

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

DE MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Filière : Génie des procédés des Matériaux

Option : Génie des procédés des Matériaux

Etude de la perméabilité de la vapeur d'eau à travers des membranes en
polychlorure de vinyle (PVC)

Présenté par : Laidi Hadjer

Soutenu le : 20/06/2022

Soutenu le 20/06/2022 devant le jury composé de :

| | | |
|--------------------------------------|-----|--------------------------|
| Président : MEKHATRIA DJillali | MCB | Université de Mostaganem |
| Examinatrice : MOHAMED SEGHIR Zahira | MAA | Université de Mostaganem |
| Rapporteur : DJENNAD M'hamed | Pr | Université de Mostaganem |
| Co-encadreur : HAFANI Mustapha | Dr | Université de Mostaganem |

Année Universitaire 2021/2022

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إعداد وتطوير أغشية قائمة على الصفائح المسطحة من البولي فينيل كلوريد (بولي كلوريد الفايثيل) المصنوعة من أنابيب بوليمر البولي فينيل كلوريد الضائعة. تم تقييم الأغشية المنتجة في إعداد تجريبي، حيث تمت دراسة نفاذية بخار الماء بالتفصيل لاستخدامها المستقبلي في موضوعات الجفاف والترطيب.

التي تم الحصول عليها من خلال دمج كميات مختلفة من بولي PVC تم تحسين شكل وأداء أغشية كمادة مضافة بوليمر بمتوسط وزن جزيئي يبلغ 6000. تم تشكيل أغشية (PEG) (إيثلين جلايكول) الفيلم المسطحة باستخدام طريقة انعكاس الطور، حيث تم تشكيل الفيلم. تم الحصول على سمك في حدود 55 و 140 ميكرومتر. أظهرت النتائج أن الأغشية المحضرة لها هيكل مسطح متجانس، وعندما تزداد تثبت النتائج النهائية قدرة أغشية (WVP)، تزداد سماكة الأغشية ونفاذية بخار الماء PEG كمية بولي كلوريد الفايثيل كمادة لتطبيق الجفاف والترطيب

Résumé

L'objectif de ce travail est de préparer et de développer des membranes plates à base de polychlorure de vinyle (PVC) fabriquées à partir de tuyaux en polymère PVC usagés. Les membranes produites ont été évaluées dans un dispositif expérimental, où les perméabilités à la vapeur d'eau sont étudiées en détail pour une utilisation future dans les sujets de déshydratation et d'humidification.

La forme et les performances des membranes PVC obtenues sont améliorées en incorporant différentes quantités de poly (éthylène glycol) (PEG) comme additif polymère avec un poids moléculaire moyen de 6000. Les membranes à film plat ont été formées en utilisant la méthode d'inversion de phase, où l'épaisseur du film a été obtenue dans la gamme entre 55 et 140 μm . Les résultats ont montré que les films préparés ont une structure plate homogène, et lorsque la quantité de PEG augmente, l'épaisseur des films et les perméabilités à la vapeur d'eau (WVP) sont augmentées. Les résultats finaux prouvent la capacité des membranes PVC comme matériau pour l'application de déshydratation et d'humidification.

Abstract

The aim of this work is to prepare and develop flat sheet polyvinyl chloride (PVC) based membranes made from wasted PVC polymer piping. The produced membranes were evaluated in an experimental setup, where the water vapor permeability are studied in details for aim future use in the dehydration and humidification subjects.

The shape and performance of the obtained PVC membranes are improved by incorporating different amounts of poly (ethylene glycol) (PEG) as a polymer additive with an average molecular weight of 6000. Flat film membranes were formed using the phase inversion method, where the film thickness was obtained in the range between 55 and 140 μm . The results showed that the prepared films have a homogeneous flat structure, and when the amount of PEG increases, the films thickness and water vapor permeability (WVP) are increased. The final results prove the ability the PVC membranes as a material for the dehydration and humidification application.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche de la faculté des sciences et de la technologie, l'Université Abdelhamid Ibn Badis.

Avant tout, je remercie dieu de nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements aux membres de jury qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Pr. Djennad M'hamed pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'évaluer ce travail, de nous avoir ouvert la porte de son laboratoire et d'avoir mis à notre disposition tous les produits et les matériaux nécessaires, Je tiens à lui exprimer mes profondes gratitude et mes sincères remerciements.

Ma reconnaissance va également à Dr. HAFANI Mustapha, de m'avoir proposé ce sujet, pour sa disponibilité, patience, motivation, encouragement, sa surveillance qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail, et surtout ses judicieux conseils.

Je tiens aussi à remercier nos enseignants de département de génie des procédés ; et au personnel de la faculté des science et de la technologie.

Dédicace

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.

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

À ma mère, qui m'a encouragé durant tous mes études, et qui sans elle, ma réussite n'aura pas eu lieu.

À mes chers frères ; et mes très chères sœurs.

À mon neveu : Siradj Eddine ; ma petite nièce : Soumia.

À toute ma famille : Laidi et Rahmi.

À mes plus proche : Ikram. LTR, Ikram .CH et ses mamans.

À tous mes amis de ma promotion et à tous ceux que j'ai connus durant mon cycle d'étude.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I | 3 |
| TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE | 3 |
| I.1 GENERALITES SUR LES MEMBRANES | 3 |
| I.2 DEFINITION DE LA MEMBRANE | 3 |
| I.3 CLASSIFICATION MEMBRANAIRE | 4 |
| I.3.1 <i>En fonction de la nature chimique</i> | 4 |
| I.3.2 <i>Classification selon leur porosité</i> | 4 |
| I.3.3 <i>Selon leur morphologie</i> | 6 |
| I.3.4 <i>Classification d'après la géométrie des membranes</i> | 7 |
| I.4 ELABORATION DES MEMBRANES PAR LA TECHNIQUE INVERSION DE PHASE | 8 |
| I.5 CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES | 8 |
| I.5.1 <i>Seuil de coupure (SC)</i> | 8 |
| I.5.2 <i>Flux de perméat</i> | 8 |
| I.5.3 <i>Sélectivité</i> | 8 |
| I.5.4 <i>Perméabilité</i> | 9 |
| I.5.5 <i>L'influence de la température sur la perméabilité de la membrane</i> | 9 |
| I.5.6 <i>Caractère hydrophile et hydrophobe des membranes</i> | 9 |
| I.5.7 <i>Résistance d'une membrane (Rm)</i> | 9 |
| I.5.8 <i>Durée de vie</i> | 9 |
| I.6 LE COLMATAGE DES MEMBRANES | 10 |
| CHAPITRE II | 11 |
| SEPARATION PAR MEMBRANE | 11 |
| II.1 GENERALITE SUR LA SEPARATION MEMBRANAIRE | 11 |
| II.2 METHODE DE SEPARATION MEMBRANAIRE | 11 |
| II.3 PRESENTATION DE PROCEDE MEMBRANAIRE | 11 |
| II.3.1 <i>Techniques membranaires à gradient de pression :</i> | 12 |
| II.3.2 <i>Techniques membranaires à gradient de concentration :</i> | 14 |
| II.3.3 <i>Techniques membranaires à gradient de potentiel électrique</i> | 14 |
| II.3.4 <i>Mélanges séparés par les membranes :</i> | 14 |

| | | |
|--|---|-----------|
| II.3.5 | <i>Procédés de séparation membranaires :</i> | 14 |
| II.4 | LES MEMBRANES UTILISEES DANS LES METHODES DE SEPARATION MEMBRANAIRE | 15 |
| II.5 | INVERSION DE PHASE : | 16 |
| II.6 | SEPARATION DE PHASE INDUITE THERMIQUEMENT (TIPS) : | 16 |
| II.7 | SEPARATION DE PHASE INDUITE PAR EVAPORATION (L'EIPS) : | 16 |
| II.8 | SEPARATION DE PHASE INDUITE PAR LA VAPEUR VIPS : | 17 |
| II.9 | LA DESHYDRATATION DE GAZ NATUREL PAR MEMBRANE : | 17 |
| II.10 | DECARBONATATION DU GAZ NATUREL PAR MEMBRANE | 18 |
| CHAPITRE III | | 19 |
| POLYMERE RECYCLE | | 19 |
| III.1 | GENERALITES SUR LES POLYMERES | 19 |
| III.2 | DEFINITION DE POLYMERE | 19 |
| III.3 | STRUCTURE DE POLYMERE | 19 |
| III.4 | CLASSIFICATION DES POLYMERES | 19 |
| III.4.1 | <i>Thermoplastiques</i> | 20 |
| III.4.2 | <i>Les thermodurcissables :</i> | 20 |
| III.4.3 | <i>Les élastomères :</i> | 20 |
| III.5 | LES POLYMERES ET SES APPLICATIONS : | 20 |
| III.6 | POLYCHLORURE DE VINYLE PVC : | 21 |
| III.7 | VALORISATION DU PVC : | 22 |
| III.8 | LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHESE DU PVC | 23 |
| III.9 | VALORISER BOUTEILLES ET FLACONS EN PLASTIQUE, BIDONS, SACS PLASTIQUES, PVC DE FENETRES | 24 |
| III.10 | LES PLASTIFIANTS | 25 |
| III.10.1 | <i>Rôle des plastifiants</i> | 25 |
| III.10.2 | <i>Nature des plastifiants</i> | 26 |
| III.10.3 | <i>Phtalâtes</i> | 27 |
| III.10.4 | <i>Valorisation les déchets plastiques</i> | 28 |
| CHAPITRE IV | | 30 |
| MATERIAUX ET METHODES DE PREPARATION DES MEMBRANES EN PVC | | 30 |
| IV.1 | PRODUITS UTILISES | 29 |
| IV.1.1 | <i>Polymère (polychlorure de vinyle)</i> | 29 |

| | | |
|---|---|-----------|
| IV.1.2 | Solvant :----- | 30 |
| IV.1.3 | Solution sans solvant----- | 31 |
| IV.2 | MATERIELS UTILISES ----- | 31 |
| IV.2.1 | Bouteilles en verre----- | 31 |
| IV.2.2 | Agitateur magnétique : ----- | 32 |
| IV.2.3 | Plaque en verre : ----- | 33 |
| IV.2.4 | Tasse d'eau : ----- | 34 |
| IV.2.5 | Four ----- | 35 |
| IV.2.6 | Jauge de mesure d'épaisseur ----- | 35 |
| IV.3 | METHODE UTILISEE ----- | 36 |
| IV.3.1 | Principe de formation des membranes à base de PVC----- | 36 |
| IV.3.2 | Préparation de membranes en PVC ----- | 36 |
| IV.3.3 | . Préparation des membranes PVC/PEG----- | 36 |
| IV.3.4 | Taux de transmission de la vapeur d'eau ----- | 37 |
| IV.3.5 | Perméabilité des membranes ----- | 37 |
| IV.3.6 | Perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) ----- | 37 |
| IV.3.7 | Résistance thermique ----- | 38 |
| IV.4 | CARACTERISATION DES MEMBRANES PREPAREES A BASE DE PVC : ----- | 39 |
| IV.4.1 | Choix de concentration de pvc dans le solvant ----- | 39 |
| IV.4.2 | Membrane M1----- | 40 |
| IV.4.3 | Membrane M2----- | 41 |
| IV.4.4 | Membrane M3----- | 43 |
| IV.4.5 | Membrane M4----- | 44 |
| IV.4.6 | Membrane M5----- | 45 |
| IV.4.7 | Formation des membranes planes PVC/PEG ----- | 46 |
| IV.4.8 | Membrane 02----- | 46 |
| IV.4.9 | Membrane M3----- | 48 |
| IV.4.10 | Membrane M4----- | 49 |
| IV.4.11 | Membrane M5----- | 50 |
| IV.5 | TEST DE RESISTANCE THERMIQUE DES MEMBRANES PVC/PEG : ----- | 50 |
| CHAPITRE V----- | | 52 |
| ETUDE DE LA PERMEABILITE DE LA VAPEUR D'EAU A TRAVERS DES MEMBRANES A BASE DE PVC----- | | 52 |
| V.1 | TAUX DE TRANSMISSION DE LA VAPEUR D'EAU (WVTR)----- | 57 |

| | | |
|-------------------|---|-----------|
| V.2 | FLUX MEMBRANAIRE M1 | 58 |
| V.3 | FLUX MEMBRANAIRE M2 | 59 |
| V.4 | FLUX MEMBRANAIRE M3 | 60 |
| V.5 | FLUX MEMBRANAIRE M4 | 61 |
| V.6 | PENTE MOYENNE DE MEMBRANE (FLUX) | 62 |
| V.7 | TAUX DE TRANSMISSION DE LA VAPEUR D'EAU (TRVE). | 63 |
| V.8 | PERMEABILITE DE LA VAPEUR D'EAU (PVE) | 64 |
| VI.1 | EFFET DU PEG SUR LA PVE | 65 |
| CONCLUSION | | 66 |
| REFERENCES | | 67 |

Liste des tableaux

| | |
|---|------------------------------------|
| Tableau 1 : Classification IUPAC des pores suivants leur taille..... | 4 |
| Tableau 2: Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire. | 15 |
| Tableau 3: Caractéristiques de polymère PVC | 30 |
| Tableau 5 : Donnée sur PEG | Erreur ! Signet non défini. |
| Tableau 6 : Echantillon de membrane à base de PVC | 39 |
| Tableau 7 : Pourcentage de l'additif PEG | 46 |
| Tableau 8 : Interprétation des données de résistance thermique | 51 |
| Tableau 9 : Epaisseur de membrane..... | 57 |
| Tableau 10 : Perte de poids de membrane M1 en fonction du temp | 58 |
| Tableau 11 : Perte de poids de membrane M2 en fonction du temp..... | 59 |
| Tableau 12 : Perte de poids de membrane M3 en fonction du temp | 60 |
| Tableau 13 : Perte de poids de membrane M4 en fonction de temps..... | 61 |
| Tableau 14 : Pente moyenne des membrane. | 62 |
| Tableau 15 : Taux de transmission de la vapeur d'eau (TRVE). | 63 |
| Tableau 16 : Perméance de la vapeur d'eau(P). | 63 |
| Tableau 17 : Perméabilité à la vapeur d'eau (PVE). | 64 |

Listes des figures

| | |
|--|------------------------------------|
| Figure 1 : Description de la membrane | 3 |
| Figure 2 : Membranes en fonction de leur diamètre de pore..... | 5 |
| Figure 3 : Principe de l'ultrafiltration..... | 12 |
| Figure 4 : Principe de l'osmose inverse. | 13 |
| Figure 6 : Séparation par membrane. Schéma de principe..... | 18 |
| Figure 7 : Production européenne en matériaux plastiques en 2015 | 21 |
| Figure 8 : Déchet de PVC. | 23 |
| Figure 9 : Autre déchet de plastique..... | 24 |
| Figure 10 : Cycle de valorisation de plastique. | 25 |
| Figure 11 : Utilisation européenne des plastifiants en 1999 et en 2015 du DOP/DEHP (bleu), du DINP/DIDP/DPHP (orange), des autres phtalates (gris) et des autres plastifiants (jaune). 27 | |
| Figure 12 : structure chimique de PVC | 29 |
| Figure 13 : Structure chimique de PVC | 29 |
| Figure 14 : Structure chimique de polymère PVC | 29 |
| Figure 18 : Bain de coagulation. | 31 |
| Figure 20 : Polyéthylène glycol. | Erreur ! Signet non défini. |
| Figure 21 : Bouteille utilisé..... | 32 |
| Figure 22 : Agitateur magnétique..... | 33 |
| Figure 23 : Processus d'agitation. | 33 |
| Figure 24 : Plaque en verre..... | 34 |
| Figure 25 : Tasse d'eau de mesure de perméabilité de vapeur d'eau..... | 35 |
| Figure 26 : Four..... | 35 |
| Figure 27 : Jauge de mesure d'épaisseur..... | 36 |
| Figure 30 : Feuilles de membrane préparées pour tester la résistance à la chaleur..... | 39 |
| Figure 31 : Formation de membrane M1 en PVC. | 41 |
| Figure 32 : Découpage de PVC aide dans la dissolution. | 41 |
| Figure 33 : L'effet de la chaleur sur la membrane (PVC)..... | 42 |
| Figure 34 : Effet de la chaleur sur la membrane (PVC)..... | 43 |
| Figure 35 : Formation membrane M3 (PVC)..... | 44 |
| Figure 36 : Formation de membrane M4 (PVC). | 45 |
| Figure 37 : Formation de membrane M5 en (PVC). | 46 |
| Figure 38 : Formation de membrane M2 (PVC/PEG). | 47 |
| Figure 39 : Collage de membrane. | 48 |
| Figure 40 : Formation de membrane M3 (PVC/PEG). | 48 |
| Figure 41 : Séchage et formation de membrane M4 (PVC/PEG). | 49 |
| Figure 42 : Formation de membrane M4 (PVC/PEG). | 49 |
| Figure 43 : Test de résistance thermique des membranes en PVC/PEG à 50°C..... | 50 |
| Figure 44 : Test de résistance thermique des membranes en PVC/PEG à 70°C..... | 51 |
| Figure 45 : Perte de poids en fonction du temp de M1. | 58 |
| Figure 46 : Perte de poids en fonction du temp de M2. | 59 |
| Figure 47 : Perte de poids en fonction de temps de M3..... | 60 |
| Figure 48 : Perte de poids en fonction du temps de M4..... | 61 |
| Figure 49 : Effet du PEG sur la PVE. | 65 |

Liste d'abréviation

| | |
|----------------|---|
| PVC | Polychlorure de polyvinyle. |
| PA | Polyamides. |
| PE | Polyéthylène. |
| T.H.M | Trihalométhane. |
| DMF | Diméthylformamide. |
| PEG | Polyéthylène glycol. |
| T _r | Temps de repos avant de plonger dans l'eau. |
| TRVE | Taux de transmission de la vapeur d'eau. |
| PVE | Perméance de la vapeur d'eau. |
| PVE | Perméabilité de la vapeur d'eau. |

Introduction

Introduction

La vapeur d'eau est présente partout, notamment dans l'atmosphère, provenant principalement des océans. Dans certains cas, la vapeur d'eau peut également être aussi présente lors de la production de gaz bruts tels que le gaz naturel. Pour rendre ces gaz bruts purs et utiles à la distribution aux utilisateurs finaux, des technologies membranaires ou dessiccation sont indispensables pour éliminer la vapeur d'eau et la réduire à un niveau acceptable.

La vapeur d'eau possède un petit diamètre cinétique par rapport aux autres gaz et est facilement transportée par diffusion parmi de nombreux matériaux. Avec cette nature de transport et son attitude agressive, la vapeur d'eau pénètre dans de nombreux matériaux et provoque plusieurs dommages importants, principalement : corrosion des solides, dégradation des aliments et croissance des bactéries, entraînant des pertes coûteuses dans les installations. En outre, la vapeur d'eau est considérée comme l'un des gaz à effet de serre les plus abondants sur Terre et contribue à la moitié en comparaison avec d'autres gaz à effet de serre. Une des activités connues qui produit des pertes de vapeur d'eau vers l'atmosphère est celle des sites d'enfouissement, la vapeur d'eau produite et sa diffusion sont scellées et limitées par l'utilisation de membranes imperméables.

Dépendant de la vocation de l'utilisation finale de la vapeur d'eau, l'étude de la perméabilité à travers différents matériaux est primordiale afin de définir l'application finale des matériaux perméables. En effet, si la perméabilité est élevée, le matériau peut être utilisé pour la séparation ou l'humidification, tandis que si elle est très faible, il peut être utilisé pour assurer l'étanchéité, telles que l'isolation des aliments et des fruits contre l'oxydation.

L'utilisation de films membranaires s'est avérée utile pour ajuster la perméabilité à la vapeur d'eau et fournir des applications finales considérables. Elle dépend toutefois de la sélection du polymère et du mode de préparation des membranes. La structure finale peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotrope ou anisotrope, ionique ou neutre, son épaisseur peut varier d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres, et le transport peut se faire par diffusion induite par des gradients de concentration, de pression, de potentiel électrique ou de température. Le terme membrane recouvre une grande variété de matériaux et de structures. (J-P Brun 1989).

Dans cette étude, le polymère chlorure de polyvinyle (PVC) recyclé a été sélectionné pour la fabrication de membranes à base de PVC permettant de récolter davantage de déchets

de l'environnement, du fait qu'il occupe dans le monde la deuxième place du marché avec 20% après le polyéthylène (PE) (32%). Le PVC a été choisi également grâce à son faible coût de production, sa résistance thermique et mécanique très élevée. Néanmoins, l'inconvénient de ce choix réside dans la nature hydrophobe du PVC qui provoque une réduction de la perméabilité à la vapeur d'eau. Afin d'améliorer le caractère hydrophile de ce polymère, des modifications ont été apportées en conséquence.

Dans ce travail, des membranes à base de chlorure de polyvinyle (PVC) sont élaborées par la voie de l'inversion de phase. Les performances de ces membranes sont améliorées par l'ajout du polymère hydrophile (PEG). Enfin, une étude approfondie de la perméabilité à la vapeur d'eau à travers les membranes à base de PVC a été menée afin de fournir un aperçu de la faisabilité de l'utilisation de ces membranes comme agent de déshydratation des gaz bruts ou d'humidification de l'air.

Chapitre I

Technologie Membranaire

I.1 Généralités sur les membranes

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

I.2 Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (Figure 1). Les critères de séparation des particules, des molécules et ou des ions peuvent être par (Audinos et Isoard, 1986) :

- Dimension et la forme ;
- Nature chimique ;
- Etat physique ;
- Charge électrique, etc. [2]

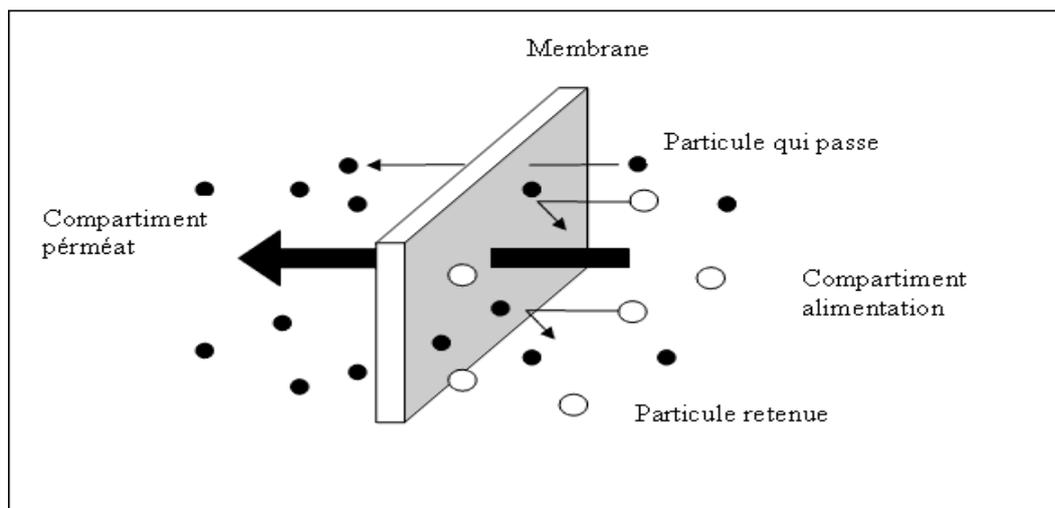


Figure 1 : Description de la membrane

I.3 Classification membranaire

I.3.1 En fonction de la nature chimique

I.3.1.1 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.[3]

I.3.1.2 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 cout est sensiblement plus élevé.[4]

I.3.2 Classification selon leur porosité

I.3.2.1 Membrane poreuse

Ce type de membrane se compose de pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires [5], L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores suivants leur taille.[6]

- Pores < 2 nm pour micropores.
- 2 à 50 nm pour mésopores.
- Pores > 50 nm pour macropores.

Tableau 1 : Classification IUPAC des pores suivants leur taille.

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

I.3.2.2 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 (concentration dans la membrane) diffère, les membranes denses peuvent séparer des composés de taille voisine.[7]

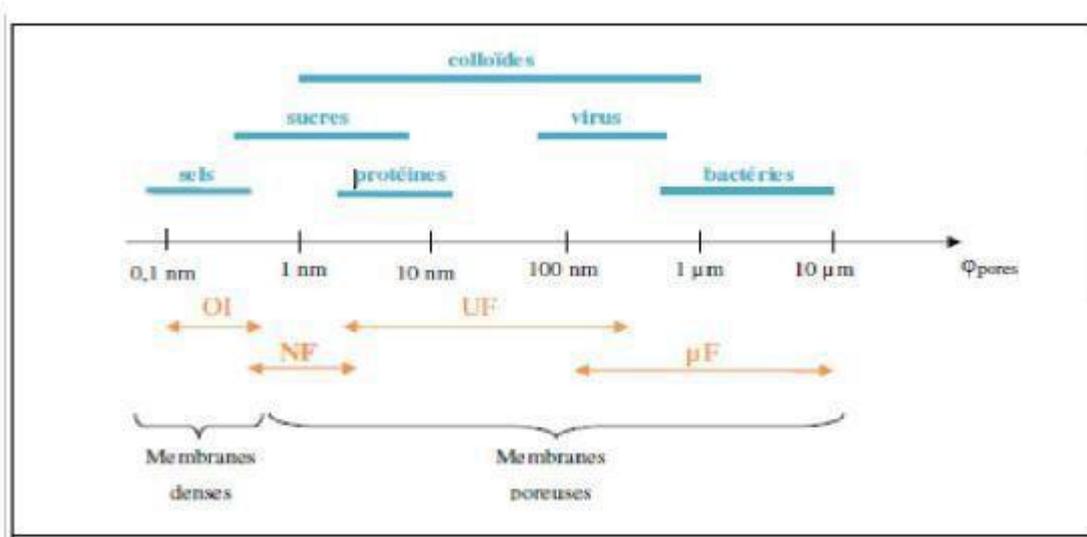


Figure 2 : Membranes en fonction de leur diamètre de pore.

On note l'importance du choix du polymère constituant la membrane en fonction de la structure de cette dernière. Dans le cas des membranes poreuses, la sélectivité est déterminée par les dimensions des pores et le matériau a uniquement un effet lors des phénomènes d'adsorption et de stabilité chimique durant le nettoyage. Par contre, dans le cas des membranes non poreuses, la performance (sélectivité et perméabilité) est déterminée par les propriétés intrinsèques du matériau.

Parmi ces propriétés figure la stabilité thermique. Plus la température de transition vitreuse du polymère est élevée, plus il est rigide et possède une plus grande résistance aux solvants.

Les paramètres qui accroissent la rigidité du polymère sont :

- Faible flexibilité de la chaîne principale.
- Poids moléculaire élevé.
- Cristallinité élevée.

I.3.3 Selon leur morphologie

I.3.3.1 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.[8]

I.3.3.2 Membranes asymétrique(anisotrope)

La membrane asymétrique ou anisotrope a une porosité variable dans son épaisseur elle présente deux parties distinctes :[9]

- Peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane.[10]
- Sous-couche poreuse ou support, garantit une résistance : elle représente en générale la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80%.

I.3.3.3 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 mécaniques.[11]

I.3.3.4 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 cation .la séparation avec les membranes chargées est obtenue principalement par l'exclusion des ions de la même charge que les ions fixes de la structures de la membrane, et dans une moindre mesure par la taille des pore . La séparation est effectuée par la charge et la concentration des ions en solution.[9]

I.3.4 Classification d'après la géométrie des membranes

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

I.3.4.1 Membranes planes

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

I.3.4.2 Membranes cylindriques

- **Tubulaires** : Les membranes tubulaires (cylindriques) possèdent un diamètre interne supérieur au centimètre. Ces dernières peuvent être monocanaux ou multicanaux. Elles sont constituées d'un matériau poreux assurant la tenue mécanique et d'une couche sélective déposée généralement à la surface interne des canaux. De même que pour les membranes planes, ces membranes ne conviennent pas à la filtration en sens inverse. Il existe un risque élevé de détérioration de la couche sélective.
- **Creuses** : Les membranes fibres creuses sont autosupportées et possèdent une surface active

Importante par unité de volume. La géométrie fibre creuse représente un choix idéal pour les applications industrielles Elles sont généralement composées d'un seul matériau, même s'il existe également des fibres composites.

La membrane fibre creuse se constitue d'une ou deux couches actives en fonction de la méthode d'élaboration. La couche active se situe au niveau de la surface interne, externe ou les deux. L'alimentation de la fibre creuse peut se faire de l'intérieur de la fibre (dans le cas d'une couche active interne) vers l'extérieur et réciproquement. Cette géométrie facilite la filtration en sens inverse, ce qui permet de décolmater les membranes.

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.[12]

I.4 Elaboration des membranes par la technique 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.

I.5 Caractéristiques des membranes

I.5.1 Seuil de coupure (SC)

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire pour laquelle 90% de solutés sont retenue par la membrane l'unité de mesure s'exprime en daltons ($1D=1g/mol$). plus le seuil de coupure est faible, plus la membrane retient autant de petites molécules ou de substances colloïdales. 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 illustration par le flux de permutation et par l'élasticité et la charge de la membrane.[13]

I.5.2 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 $m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$

I.5.3 Sélectivité

En générale, 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.[14]

$$T_R = 1 - C_p / C_0 \dots\dots$$

C_0 : correspond à la concentration de l'espèce conservée dans la solution initiale.

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

*quand T_R est nul, la solution aqueuse n'est pas conservée et quand $T_R=100$, la solution aqueuse est entièrement conservée.

I.5.4 Perméabilité

La perméabilité est un paramètre qui caractérise l'aisance avec laquelle l'eau travers la membrane. la perméabilité dépend principalement d 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.

I.5.5 L'influence de la température sur la perméabilité de la membrane

Pour le cas des membranes d'UF, il est considéré que la structure de la membrane n'est pas effectuée significativement par les changements de température (à condition bien sûr de rester dans la gamme recommandée par le manufacturier). Dans ce cas, la perméabilité de la membrane est considérée comme inversement proportionnelle à la viscosité de l'eau

I.5.6 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

I.5.7 Résistance d'une membrane (R_m)

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité

I.5.8 Durée de vie

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 garantis des constructeurs peuvent varier de 5000 heures à plus de 3000.

I.6 Le 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 performance de la membrane ,provoquée par le dépôt de solides suspendus ou dissous sur la surface extrême de la membrane , provoquée par le dépôt de solides suspendus ou dissous sur la surface externe de la membrane ,sur les pores ou à la 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 initiale de la membrane peuvent être récupérées soit après simple rétro lavage (à l'eau pure ou perméat),soit après nettoyage chimique irréversible .

Chapitre II

Séparation par membrane

II.1 Généralité sur la séparation membranaire

La séparation membranaire a pris son essor dans les années 70, grâce au développement de membranes plus performantes. Cette méthode fait partie de l'ensemble des techniques de séparation : Purification, recyclage et concentration dans l'industrie agro-alimentaire, pharmaceutique, production d'eau potable, protection de l'environnement.

Son intérêt réside dans un ensemble d'avantages spécifiques : Absence de la dégradation thermique grâce au traitement à température ambiante, économique et modulable Elle permet d'accéder à des seuils de séparations inaccessibles par d'autres techniques (rétention totale des molécules organiques, virus et bactéries) ainsi elle fonctionne en systèmes fermés réduisant les risques de contamination sans oublier qu'elle est parfaitement modulable (pas de taille critique pour les installations) et permet de travailler dans des procédés en continu.

II.2 Méthode de séparation membranaire

une membrane est une couche mince de la matière condensée ayant des propriétés physique et mécanique. elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances de mélange ou non dans un mélange entre les deux milieux qu'elle sépare. la partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat. la séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation définit par les caractéristique des membranes taille de pore , membrane dense, hydrophile les performances des membranes sont déterminées par deux paramètre , la perméabilité et la sélectivité .

Le mot membrane signifie un film, par contre les membranes industrielles sont composées de plusieurs couche : un support macroscopique, un support microscopique et une couche dense

II.3 Présentation de procédé membranaire

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.3.1 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.

- **Microfiltration (MF) :**

C'est un procédé de séparation dont la taille des pores des membranes se situe entre 0.1 et 10 μ m. 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 mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau.[20]

La MF est utilisée pour retenir les agrégats de métaux contenus dans une eau de rinçage avant le rejet vers le milieu naturel

- **Ultrafiltration :**

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 (polymère, protéines). L'UF sert à récupérer les enzymes dans la production de bière.[21] citons aussi son emploi dans l'industrie pour le recyclage des eaux de lavage .[22]

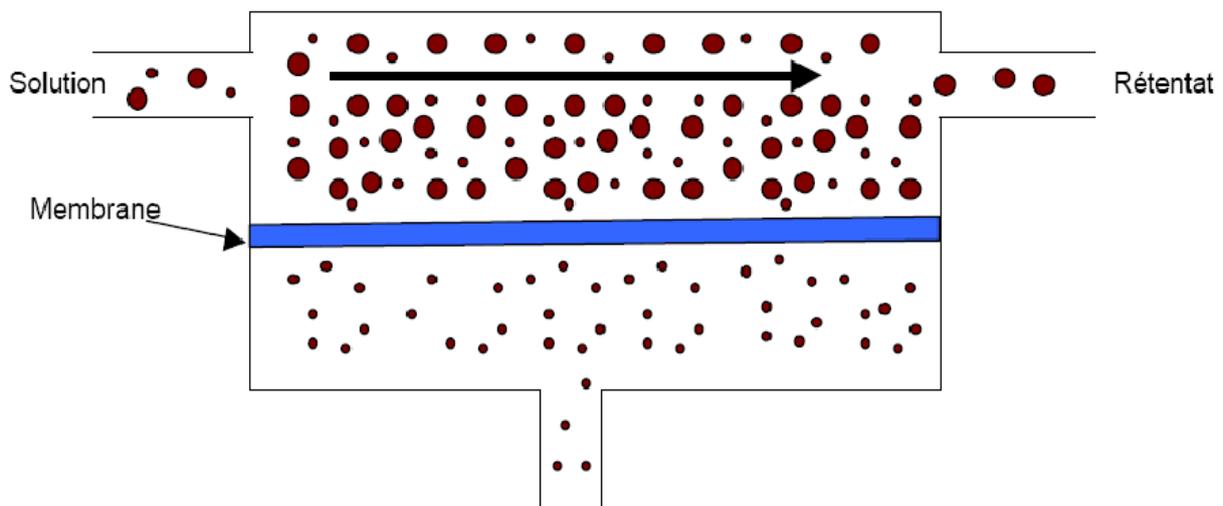


Figure 3 : Principe de l'ultrafiltration.

▪ **La nano filtration :**

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. L'NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents ou plus généralement au dessalement d'effluents et plus récemment à la désacidification.[23]

▪ **Osmose inverse :**

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).

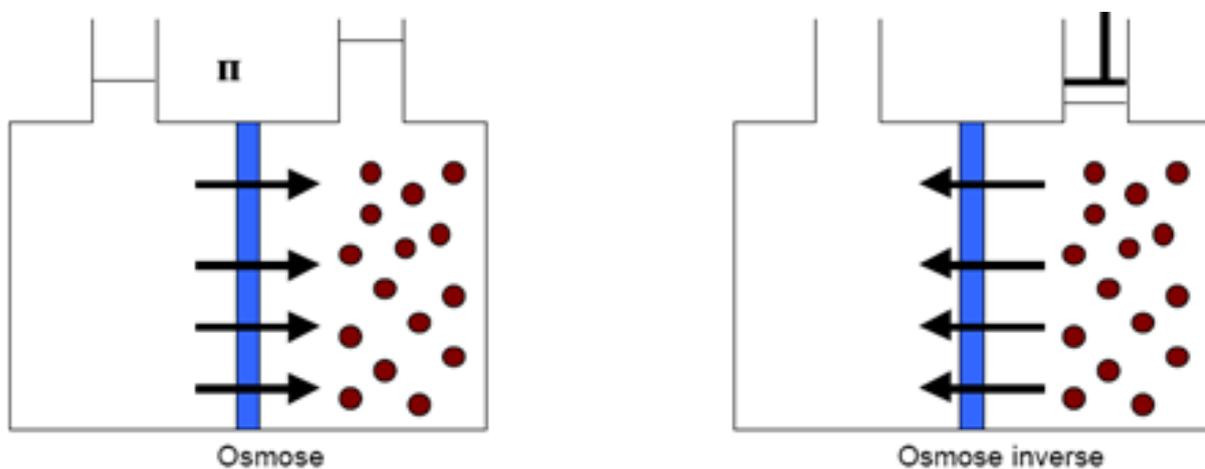


Figure 4 : Principe de l'osmose inverse.

Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer.
- Le dessalement des eaux saumâtres.
- La production d'eau ultra pure.
- La concentration de solutions (concentration de jus de fruits par exemple).
- La production d'eau de procès.

II.3.2 Techniques membranaires à gradient de concentration :

▪ 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.3.3 Techniques membranaires à gradient de potentiel électrique

▪ Electrodialyse (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 agroalimentaire pour traiter les coproduits. elle est utilisée pour désacidifier les jus de fruits et les vins, [24] pour purifier les mélasses de sucrerie et pour le dessalement de lactosérum en vue de son recyclage pour l'alimentation animale.[25]

II.3.4 Mélanges séparés par les membranes :

Les mélanges à séparer peuvent être :

- **Homogène** de type monophasique (liquides miscibles ou gaz-gaz).
- **Hétérogène** : liquides non miscibles, liquides-solide, liquide-gaz

Selon leur taille les composants à séparer peuvent être classés en particules microparticules, macromolécules et molécules

II.3.5 Procédés de séparation membranaires :

Le processus membranaire est classé selon :

- La nature de la membrane utilisée.
- Le type de soluté.
- La force motrice.[26]

On peut présenter les principaux procédés existants dans le tableau suivant :

Tableau 2: Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire.

| | Procédés | | | |
|--------------------------------|--|---|---|---|
| | Microfiltration | Ultrafiltration | Nanofiltration | Osmose inverse |
| Caractéristique de La membrane | Poreuse Convection 100à 1000 nm | Poreuse Convection 1 à 100 nm | Poreuse Solubilisation /diffusion + convection 1 à10 nm | Dense Solubilisation /diffusion |
| Perméation de | Solvants et espèce Dissoutes | Solvant, sels et petites molécules | Solvants, ions monovalents et petites molécules | solvants |
| Rétention de | Particules, colloïdes | Macromolécules, colloïdes | Petites molécules (M>300g/mole) ions | Sels |
| Applications | Epuration bactérienne du lait fractionnement des globules gras du lait fractionnement de protéines traitements d'émulsions huile/eau | Concentration de protéines clarification et stabilisation de mouts, jus traitements des effluents (saumure) | Séparation et concentration d'antibiotique Fractionnement d'acide aminés adoucissement l'eau potable concentration et déminéralisation du lactosérum | Concentration de Lactosérum de Sang de blanc D'œuf de sève D'érable Dessalement des eaux |

II.4 Les membranes utilisées dans les méthodes de séparation membranaire

Selon leur origine, les membranes peuvent être issues de matériaux naturels, artificiels (naturels modifiés chimiquement) ou synthétiques.

Selon leur composition, les membranes peuvent être :

Liquides ou solides, ou mixtes (liquides supportées)

(Les membranes liquides supportées (MLS) pour le transport facilité possèdent l'avantage de ne laisser diffuser que l'espèce qui est extraite sélectivement par le transporteur, ce transport consiste à séparer les espèces ioniques, neutres à travers une membrane par l'intermédiaire d'un transporteur.

Le milieu à transport sélectif est un milieu liquide ou sel fondu immobilisé dans un support poreux. Ce milieu réagit sélectivement avec les espèces (ions ou gaz), l'ensemble

diffuse à travers le liquide et résorbe de l'autre côté de la membrane, l'avantage est d'avoir une grande diffusion. L'intérêt est de stabiliser le liquide des pores, et accélérer la diffusion.

II.5 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. 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.

II.6 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.[26]

II.7 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.

II.8 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.

Pervaporation :

Les membranes de pervaporation sont des membranes composites à peau dense.

Si l'on crée sur la face aval d'une telle membrane une dépression telle que l'on se trouve en-dessous de la tension de vapeur d'un des solutés de la solution en contact avec la face amont de la membrane, on observe un transfert sélectif de ce soluté sous forme gazeuse au travers de celle-ci. Une condensation de ce gaz permet la récupération éventuelle dudit soluté.

Exemples :

Déshydratation d'alcool : on peut ainsi récupérer un alcool absolu en transférant sélectivement au travers d'une membrane hydrophile la vapeur d'eau (ex. en alcool polyvinylique).

Élimination des T.H.M (Trihalométhane) dans une eau potable : de la même manière, on peut faire diffuser sélectivement ces composés organiques au travers d'une membrane de pervaporation hydrophobe (par exemple en silicone).

II.9 La déshydratation de gaz naturel par membrane :

La déshydratation par membrane permet de séparer des mélanges gazeux par transfert sélectif, sous l'effet de différences de pression, à travers une couche mince et continue d'un polymère sélectif. Le perméateur est donc alimenté par le mélange gazeux à séparer sous haute pression (plusieurs dizaines de bars). Le retentât est récupéré à une pression égale (aux pertes de charge près) à celle de l'alimentation, le perméat est lui récupéré à une pression très inférieure à celle de l'alimentation, ce transfert basé sur la théorie de la diffusion.[28]

II.10 Décarbonatation du gaz naturel par membrane

La séparation par membrane est déjà appliquée industriellement pour réaliser la décarbonatation du gaz naturel, ces unités ne sont utilisées que pour de petites capacités.

La mise en œuvre de la séparation par membrane permet de réaliser simultanément la décarbonatation et la déshydratation du gaz naturel.[29]

Le schéma de principe d'une opération de séparation par membrane est représenté sur la figure6.

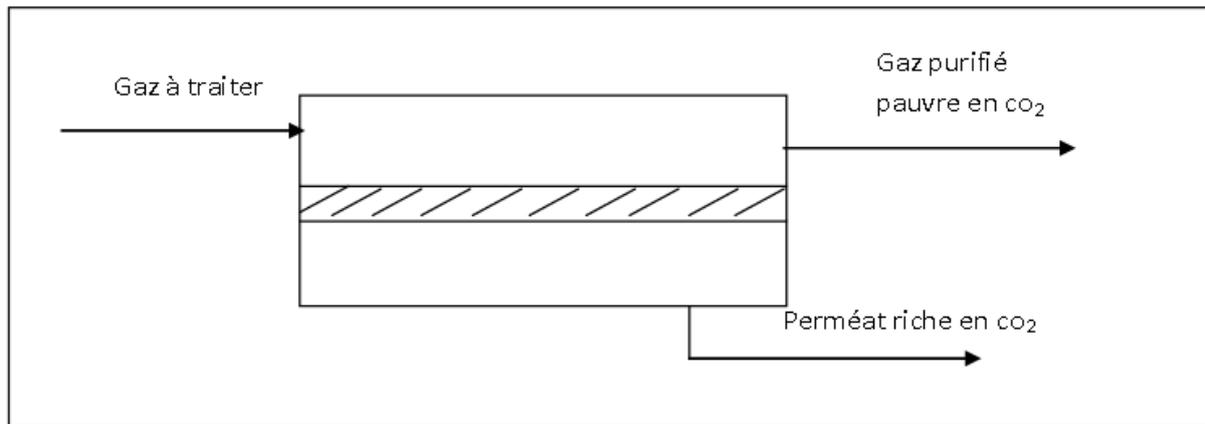


Figure 5 : Séparation par membrane. Schéma de principe.

Chapitre III

Polymère recyclé

III.1 Généralités sur les polymères

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 moléculaires appelés « macromolécules » constitués par des motifs répétitifs liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. les polymères peuvent être naturels (par exemple, protéines, polyester et poly sulfone). 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, contrairement aux macromolécules naturelles, les polymères synthétiques sont des matériaux qui peuvent être préparés au laboratoire.[30]

III.2 Définition de polymère

un polymère est un composé de poids moléculaire élevé, construit à partir d'un simple monomère répété tout au long d'une chaîne. la polymérisation est une poly réaction où les chaînes polymères sont produites et en raison de la variation des monomères, les polymères sont ensuite divisés en différents cours.[31]

III.3 Structure de polymère

Les polymères peuvent être :

- a. **Homopolymères** : les polymères sont un polymère relié par le même monomère tout au long de sa chaîne
- b. **Copolymère** : les copolymères sont deux ou plusieurs polymères différents connectés dans la même chaîne polymère.

III.4 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 ou des élastomères.

III.4.1 Thermoplastiques

Peut-être moulé pour former par l'application de chaleur et de pression dans la forme fondue et peut être remodelé une fois formé. Ce type de polymère n'est pas réticulé mais se compose généralement de chaînes polymères linéaires.

III.4.2 Les thermodurcissables :

Sont généralement polymérisés dans leur état final et ne peuvent pas être appliqués de la chaleur, les chaînes de ce type de polymère sont généralement réticulées de manière covalente.

-du point de vue mécanique, les polymères présentent les propriétés viscoélastiques ou élastomères.

III.4.3 Les élastomères :

Sont des polymères fabriqués à partir de thermoplastique ou de thermodurcissable, capacité de s'étirer fréquemment à plus de deux fois sa taille sans déformation permanente.[32]

-en s'intéressant à leur structure physique les polymères sont considérés comme étant des matériaux cristallins, semi-cristallin ou amorphes, pour leurs structures chimiques, c'est la structure des chaînes moléculaire qui est prise en considération.[33]

III.5 Les polymères et ses applications :

Grace à leur diversité et à leur nombreuses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques, les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne il 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, les membranes à base de polymères font l'objet d'un grand intérêt. Les polymères utilisés dans la fabrication des membranes sont généralement des polymères neutres, qui sont des polymères non chargés solubles dans des solvants organiques.

Ou des poly électrolytes, qui sont des macromolécules chargées possédant un nombre important de groupes inusables, ces groupes se dissocient en solution complètement ou partiellement selon la polarité du milieu.

III.6 Polychlorure de vinyle PVC :

Le polychlorure de vinyle(pvc) est un polymère technique très utilisé dans l'industrie il occupe 2ème matière plastique la plus utilisée dans le monde ;dans le marché avec 20 % après le polyéthylène (PE)(32%).ces deux polymères présentent des caractéristiques intéressantes pour la préparation de films utilisables pour les techniques de séparation membranaires .outre la modification des propriétés physico-chimique ; ,la présence de l'atome de chlore confère en plus au PVC une réactivité chimique particulière ;

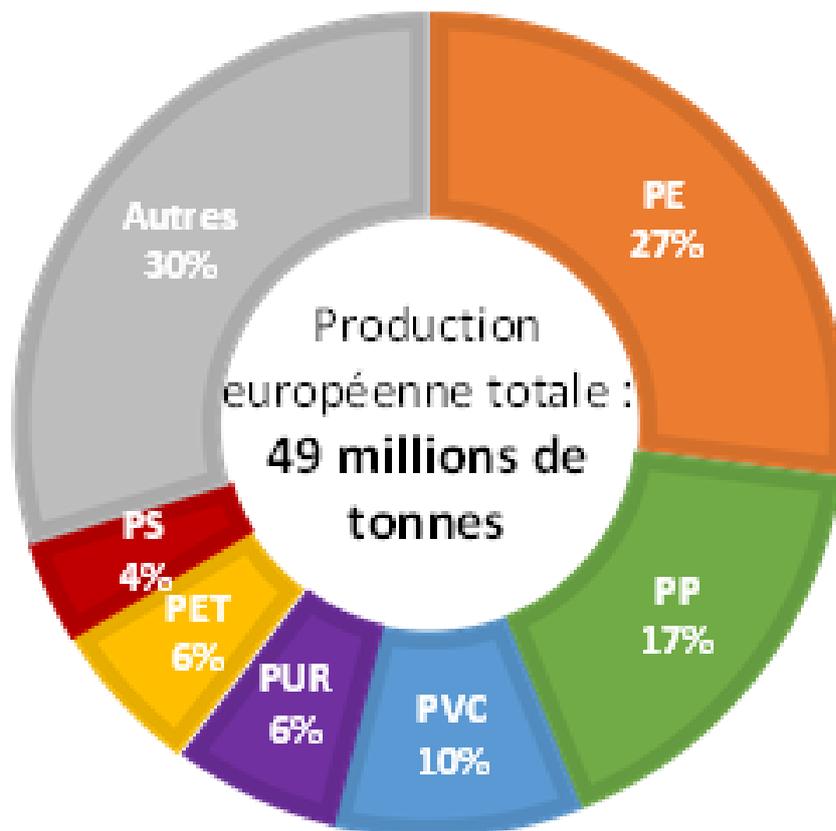


Figure 6 : Production européenne en matériaux plastiques en 2015

le PVC (polychlorure de vinyle) s'impose comme un matériau très polyvalent exploité dans de nombreux domaines. Le PVC est composé de : 57 % de sel de mer, 43 % de dérivés du pétrole qui sont des résidus issus de la transformation du pétrole brut en carburant. Il permet un entretien facile et offre une durée de vie incroyablement longue.

Le PVC plastifié peut être utilisé dans la fabrication de tubes, de tuyaux ou de fenêtres. Ainsi, 70% de la production de PVC plastifié est destinée au secteur du bâtiment. Il est ensuite principalement présent dans les emballages ou dans les secteurs de l'électricité et de l'électronique. [34]

III.7 Valorisation du pvc :

Au départ, le PVC se présente sous forme de poudre à laquelle on associe différents adjuvants comme des lubrifiants, des plastifiants ou des pigments selon le produit final désiré. De cette manière, le PVC s'adapte : il peut être souple, rigide, transparent ou opaque. Très polyvalent, il est aussi 100 % recyclable. Le régénérer permet de diminuer l'empreinte carbone : le recyclage du PVC consomme moins d'énergie et émet moins de gaz à effet de serre que la production de PVC neuf.

Le PVC est collecté par les déchetteries ou dans les conteneurs et sacs plastiques mis à disposition des municipalités. Sur les chantiers, des bennes sont installées pour le récupérer. Les professionnels ont aussi la possibilité d'apporter eux-mêmes le PVC dans les centres de retraitement.

Le PVC en fin de vie et les chutes de fabrication sont d'abord déposés dans le déchiqueteur pour être broyés puis transformés en paillettes. Ensuite, les paillettes passent par une trieuse pour séparer les métaux du PVC. Un deuxième tri (optique) permet de classer les plastiques en fonction de leur type et de leur couleur.

- Après le programme « Vinyle 2010 », l'Industrie européenne du PVC se prépare à lancer un nouveau programme décennal « VinylPlus ». Objectif : collecter et recycler 800 000 tonnes de PVC par an d'ici 2022.



Figure 7 : Déchet de PVC.

III.8 Les différentes voies de synthèse du PVC

Le PVC, poudre blanche inodore dont la taille des particules varie selon le procédé de polymérisation de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres, est caractérisé par sa masse molaire ou par la grandeur K-Weert. Un K-Weert élevé correspond à un PVC de masse molaire moyenne élevée, généralement difficile à mettre en œuvre et dont la transformation exige des apports énergétiques plus importants. Le matériau transformé aura alors de bonnes propriétés mécaniques. L'indice K-Weert des PVC les plus commercialisés varie de 50 à 80, soit une masse molaire moyenne en nombre M_n comprise entre 20000 et 35000g.mol⁻¹.

Le PVC peut être synthétisé par différents procédés industriels conduisant à des chaînes de polymère de différentes masses, ce qui modifie ses propriétés comme sa stabilité thermique.

Exempt d'adjuvant et les produits obtenus sont encore plus transparents et brillants. Cette technique permet de travailler sans eau. Une première étape de pré-polymérisation permet de former des particules de PVC de morphologie définie. Elles sont ensuite placées dans un milieu réactionnel composé du monomère, entraînant leur croissance et la précipitation du PVC.

L'eau, en présence de tensio-actifs et d'un catalyseur organon-soluble. La polymérisation est ensuite réalisée entre 40 et 60°C sous agitation lente, et conduit après séchage à des particules de PVC d'un diamètre de 0,2µm à 4µm. [36]

Autres déchets dans cette catégorie :[35]



Figure 8 : Autre déchet de plastique.

III.9 Valoriser bouteilles et flacons en plastique, bidons, sacs plastiques, PVC de fenêtres

La consommation d'emballages plastiques a été multipliée par 10 en 10 ans. On en trouve partout, sous toutes les formes et toutes les couleurs. Un véritable enjeu de recyclage et de valorisation de ces déchets qui mettent jusqu'à 1 000 ans pour se décomposer dans la nature.

Chez les particuliers comme les professionnels, les matières plastiques prolifèrent. En parallèle, la collecte et le recyclage ne cessent de s'améliorer et concernent de plus en plus d'emballages

plastiques comme le PVC, les polyamides (PA), le PET, le PEHD ou encore le polypropylène (PP). [37]

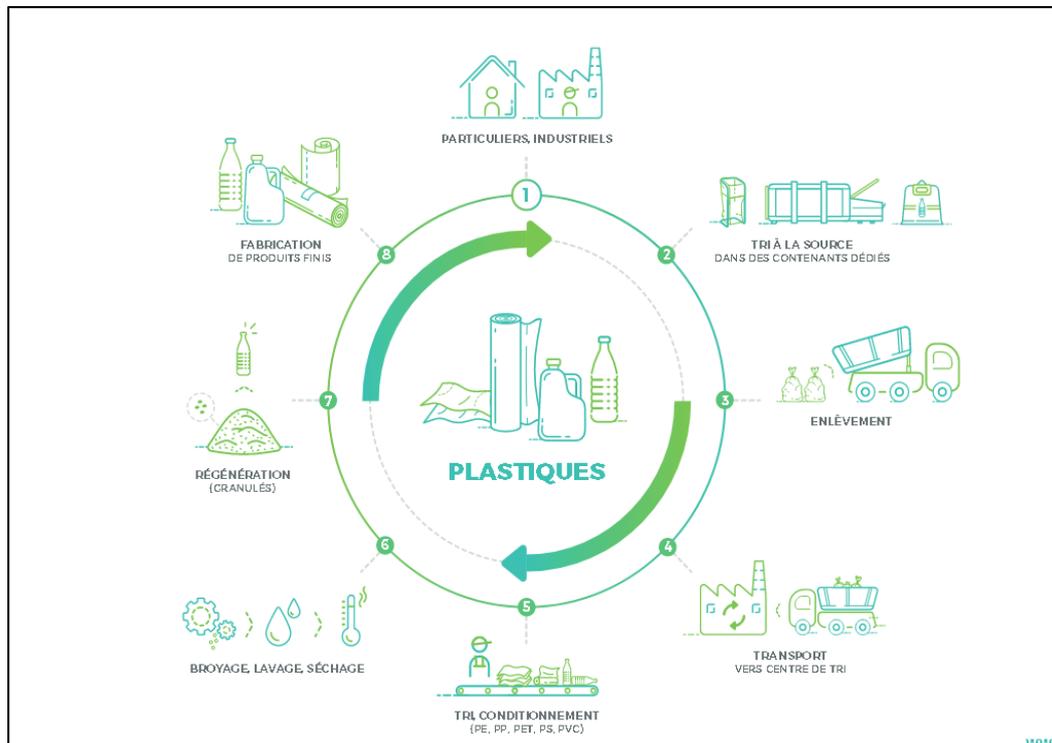


Figure 9 : Cycle de valorisation de plastique.

Longtemps réservée aux bouteilles, bidons ou flacons, la valorisation des déchets plastiques se généralise et s'étend à tous types d'emballages en plastique : pots de yaourt, barquettes, sacs et films en plastique....

III.10 Les plastifiants

A la différence d'un PVC rigide, un PVC souple contient une quantité importante de plastifiants. De nombreuses familles de plastifiants existent, et les propriétés apportées au matériau final sont diverses. Le rôle, la nature des plastifiants et les propriétés qu'ils confèrent au matériau sont développés dans le paragraphe suivant.

III.10.1 Rôle des plastifiants

Le rôle des plastifiants est principalement d'améliorer la souplesse et la résistance au choc et au froid du PVC en diminuant les interactions entre les chaînes de polymère et en abaissant la température de transition vitreuse. Cette dernière, d'une valeur comprise entre 75 et 85°C pour un PVC rigide, peut atteindre -40°C pour un PVC souple. L'ajout de plastifiant, qui peut

représenter jusqu'à 50% de la masse finale du matériau, permet d'améliorer son allongement à la rupture. Ainsi, par exemple, l'allongement à la rupture du matériau, qui s'échelonne entre 10 et 50% pour un PVC rigide peut atteindre 500% pour un PVC plastifié¹⁵. De plus, la plage de température d'utilisation est élargie, essentiellement vers les basses températures, jusqu'à -50°C.

La plastification peut être interne, par modification chimique du polymère ou par copolymérisation, ou externe. Cependant, l'abaissement de la Tg est plus important en utilisant un plastifiant externe¹⁷. Ce type de plastification est donc souvent privilégié par les industriels. Ainsi, lors de la plastification externe, le plastifiant s'insère entre les chaînes de polymères et joue un rôle de « solvant » (Figure 5)¹⁸. Le plastifiant et le polymère sont alors liés par des interactions électrostatiques de type Van der Waals¹⁹. Ces interactions s'effectuent entre les atomes de chlore du PVC et les groupements électrophiles des plastifiants, et leur intensité dépend notamment de la polarité du plastifiant .

III.10.2 Nature des plastifiants

Les familles de plastifiants les plus utilisées sont celles des phtalates, des esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques (adipates, azélates, sébacates), des époxydes et des phosphates. Les formules générales des plastifiants ainsi que leurs principales caractéristiques sont résumées. Les phtalates sont les plus courants en raison de leurs performances en termes de plastification et de compatibilité avec le PVC, et de leur coût peu élevé. Ils sont parfois combinés à d'autres plastifiants comme les esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques dans le but d'améliorer les propriétés aux basses températures.

De plus, des plastifiants secondaires, appelés aussi extendeurs, sont parfois ajoutés en raison de leur prix intéressant. Les propriétés mécaniques apportées par les plastifiants secondaires et leur compatibilité avec le PVC sont trop faibles pour qu'ils soient utilisés seuls, mais leur combinaison avec des plastifiants primaires permet d'obtenir des performances mécaniques satisfaisantes et de diminuer le coût de production. Les plastifiants secondaires les plus utilisés dans le cas des PVC sont les chloro-paraffines qui améliorent aussi la stabilité thermique.

III.10.3 Phtalâtes

Les phtalates représentent 92% des plastifiants utilisés en Europe. Différents phtalâtes sont introduits dans le PVC selon l'application visée.

Jusqu'aux années 2000-2005, les phtalates les plus utilisés sont le phtalate de dioctyle (DOP) et le phtalate de diéthylhexyle (DEHP)²². Cependant, les phtalates de faible masse molaire (BBP, DBP et DEHP/DOP) sont classés REACH depuis 2006. Ainsi, l'usage du DEHP est par exemple interdit dans la fabrication de jouets ou de cosmétiques et est limité dans l'emballage alimentaire. Le DEHP est alors passé de 51% des phtalates utilisés dans les années 1990 à 28,8% en 2008. Il est remplacé par des phtalates avec une chaîne alkyle plus longue, comme le DIDP ou le DINP, dont la proportion est passée de 29% des phtalates utilisés en 1999 à 57% en 2015. Ils ont également été remplacés par d'autres familles de plastifiants, comme des adipates ou des citrates, qui ne représentaient que 8% des plastifiants en 1999, pour atteindre 30% en 2015 [38]

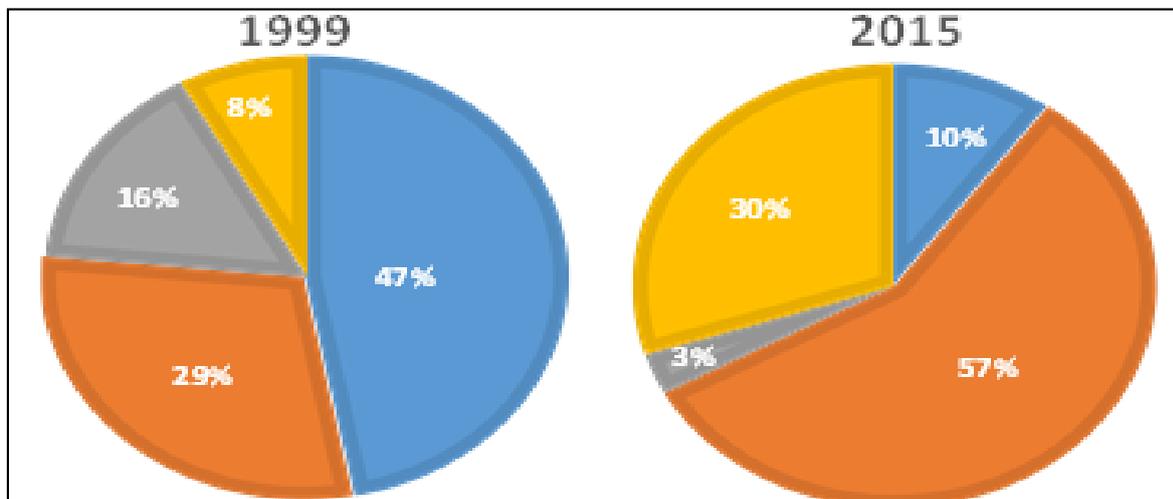


Figure 10 : Utilisation européenne des plastifiants en 1999 et en 2015 du DOP/DEHP (bleu), du DINP/DIDP/DPHP (orange), des autres phtalates (gris) et des autres plastifiants (jaune).

Les nombreuses applications et la diversité des formulations du PVC plastifié font de ce matériau un sujet d'étude complexe. Ses propriétés sont fortement dépendantes de ses conditions d'utilisation et de sa composition, en particulier des plastifiants utilisés. De plus, la réglementation évoluant constamment, de nombreux travaux s'intéressent aux propriétés de nouvelles formulations de PVC et à leur vieillissement. Ces recherches sont essentielles pour comprendre les propriétés de ce matériau et améliorer sa durée de vie.

III.10.4 Valorisation les déchets plastiques

A leur arrivée au centre de tri, les déchets plastiques sont séparés selon leur composition. Ils sont ensuite compactés, broyés et nettoyés, jusqu'à obtenir des paillettes de différentes couleurs. Ces paillettes subissent alors un traitement à très haute température pour être transformées en granulés de plastique. Ces petites billes sont ensuite acheminées vers des usines de recyclage pour servir à la fabrication de nouveaux emballages plastiques comme des bouteilles de lait, des flacons de lessive ou même des arrosoirs.

Le PVC subit les mêmes étapes, mais passe par une phase de dépollution pour écarter les matériaux dangereux qu'il contient.[39]

Partie expérimentale

Chapitre IV

Matériaux et méthodes de préparation des membranes en PVC

Après avoir donné une revue des trois chapitres théoriques précédents et de la littérature sur les membranes, les différentes séparations membranaires, ce chapitre vient décrire la partie expérimentale de cette mémoire, où il est précisément décrit les matériaux et méthodes utilisés pour synthétiser, caractériser et tester les performances liées à l'amélioration de l'efficacité du transfert de vapeur d'eau sur des membranes améliorées en polymère PVC (polychlorure de vinyle) préparées. Les résultats obtenus concernant la formation et la forme de la membrane, la caractérisation thermique et les performances sont présentés et une discussion approfondie sur les performances et l'amélioration de la perméabilité à la vapeur d'eau des membranes est couverte dans ce chapitre.

IV.1 Produits utilisés

IV.1.1 Polymère (polychlorure de vinyle)

Le choix du polymère est important car il détermine : Performance, nature hydrophobe ou hydrophile, ainsi que la stabilité chimique, thermique et mécanique de la membrane. Il limite également le choix des solvants et non-solvants qui peuvent être utilisés pour préparer la membrane.

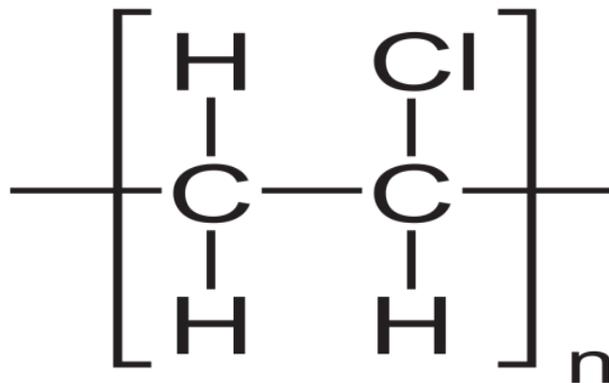


Figure 13 : Structure chimique de polymère PVC

Tableau 3: Caractéristiques de polymère PVC

| | |
|-----------------|----------------------------------|
| Formule brute | C_2H_3Cl avec $n=700$ à 1500 |
| Masse molaire | 62,49 g/mol |
| Masse volumique | 1,38 g/cm ³ |
| T de fusion | > 170 (°C) |

IV.1.2 Solvant :

Le choix du solvant est critique dans la préparation des membranes PVC, le polymère doit être soluble dans ce solvant.

IV.1.3 Solution sans solvant

L'eau distillée est utilisée comme non-solvant pour la fabrication de membranes en PVC, elle a été choisie parmi d'autres non solvants, en raison de son cout bas, aussi sa grande disponibilité à l'échelle du laboratoire. L'eau distillée dans un récipient est appelée un bain de coagulation.



Figure 14 : Bain de coagulation.

IV.2 Matériels utilisés

IV.2.1 Bouteilles en verre

Des bouteilles en verre ont été utilisées pour contenir et mélanger les polymères et le solvant, ceci à l'aide d'un agitateur magnétique. Typiquement, des bouteilles en verre de sirop de 100 ml qui sont dédiés initialement à l'emballage du liquide de médication ont été utilisées, elles sont appropriées pour la préparation de la solution membranaire puisque ces bouteilles ayant les avantages suivants :

- Le matériau en verre ne réagit pas avec le dope solution de polymère.
- Le bouchon à vis en aluminium non corrosif avec un joint en silicone qui n'est pas soluble avec les solvants polymères. Il convient d'indiquer qu'une attention particulière à porter à l'aide des joints du bouchon d'étanchéités, en particulier lorsque la solution contient un solvant léger et volatil.
- La couleur du flacon en verre est ambrée ce qui préserver la dégradation de la solution membranaires par l'effet de la lumière du soleil.

Avant d'introduire la solution, le flacon est lavé à l'eau savonneuse puis rincé avec l'eau distillé, puis séchés pendant 48h à une température de 40 °C jusqu'à enlèvement de toute l'humidité à l'intérieur de la bouteille.



Figure 15 : Bouteille utilisé.

IV.2.2 Agitateur magnétique :

Pour mélanger les solutions membranaires en PVC, l'agitateur magnétique est occupé par un réchauffeur avec une autre option de vitesse de mélange est utilisée, l'agitation est effectuée au moyen d'un barreau d'agitation approprié d'un diamètre de 25 mm, qui est introduit avec le mélange dans la bouteille

Le taux de la vitesse d'agitation est jusqu'à la vitesse maximale à laquelle les solutions deviennent solubles.



Figure 16 : Agitateur magnétique.

La figure 23 montre le processus d'agitation du polymère en PVC solvant dans le flacon en verre contenant un barreau magnétique à l'aide d'un agitateur magnétique.



Figure 17 : Processus d'agitation.

IV.2.3 Plaque en verre :

La plaque en verre sert à recevoir sur sa surface la solution liquide de la membrane en PVC, et produire une surface plane de membrane en PVC.

Le verre est choisi à raison que la structure et le contenant de la membrane PVC une fois formée ne collent pas à sa surface, en formant une surface lisse et plane sans réaction sur sa surface. Avant d'étalonner la membrane en PVC, le verre doit être maintenue propre de toute poussière, il faut nettoyer avant l'utilisation avec une papier antistatique.



Figure 18 : Plaque en verre.

IV.2.4 Tasse d'eau :

Le tasse d'eau, également connue sous le nom de plat de test, est une fabrication artisanale locale avec une conception de forme circulaire.

- La tasse d'eau illustrée dans la figure 25 est un instrument nécessaire dans la technologie des membranes, utilisée dans notre travail pour effectuer des mesures de perméabilité à la vapeur d'eau à travers des membranes en PVC. [40]



Figure 19 : Tasse d'eau de mesure de perméabilité de vapeur d'eau.

IV.2.5 Four

Le four illustré dans la figure 26 est utilisé comme un moyen afin d'apporter un environnement chaud et avoir une température adéquate de conditionnement de la tasse d'eau pour permettre de mesurer la perméabilité à la vapeur d'eau des membranes de PVC.



Figure 20 : Four.

IV.2.6 Jauge de mesure d'épaisseur

Un micromètre numérique certifié INSIZE avec une résolution de 0.001 mm illustré dans la figure 27, il est utilisé pour mesurer l'épaisseur des membranes plates formées en PVC. Pour

une précision mesure, il est conseillé de laisser sécher complètement la membrane, puis de faire plusieurs mesures à travers la membrane, puis utiliser la valeur moyenne de l'épaisseur obtenue.



Figure 21 : Jauge de mesure d'épaisseur.

IV.3 Méthode utilisée

IV.3.1 Principe de formation des membranes à base de PVC

Pour rendre une solution de polymère instable, il est nécessaire de former une phase prépondérante riche en polymère (la matrice) et une phase dispersée sous forme de nodules riches en solvant. Tant que la matrice ne le permet pas, c'est-à-dire avant la vitrification, les nodules peuvent croître et coalescer. Après vitrification, la structure est fixée. On obtient alors, selon les cas, une membrane isotrope ou non, poreuse, macrospores, etc. avec une taille de pores, une porosité et une morphologie différentes.

IV.3.2 Préparation de membranes en PVC

Cette technique comporte 3 étapes principales :

- 1- La dissolution.
- 2- L'étalonnage.
- 3- Formation de la membrane en PVC.

IV.3.3 . Préparation des membranes PVC/PEG

Des solutions de membranes de différentes proportions de polymères mixtes PVC/PEG variant de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% de PEG ont été fabriquées, nommées M1, M2, M3, M4, M5,

respectivement, la composition de la solution de chaque membrane est résumée dans le Tableau 7.

IV.3.4 Taux de transmission de la vapeur d'eau

Le taux de transmission des membranes plates en PVC est déterminé en traçant la masse d'eau perdue en fonction du temps et en utilisant l'équation 1 illustrée :

$$TRVE = \frac{G}{t \cdot A} = \frac{\text{pente moyenne}}{\text{surfac}} \dots \dots \dots (1)$$

Où :

G=changement de poids (par rapport à la ligne droite) en g

t= Temps ,h.

G/t = Pente de la droite, g/h.

A= Zone de test (zone de la bouche de la tasse), m².

TRVE= Taux de transmission de la vapeur d'eau, g/h*m².

IV.3.5 Perméabilité des membranes

$$P = TRVE / \Delta p = \frac{TRVE}{S(R_1 - R_2)} \dots \dots \dots (2)$$

Où :

Δp : Différence de pression de vapeur, mmHg (1.333*102 Pa).

S : Pression de vapeur saturante à la température d'essai de 37°C, mmHg(1.333/102Pa).

R1 : Humidité relative dans la coupelle d'eau.

R2 : Humidité relative au four.

A 37°C, la pression de vapeur d'eau saturante est de 46 mmHg (6254.436 Pa)

IV.3.6 Perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)

La perméabilité est la multiplication de la perméance par l'épaisseur de la membrane. La perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) peut alors être calculée quand la perméance est et l'épaisseur moyenne sont déterminés. La perméabilité peut être calculée en utilisant l'équation 3 :

$$PVE = \text{perméance} * l \dots \dots \dots (3)$$

Où :

l: l'épaisseur, (µm).

En incorporant les équations 1 ;2 ;3 ; la perméabilité peut alors être formulée dans l'équation 4 brute suivante :

$$PVE = \frac{G * l}{S * (R1 - R2) * t * A} \dots \dots (4)$$

Où : G est la variation de poids (g).

l : Epaisseur de l'échantillon de membrane (µm).

S : Pression de vapeur à la température d'essai (37°C), mmg (1.333*10² Pa).

R1 : Humidité relative dans le plat (nominalement 100% pour l'eau.

R2 : Humidité relative à l'intérieur du four.

T : Superficie de surface active de la membrane (m²).

IV.3.7 Résistance thermique

Fondamentalement, les polymères PVC et PEG sont thermiquement stables, ils ont un point de fusion élevé environ 180°C, 160°C respectivement. Dans cette expérience (Figure 30), il est censé avoir une résistance élevée des membranes préparées M1, M2, M3, M4, puisque la résistance de fusion de chaque polymère utilisé est élevée. Pour étudier la résistance à la chaleur des membranes préparées, les feuilles plates de membranes ont été découpés en carré de dimension 4.5 cm, puis mis au four sur un support en verre, le four était équipé d'un régulateur de température de gamme 0-100°C. La température de four est augmentée près chaque résultat.

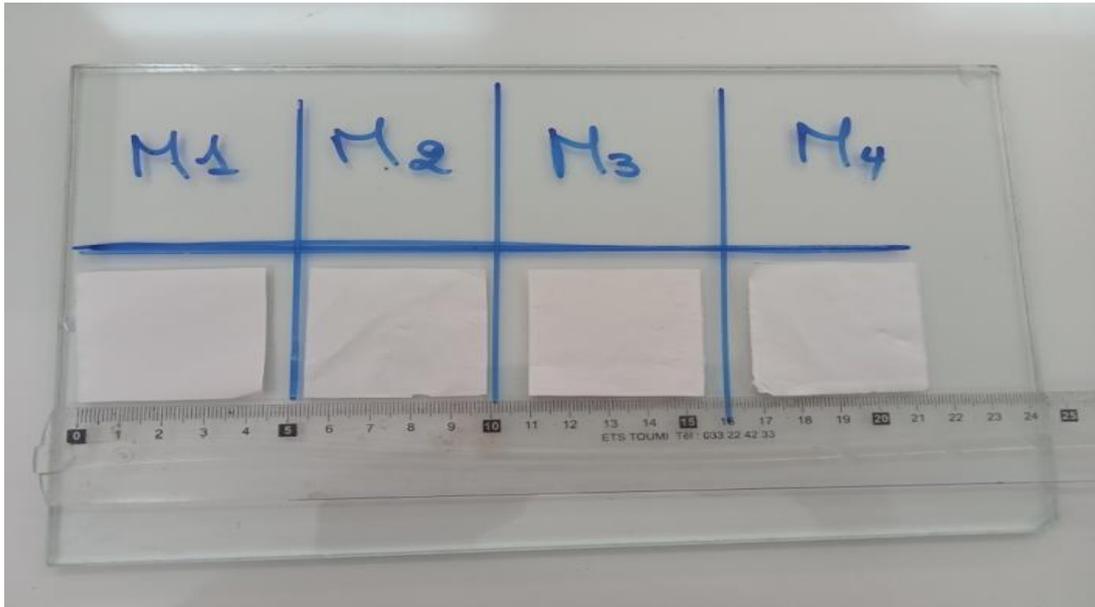


Figure 22 : Feuilles de membrane préparées pour tester la résistance à la chaleur.

IV.4 Caractérisation des membranes préparées à base de PVC :

IV.4.1 Choix de concentration de pvc dans le solvant

Le (tableau 6) montre les différentes pourcentage de polymère PVC utilisés pour la fabrication des membranes en PVC, ce changement de masse de polymère PVC est afin d'avoir choisir la meilleure membrane avec de concentration de masse de polymère PVC optimale.

Tableau 4 : Echantillon de membrane à base de PVC

| Membrane | Masse (g) | Volume (ml) | Durée (min) |
|----------|--------------|----------------|----------------|
| M1 | 2.6 | 17 | 1440 |
| M2 | 3 | 17 | 1680 |
| M3 | 3.3 | 17 | 1440 |
| M4 | 4 | 17 | 1440 |

| | | | |
|----|-----|----|------|
| M5 | 4.5 | 17 | 1440 |
| M6 | 5 | 17 | 1440 |

IV.4.2 Membrane M1

Les membranes M1 formées sont présentées dans la figure 31, il a été observé que durant la formation de la Membrane M1 dans le bain de coagulation, les membranes se forment en s'enroulant.



M1 : 24-11-2021



M1 : $T_r = 30$ sec.



M1 : $T_r = 1$ min.



M1 : $T_r = 1\text{min } 30\text{ sec.}$



M1 : $T_r = 30\text{ sec.}$

Figure 23 : Formation de membrane M1 en PVC.

IV.4.3 Membrane M2

Dans la première expérience dans la fabrication de membrane M1, il a été observé des difficultés à dissoudre le PVC et cela est dû à son découpage en gros morceaux, nous ne l'avons pas refait dans cette expérience, nous l'avons découpé en petits morceaux pour faciliter la dissolution de polymère PVC, voir la figure32.



Figure 24 : Découpage de PVC aide dans la dissolution.

D'un point de vue théorique, lorsque la température augmente, la viscosité diminue, nous avons donc augmenté la température à 40°C, mais nous avons une membrane de surface poreuse et contenant des morceaux de PVC, car la vapeur a formé des cristaux d'eau à l'intérieur de la bouteille.



M2: 04-11-2021



Membrane avec des grumeaux

Figure 25 : L'effet de la chaleur sur la membrane (PVC).



M2: $T_r = 2$ min.



M2: $T_r = 1$ min.



M2: $T_r = 1$ min 30 sec.



M2 : $T_r = 30$ sec.



M2: $T_r = 1$ min.

Figure 26 : Effet de la chaleur sur la membrane (PVC).

IV.4.4 Membrane M3

Les feuilles de membrane ont mis quelques secondes à se former ; des pores sont formés de la membrane M3, on observe que toute élimination de débris de particules sur le verre lors du versement de la solution de dopage de la membrane, cela conduirait à la formation de vides.



M3 : 12/12/2021



M3 : $T_r = 10$ sec.



M3 : $T_r = 30$ sec.



M3 : $T_r = 1$ min.



M3 : $T_r =$ séchage à l'air.



M3 : séchage à l'air.



M3 : séchage à l'air.

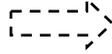
Figure 27 : Formation membrane M3 (PVC).

IV.4.5 Membrane M4

Les feuilles de membrane étaient bien formées, par nettoyage à sec de la surface du support en verre, ce défaut a disparu.



Formation de M4



Membrane en PVC avant de plonger dans l'eau

Membrane en pvc avant le séchage

Membrane en PVC

Figure 28 : Formation de membrane M4 (PVC).

IV.4.6 Membrane M5

Des pores se forment à la surface de la membrane. Résultat non satisfaisante.



Formation de M5.

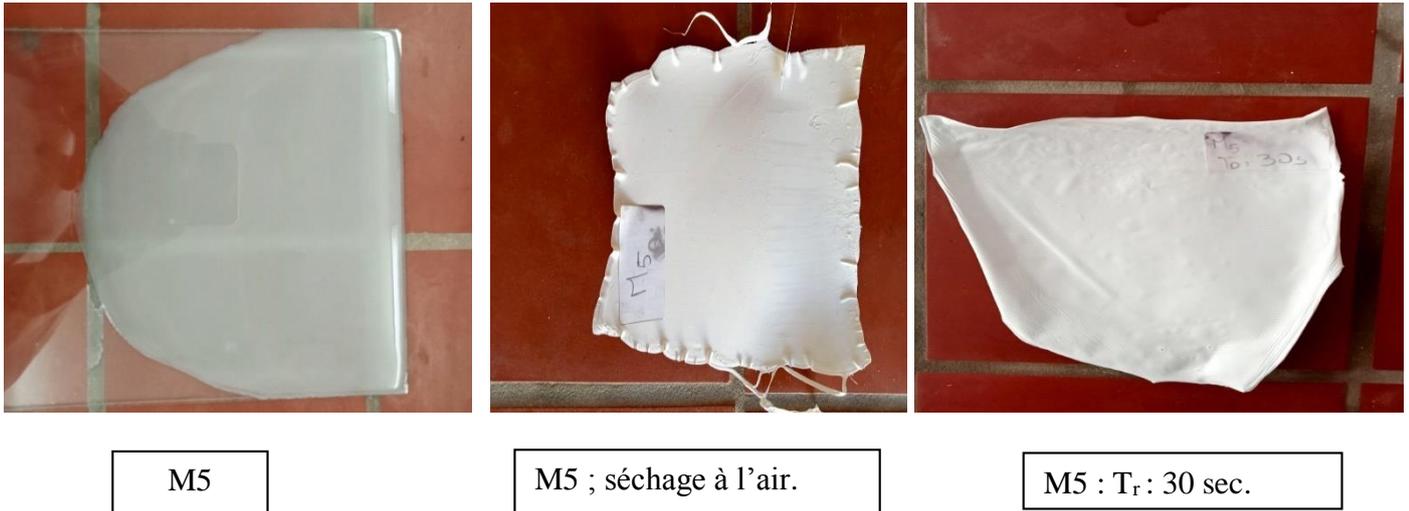


Figure 29 : Formation de membrane M5 en (PVC).

Conclusion

En conclusion, d'après les résultats obtenus, la meilleure membrane est celle de membrane M4, elle a un caractère de surface très lisse et sans présente des trous.

IV.4.7 Formation des membranes planes PVC/PEG

Dans cette préparation des membranes PVC/PEG, la concentration de PVC a été fixé dans la valeur de 4 g/17 ml du solvant, voir le tableau 7. différents pourcentage de l'additif PEG.

Tableau 5 : Pourcentage de l'additif PEG

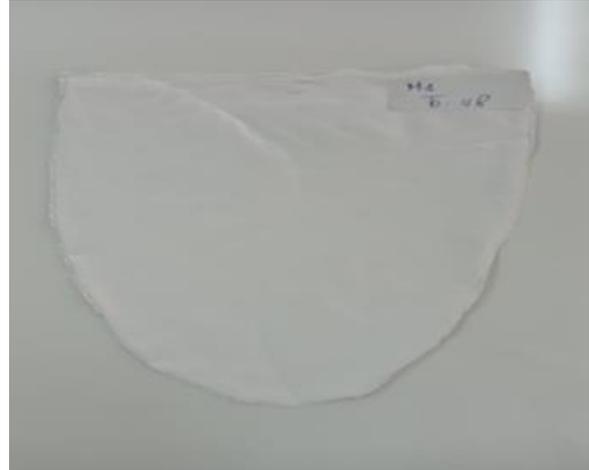
| Membrane en PVC | Membrane composition (%) | |
|-----------------|--------------------------|---------|
| | PVC (%) | PEG (%) |
| M1 | 100 | 0 |
| M2 | 90 | 10 |
| M3 | 80 | 20 |
| M4 | 70 | 30 |
| M5 | 60 | 40 |

IV.4.8 Membrane 02

La figure 38 montre que les membranes à base de PVC/PEG se sont bien formées, on observe que les membranes sont très légères par rapport aux membranes en PVC pur, cette différence est due à la présence de la quantité de PEG ajoutée en plus augmentation de l'épaisseur.



M2 : T_r = à l'instant.



M2 : T_r = 4 heures.



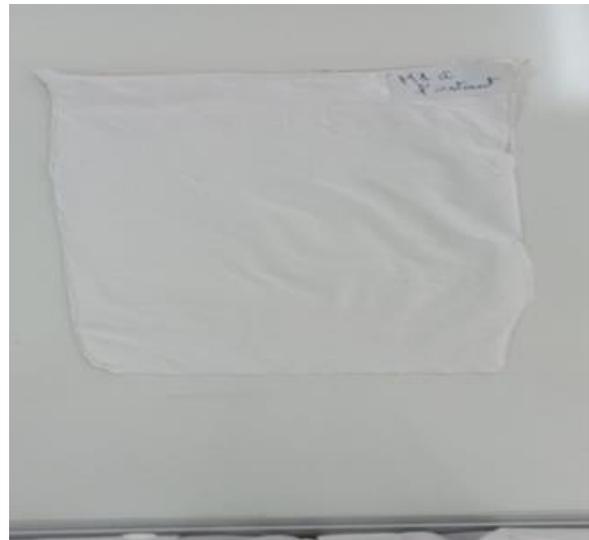
M2 : T_r = 24 heures.



M2 : T_r = 24 heures.



M2 : T_r = 10 sec.



M2 : T_r = 10 sec.

Figure 30 : Formation de membrane M2 (PVC/PEG).

IV.4.9 Membrane M3

Les membranes se sont bien formées, mais la (figure 39) montre un collage de la membrane PVC / PEG sur la plaque de verre, ce qui permet à la membrane de se déchirer, et ceci est dû à un excès de PEG dans la solution de la membrane, donc inventé une solution de décollement de la membrane en laboratoire.



Collage de membrane.



Déploiement de membrane à l'air.

Figure 31 : Collage de membrane.



M3 : $T_f=30$ sec.



M3 ; $T_f:1$ min.



M3 : $T_f= 1$ min 30sec.

Figure 32 : Formation de membrane M3 (PVC/PEG).

IV.4.10 Membrane M4

Nous avons évité toutes les erreurs précédentes, les membranes sont bien formées

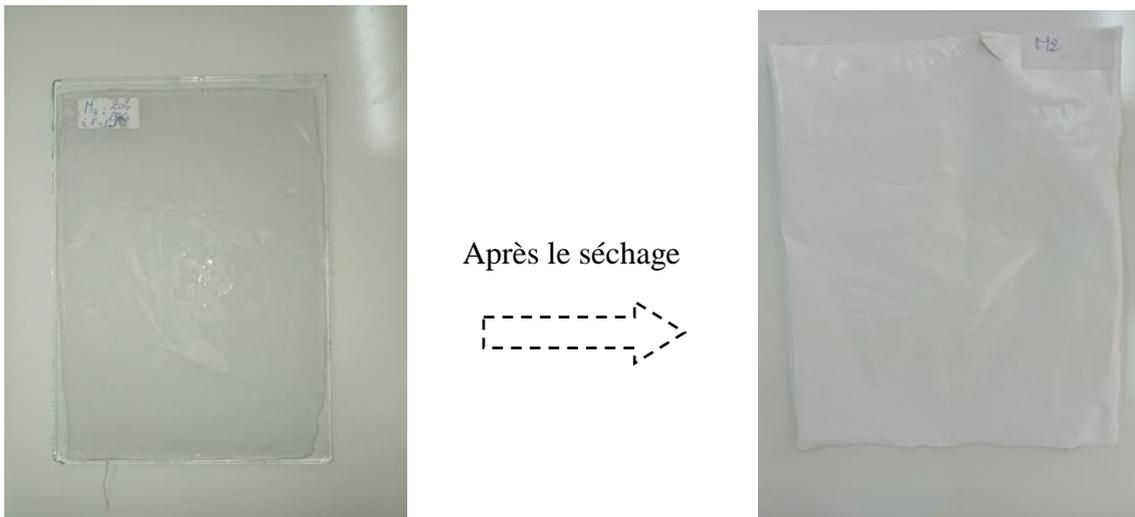


Figure 33 : Séchage et formation de membrane M4 (PVC/PEG).

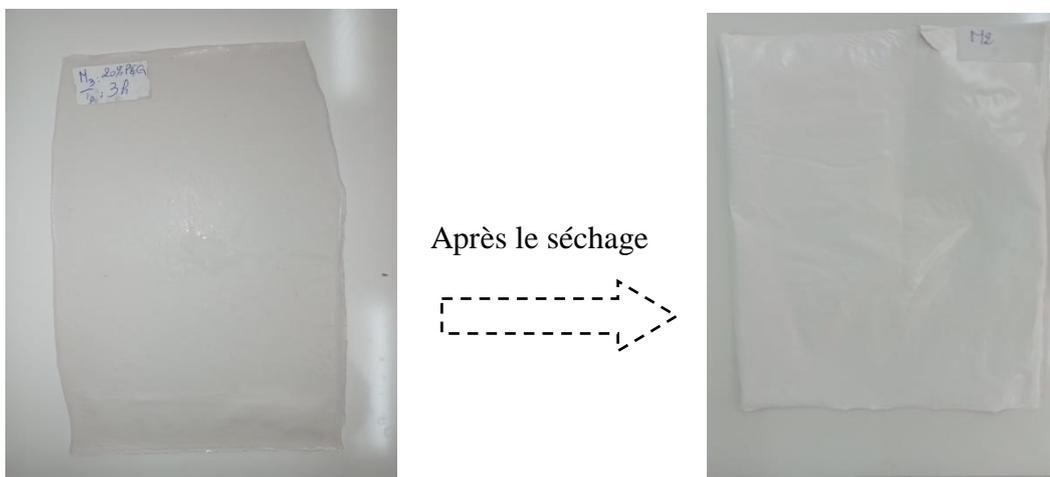


Figure 34 : Formation de membrane M4 (PVC/PEG).

IV.4.11 Membrane M5

La membrane M5 contient 40% de PEG, mais n'a pas fondu complètement, sachant que la solution est restée 72 heures sous agitation, donc échec de l'expérience. On interprète ce comportement, par la présence élevée de polymère PEG. En conclusion l'ajout de PEG dans le PVC est limité à cette concentration de 40% maximum.

Conclusion :

La solution crénelée est immergée dans l'eau distillée du bain de coagulation, le PEG aurait quitté la solution roquée et dissoute dans l'eau, ce qui créerait des vides en conséquence.

Si le pourcentage de PEG est élevé dans la solution de la membrane de coulée, les membranes seront très légères.

IV.5 Test de résistance thermique des membranes PVC/PEG :

A 40°C : Aucun changement de toutes les formes de membranes n'est observé.

A 50°C : Aucun changement de forme des membranes n'est observé.

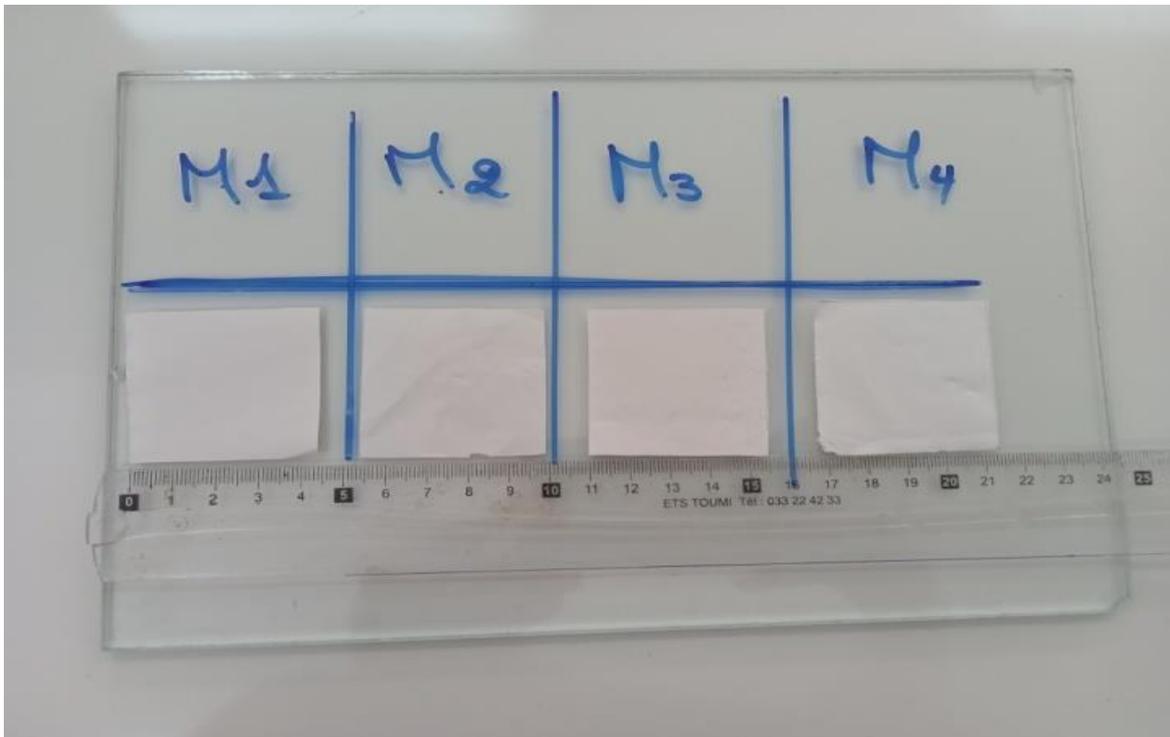


Figure 35 : Test de résistance thermique des membranes en PVC/PEG à 50°C

A 60°C : Une légère déformation de la membrane M1 et M4, les autres ont gardé leur forme.

À 70 °C : Les membranes M1 et M4 commencent à se plier à partir des bords, comme indiqué sur la (figure 44) :

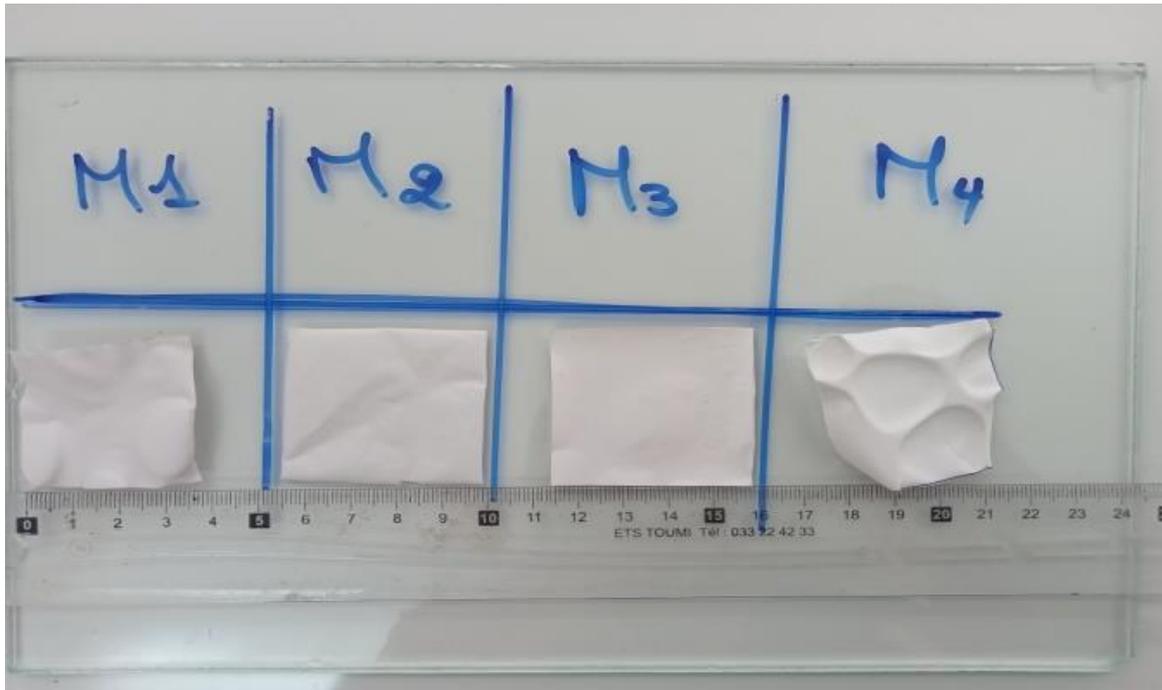


Figure 36 : Test de résistance thermique des membranes en PVC/PEG à 70°C

Tableau 6 : Interprétation des données de résistance thermique

| T°C | Observation | | | |
|-------|--|--|------------------------|--|
| | M1 | M2 | M3 | M4 |
| 40-50 | Forme non modifié | Les formes n'ont pas changé mais ça colle sur le verre | Forme non modifié | Forme non modifier |
| 50-60 | | | | |
| 60-70 | ≥ 60°C, Changement de forme, courbure de la membrane | | ≥70°C Signes de fonte. | ≥ 70°C changement totale de la forme de membrane |
| 70-80 | | | | |

La résistance de M2 était médiocre, la flexion a commencé à température à 60. En ajoutant du PEG, la résistance à la chaleur est améliorée M1, M4 plier à 70C, Aucune déformation pour M3. Sur cette base des résultats des données de résistance, la membrane M3 montre une résistance plus élevée par rapport aux autres membranes, M2 et M3 ont une meilleure résistance par rapport à la membrane M1.

Chapitre V

**Etude de la perméabilité de la vapeur d'eau à
travers des membranes à base de PVC**

V.1 Taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR)

Le taux de transmission de la vapeur d'eau (EVTR) des membranes en PVC/PEG : M1, M2, M3, M4, M5 est déterminée à l'aide de l'équation 1 définie comme le flux à travers une surface effective de membrane, le flux est calculé en traçant la perte de poids de vapeur d'eau des membranes en fonction du temps puis en utilisant la fonction du temps pour le meilleur ajustement des résultats pour trouver la valeur de la pente sur la base de la similarité de l'équation avec l'équation de la droite $y=ax+b$ de la perte de poids, le flux est considéré égal à la valeur de la pente, toutes les données de perte de poids en eau, les valeurs d'épaisseurs des membranes sont listées dans le tableau 9 :

Tableau 7 : Epaisseur de membrane.

| Membrane | Epaisseur (μm) |
|----------|-----------------------------|
| M1-1 | 75 |
| M1-2 | 65 |
| M2-1 | 87 |
| M2-2 | 80 |
| M3-1 | 100 |
| M3-2 | 93 |
| M4-1 | 105 |
| M4-2 | 101 |

V.2 Flux membranaire M1

Les données enregistrées à partir de l'expérience de la tasse d'eau pour la membrane M1 sont présentées dans le tableau 10.

Tableau 8 : Perte de poids de membrane M1 en fonction du temps

| M1-1 | | M1-2 | |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Épaisseur : 75 µm | | Épaisseur : 65 µm | |
| Temps (min) | Perte de poids (g) | Temps (min) | Perte de poids (g) |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 120 | 0.4 | 120 | 0.3 |
| 240 | 0.8 | 240 | 0.8 |
| 360 | 1.2 | 360 | 1.3 |
| 480 | 1.6 | 480 | 1.1 |
| 1440 | 6 | 1440 | 5.6 |

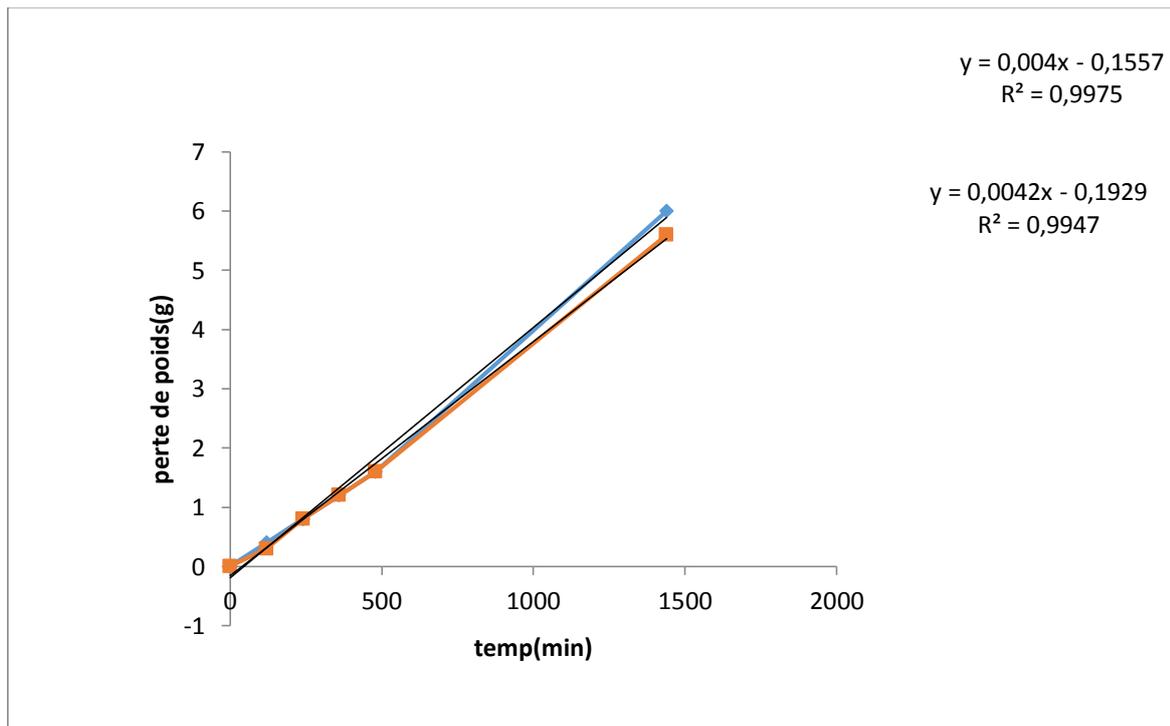


Figure 37 : Perte de poids en fonction du temps de M1.

V.3 Flux membranaire M2

Le tableau 11 montre les données tirées de l'expérience de la tasse d'eau pour la membrane M2

Tableau 9 : Perte de poids de membrane M2 en fonction du temps.

| M2-1 | | M2-2 | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Épaisseur : 87 µm | | Épaisseur : 80 µm | |
| Temps (min) | Poids (g) | Temps (min) | Poids (g) |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 120 | 0.5 | 120 | 0.5 |
| 240 | 1.1 | 240 | 1.1 |
| 360 | 1.6 | 360 | 1.6 |
| 480 | 2 | 480 | 2 |
| 1440 | 6.3 | 1440 | 6.3 |

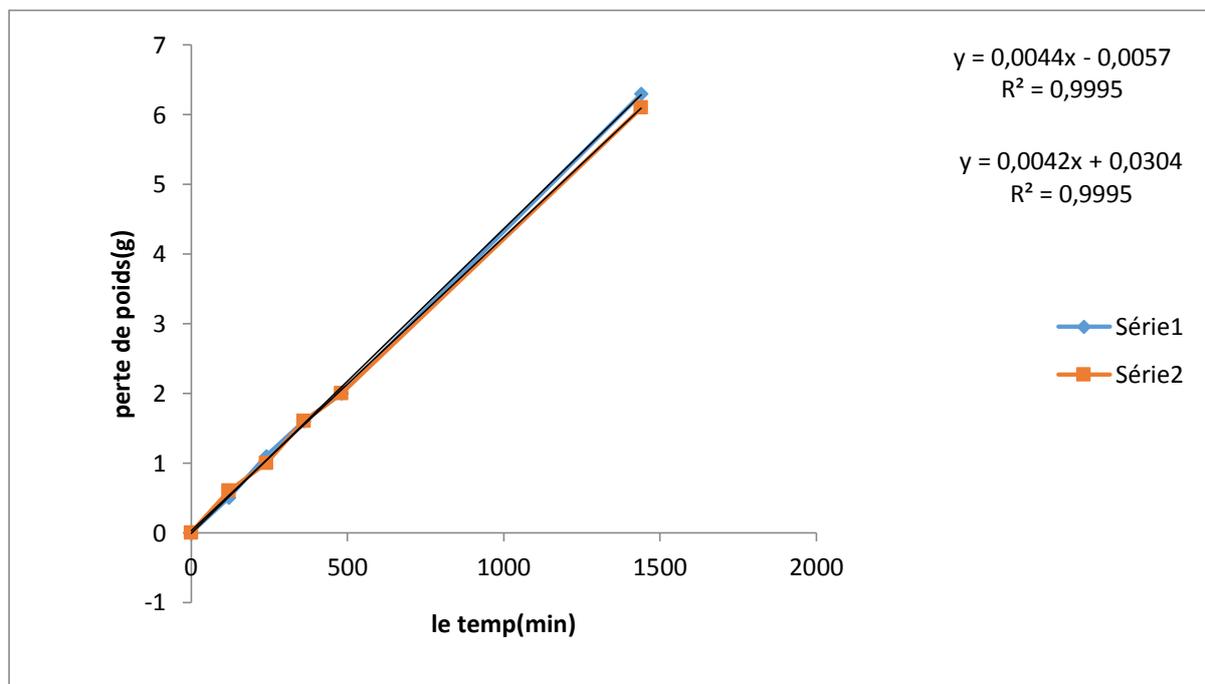


Figure 38 : Perte de poids en fonction du temps de M2.

V.4 Flux membranaire M3

Tableau 12 montre les données tirées de l'expérience de la tasse d'eau pour la membrane M3.

Tableau 10 : Perte de poids de membrane M3 en fonction du temps .

| M3-1 | | M3-2 | |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Epaisseur : 100 µm | | Epaisseur : 93 µm | |
| Temps (min) | Poids (g) | Temps (min) | Poids (g) |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 120 | 0.5 | 120 | 0.6 |
| 240 | 1.1 | 240 | 1.1 |
| 360 | 1.7 | 360 | 1.7 |
| 480 | 2.3 | 480 | 2.2 |
| 1440 | 7.2 | 1440 | 6.5 |

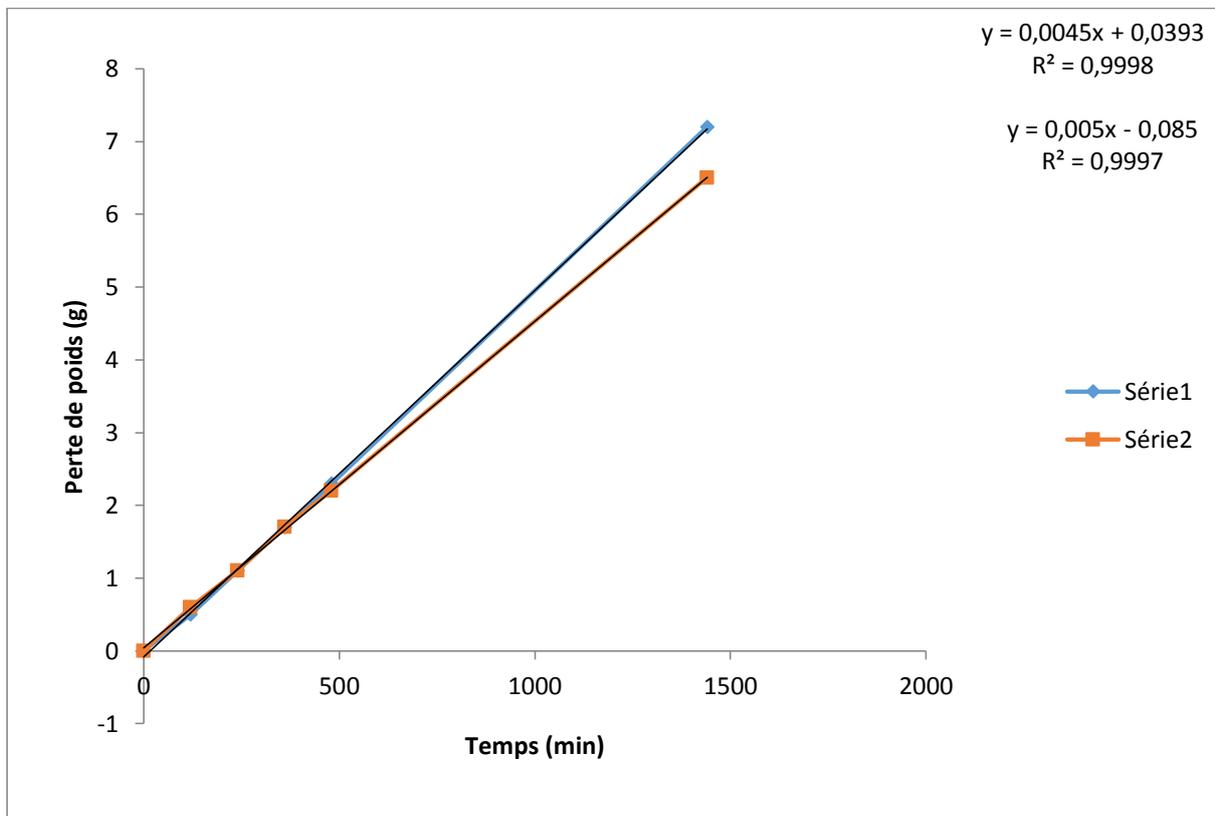


Figure 39 : Perte de poids en fonction de temps de M3.

V.5 Flux membranaire M4

Tableau 11 : Perte de poids de membrane M4 en fonction de temps.

| M4-1 | | M4-2 | |
|-------------------|----------|-------------------|-----------|
| Epaisseur :105 µm | | Epaisseur :101 µm | |
| Temps (min) | Poids(g) | Temp (min) | Poids (g) |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 120 | 0.5 | 120 | 0.6 |
| 240 | 1.3 | 240 | 1.3 |
| 360 | 2 | 360 | 2.1 |
| 280 | 2.8 | 480 | 2.7 |
| 1440 | 10 | 1440 | 9.7 |

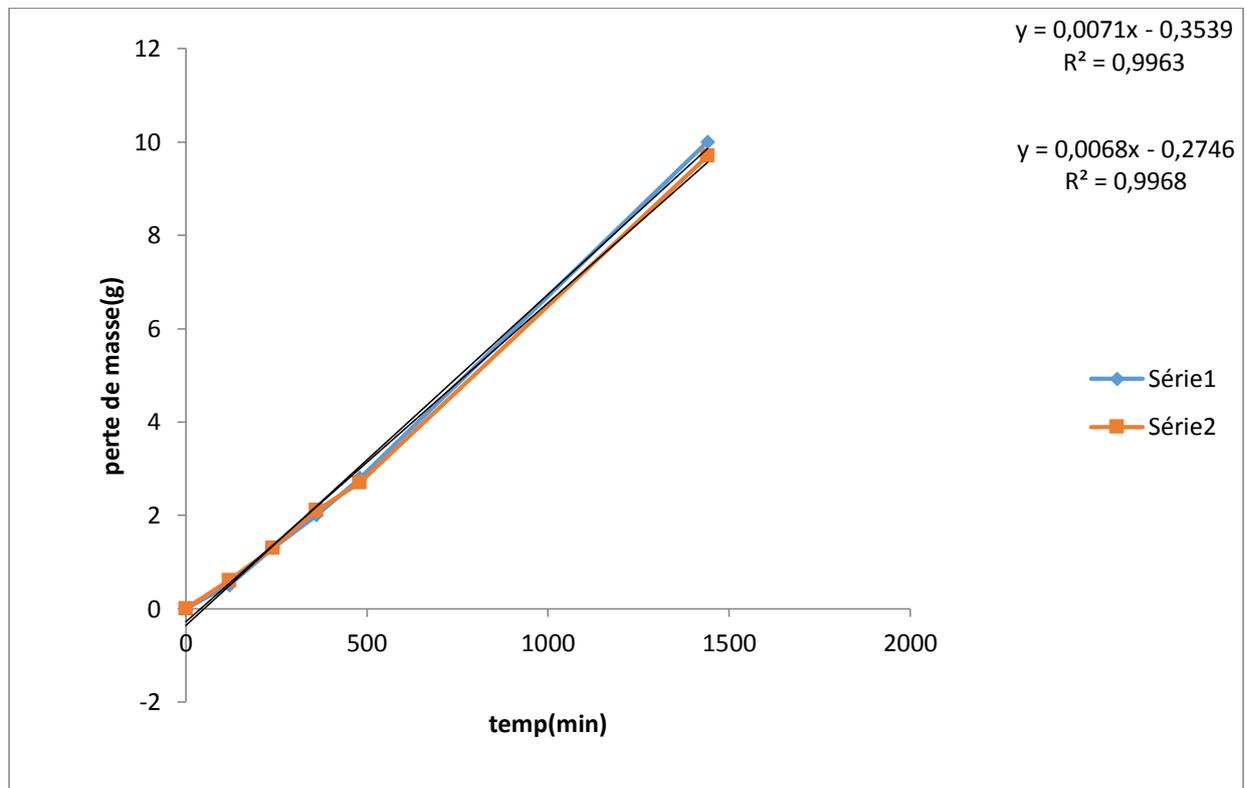


Figure 40 : Perte de poids en fonction du temps de M4.

V.6 Pente moyenne de membrane (flux)

Le flux de chaque membrane est la moyenne de flux de membrane utilisée dans chaque expérience, sont calculés et répertoriés dans le tableau 14.

Tableau 12 : Pente moyenne des membrane.

| Membrane | Flux=pente (g/t) g/min | | Pente moyenne (g/t) g/min |
|----------|---------------------------|----------|------------------------------|
| | | | |
| M1 | M1-1 | 0.00416 | 0.0039 |
| | M1-2 | 0.0038 | |
| M2 | M2-1 | 0.004375 | 0.0043 |
| | M2-2 | 0.004375 | |
| M3 | M3-1 | 0.005 | 0.0047 |
| | M3-2 | 0.00451 | |
| M4 | M4-1 | 0.00694 | 0.0068 |
| | M4-2 | 0.00673 | |

Comme la pente moyenne des membranes-flux est obtenue, le taux de transmission de la vapeur d'eau (TRVE) peut alors être déterminé en divisant la pente moyenne sur la surface effective qui est présentée par l'équation 1. La surface effective de la membrane lorsqu'elle est fixé dans la tasse d'eau est 0.003019 m².

V.7 Taux de transmission de la vapeur d'eau (TRVE).

Tableau 13 : Taux de transmission de la vapeur d'eau (TRVE).

| Membrane | Pente moyenne $\Delta G/\Delta T(\text{g}/\text{min})$ | TRVE ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) | TRVE ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) |
|----------|---|--|--|
| M1 | 0.0039 | 1.291818483 | 1860.218615 |
| M2 | 0.0043 | 1.424312686 | 2051.010268 |
| M3 | 0.0047 | 1.55680689 | 2241.801921 |
| M4 | 0.0068 | 2.252401457 | 3243.458099 |

La perméance est ensuite obtenue dans le tableau ci-dessous en utilisant l'équation 3, où R1 et la pression de vapeur d'eau saturante à l'intérieur de la tasse d'eau qui est de 100%, R2 est la vapeur d'eau saturante, S est la pression saturante de la vapeur d'eau à 38C° qui est de 46 mmHg, (6254.436Pa).

Tableau 14 : Perméance de la vapeur d'eau(P).

| Membrane | EVTR ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) | R2 (%) | (R2-R1) (%) | Perméance (P) ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{pa}^{-1}$) | Perméance (P) ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{pa}^{-1}$) |
|----------|--|-----------|----------------|--|---|
| M1 | 1860.218615 | 32.6818 | 0.673182 | 0.297423879 | 3442.406006 |
| M2 | 2051.010268 | 27.7639 | 0.722361 | 0.327928892 | 3795.473288 |
| M3 | 2241.801921 | 24.625 | 0.75375 | 0.358433905 | 4148.540571 |
| M4 | 3243.458099 | 18.925 | 0.81075 | 0.518585225 | 6002.143805 |

V.8 Perméabilité de la vapeur d'eau (PVE)

Tableau 17 affiche les valeurs de perméabilité à vapeur d'eau déterminées à partir de l'équation 4.

Tableau 15 : Perméabilité à la vapeur d'eau (PVE).

| Membrane | Perméance(P) ($\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) | L'épaisseur (μm) | Perméabilité PVE ($\text{ng.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) | Perméabilité PVE Barrer x 10^{+2} |
|----------|---|----------------------------------|--|---|
| M1 | 3795.473288 | 70 | 0.26568313 | 399.4623656 |
| M2 | 3795.473288 | 84 | 0.318819756 | 528.4199522 |
| M3 | 4148.540571 | 97 | 0.402408435 | 666.9862605 |
| M4 | 6002.143805 | 105 | 0.26302251 | 1044.572879 |

VI.1 Effet du PEG sur la PVE

La figure 49 montre le graphique du pourcentage de PEG présent dans chaque membrane M1, M2, M3, M4 en fonction de la perméabilité à la vapeur d'eau. Il est constaté que la PVE est significativement augmentée lorsque la teneur en PEG dans la membrane augmente. Ceci s'explique par l'ajout de polymère PEG de nature hydrophile dans les membranes PVC hydrophobes, ce qui peut apporter un caractère hydrophile aux membranes PVC, favorisant une amélioration du taux de diffusion de la vapeur d'eau à travers les membranes.

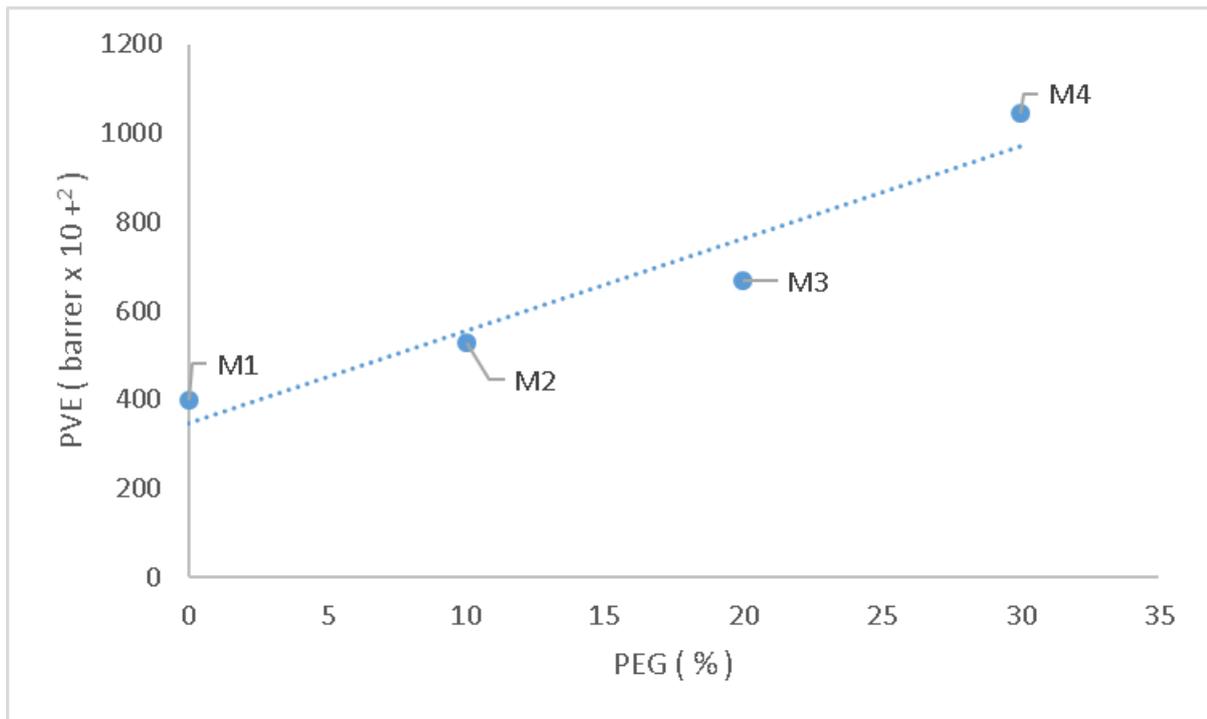


Figure 41 : Effet du PEG sur la PVE.

Conclusion

Conclusion

Les membranes préparées sont destinées à être utilisées dans des applications qui présentent un transport de vapeur dans leur mécanisme tel que la séparation ou la dispersion, elles peuvent être utilisées dans le cadre de : la déshydratation de gaz bruts, le séchage de l'air et le biométhane, comme elles pourraient être utilisées en tant qu'humidificateur.

Dans cette mémoire, les membranes à base de PVC ont été préparées dans différentes compositions et ont été modulées en incorporant le polymère hydrophile PEG dans les membranes PVC dans le but d'améliorer ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques, et par conséquent un effet direct sur la performance des membranes préparées.

Selon les résultats des études approfondies de la perméabilité à la vapeur d'eau à travers les membranes à base de PVC, il a été constaté que l'additif PEG joue un rôle clé dans l'amélioration des performances des membranes relatives à la perméabilité à la vapeur d'eau, les résultats ont montré que les films préparés sans ajout de PEG, la meilleure concentration de PVC pur dans le solvant est (4 g/17 ml), la structure de la membrane à cette concentration est optimale, la structure du film obtenu est plate, homogène et sans défauts, et que lorsque la quantité de PEG ajoutée et augmente, l'épaisseur, et les perméabilités à la vapeur d'eau (WVP) augmentent également, même la forme et la rigidité, elles se sont améliorées.

En conclusion, la membrane M4 (PVC=70%/PEG=30%) montre le meilleur résultat de perméabilité en comparaison avec les autres membranes ; en raison du manque de macropores, une surface lisse ; un meilleur transfert de vapeur d'eau, en conséquence cette membrane est considérée comme étant le meilleur choix dans les recherches futures en matière de déshydratation et d'humidification de gaz. D'autre part, avec des températures élevées, supérieures à 70 C°, la membrane M3 (PET=60%/PEG=40%) constitue sans doute le meilleur choix.

Références

- [1] Nechad, «Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gyps » de Bouzggaiia ,Université Hassiba Ben Bouali de Chlef ,mémoire de master,(2009).(23)
- [2] Mémoire de magister , « élaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gyps »de bouzggaiia Melle Nechad Amel université Hassiba Ben Bouali de chlef 2008/2009
- [3] 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
- [4] R.Barbare « contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes » « étude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthyl cellulose partiellement alkyle obtenue par immersion-précipitation »,thèse doctorat ,institut national polytechnique de lorraine ,(2006)
- [5] Boukhiar, « caractérisation des membranes d'ultrafiltration ,application au Dessalement et à la concentration de jus de fruit » ,université Hssiba Ben Bouali ,chlef 2016
- [6] Audions, « membranes semi perméables-membrane de microfiltration tangentielles traité constantes » physicochimiques,200
- [7] A. Alfa, « procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire » ,thèse de doctorat , ACER , Québec,(2008),p56
- [8] A. Maurel, « dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce » , Edition technique et documentation, paris (2001)
- [9] R.W.Baker , « membrane technology and applications ,2ed, John Wiley and sons (2004)
- [10] G.Daфин and P.Aimar , « Séparation par membrane dans l'industrie alimentaire technique de l'ingénieur », (2004)
- [11] J.REMIGY,filtrationn membranaire (OI,NF,UF) « Présentation des membranes et modules », Technique de l'ingénieure ,(2012).
- [12] Mémoire de master , « les facteurs influençant le vieillissement des membranes d'osmose inverse » . Etude d'un cas ,Mlle taibi Sarah université oran2016
- [13] P.Remise, «Etude 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).
- [14] 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 alkyle obtenue par immersion-précipitation thèse doctorat, institut national Polytechnique de Lorraine, (2006).

[15] H.Kerdjoudj. « les technologies membranaires :aspects théoriques et pratiques », Alger (2006).

[16] A. Nechad, « Élaboration d'une membrane de filtration d'eau à base polyéthylène base densité et de gyps » de Bouzggaira. Mémoire de magister université de chlef,(2009).

[17] M. Berland and C.Juery , « les procédés membranaires pour le traitement de l'eau fonds national pour le développement de adductions d'eau ».(2002).

[18] S.khelili, I.Laiche, « Elaboration des membranes de dialyse à base de poly sulfone par la technique d'inversion de phase », université Saad Dahlab de Blida ,(2019).

[19] Whaitha Jantaporn , « Technologie membranaires innovantes pour la réutilisation des eaux » ,génie des procédés université Paul Sabatier-Toulous 3,2016 français NNt :2016tou 30304 tel -01686282.

[20] Mémoire hybride membranaire pour l'eau potable « Etude de colmatage de membrane basse pression suite à un prétraitement au charbon actif en poudre », université Montréal ,école polytechnique de Montréal »l' Aurent Oigny 2014.

[21] C.Menjeaud , « Treatment and regeneration of wastewater product by industrial laundry with inorganic membranes» ,key engineering materials V.61,n°62,(1991),589-592.

[22] S.H.Lin ,W.J.Lan, «polyvinyl alcohol recovery by ultrafiltrationeffects of membrane type and operating conditions», separation technology,V.5,n°97,(1995),97-103.

[23] P.Y.Pontalier ,A.Ismail,Mghoul, « Etude de l'influence des condition opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration »,cahier scientifique IAA,(1995),642-646.

[24] C.E.Nielsen , «membrane filtration for strong effluents water Management international» (water and wastewater treatment),(1995),77-80.

[25] I.Pinnau and B.Freeman , «oration and modification of polymeric membranes over view membrane ormatation and modification», V.744,(2000),1-22.

[26] E.Drioli and L Giono, «comprehensive membrane innovative separation and transformation» ,Willy –VCH.

[27] Melle Bendjnane Zoubida , « Synthèse des membrane à base de polymère et d'argile » ,université Abou Baker Belkaid, Tlemcen 27/06/2017.

[28] Lakhdar, « La déshydratation des gaz Techniques et Problèmes », mémoire de master ; UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA,2013,p15.

- [29] Bekkouche Yasser, « Décarbonation du gaz naturel au niveau du champ d'Ohanet », Université d'El Oued, 2014, p12.
- [30] Khekili Sabrina et laiche Ismahane « Élaboration des membranes de dialyse a base de poly sulfone par la technique d'inversion de phase », université Saad Dahlab Blida , , mémoire de master , 2019.
- [31] Chatrine Hogseth Glsen, « Diffusion of CO₂ through polymer membrane » , FM606 Master's Thesis Faculty of technology , natural sciences and maritime science , university College of Southeast Norway , 2017, p90.
- [32] L.W.M.C.Keen, «Film Properties of plastics and Elastomers fourth edition», Oxford :Elsevier, 2017.
- [33] K.B.B.Marsh Food Packaging-Roles, « materials and Environmental Issues» 1 April 2007.
- [34] J.Zhou.y.lin.Q.Du.W.Zhong and H.Wang. Effect of MPEG on MPEG-grafled E.A.A membrane science .V.283,(2006),310-319.
- [35] H.Sun,S.lin,B.Ge,L,Xing and Hchen , «cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration non-solvent from phase, journal of membrane science»,V.295,n°1-2,(2007),2-10.
- [36] M.Karimi,W Albrecht,Mheuchel ,MH,kish ,J,Frahn,T.weigel,D.Hofmann,H.modaress and A.Lendlein «determination of water polymer interaction parameter for membrane forming systemes by sorption measurement and a fitting technique » ,journal of membrane science ,V.265,(2005),1-12.
- [37] 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 solution» ,European polymer journal ,V ,42,n°10?52006°?240762418.
- [38] W.McKeen, «Film Properties of plastics and Elastomers fourth edition», Oxford:Elsevier, 2017.
- [39] K.B.B.Marsh Food Packaging-Roles , «materials and Environmental Issues » 1 April 2007.
- [40] Haffani.Mustapha « Contribution to the Development of a New Membrane Technology for Methane Gas Dehydration», Université de Mostaganem , 2022.