D'autre part, les coupes transversales des membranes "0", A et D montrent la similarité d'épaisseur de la couche de peau ($\sim 1 \mu$ m) et dans la structure du support constitué, dans les deux cas, de grands pores obliques chambres inclinées.

Les membranes "0" et D ont une épaisseur similaire et la membrane A est beaucoup plus épaisse, ce qui est cohérent avec la mesure de l'épaisseur (Tableau 1). La membrane B a une épaisseur similaire à la membrane de poly acrylonitrile pure. Les images en coupe transversale SEM de la membrane B montrent des chambres ovales dans la zone du support, ce qui distingue cette membrane des autres.

Une image complètement différente est observée dans la section transversale de la membrane C, qui a une couche de support plus épaisse ($\sim 1,5 \mu$ m) avec des pores asymétriques, perpendiculaires à la surface, qui sont souvent rapportés dans la littérature (Kang, Lee, & Kim, 2003).

V. Le degré de dispersion de la poly aniline dans la matrice de poly acrylonitrile

Les membranes ont été testées pour déterminer le degré de dispersion de la poly aniline et du poly acrylonitrile dans le composite résultant.

Pour ce faire, la spectroscopie infrarouge avec cartographie de surface a été utilisée. Basé sur une distribution des bandes caractéristiques des composants individuels du mélange sur la surface de la membrane, nous pouvons spécifier leur part dans le volume total (Figure 11).

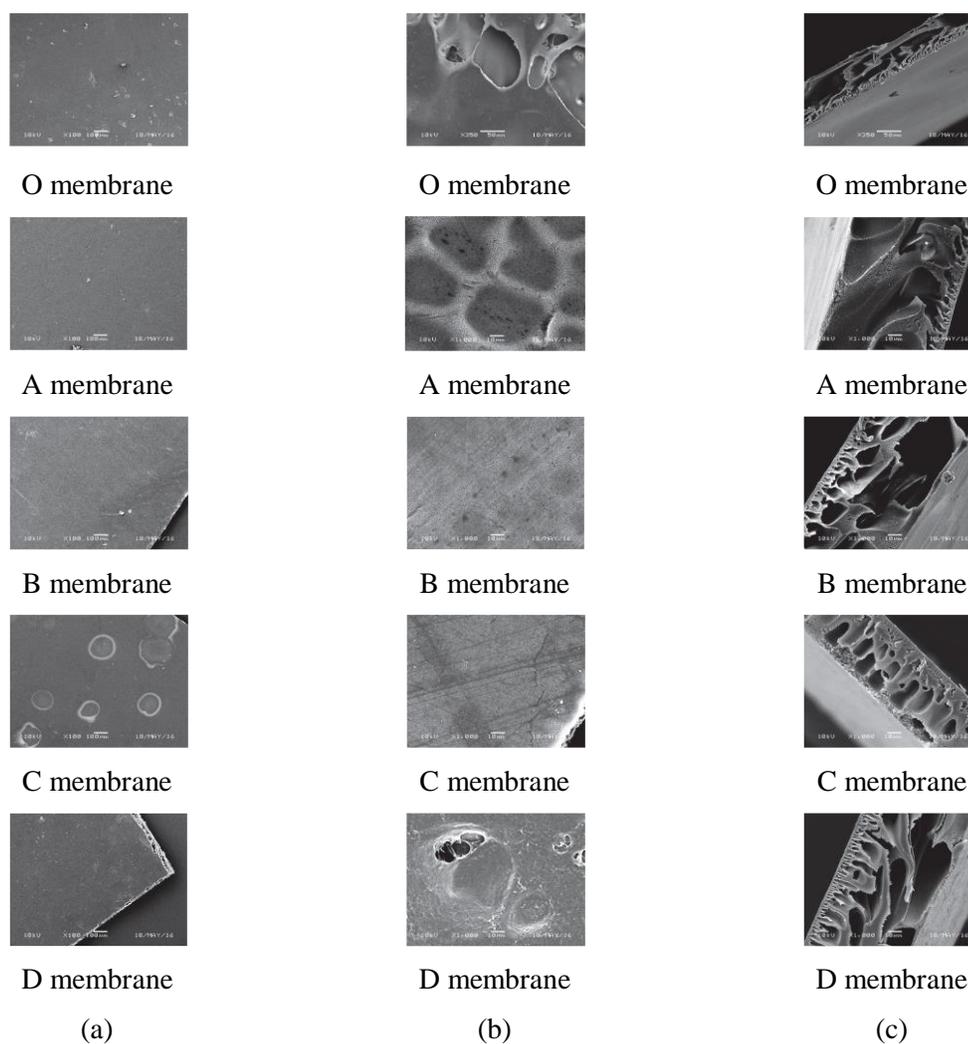


Figure 11 : Imagerie microscopique à balayage électronique des membranes PAN.

Puisque chacune des membranes a été produite en utilisant une autre méthode, la comparaison du degré de dispersion de PANI (qui se produit parfois sous forme protonée et à d'autres moments sous forme non protonée) dans la matrice PAN est difficile. Sur la figure 12, l'intensité de la bande de 2240 cm^{-1} , caractéristique des groupes -CN présents dans le poly acrylonitrile, a été analysée. L'absorption la plus élevée pour la longueur d'onde étudiée a été observée pour la membrane A, qui indique la présence de PAN dans la couche de peau (A-1) et la couche de support (A-2) de la membrane obtenue par coagulation dans l'eau. D'autre part, l'absorption la plus faible a été observée pour la surface de la membrane revêtue de PANI (membrane D).

Les spectres d'absorption des membranes B et C sont radicalement différents les uns des autres, bien qu'ils devraient présenter de nombreuses similitudes, car une dernière étape de formation pour les deux était le contact avec une solution aqueuse d'acide camphorsulfonique.

Dans le cas de la membrane C, la bande d'absorption dérivée de PAN disparaît, ce qui peut indiquer la disposition de la poly aniline protonée sur la surface de la membrane. Cependant, dans le cas de la membrane B, une forte intensité dans une bande de 2240 cm^{-1} est observée, ce qui peut indiquer que le CSA utilisé pour protoner le PANI pénètre dans les pores de la membrane et que PAN est présent à sa surface.

Dans le cas de la membrane A (Figure 12, A-11 et A-22) et de la membrane B (Figure 12, B-11 et B-22), on observe une bande intense de 803 cm^{-1} de poly aniline dans la couche de peau.

Les bandes PANI de la couche porteuse sont moins intenses, mais toujours présentes. Ainsi, le mélange des deux polymères dans une solution et leur coagulation ultérieure dans l'eau conduit à la formation de membranes dans lesquelles la poly aniline non protonée est présente dans la couche de peau.

D'autre part, l'utilisation de CSA pour un rinçage supplémentaire de membranes déjà produites provoque la protonation PANI et la disparition de la bande de 803 cm^{-1} sur la surface de la membrane.

L'obtention de membranes PAN / PANI avec l'utilisation d'une solution CSA comme coagulant (membranes C-11 et C-22) conduit à la formation de la surface sur laquelle on observe une disparition de la bande de poly aniline non protonée caractéristique avec une longueur d'onde de 803 cm^{-1} .

Cet effet est le résultat de l'élimination de la poly aniline qui, en présence d'acide camphosulfonique, se transforme en un sel hydrosoluble. Une autre explication des phénomènes observés peut être le "recouvrement" de la surface de la membrane par CSA. Cependant, les membranes D, qui ont été revêtues d'une solution PANI + CSA, ne montrent pas la présence de poly aniline non protonée, comme supposé (Valero, Lettinga, & Lens, 2005).

La méthode de cartographie de surface (FTIR) a montré que lors de la formation des membranes d'une solution PAN homogène en utilisant la méthode d'inversion de phase humide, la dispersion des composants membranaires était caractéristique du composite (Kang, Lee, & Kim, 2003)

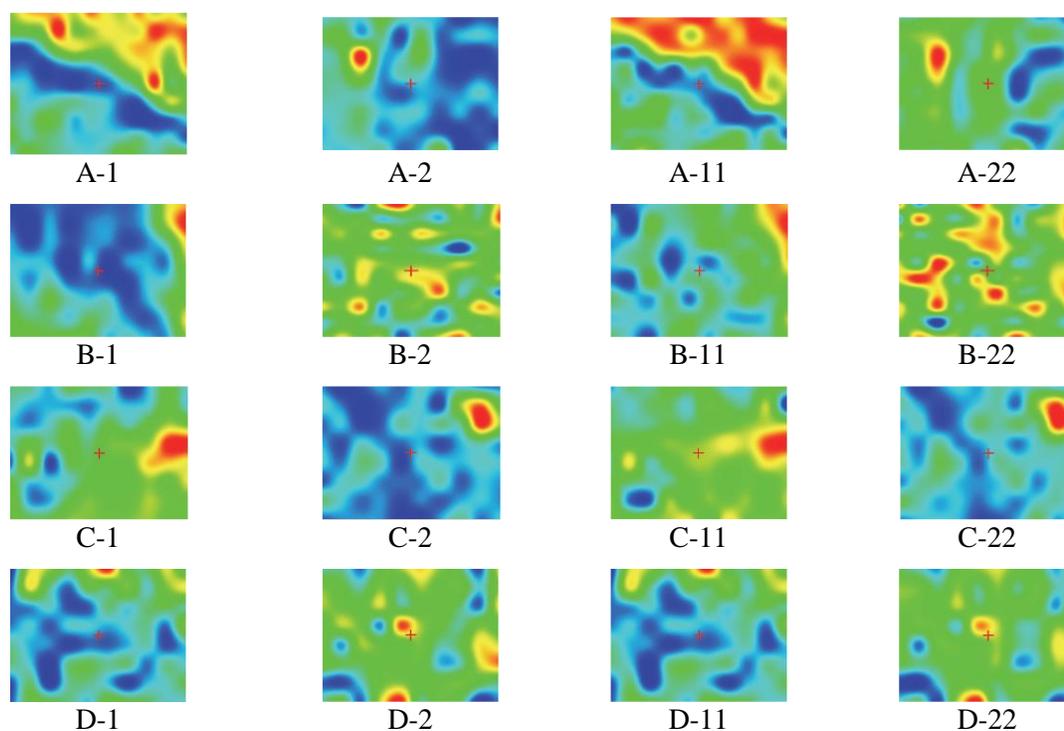


Figure 12 : Distribution FTIR pour absorption des bands caractéristique PAN à 2240 cm^{-1} .

VI. Sensibilité des membranes PAN aux changements de pH

La poly aniline, en raison de sa structure électronique, a des propriétés optiques intéressantes. À la suite d'un changement dans la structure électronique, le composé change ses propriétés optiques dans la gamme de la lumière visible, et cela se manifeste principalement par un changement de la couleur de la solution ou du film de poly aniline du bleu foncé au vert.

Cette modification est provoquée par des changements dans le degré d'oxydation de la chaîne polymère sous l'influence de composés acides ou alcalins.

La modification du degré d'oxydation de la chaîne du polymère provoque non seulement un changement de couleur mais, comme le démontrent Feng et al. (Intratec Solutions, 2012), elle modifie également la conformation de la chaîne du polymère de la poly aniline.

Les phénomènes de changement de la conformation de la chaîne en une conformation plus linéaire sont provoqués par l'agent oxydant, un additif qui est habituellement un acide fournissant des protons (phénomène de protonation).

Cette disposition du polymère dans l'espace facilite l'excitation des électrons et leur déplacement le long de la chaîne polymère. Un tel effet entraîne une augmentation rapide de la conductivité de la poly aniline.

Ce phénomène peut être observé de plusieurs façons. L'un d'eux est la mesure de la conductivité de solutions ou de films contenant de la poly aniline. Cependant, dans les composites ou les mélanges de polymères, la mesure est entravée par une faible teneur en poly aniline, ce qui conduit à ne pas dépasser le seuil dit de percolation.

Ensuite, des chemins de phase conducteurs continus ne sont pas formés dans la structure composite. Cet effet est susceptible d'être observé dans les membranes composites étudiées.

Dans le cas des membranes PAN étudiées, il est possible d'observer le changement de leur couleur à l'œil nu.

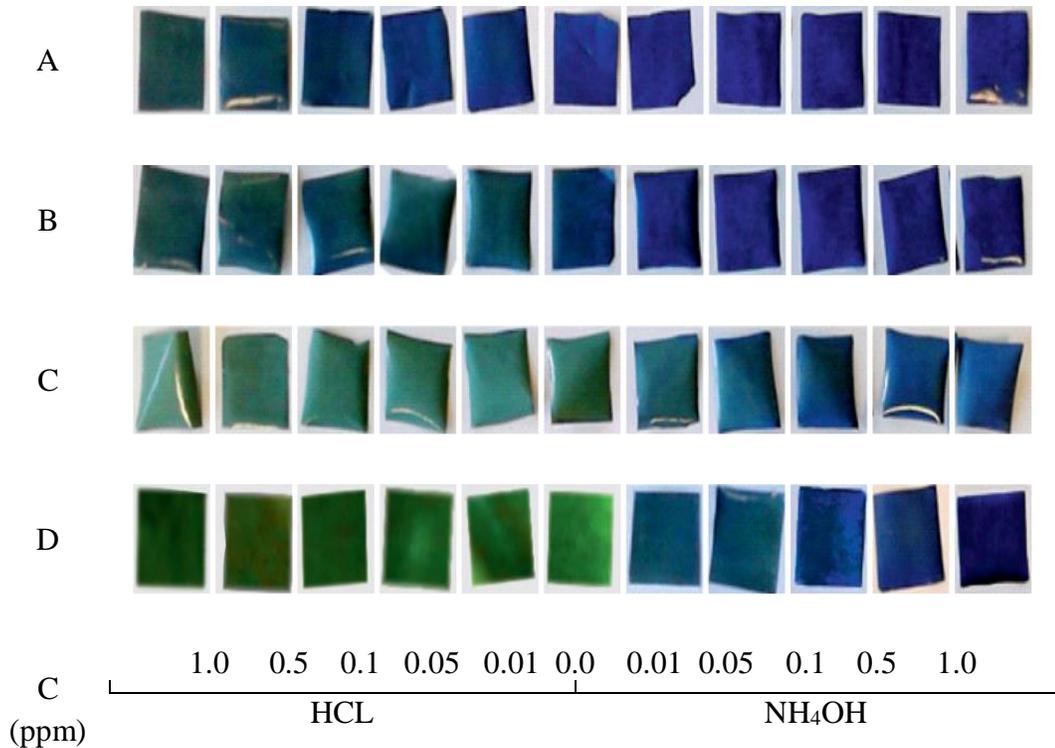


Figure 13 : Effet pH sur la membrane PAN.

La figure 13 présente les membranes qui ont été traitées avec des solutions diluées de HCl et NH₄OH à des concentrations de 0,001, 0,005, 0,0001, 0,0005 et 0,00001 M, respectivement. Ces études ont également été faites pour des concentrations plus élevées. Une membrane, qui comprend de la poly aniline non protonée, change sa coloration au taux de concentration de HCl de 0,1 ppm (0,0001 M), mais aucun changement de coloration n'est observé dans un environnement alcalin. La couleur vert-bleu de la membrane B varie sous l'influence à la fois de HCl et de NH₄OH avec une concentration de 0,01 ppm (0,00001 M). Et la membrane PAN coagulée dans la solution CSA (membrane C) et la membrane PAN revêtue de PANI protoné (membrane D) changent leur coloration en bleu à 0,01 ppm (0,00001 M) de solution de NH₄OH.

Les études montrent que les membranes de poly acrylonitrile contenant une forme protonée de polyaniline sont très sensibles aux solutions aqueuses d'ammoniaque et à une concentration de 0,01 ppm de NH₄OH, on observe une modification de leur coloration. La membrane B s'est révélée très sensible et universelle, utilisable dans les environnements acides et alcalins.

En revanche, une membrane peut être utilisée pour détecter des solutions acides avec une concentration supérieure à 0,1 ppm. Toutes les membranes testées changent de coloration en 10 secondes.

Cependant, dans le travail de Peng et Shen. (Sun, Huang, Chen, & Wen, 2004), la sensibilité étudiée des membranes était inférieure à 1 ppm d'ammoniac gazeux, avec un temps de détection d'environ une minute.

Comme déjà mentionné, les acides ou les bases changent non seulement les propriétés électriques de la poly aniline, mais changent également sa couleur.

La vérification organoleptique de la couleur est le moyen le plus simple de vérifier si le polymère est sous forme alcaline ou acide, mais malgré sa simplicité, il est difficilement mesurable. Il semble que les mesures les plus appropriées pour déterminer le changement de couleur sont les mesures du spectre électronique des membranes testées dans la gamme de la lumière visible.

Dans le cas de la poly aniline, où la quantité d'électrons possibles à exciter est élevée, la plage d'adsorption du rayonnement est décalée vers les ondes d'énergie inférieures, c'est-à-dire vers le proche infrarouge. Par conséquent, dans l'étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre avec une plage de mesure de 190 nm à 1100 nm.

La forme non protonée de la poly aniline a deux pics caractéristiques de son image de spectre électronique, c'est-à-dire à 330 nm et à env. 630 nm. Ils sont responsables du passage des électrons dans les systèmes ioniques de la poly aniline. Sous l'influence d'un agent protonant (par exemple un acide), ces bandes sont déplacées vers une énergie d'excitation inférieure, c'est-à-dire vers le proche infrarouge.

Dans le cas d'un bon milieu protonant, le spectre Vis-NIR de la poly aniline présente deux pics, c'est-à-dire à env. 440 nm et à env. 850 nm. En conséquence d'une conformation améliorée de la poly aniline en étant plus linéaire, le second pic (850 nm) est étiré jusqu'à la gamme de longueurs d'onde du proche infrarouge, atteignant souvent son maximum à une longueur d'onde d'environ 2700 nm. Cette image du spectre indique une très bonne conformation de la chaîne et une faible énergie d'excitation des électrons de valence, ce qui

provoque leur délocalisation élevée le long de la chaîne du polymère. L'effet macroscopique de ce phénomène, mis à part le changement de couleur, est une très forte augmentation de la conductivité du polymère.

L'effet d'un tel changement favorable dans la structure électronique de la poly aniline est obtenu en utilisant les acides protonants appropriés. Les meilleurs additifs sont les acides des groupes d'acide sulfonique, y compris le meilleur, utilisé par les auteurs: l'acide camphorsulfonique (CSA).

Des études spectroscopiques UV-Vis ont été effectuées pour tous les échantillons de membranes préparés en utilisant les méthodes décrites dans le document (Figure 14).

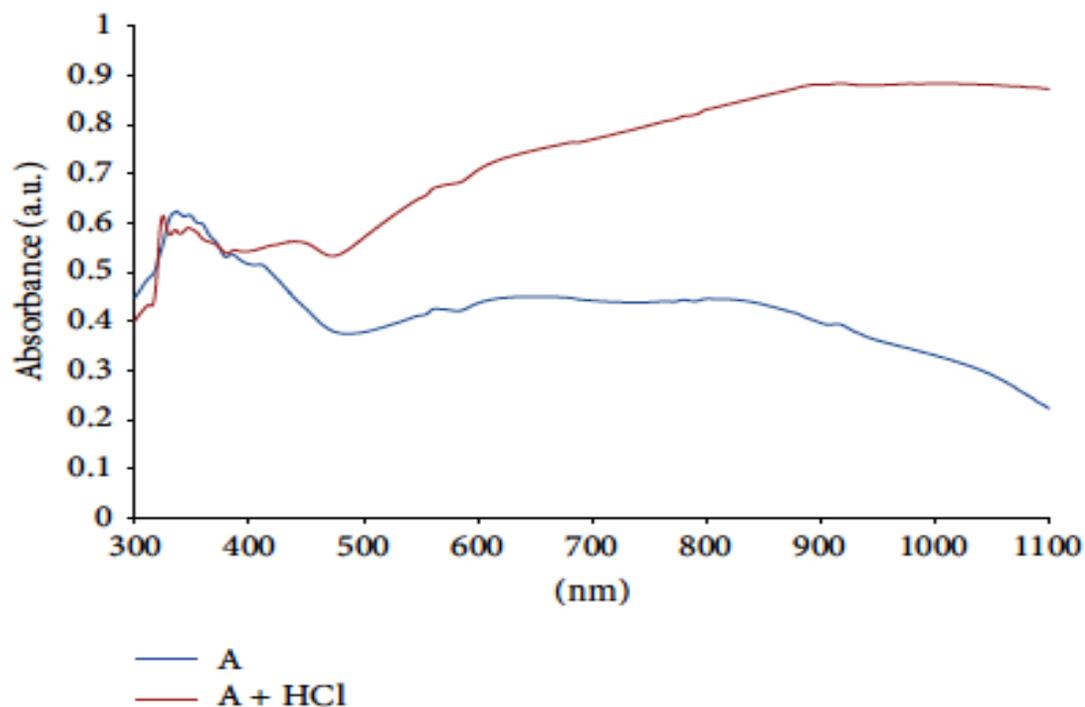


Figure 14 : Vis-nir spectre de la membrane (A) avant et après le traitement.

Pour les membranes A, la poly aniline est sous forme de base (non protonée, bleue); donc sa sensibilité à un acide inorganique (HCl) a été testée. Différentes concentrations ont été utilisées et pour tous les échantillons testés, le spectre a été obtenu sur un spectrophotomètre UV-Vis.

Pour toutes les concentrations d'acide (HCl), avec le changement de couleur visuel observé, une image diamétralement différente du spectre des électrons a été observée. Il a été montré que l'utilisation de solutions contenant de l'acide chlorhydrique très dilué (c'est-à-dire à une concentration de 0,001 M) change la forme polyaniline d'alcaline (bleue) en acide (verte), comme le montrent les spectres Vis-NIR. L'augmentation de la concentration en acide ne provoque pas d'autres changements spécifiques dans le spectre observé.

Les études ont indiqué une très grande sensibilité de la membrane A testée à la teneur en acide dans la solution filtrée. En outre, l'augmentation de la surface spécifique des membranes, comme démontré dans d'autres études, provoque une augmentation significative de leur sensibilité aux acides.

Dans le procédé de formation de membranes PAN, le DMF a été utilisé comme solvant commun pour les polymères utilisés. Le solvant ne dissout que la forme non-protonée (bleue, non conductrice) de la poly aniline.

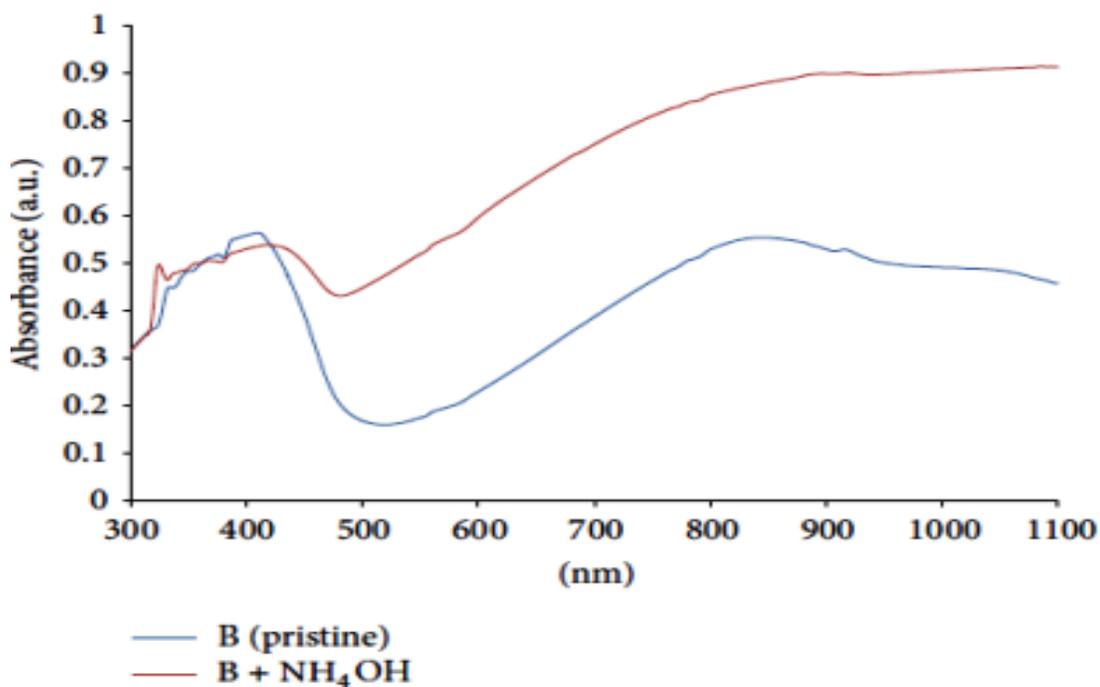


Figure 15 : Vis-nir spectre de la membrane (B) avant et après le traitement.

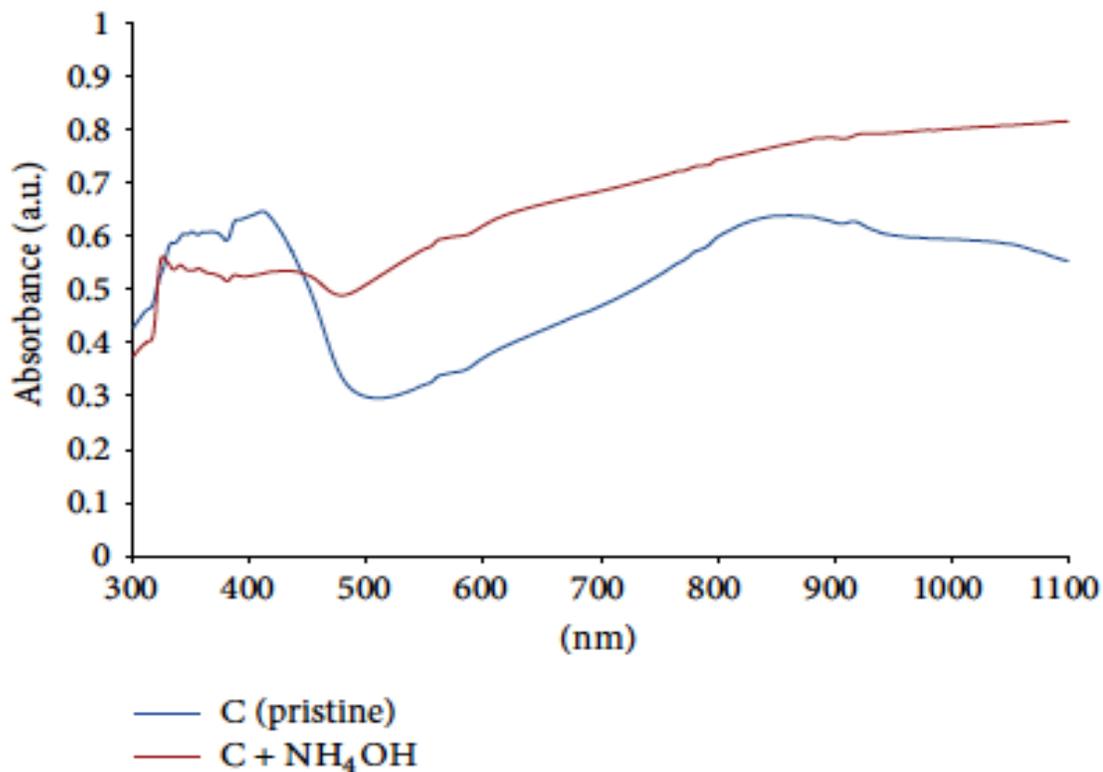


Figure 16 : Vis-nir spectre de la membrane (C) avant et après le traitement.

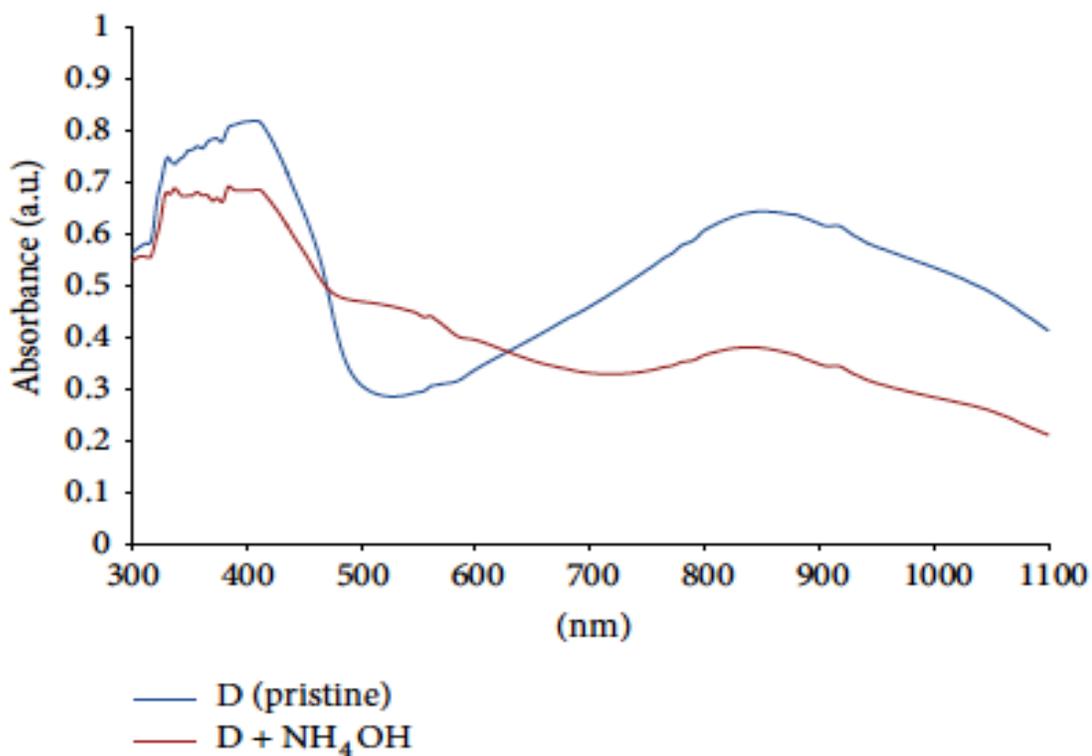


Figure 17 : Vis-nir spectre de la membrane (D) avant et après le traitement.

Trois voies différentes de protonation poly aniline ont été proposées afin de conférer les propriétés sensorielles pour la détection de composés basiques par les membranes. La première méthode reposait sur la coagulation de la membrane dans l'eau puis sur son lavage avec la solution acide, la CSA (membrane B); la seconde était basée sur la coagulation de la membrane dans la solution acide, CSA (membrane C). Dans la troisième méthode, on a utilisé des membranes PAN séchées avec une solution de poly aniline préalablement protonée (membranes D).

Les membranes ainsi préparées (B, C et D), comprenant de la poly aniline sous la forme acide (conductrice), ont été soumises aux solutions de base (NH_4OH) à différentes concentrations.

Dans tous les cas, les modifications de l'image du spectre électronique étaient déjà visibles lorsqu'on utilisait la concentration minimale d'ammoniac (c'est-à-dire 0,001 M). Cependant, les spectres obtenus ne sont pas non ambigus. Le meilleur effet des changements dans les propriétés PAN d'acides à alcalins a été obtenu pour les membranes revêtues d'une solution de poly aniline (membrane D).

Dans ce cas, la réaction de protonation et le changement de couleur simultané se produisent sous l'influence de la concentration minimale d'ammoniac. Les changements observés indiquent une forte présence du polymère conducteur sur la surface de la membrane, ce qui se traduit par une protonation et une déprotonation faciles.

Des résultats similaires sont obtenus pour les membranes B, qui ont été coagulées dans l'eau puis rincées avec du CSA. Dans le processus de leur formation, la poly aniline présente sur la surface de la membrane a réagi avec l'acide (CSA), se transformant en la forme conductrice (vert).

Par conséquent, par suite même de petites quantités d'agent de déprotonation, une bonne pénétration de la surface de la membrane et une déprotonation de la poly aniline se produisent. En analysant les spectres électroniques exacts des membranes B, des bandes de faible intensité se déplaçant vers le proche infrarouge ont été observées.

On peut donc conclure que, lors du lavage des membranes avec l'acide (CSA), il pénètre dans la structure de la matrice polymérique PAN et que l'acide bloqué dans le polymère bloque la base (ammoniac).

Dans le cas des membranes C, la réaction de déprotonation PAN ne se produit pas complètement. Dans les spectres UV-Vis des membranes traitées à l'ammoniaque, on constate que la poly aniline reste largement sous forme protonée. Ceci est probablement dû au fait que, lors de la formation de la membrane, au stade de la coagulation avec l'acide (CSA), une partie de la poly aniline est protonée et est ensuite occluse dans la matrice de poly acrylonitrile. Ceci est en partie soutenu par des études utilisant la spectroscopie FTIR.

PAN bloqué de cette manière n'a pas de contact direct avec l'agent de déprotonation, qui est l'ammoniac, et reste encore sous forme dopée. Ce phénomène est confirmé par les spectres des membranes pour des concentrations plus élevées d'ammoniac. Les bandes caractéristiques se déplaçant vers le proche infrarouge indiquent la présence de la forme protonée de la poly aniline dans les membranes.

CONCLUSION

Dans notre étude pour avoir des membranes U.F et M.F, nous avons procédé à deux méthodes d'obtention de membranes composites en poly acrylonitrile dopées à la poly aniline par inversion de phase. Le solvant proposé pour préparer la solution était le N, N-diméthylformamide, commun aux deux polymères. Pour protoner le PAN, l'acide camphorsulfonique a été utilisé. Les membranes ont été formées par deux méthodes.

L'addition de poly aniline non protonée aux membranes PAN (membrane A) augmente la masse par unité de surface, l'épaisseur, la densité, la porosité et la sorption d'eau. Il n'a, cependant, aucun effet significatif sur les propriétés de transport des membranes résultantes, comme confirmé par des images SEM.

Une membrane est déjà sensible à la présence d'un acide inorganique dilué (HCl) à une concentration de 0,1 ppm, en dépit du fait que l'acide n'est pas un bon agent protonant.

La protonation des membranes PAN au stade final de formation en utilisant la CSA (membrane B) provoque une diminution de l'épaisseur, de la porosité et de la sorption d'eau, avec augmentation simultanée de densité et amélioration des propriétés de transport de ces membranes. La membrane B, contrairement aux membranes restantes, peut fonctionner alternativement dans un environnement acide et basique, et sa sensibilité est de 0,01 ppm. Les études menées montrent que les membranes obtenues dans l'expérience sont caractérisées par un très faible angle de contact; c'est-à-dire qu'ils sont hydrophiles et ne sont pas chargés électro statiquement, ce qui réduit le risque de phénomène d'encrassement indésirable. En outre, en choisissant la méthode de formation de membrane, nous pouvons obtenir des membranes asymétriques avec de bonnes propriétés physiques et chimiques et de transport ou celles caractérisées par une haute sensibilité au pH de la solution.

Les membranes obtenues à partir de PAN sont caractérisées par une résistance mécanique élevée, et donc utilisées dans les procédés à membrane de pression: ultrafiltration (UF), microfiltration (MF).

Parmi les facteurs qui affectent la morphologie de la membrane lors de la formation d'inversion de phase, et donc ses propriétés, entre autres, la concentration en polymère, le type de solvant et le coagulant utilisés et le temps d'évaporation du solvant peuvent certainement être distingués.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Bajaj, P., Sreekumar, T. V., & Sen, k. (2001). Effect of Reaction medium on Radical Polymerization of Acrylonitrile with Vinyl acids. (I. John Wiley & Sons, Éd.) *Appl Polym Sci* (79), 1640–1652.

Cheryan, M. (1998). *Manuel d'ultrafiltration et microfiltration*. Lancaster, Pennsylvania: Economic Publishing.

Chmiel, H. (2008). *Bioprozesstechnik : Einführung in die Bioverfahrenstechnik (2nd ed.)* (éd. 2e). Munich, Allemagne: Elsevier, Spektrum Akad.

Delong, L., Hou, C., Ping, Y., Nayi, J., Guangxi, Z., & Rongjun, Q. (2011). Synthesis of Polyacrolonitrile by Single-electron Transfer-living Radical Polymerization Using Fe(0) as Catalyst and Its Absorption Properties After Modification. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* , 49 (13), 2916–2923.

Department of Energy. (2013, mars 29). *Top 9 Things You Didn't Know about Carbon Fiber*. Consulté le Juin 06, 2018, sur [energy.gov: https://www.energy.gov/articles/top-9-things-you-didn-t-know-about-carbon-fiber](https://www.energy.gov/articles/top-9-things-you-didn-t-know-about-carbon-fiber)

Dhand, C., Dwivedi, N., Mishra, S., Solanki, P., Mayandi, V., & Beuerman, R. W. (2015). Polyaniline-based biosensors. *Volume 2015* (4), 25-46.

Feng, L., Li, S., Li, H., Li, Y., Zhang, L., Zhai, J., et al. (2002, Décembre 17). Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile anofibers. *Advanced Material* , 1857-1860.

Finkentscher, H., & Heuck, C. (1937). *Verfahren zur Herstellung von Polymerisation produkten*. Reichspatentamt, Frankfurt.

Fryczkowska, B., Sieradzka, N., Sarna, E., Fryczkowski, R., & Janicki, J. (2015). Influence of a graphene oxide additive and the conditions of membrane formation on the morphology and separative properties of poly(vinylidene fluoride) membranes. *Journal of Applied Polymer Science* , 132 (46).

Gibson, P., Schreuder-Gibson, H., & Rivin, D. (2001). Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , 187-188, 469-481.

Gupta, A. K., Paliwal, D. K., & Bjj, P. (1998). Melting behavior of acrylonitrile polymers. *Journal of Applied Polymer Science* (70), 2703–2709.

Houtz, R. C. (1946). *Method for preparing polymeric solutions*. United States Patent Office, UNITED STATES PATENT OFFICE, New York.

Intratec Solutions. (2012). *Membranes on Polyolefins Plants Vent Recovery*.

Kang, J., Lee, C. H., & Kim, K. J. (2003). caractéristiques des membranes de microfiltration dans un système de réacteur discontinu séquencé couplé à une membrane. (M. Van Loosdrecht, Éd.) *Water research* , 37, 1192-1197.

Kim, I. C., Yun, H. G., & Lee, K. H. (2002). Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process. *Journal of Membrane Science* , 199 (1-2), 75-84.

Lala, N. L., Ramaseshan, R., Bojun, L., Sundarrajan, S., Barhate, R. S., Ying-Jun, L., et al. (2007). Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants. *Biotechnol Bioeng* , 97 (6), 1357-1365.

Le-Clech, A., Fane, G., & Leslie, A. (2005). Childress, la perspective de l'opérateur. *Filtration + Séparation* , 7 (42), 20-23.

Le-Clech, P., Chen, V., & Fane, A. G. (2006). Encrasement dans les bioréacteurs à membrane utilisés dans le traitement des eaux usées. *Journal of Membrane Science* .

Lohokare, H., Bhole, Y., Taralkar, S., & Kharul, Y. (2011). Poly(acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: optimization of preparation parameters. *Desalination* , 282, 46-63.

Metcalf & Inc. Eddy. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (éd. 4e). New York: McGraw-Hill.

Mulder, M. (1996). *Principes de base de la technologie membranaire*. Berlin: Kluwer Academic : Springer.

Nouzaki, K., Nagata, M., Arai, J., Idemoto, Y., Koura, N., Yanagishita, H., et al. (2002). Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment. *Desalination* , 144 (1-3), 53-59.

Pal, D., Neogi, S., & De, S. (2015). Surface modification of polyacrylonitrile copolymer membranes using pulsed direct current nitrogen plasma. *Thin Solid Films* , 597, 171-182.

Rein, H. (1948). Polyacrylnitril-Fasern Eine neue Gruppe von synthethischen Fasern. *Angewandte Chemie* , 60 (06), 159-161.

Serkov, A. T., & Radishevskii, M. B. (2008). Status and prospects for production of carbon fibres based on polyacrylonitrile. *Fibre Chemistry* , 40 (01), 24–31.

Sun, Y., Huang, X., Chen, E., & Wen, X. (2004). Experimental study on a dual functional filtration/aeration membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. *Chinese Journal of Environmental Engineering* (ISSN: 1673-9108).

Tran, D., Mori, S., & Suzuki, M. (2007). Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane. 515 (9), 4148-4152.

Valero, M. V., Lettinga, G., & Lens, p. N. (2005). High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (sambar) at high salinity. *Journal of Membrane Science* , 253 (Issue 1-2), 217-232.

Wang, P., Wang, Z., & Wu, Z. (2012). Insights into the effect of preparation variables on morphology and performance of polyacrylonitrile membranes using Plackett-Burman design experiments. *Chemical Engineering Journal* , 193-194, 50-58.

Wetzel, W. (2005). Entdeckungsgeschichte der Polyfluorethylene - Zufall oder Ergebnis gezielter Forschung? *NTM International Journal of History & Ethics of Natural Sciences, Technology & Medicine* , 13 (02), 79-91.

Zhai, G., Fan, Q., Tang, Y., Zhang, Y., Pan, D., & Qin, Z. (2010). Conductive composite films composed of polyaniline thin layers on microporous polyacrylonitrile surfaces. *Thin Solid Films* , 519 (1), 169-173.

Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V., & Zangeneh, H. (2014). Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. *Journal of Membrane Science* , 453, 292-301.

Résumé

Dans ce travail on a présente une synthèse des membranes a base de polymère PAN

Par la technique d'inversion de phase dans la première partie de ce mémoire une étude bibliographique sur les procédés membranaire et les membranes surtout a base de polyamide.

Dans la deuxième partie expérimentale l'élaboration d'une membrane a partir polymère PAN modifie par l'ajout de PANI ,pour étudier les propriétés de transport et caractéristique

La morphologie des membranes élaboré par MEB et la cartographie de surface (FTIR)

Mots clés : PAN (polyacrylonitrile) ;PANI(polyaniline) (PA) : Poly Acrylonitrile

DMF : Di-Methyl Formamide ;CSA : Acide Confo-Sulfonique ;TFE : Tri-Fluoro Ethanol

FTIR : Fourier Transform Infra Red spectroscopy ;MEB : Microscope Electronique à Balayage ;SEM : Spectroscopie Electronique Moléculaire ;UV-Vis : Ultraviolet-visible.

Abstract

In This Works we have présent a synthesis of membranes has based of polymer PAN By the technique of inversion of phase in the first part of this report a bibliographical study on procedes membranaire and membranes especially based of poluamide. In the second part experimental the elaboration of a membrane has to leave polymer PAN modifies by the addition of PANI, for study the properties of transport and carecteristique The morphology of membranes developed by MEB et the carthoographie of surface (FTIR) Keywords: PAN (POLYACRILONITRILE); PANI (polyaniline) (PA): Poly Acrylonitrile

DMF: Di-Methyl Formamide;

CSA:acidConfo-Sulfonique;TFE:Tri-FluoroEthanol

FTIR: spectroscopy Fourier Transform InfraRed; MEB: electron microscope with Sweeping(Scanning); SEM: spectroscopy ; UV-Vis : Ultraviolet-visible ;

ملخص :

في هذا العمل قمنابعملية خلاصة الأغشية من قاعدة بوليمر بطريقة اسلوب عكسي. في المرحلة الأولى يعني الجزء الأول من هذا التقرير دراسة بيليوغرافية لعملية صنع الأغشية و الأغشية من نوع بولياميد

في المرحلة الثانية المرحلة التجريبية تم صنع غشاء من البوليمار بولياكريلنتريل مغير من إضافة إليه البوليمر بوليايلين من أجل وضعه لدراسة خواص النقل و موفولوجية الأغشية التي تعرفنا عليها عن طريقة التي وضعنها لحساب المساحة (فتير ftir) السطحية للبولياكريلنتريل وكذا الموفولوجية للأغشية. MEB.

الكلمات المفتاحية: بان POLYACRILONITRILE PAN ، Poly (PA): PANI (polyaniline)

Acrylonitrile

DMF: Di-Methyl Formamide;

CSA: acid Confo-Sulfonique;TFE:Tri-FluoroEthanol

Ftir : الطيفي فورية للأشعة تحت الحمراء. MEB : إلكترونيك ميكروسكوبيك تحليلي. U.v فوق البنفسجية