

Synthèse d'une nouvelle membrane asymétrique et semi préalable à base d'un mélange du polysulfone (PSU) et polyétherimide (PEI) : Application à l'élimination des solutions colorées

[Synthesis of a new asymmetric membrane and semi prior based on a mixture of polysulfone (PSU) and polyether imide (PEI) : Application to the removal of coloring solution]

Said Benkhaya and Ahmed El Harfi

Laboratoire des Polymères, Rayonnements et Environnement (LPRE), Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, B.P.133, 14000 Kénitra, Maroc

Copyright © 2015 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the *Creative Commons Attribution License*, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: Today, most synthetic dyes used in the field of textile finishing are among other reactive dyes water-soluble and vat dyes. The use of these dyes produced a large amount of colored effluents visible and undesirable to human health and the environment. In this study we evaluated the importance of membrane technology in the purification of some existing dyes in wastewater from step textile finishing. First, we quantified the retention capacity of the colored solutions (Indigo / Red cibacrone), using an asymmetric membrane, we synthesized in the laboratory and is based on two physical copolymers polysulfone (PSU) and polyétherimide (PEI).

The fading rate obtained by the primary ultrafiltration process on these colored solutions models based of red cibacrone at PH = 6.75 and indigo at PH = 11.30 are respectively 71.20% and 85.36%.

KEYWORDS: bi membrane component, Ultrafiltration, colored solution, indigo and red cibacrone.

RESUME: Aujourd'hui, la plupart des colorants synthétiques utilisés dans le domaine de l'ennoblissement textile sont entre autres des colorants réactifs solubles dans l'eau et des colorants de cuve. L'utilisation de ces colorants produit une quantité importante d'effluents colorés visibles et indésirables pour la santé humaine et l'environnement. Dans ce travail nous avons évalué l'importance des techniques membranaire dans la purification des quelques colorants existant dans les eaux résiduaires issues de l'étape de l'ennoblissement textile. Tout d'abord, nous avons quantifié le pouvoir de rétention des solutions colorées (Indigo/Rouge de cibacrone), en employant une membrane asymétrique, que nous avons synthétisée au laboratoire et qui est à base de deux copolymères physique polysulfone (PSU) et polyétherimide (PEI).

Les taux de décoloration primaire obtenue par le procédé d'ultrafiltration sur ces solutions colorées modèles à base du rouge de cibacrone à PH=6.75 et l'indigo à PH=11.30, sont respectivement 71.20% et 85.36%.

MOTS-CLEFS: membrane bi composant, polysulfone (PSU) et polyétherimide (PEI), Ultrafiltration, solution colorée, indigo et rouge cibacrone.

1 INTRODUCTION

Actuellement, l'industrie de la teinture et d'ennoblissement textile [1], [2] utilise une très grande quantité de colorants synthétiques, parmi lesquels on retrouve les colorants de cuve et réactifs. L'utilisation de ces colorants produit un grand

effluent coloré visible et indésirable pour les humains et l'environnement en raison de leur toxicité [3], [4] et de la difficulté de leur biodégradabilité [5], [6]. Ceci nécessite un traitement. En général, l'élimination de colorants [7], [8] à partir d'effluents de textile présente des problèmes essentiels au cours du leur traitement et ce, à la suite de leur complexité et de la diversité chimique [9] en raison de leur formulation. Par conséquent, ils limitent l'efficacité de la méthode de traitement utilisée.

Principalement, il existe plusieurs techniques classiques de traitement des effluents textiles. parmi celles-ci on trouve le procédé d'adsorption [8], la coagulation/floculation [10], [11] et les techniques membranaires [12]. Le choix de la méthode de traitement de l'eau usée colorée dépend essentiellement de la nature chimique du colorant à être éliminé. Les techniques d'ultrafiltration et d'adsorption sont couramment utilisées [13], [14], [15], [16] pour ce type de pollution.

Au cours de ces dernières années, les techniques membranaires ont connues des progrès significatifs dans leur fabrication et leur procédé d'application, en l'occurrence, la microfiltration(MF), l'ultrafiltration (UF), l'osmose inverse (OI), la nanofiltration (NF), la pervaporation[17], [18] et d'autres [19] qui ont été utilisées dans différents domaines industriels comme la purification des eaux usées industrielles, le dessalement des eaux de mer [20,21], la récupération des acides et la déshydratation des solvants organiques, etc... L'exploitation de ces membranes varie d'une part, suivant le procédé industriel suivi et la nature des l'effluents rejetés [22]. Et d'autre part, selon la configuration, les propriétés mécaniques et chimiques des membranes exploitées [23,24].

L'objectif de ce présent travail, consiste dans un premier temps à synthétiser une nouvelle membrane organique à base d'un mélange de Polysulfone(PSU) et de polyétherimide (PEI), et dans un deuxième temps d'appliquer celle-ci dans l'UF en vue de traiter des Solutions colorées modèles qui sont l'indigo et le rouge de cibacrone.

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 CARACTÉRISATIONS DES COLORANTS

Tableau 1. Regroupe les caractéristiques physico-chimiques des colorants exploités (indigo et le rouge de cibacrone).

	Indigo	Rouge de cibacrone
Formule empirique	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	$C_{25}H_{16}O_7N_7S_2Na_2Cl_2$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	246	541
Solubilité dans l'eau	Insoluble	soluble
Utilitaire	textile	textile
vapeur	faible	faible
λ_{max}	660	550
Famille	Cuve	Réactif

2.2 PRÉPARATION DE LA MEMBRANE

La membrane synthétisée a été obtenue en mélangeant dans un même temps en masse; 0.10% de polysulfone, 0.05% de polyétherimide, dans un volume de dichlorométhane (CH_2Cl_2) suffisant pour dissoudre les deux polymères, dont les structures chimiques (figures 1) et avec leur caractéristiques physiques chimiques (tableau2). Le mélange préparé a été laissé agiter à l'aide d'un agitateur magnétique avec une vitesse de 580 tr/min pendant 60 min, sous une température et pression ambiante. Le collodion préparé était étalé sur une plaque de verre via une baguette inoxydable avec un écart bien défini, puis l'ensemble a été laissé à l'évaporation dans l'air pendant 5 min avant son immersion dans un bain de non-solvant ou bien un bain de coagulation [25].

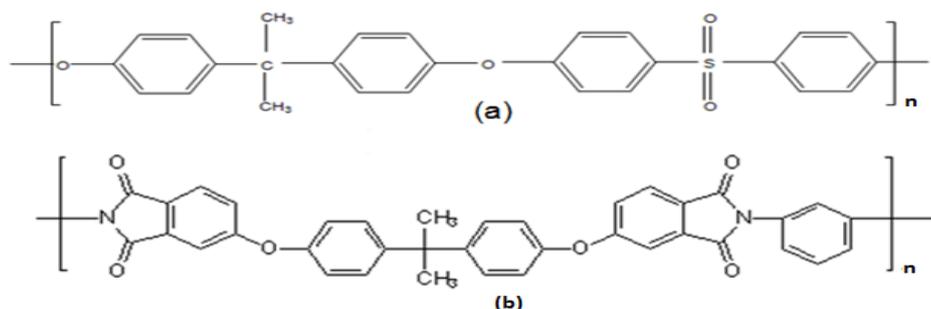


Fig. 1. Structures chimiques de polysulfone (PSU) (a) et de polyétherimide (PEI) (b).

Tableau 2. Regroupe les caractéristiques physico-chimiques de polysulfone (PSU) et Polyétherimide (PEI).

	PSU (polysulfone)	PEI (polyétherimide)
Propriétés physiques et mécaniques	thermoplastiques amorphes et sa couleur jaune et transparent bonnes caractéristiques mécaniques (rigidité, fluage, etc.)	thermoplastique amorphe jaune et transparent très résistant aux rayons UV et les rayons gamma.
Propriétés chimiques	hautement résistant aux acides minéraux alcalins et une très faible absorption d'eau. Soluble dans des solvants organiques.	possède une bonne résistance aux acides organiques et sels minéraux excellente résistance à l'hydrolyse.
Propriétés thermiques	Le polysulfone amorphe ayant une température de transition vitreuse comprise entre 180 et 190 °C.	Haute température d'utilisation jusqu'à 170°C, excellente résistance à la flamme. Inifugeant
Propriétés électrique	Le PSU présente de bonnes propriétés isolantes électriquement aussi appelé matériau diélectrique.	Le PEI présente de bonnes propriétés isolantes électriques.

2.3 ETUDE DU GONFLEMENT DES MEMBRANES

Il est bien connu que la séparation de ce type de membrane est fortement dépendante de leur hydrophile. Une mesure directe de cette propriété consiste à déterminer le gonflement de la membrane dans l'eau. La détermination du gonflement consiste à peser la membrane à l'état anhydre puis à l'état hydraté. Le taux de gonflement est ensuite obtenu à l'aide de la relation (1) suivante dans laquelle m_g représente la masse de la membrane hydratée et m_s celle de la membrane sèche.

$$G = \frac{(m_g - m_s)}{m_s} * 100 \quad (1)$$

Le protocole pour déterminer le taux de gonflement est le suivant. La membrane est mise à sécher sous vide à 80°C pendant un temps (t). Celle-ci est ensuite pesée puis immergée dans l'eau pendant 24heures. Elle est ensuite sortie de l'eau, essuyée avec du papier absorbant et pesée pour déterminer sa masse à l'état hydraté m_g .

2.4 MESURE DE LA DENSITE PAR PYCNOMETRE

Le but est la détermination de la masse volumique équation(2) et la densité équation(3) de la membrane, le mode opératoire consiste à l'immersion de la membrane dans le pycnomètre qui est constitué d'un flacon dont le col et le bouchon s'ajustent exactement d'une capacité bien définie.



Fig. 2. Photo du pycnomètre

La masse volumique de l'échantillon $\rho_{\text{éch}}$ est déterminée par trois pesées:

- La masse de l'échantillon $m_0 = m_{\text{éch}}$, dont

Donc : $m_0 = 0.062\text{g}$

- La masse du pycnomètre plein de liquide éthylène glycol, $m_1 = m_{\text{pyc}} + m_{\text{éthylène glycole}}$, ou

$m_1 = 57.1133\text{g}$

- La masse du pycnomètre plein de liquide avec l'échantillon immergé :

$m_2 = m_{\text{pyc}} + m_{\text{éthylène glycole}} + m_{\text{éch}}$

$m_2 = 57.1305\text{g}$

$$\rho_{\text{éch}}(t) = \frac{m_0}{m_0 + m_1 - m_2} \times \rho_{\text{éthylène glycole}}(t) \text{ équation (2)}$$

$$d_{t_0}^t = \frac{\rho_{\text{éch}}(t)}{\rho_{\text{eau}}(t_0)} \text{ équation (3)}$$

Avec : $\rho_{\text{eau}}(t_0) = 0.999973 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($t_0 = 4^\circ\text{C}$) et $\rho_{\text{éthylène glycole}}(t) = 1.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

2.5 MICROSCOPE POLARISANT «LEINTZ LABORLUX 11 POLS »

C'est un microscope optique utilisant la lumière polarisée (LP). En effet, Lorsque la lumière ordinaire (naturelle ou artificielle) vibre dans toutes les directions dans un plan perpendiculaire au trajet de la propagation, Cette lumière ordinaire traverse un filtre particulier (filtre polarisant) elle ne vibre que dans une seule direction, ce qui produit la lumière polarisée (LP).

2.6 CARACTÉRISATIONS DE LA MEMBRANE

La membrane obtenue a été caractérisée respectivement selon les propriétés microscopiques (Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et morphologique par le Microscope Polarisant (MP).En fin selon les propriétés hydrodynamiques (perméabilité) par la technique d'ultrafiltration en utilisant l'eau distillée comme perméat dans un premier temps et un rejet modèle de deux colorants dans un deuxième temps.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 CARACTERISATION MICROSCOPIQUE DE LA MEMBRANE

3.1.1 ÉTUDE IRTF DE LA MEMBRANE

Les spectres d'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) des matrices macromoléculaires utilisées dans la préparation de la membrane à savoir le polysulfone (PSU), le polyétherimide (PEI) et leur mélange sont représentés dans le figure 2.

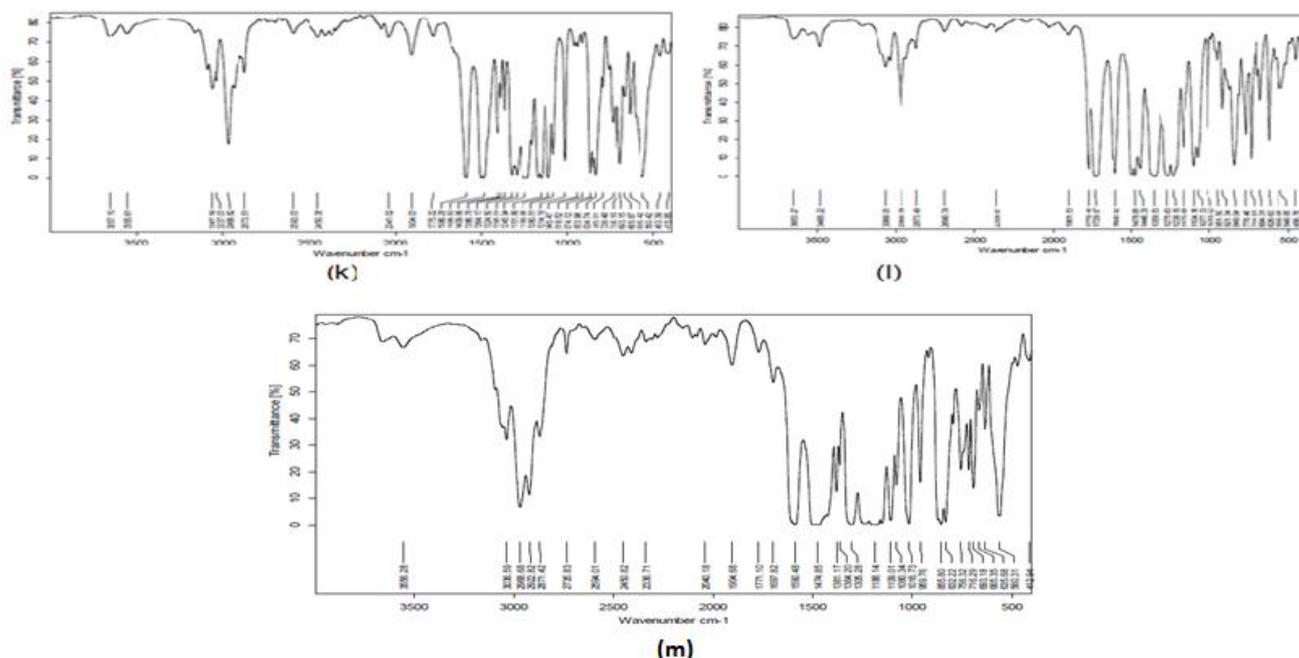


Fig.3. Spectres infrarouges pour les membranes suivantes: PSU (k), PEI(l) et leur mélange de deux polymères (PSU/PEI) (m).

Tableau 3. Regroupe les différentes bandes d'absorption infrarouge IR du PSU, PEI.

Bande U Cm^{-1}	Groupe Fonctionnel
1170-1300	$\text{C}-\text{O}$ des éthers aromatiques $\text{Ph}-\text{O}$
2850-3000	$\text{C}-\text{H}$
1020-1220	$\text{C}-\text{N}$
650-1175	$\text{C}-\text{Cl}$
1630-1710	$\text{C}=\text{O}$ des amides
3074-1708	CH Aromatique
1293-585	R-SO ₂ -R

D'après ce tableau, nous avons constaté d'une part les pics caractéristiques de deux copolymères utilisés pour la synthèse de la membrane. D'autre part on observe aussi le pic qui est attribué au solvant utilisé. Ce qui pourrait expliquer le départ partiel du solvant lors de la solidification des membranes synthétisées.

3.1.2 ETUDES RMN $\{^1\text{H}\}$ DE LA MEMBRANE.

La caractérisation par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de la membrane synthétisée est donnée comme suit.

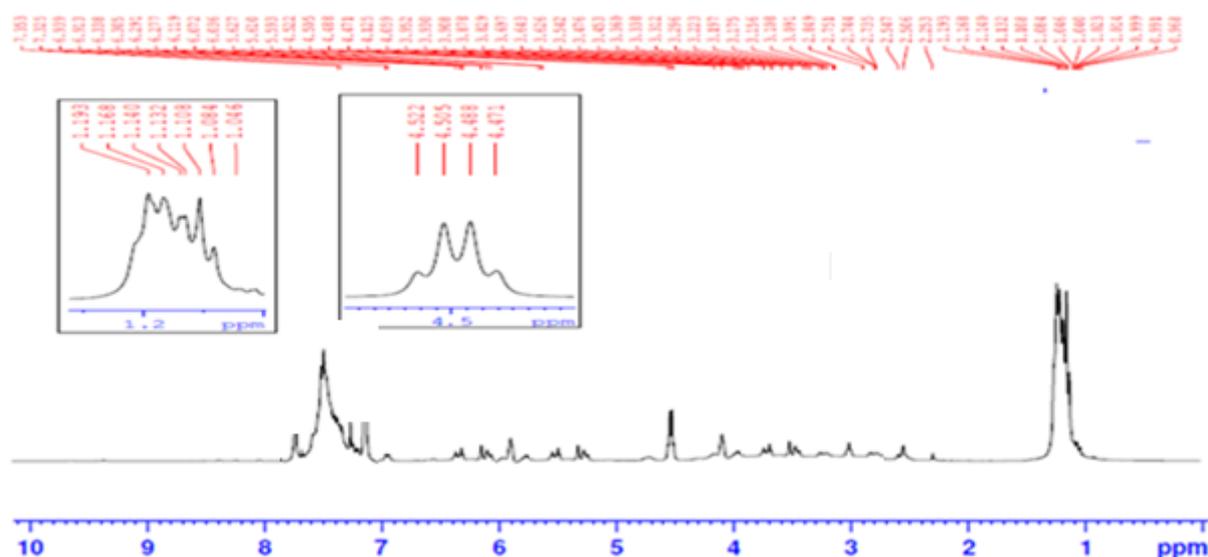


Fig.4.le spectre de RMN ¹H

RMN ¹H (ppm) : 1.8ppm (s, 6H, CH₃), 1.9ppm (s,6H, CH₃) ; 7-7.2 ppm (dd, 2H, 2H, aromatique lié avec soufre); 7,09 ppm (d 3H , lié avec le cycle à 5) ; 7.35 ppm (d,4H , aromatique lié avec le carbone) ; 7.65 ppm (dt,4h, aromatique lié avec l'oxygène) ; 7.85 (s,4H) ; 7.4-7.9 ppm (dd, 2H, 2H, aromatique lie avec l'oxygène).

3.1.3 CARACTÉRISATION HYDRODYNAMIQUE

Les figures 4 et 5 ci à après donnent les débits en fonction de la pression et du volume d'une part et en fonction de la composition massique en PSU et PEI d'autre part.

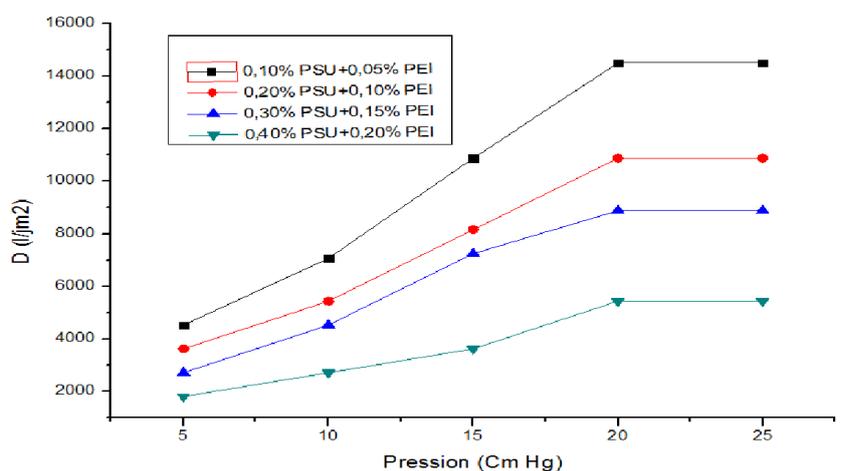


Fig.5. Evolution le débit en fonction de pressions à temps constant.

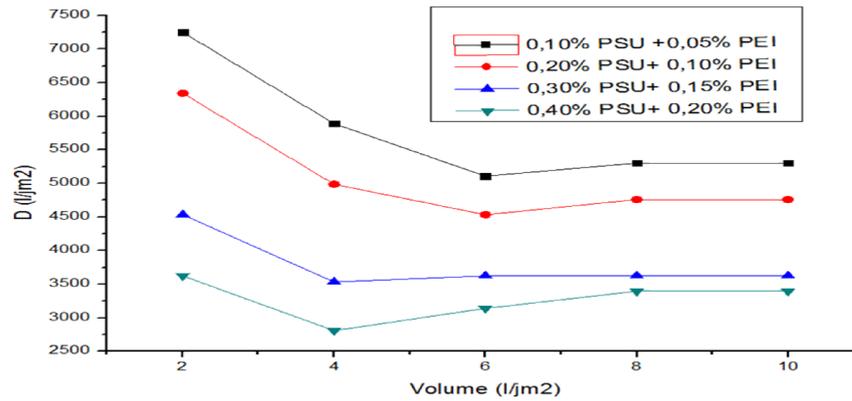


Fig.6. Evolution le débit en fonction de volume à pression constante.

D'après la figure 4, nous avons remarqué deux phases. Une phase croissante puis une phase stationnaire. Alors que dans la figure 5 nous avons observé une phase décroissant puis une phase stationnaire. Ceci est probablement due à la saturation des pores de la membrane. En parallèle nous avons observé dans le cas de la membrane issue du collodion massique PSU (0.01)/PEI (0.05) les meilleures propriétés hydrodynamiques.

3.1.4 MESURE DU TAUX DE GONFLEMENT

La figure 6, représente le taux de gonflement dans l'eau distillée des membranes synthétisées selon la composition optimale.

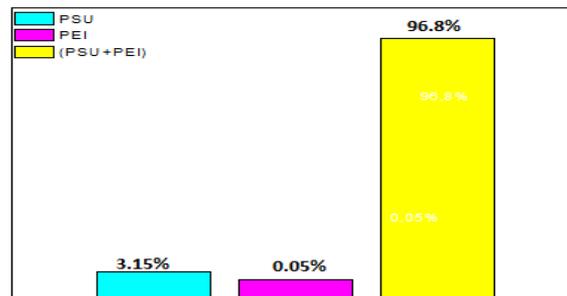


Fig.7. Taux de gonflement des membranes dans l'eau distillée

Ces résultats peuvent être expliqués par les faibles interactions entre les molécules d'eau et le réseau macromoléculaire qui forme la structure des membranes PSU et PEI. Autrement dit par le caractère hydrophobe de ces membranes. Lorsqu'on mélange les deux polymères (PSU/PEI), le taux de gonflement augmente brutalement. Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de la pénétration des molécules d'eau vers le réseau macromoléculaire de la membrane optimisée selon la densité de pores à base du mélange (PSU/PEI).

3.1.5 MESURE DE LA DENSITE PAR PYCNOMETRE

A partir de ces mesures nous avons déterminé la masse volumique et la densité de la membrane par un simple calcul. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

la membrane optimisée	m_0	m_1	m_2	$\rho_{éch}(t)$	$d_{t_0}^t$
(PSU/PEI)	0.0467	57.1133	57.1305	1.75 g.cm^{-3}	1.75 g.cm^{-3}

3.1.6 MESURE L'ÉPAISSEUR DE LA MEMBRANE PSU/PEI OPTIMISÉE PAR LE MICROMÈTRE

Nous constatons en accord avec la loi de Fick [26 ,27] que le flux diminue lorsque l'épaisseur du film augmente. Il s'annule quand l'épaisseur atteint 120µm. Elle peut être modifiée en changeant les caractéristiques de la règle qui sert à leur préparation. Cette grandeur est déterminée par un appareil appelée le micromètre. Cette mesure se fait selon de deux mesures L_1 et L_2 telles que : $E = L_2 - L_1$, Avec : $L_1 =$ l'épaisseur du substrat = 105 µm et $L_2 =$ l'épaisseur de substrat plus l'épaisseur de la membrane.

A partir de ces mesures nous avons déterminé l'épaisseur de la membrane optimisée à base de (PSU/PEI) (le Tableau suivant).

L_1 en µm	L_2 en µm	E en µm
105	210	105

3.1.7 ASPECT MORPHOLOGIQUE DE LA MEMBRANE

L'aspect morphologique de la membrane a été obtenu à l'aide du Microscope polarisant « Leintz laborlux 11 pols » à différents grossissements de la face active (supérieure). Cette dernière apparaît plus continue que la phase support (inférieure). Ce qui expliquerait la configuration asymétrique de la membrane. Ce résultat serait confirmé par une étude morphologique à l'aide du MEB.

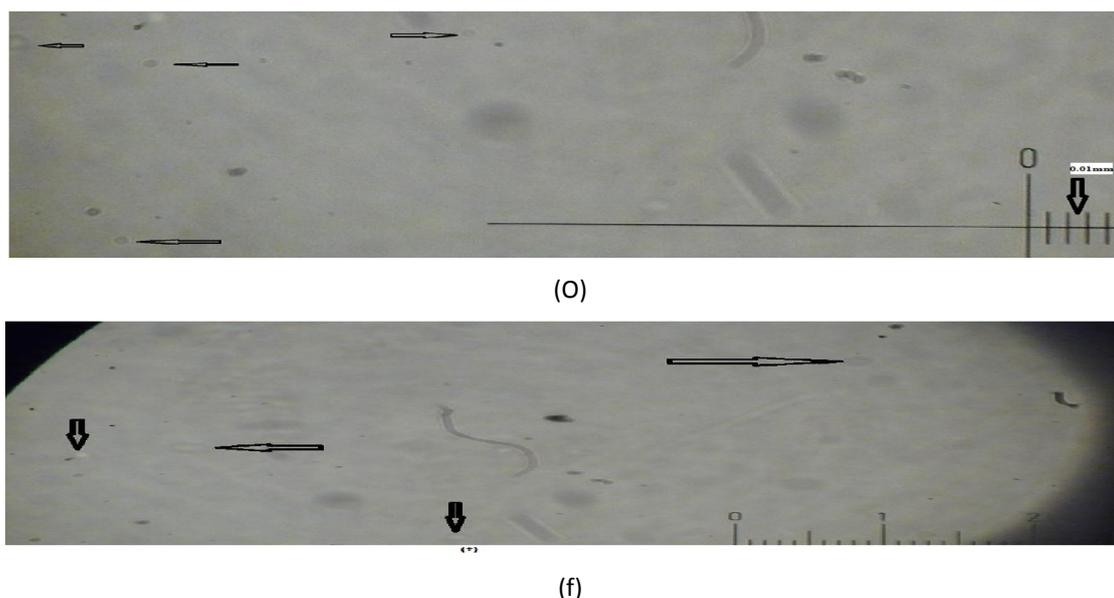


Fig.8.Morphologie de la face supérieure (O) et la face inférieure (f) de membrane à base de (PSU/PEI) à grossissements (G*10).

4 TAUX DE DÉCOLORATION OBTENUE À TRAVERS LA MEMBRANE BICOMPOSANT

Dans la figure 9 nous avons représenté le taux de décoloration (TD) équation 4 du colorant de cuve (indigo) et celui du rouge de cibacrone (réactif) par le procédé d'ultrafiltration.

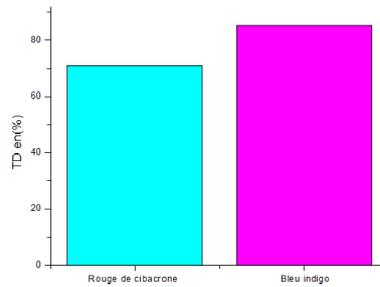


Fig.9. Taux de décoloration de la solution modelé coloré

$$TD\% = \frac{A_i - A_f}{A_f} \times 100 \text{ équation (4)}$$

Les taux de décoloration primaire obtenu par d'UF sur la membrane bicomposante optimisé sur des solutions modèles [28] à base de rouge de cibacrone et de l'indigo sont respectivement 71.20% et 85.36%. Ce qui s'expliquerait par la forte solubilité de rouge de cibacrone dans l'eau.

5 CONCLUSION

Dans ce présent article, nous avons quantifié le pouvoir de rétention des solutions colorées (Indigo/Rouge de cibacrone) à l'aide d'une membrane bi composante optimisée. Cette membrane asymétrique a été obtenue à l'aide d'un mélange ternaire Polymères/solvant et non solvant dans la composition en pourcentage massique en polymère est PSU 0.5/ PEI 0.01/. Cette membrane présente aussi bien des propriétés mécaniques et hydrodynamiques intéressantes. En effet, le débit de la membrane obtenue est de 16000 l/jm^2 pour une pression 20cmHg et le pouvoir de décoloration se quantifié à 71.2% pour rouge de cibacrone et 85.36% pour l'indigo.

RÉFÉRENCES

- [1] Dogan, M., Alkan, M., Chemos.50 (2003) 517-528.
- [2] Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., J. Hazard. Mat. 92 (2002) 263-274.
- [3] Malachova, K., Rybkova, Z., Sezimova, H., Cerven, J., Novotny, C., Wate. Resear. 19 (2003) 7143-7148.
- [4] Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., Forsythe, S., J. Biotechn., 101 (2003) 49-56.
- [5] Kadriavelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S., Bioresou. Technol. 87 (1) (2003) 129.
- [6] Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A., Suhas, J. Hazard. Mater. B101 (2003) 31.
- [7] Zollinger, H. VCH Publishers, New York (1987).
- [8] Benguella, B., Yacouta-Nour, A., Compt. Rend. Chim.12 (2009) 762-771.
- [9] Van Der Zee, F. P., Lettinga, G., Filed, J. A., Chemos.44 (2001) 1169-1176.
- [10] Szyguła, A., Guibal, E., Ariño Palacín, M., Ruiz, M., Maria Sastre, A., J. Environm. Managem. 90 (2009) 2979-2986.
- [11] Zahrim, A.Y., Hilal, N., Wat. Resour. Indus., 3 (2013) 23-34.
- [12] Charcosset, C., ITBM-RBM 27(2006) 1-7.
- [13] Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A., Suhas, J. Hazard. Mater. B101 (2003) 31-42.
- [14] Majewska-Nowak, K., Kowalska, I., Kabsch-Korbutowicz, M., Desalina. 198 (2006) 149-157.
- [15] Kima, C.K., Kimb, S.S., Limc J.C., Kimd, J.J., J. Membr. Sci., 147 (1998) 13-22.
- [16] Fernandez, E., Benito, J.M., Pazos C., Coca, J., J. Membr. Sci., 246 (2005) 1-6.
- [17] M. RAFIK, Thèses d'Etat faculté des sciences université ibn tofail à kenitra Modification chimique de la surface des membranes dense et poreuse par plasma froid. Application en pervaporation et en ultrafiltration
- [18] N.SEKKAK Thèses d'Etat faculté des sciences université ibn tofail à kenitra Modification chimique du polysulfone UDELP1700. Application à l'élaboration de nvlls denses pour la pervaporation.
- [19] K. Venugopal, S. Dharmalingam. Dessalement, 296 (2012), pp. 37- 45.
- [20] M. Plattes, A. Bertrand, B. Schmitt, J. Sinner, F. Verstraeten, J. Welfring. Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 613-615.

- [21] M. Allali-Hassani, O. Dusart, M. Mazet. Water Research. Volume 24, Issue 6, June 1990, Pages 699-708.
- [22] B. Shimekit, H. Mukhtar, S. Maitra, Trans. Ind. Ceram. Soc., 68 (2009), pp. 115-138.
- [23] P. Buzatu, T. Zsirai, P. Aerts, S.J. Judd, J. of Membr. Sci., 421(2012), pp. 342-348.
- [24] Y. Gao, GP Robertson, MD Guiver, J. Membr. Sci., 175 (2000), pp 43-52.
- [25] H. strath mann. K. kock, Po Amar, and R. W.baKer, the formation mechanismofasymmetri membranes Desalimention,16(2),1975,P.179-203
- [26] Yoshikawa M, Hara H, Tanigaki M, Guiner M, Matsuura T. Polymer 1992 ;33(22) :4805
- [27] Binning RC, Lee RJ, Jenning JF, Martin EC. Ind Engng Chem 1961;53:45.
- [28] M.RAFIK Thèses de 3ème cycle faculté des sciences université ibn tofail à kenitra Elaboration de nouvelle membranes composites obtenues par dépôt de polyphosphazène et autre matrices polymères sur un support en fluorure de polyvinylidène. Application à la décoloration de solution de sucre roux de canne.