

ÉTUDE COMPARATIVE DE MEMBRANES D'HYPERFILTRATION EN ACÉTATE DE CELLULOSE

E. FERJANI, M. S. ROUDESLI

Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie

(Soumis en septembre 1998, accepté en janvier 1999)

RESUME : Des membranes à base de diacétate de cellulose Fluka et Eastmann, préparées suivant la technique de Manjikian, donnent des performances différentes en osmose inverse. Ces membranes sont caractérisées par microscopie électronique à balayage, le flux et la sélectivité, les polymères de base étant caractérisés par viscosimétrie. Nos analyses montrent que les membranes possèdent des structures différentes et que les deux polymères de base ont aussi des viscosités intrinsèques différentes.

Mots clés : diacétate de cellulose, membranes, osmose inverse, microscopie électronique à balayage, viscosimétrie.

ABSTRACT : Membranes-Fluka and Eastmann DAC based-prepared according to Manjikian technique, lead to different reverse osmosis performances. These membranes are characterised by scanning electron microscopy, flux and selectivity. Basis polymers are characterised by viscosimetry. Our analysis show that membranes have different structures and that the initial two polymers have also different intrinsic viscosities.

Key words : cellulose diacetate, membranes, reverse osmosis, scanning electron microscopy, viscosimetry.

INTRODUCTION

Des membranes d'hyperfiltration à base d'acétate de cellulose (DAC) «Fluka» ont été préparées suivant un procédé connu [1] et caractérisées à l'aide d'une cellule de type «Amicon» [2]. parallèlement à ce travail et dans l'optique de mieux cerner tous les paramètres influençant les caractéristiques de nos membranes, nous avons testé un autre DAC (le E 398-3), plus couramment utilisé pour la fabrication de membranes fourni par Eastmann-Kodak et de degré de substitution sensiblement égal à celui précédemment étudié (39,8 pour eastmann et 40 pour Fluka) mais de masse molaire assez différente: 35000 pour Eastmann et 37000 pour Fluka [3].

EXPERIENCES

1. Essais d'osmose inverse

Les membranes sont préparées dans les proportions massiques suivantes:

DAC : 25% (Eastmann) et (Fluka)

Acétone: 50% (Fluka)

Formamide: 25% (Fluka)

L'épaisseur de coulée des films est fixée à 0,3 mm.

Pour leur caractérisation, on a utilisé une cellule «Amicon» alimentée par une solution de 2000 ppm en NaCl sous une pression de 16 bar.

2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés de MEB ont été effectués à l'aide d'un appareil Jeol, JSM-35 CF. Les échantillons sont d'abord refroidis par immersion dans l'azote liquide. Ils sont fracturés à cette température et enrobés d'une mince couche d'or (100 Å d'épaisseur).

les images sont réalisées à 15 KV avec des agrandissements variant entre 200 et 2000.

3. Viscosimétrie

La théorie classique de Huggins s'applique aux solutions diluées de polymères neutres. celle ci permet de déduire la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et le coefficient de frottement K_h . Ces deux paramètres permettent d'accéder au volume hydrodynamique d'une chaîne isolée ainsi qu'aux interactions segment-segment sur la même chaîne (interactions intramoléculaires) [4-7].

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + bC \quad (1)$$

où:

c est la concentration du polymère en g/dl

η_{sp} la viscosité spécifique $(\eta_s - \eta_0) / \eta_0$ avec η_s viscosité de la solution et η_0 viscosité du solvant pur.

η_{sp}/c est la viscosité réduite en dl/g

$[\eta]$ est la viscosité intrinsèque du polymère en dl/g

b est la pente de $\eta_{sp}/c = f(C)$ qui permet de calculer la constante de Huggins $K_h = b/[\eta]^2$

Il est de fait qu'une constante de Huggins comprise entre 0,3 et 0,5 caractérise un bon solvant. Dans le cas des polymères associatifs, K_h atteint des valeurs plus élevées sans pour autant que le solvant soit de mauvaise qualité [8].

Les viscosités sont mesurées à l'aide d'un appareil semi-automatique de type SCHOTT GERATE CT 1150. La température du bain thermostaté est de $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Une imprimante couplée au viscosimètre, permet d'apprécier les temps d'écoulement avec une incertitude maximale de 0,02 seconde d'où une précision de 0,5%.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Performances d'osmose inverse

Les performances comparées d'hyperfiltration (Fluka et Eastman) sont rassemblées dans le tableau I.

Membrane	Densité de flux de perméat J ($\text{l.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	Taux de rejet de solutés R (%)
MAC-50 (Fluka)	66,43	86
MAC-50 (Eastman)	331,80	76

TABLEAU I : Comparaison de performances de membranes Fluka et Eastman.

Ces résultats montrent une nette supériorité de la perméation des membranes à base de DAC Eastman. En effet, celle-ci est environ 5 fois plus importante que celle de la membrane à base de DAC Fluka. Pour les qualités de rejet, le taux enregistré pour MAC-50 (Fluka) est de 10% plus important. Il est établi qu'une amélioration de ce paramètre se traduit le plus souvent par une baisse de la perméation.

Afin d'élucider ces différences de performances, nous avons entrepris la caractérisation de ces membranes par MEB qui donne une idée sur la structure, et par viscosimétrie pour connaître le comportement des polymères en solution vis à vis du solvant.

2. Microscopie électronique à balayage.

Les clichés réalisés pour les deux types de membranes portent sur la face supérieure (appelée surface d'échange), une coupe transversale et la face inférieure (connue sous le nom de côté support).

L'observation de la surface d'échange (clichés I et II) montre une plus grande homogénéité pour la membrane à base de DAC Fluka alors que celle à base de DAC Eastman présente plus d'ondulations : des creux et des bosses apparaissent sur toute la surface. La coupe transversale (clichés III et IV) montre une différence nette de structure : pour la membrane à base de DAC Fluka, on remarque une peau active supportée par une couche spongieuse plus large et des macropores étalées sur toute la longueur de la membrane. Pour la membrane à base de DAC

Eastman, la structure du support est traversée par des macropores de dimensions plus petites avec une dominance spongieuse.

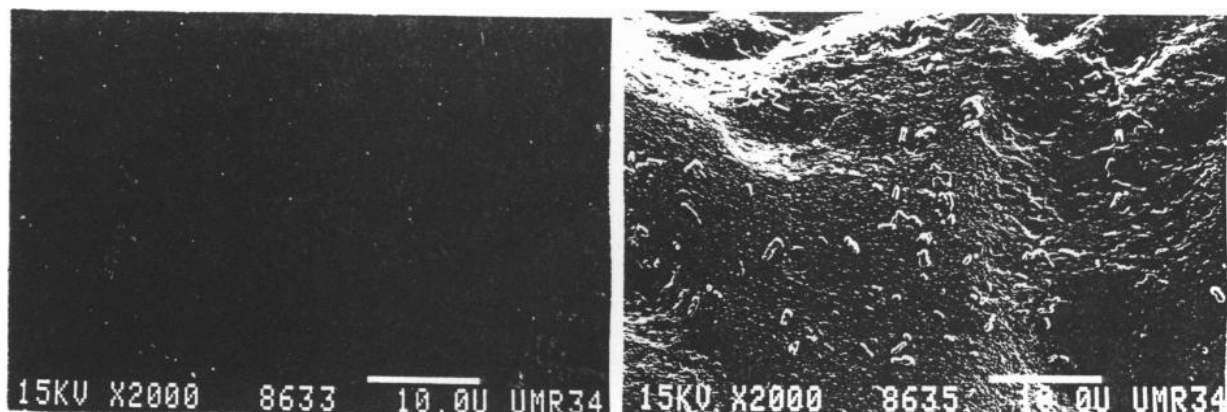


FIGURE 1 : Microscopie électronique à balayage de la surface active

Cliché I : FLUKA

Cliché II : EASTMAN

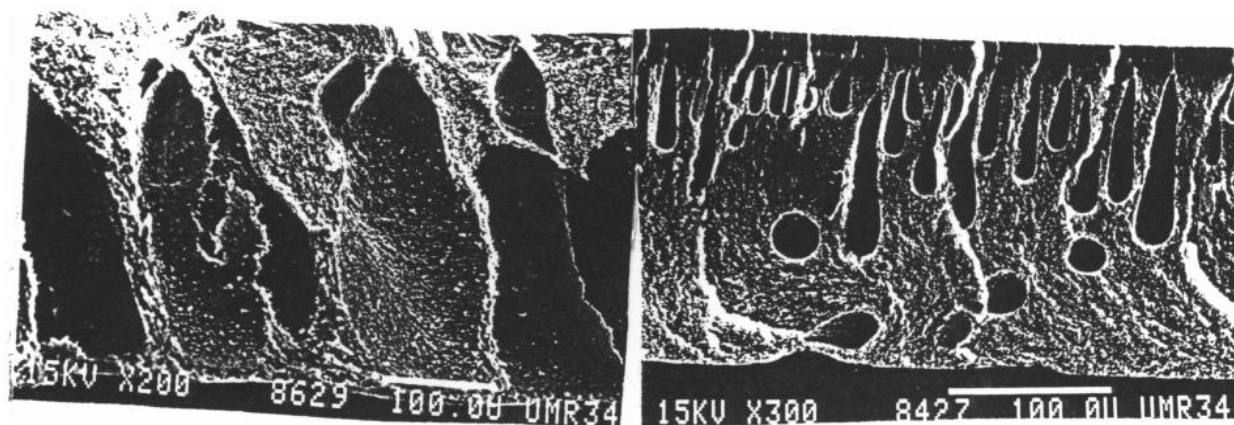


FIGURE 2 : Microscopie électronique à balayage de la coupe transversale

Cliché III : FLUKA

Cliché IV : EASTMAN

Pour la face inférieure ou côté support, la membrane à base de DAC Fluka présente un aspect tamisé avec des trous allant jusqu'à 5 μm de diamètre. Par contre, le cliché VI présente de larges creux traversant des parties denses.

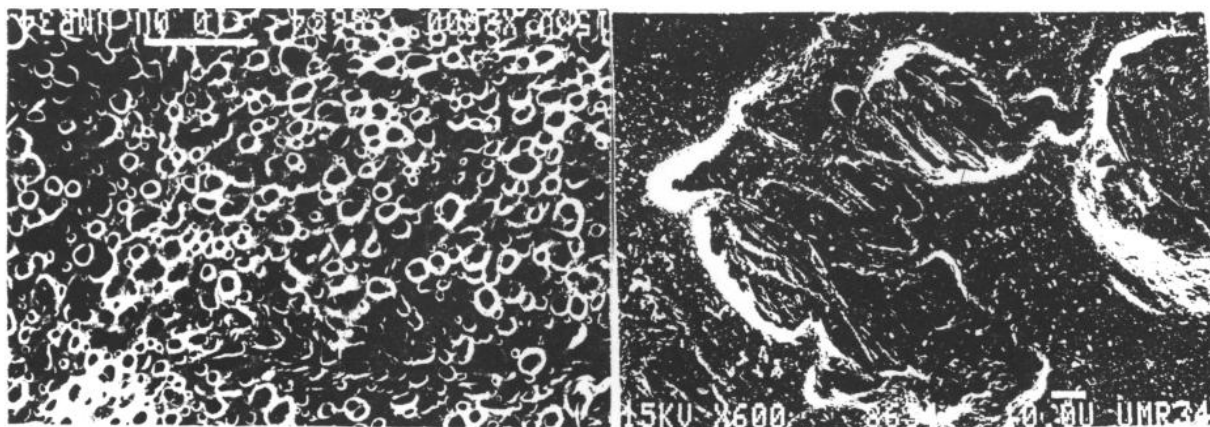


FIGURE III : Microscopie électronique à balayage du côté support
Cliché V : FLUKA **Cliché VI :** EASTMAN

Il ressort de ces observations que les structures de ces deux membranes permettent d'expliquer en partie les variations de performances qui sont également tributaires de la structure microporeuse de la couche active.

3. Etude viscosimétrique

La figure 4 représente la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration $\eta_{sp}/C = f(C)$ pour les deux polymères. Ces représentations permettent de déterminer la viscosité intrinsèque et le coefficient de frottement qui sont consignés dans le tableau II.

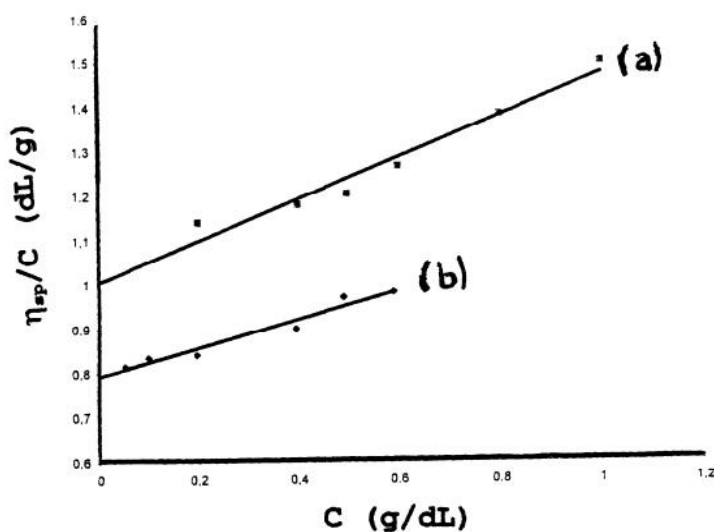


FIGURE 4 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les membranes à base de DAC Fluka (a) et à base de DAC Eastman (b)

Polymère	$[\eta]$ (dl/g)	K_h
DAC Fluka	1,00	0,46
DAC Eastman	0,79	0,50

TABLEAU II : Viscosités intrinsèques et coefficients de Huggins des deux polymères.

Ces valeurs confirment les différences de performances des deux types de membranes. La viscosité intrinsèque dépend de la masse molaire. En effet, la relation de Mark-Houwink montre que : $[\eta] = K M^a$ (2)

où K et a sont des constantes pour un couple polymère-solvant avec a variant de 0,5 à 1. Dans notre cas, il s'agit du couple DAC/acétone. Les valeurs rapportées dans la littérature étant $a = 0,616$ et $K = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ dl/g}$ [9], les valeurs calculées de viscosités intrinsèques pour les deux polymères sont $[\eta]_{\text{Eastman}} = 0,837$ et $[\eta]_{\text{Fluka}} = 0,866 \text{ dl/g}$.

D'autre part, la théorie de Fox-Flory définit la viscosité intrinsèque en fonction du rayon de giration :

$$[\eta] = \Phi \langle R_G^2 \rangle^{3/2} M \quad (3)$$

où Φ est une constante universelle et R_G le rayon de giration.

Sachant que : $\langle R_G^2 \rangle^{3/2} \sim V_h \sim [\eta]M$, on a : $V_h \sim [\eta]M$

La comparaison des valeurs enregistrées avec celles calculées à partir de la littérature montre un écart plus élevé. Cet écart ne pouvant être expliqué uniquement en terme de variation de la masse molaire et du volume hydrodynamique, des différences du taux de cristallinité entre les deux polymères et des quantités d'acide acétique résiduaire lors de l'élaboration des DAC peuvent aussi être à l'origine de ces différences. En outre, les spectres d'absorption infra-rouge des deux polymères ont mis en évidence un degré de substitution plus important pour le DAC Eastman. Ces facteurs expliqueraient les différences observées tant au niveau de la structure membranaire que des performances d'osmose inverse.

D'un autre côté, les valeurs sensiblement égales des K_h (0,46 et 0,50) montrent que l'acétone constitue un bon solvant pour les deux polymères [8].

CONCLUSION

Les membranes préparées d'après le procédé de Manjikian possèdent des performances différentes d'hyperfiltration. La densité de flux de perméat est 5 fois plus importante pour la membrane à base de DAC Eastmann alors que le taux de rejet de solutés est de 10% meilleur pour la membrane à base de DAC Fluka.

Les clichés de MEB ont révélé des différences de structure entre les deux membranes. Une surface d'échange et un côté support plus réguliers et des macropores de dimensions plus importantes pour la membrane à base de DAC Fluka. Ces différences de structure peuvent être expliquées par les résultats viscosimétriques. Une viscosité intrinsèque plus élevée pour le DAC Fluka peut être à l'origine de grains plus denses lors de la séparation liquide-liquide entraînant la formation et le grossissement d'agrégats de polymère pendant l'étape de coagulation de la membrane. D'où une structure plus spongieuse avec des macropores de dimensions plus importantes.

La viscosimétrie en régime dilué des deux polymères de base a montré que la viscosité intrinsèque du polymère fluka est de 20% plus importante que celle de Eastmann. Cet écart est plus important que celui calculé à partir de données bibliographiques. Ne pouvant être uniquement expliqué par les différences de masses molaires, d'autres facteurs tels que la cristallinité, l'acide acétique résiduaire et des degrés de substitutions différents peuvent intervenir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- E. FERJANI, S. BOUGACHA, M. JEDIDI et M.S. ROUDESLEI; *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1991**, 2, 61.
- [2]- E. FERJANI, M. JEDIDI et M.S. ROUDESLEI; *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1992**, 3, 223.
- [3]- A. S. BAL, *Indian J. Environ. Health*; **1975**, 17, 242.
- [4]- V. Soria, J. E. FIGUERUELO & A. CAMPOS, *Eur. Polym. J.* **1981**, 17, 137.
- [5]- I. ILLIOPOULOS & R. AUDERBERT; *Polym. Bull.*; **1985**, 13, 171.
- [6]- D. STASZEWSKA & M. BOHDANECKY; *Eur. Polym. J.*, **1981**, 17, 245.
- [7]- S. SOURIRAJAN & T. MATSUURA; *The Chem. Eng.*, **1982**, Oct, 359.
- [8]- M. BOHDANECKY & J. KOVAR, *Viscosity of polymer solutions*, Elsevier Scientific publishing Company, Amsterdam, **1982**.
- [9]- *polymer handbook*, JOHN WILEY et sons, Inc, **1975**.
- [10]- A. J. REUVERS, J.W.A. VAN DEN BERG & C. A. SMOLDERS, *J. Membr. SC.*, **1987**, 34, 45.
- [11]- H. STRTHMANN, K. KOCK & P. AMAR, *Desalination*, **1975**, 16, 179.
- [12]- H. BOKHORST, F.W. ALTENA & C.A. SMOLDERS, *Desalination*, **1981**, 38, 349.
- [13]- P. R. KELLER, *Membrane Technology and Industrial Separation Techniques*, Noyes Data Corporation, **1976**.
- [14]- H.H. SCHWARZ, & H. G. HICKE, *J. Membr. Sc.*, **1989**, 46, 325.
- [15]- T. A. TWEDDLE, W.S. PETERSON, A.E. FOUDA & S. SOURIRAJAN; *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, **1981**, 20, 496.
- [16]- F.W. ALTENA, *Phase Separation Phenomena in Relation to CA Membrane Formation*, Thèse de Doctorat, Enschede, Hollande, **1982**.
- [17]- K.K. CHEE, *Eur. Polym. J.*, **1990**, 4, 432.
- [18]- K.S. SPIEGLER & D. K. LAIRD, *Principles of desalination*, Part B, 2nd ed., Academic Press, Inc., **1980**.
- [19]- G. CAMPETIER & L. MONNERIE, *introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson et cie **1969**.

