



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

*Laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie Structurale*

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité: Chimie Moléculaire

Par :

**M<sup>elle</sup> BOUDJNANE Zoubida.**

Sur le thème

---

## **Synthèse des membranes à base de polymères et d'argile**

---

Soutenue publiquement le 27/06/ 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme Baba Ahmed Nouria	Professeur	Université- Tlemcen	Président
Mr Dahmani Benamar	Professeur	Université-Tlemcen	Encadreur
Mr Melkaoui Chikh	Attaché de recherche	CRAPC	Co-encadreur
Mr Chabane Mustapha	MCB	Centre université Naama	Examineur

*Année Universitaire 2017/2018*

***"The important thing in science is not so much to obtain new facts  
as to discover new ways of thinking about them"***

***Sir William Bragg (1862-1942)***

***Physicien britannique***

# *DEDICACES*

*Je dédie ce travail à :*

*Ma chère grand-mère*

*Ma chère mère*

*Mes frères et sœurs*

*Mes oncles et tantes*

# *REMERCIEMENTS*

*Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire de recherche de Spectrochimie et Pharmacologie structurale de l'université de Tlemcen sous la direction de Professeur Dahmani Benamar.*

*Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.*

*Je tiens à remercier Mr.Dahmani Benamar, Professeur à l'université de Tlemcen de m'avoir proposé ce sujet et dirigé durant sa réalisation. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.*

*Je remercie chaleureusement monsieur Melkaoui Chikh pour son implication et sa passion sans limite, ses explications scientifiques précieuses et sa grande disponibilité. Ce mémoire n'aurait pas été le même sans lui.*

*Je tiens sincèrement à remercier chacun des membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail. Merci à madame Baba Ahmed Nouria pour avoir accepté de présider le jury. Je remercie également monsieur Chabane Mustapha d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

# ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>Tableau I.1</b> : Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire.....	2
<b>Tableau I .2</b> : Classification IUPAC des pores suivants leur taille.....	3
<b>Tableau II.1</b> : taux d'humidité.....	21
<b>Tableau II.2</b> : Le pH à température de 20°C .....	21
<b>Tableau II.3</b> : l'indice de gonflement .....	21
<b>Tableau II.4</b> : valeur de colloïdalité.....	22
<b>Tableau II.5</b> : la perte au feu.....	23
<b>Tableau II.6</b> : les bandes caractéristiques de l'argile purifiée.....	23
<b>Tableau III.1</b> : Calcul de porosité pour le groupe 1.....	40
<b>Tableau III.2</b> : Calcul de porosité pour le groupe 2.....	41
<b>Tableau III.3</b> : Principales bandes caractéristiques aux polymères et argile.....	44

# ***LISTE DES FIGURES***

<b>Figure I-1</b> membrane sélective.....	1
<b>Figure I.2</b> Membranes en fonction de leur diamètre de pore.....	3
<b>Figure II.1</b> Organisation multi-échelle de la Montmorillonite.....	11
<b>Figure II.2:</b> Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	12
<b>Figure II.3</b> Localisation de l'eau dans les particules argileuses.....	13
<b>Figure II.4</b> Modes de vibration d'une chaîne hydrocarbonée.....	16
<b>Figure II.5</b> Schéma illustrant le processus de transmission de la lumière à travers un échantillon.....	17
<b>Figure II.6</b> Spectre infrarouge d'une argile purifié )Na+ MMT(.....	23
<b>Figure II.7</b> diffractogramme DRX d'une argile purifié )Na+ MMT(.....	24
<b>Figure III.1</b> Définition morphologique des nanocomposites.....	28
<b>Figure III.2</b> Géométrie de différents types de renforts.....	29
<b>Figure III.3 :</b> Schéma des morphologies rencontrées lors de la préparation des nanocomposites.....	30
<b>Figure III.4 :</b> Schéma représentatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites par voie solvant .....	32
<b>Figure III.5 :</b> Formation du PVDF. ....	34
<b>Figure III.6 :</b> Schéma d'un diagramme de phase ternaire isotherme d'un mélange polymère, solvant et non solvant.....	36
<b>Figure III.7</b> Procédure de préparation des membranes par dépôt sur un papier non tissé, Placé ensuite dans un cadre approprié puis plongé dans un bain de coagulation.....	39
<b>Figure III.8</b> Membrane synthétisée.....	39
<b>Figure III.9</b> Microscopie optique groupe 1.....	42
<b>Figure III.10</b> Microscopie optique groupe 2.....	43
<b>Figure III.11</b> Spectre infrarouge d'un film de membrane M1 sans argile.....	45
<b>Figure III.12</b> Spectre infrarouge d'un film de membrane à argile.....	46

<b>Figure III.13</b> Diffractogramme RX de membrane M1 sans d'argile.....	47
<b>Figure III.13</b> Diffractogramme RX de membrane à argile.....	48
<b>Figure III.14</b> membrane à différents pourcentages d'argile.....	49

# ***LISTE DES ABREVIATIONS***

**PVDF** : poly (fluorure de vinylidène)

**PVP** : Le polyvinylpyrrolidone

**DMF** : diméthylformamide

**MMT** : Montmorillonite

**I<sub>G</sub>** : Indice de gonflement

**H** : Taux d'humidité

**C** : Colloïdalité

**PAF** : Perte au feu

**FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en transmission

**DRX** : La diffraction des rayons X



## REMERCIEMENTS

## RESUME

## Liste des Tableaux

## Liste des Figures

## Liste des Abréviations

## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE I : Revue bibliographique sur les membranes

I.1.INTRODUCTION.....	1
I.2.Définition d'une membrane.....	1
I.3. Procédé de séparation membranaire.....	2
I.4. Structure des membranes .....	3
I.4.1.Membranes poreuses .....	3
I.4.2.Membranes denses .....	4
I.5. Les mécanismes de formation des membranes par séparation de phases.....	4
➤ Inversion de phase.....	5
a) Précipitation par évaporation du solvant.....	5
b) Précipitation à partir de la phase vapeur.....	5
c) Précipitation par évaporation contrôlée.....	5
d) Précipitation par immersion.....	6
I.6.Types de membranes.....	6
I.6.1. Polymères naturels modifiés.....	6
I.6.2. Polymères synthétiques.....	6

I.6.3. Membranes minérales.....	6
I.6.4. membranes composites.....	7
Références bibliographiques.....	8
<b>CHAPITRE II : Préparation et purification de la montmorillonite</b>	
II.1.Introduction.....	10
II.2. Montmorillonite : Un renfort lamellaire inorganique.....	10
II.2. 1.Structure de la Montmorillonite.....	10
II.2.2. Les caractéristiques physiques de l'argile.....	12
➤ La capacité d'échange cationique.....	12
➤ La surface spécifique.....	12
➤ Le gonflement : Interactions MMT- eau.....	12
II.2.3. Caractérisation physico-chimique de l'argile.....	13
II.2.3.1. Taux d'humidité.....	14
II.2.3.2. Mesure du pH.....	14
II.2.3.3. Indice de gonflement $I_G$ .....	14
II.2.3.4. La colloïdalité.....	14
II.2.3.5. La perte au feu.....	14
II.2.4. Les méthodes de caractérisation utilisées.....	15
a)La diffraction des rayons X (DRX).....	15
b) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en transmission.....	16
II.3.Partie expérimentale.....	17
II.3.1.Préparation de l'échantillon argileux.....	17
➤ Instruments utilisés.....	17
➤ Préparation de l'échantillon.....	18
II.3.2.Détermination des paramètres physico-chimiques de l'échantillon argileux....	18
➤ Taux d'humidité.....	18
➤ Mesure du pH.....	18
➤ Indice de gonflement $I_G$ .....	18

➤ La colloïdalité.....	18
➤ La perte au feu.....	19
II.3.3.Purification et activation de l'échantillon.....	19
➤ Purification de l'échantillon argileux.....	19
a) Sodification de l'argile brute.....	19
b) Lavage de l'argile sodique.....	20
c) Extraction de la fraction montmorillonite.....	20
➤ Activation de la montmorillonite.....	20
II.3.4.Résultats et discussions.....	21
➤ Taux d'humidité.....	21
➤ Mesure du pH.....	21
➤ Indice de gonflement $I_G$ .....	21
➤ Colloïdalité.....	22
➤ La perte au feu.....	22
➤ Spectre infrarouge d'une argile purifiée.....	22
➤ Résultats d'analyse par diffractométrie RX.....	24
➤ Conclusion.....	25
Références bibliographiques.....	26

## **CHAPITRE III : Synthèse des membranes mixtes**

III.1.Introduction.....	28
III.2. Les nanocomposites.....	28
III.2.1. Classification des nanocomposites .....	28
a) Selon la matrice.....	28
➤ Composites à matrice métallique.....	29
➤ Composites à matrice céramique.....	29
➤ Composites à matrice polymère.....	29
b) Selon le type de renfort ou nanocharge.....	29
➤ Les nanoparticules .....	29
➤ Les nanofibres et nanotubes.....	29

➤ Les feuillets/plaques/lamelles.....	29
III.2.2. La morphologie des nanocomposites.....	30
III.2.3. Différents procédés d'élaboration des nanocomposites.....	31
➤ Polymérisation in-situ.....	31
➤ Mélange à l'état fondu .....	31
➤ Voie solvant .....	31
III.2.4. La caractérisation et l'analyse des nanocomposites.....	32
➤ Les propriétés barrières.....	32
➤ L'analyse thermique.....	32
III.2.5. Les polymères utilisés.....	32
III.2.5.1. Les matériaux membranaires organiques usuels.....	33
➤ La cellulose et ses dérivés.....	33
➤ Les polyamides et les polyimides.....	33
➤ Les polyoléfinés et les polymères fluorés.....	33
III.2.5.2. le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF).....	33
➤ Structure moléculaire.....	34
III.2.6. Les additifs.....	34
a) Les sels inorganiques.....	34
b) Les additifs polymères.....	34
➤ Le poly (éthylène glycol) (PEG).....	35
➤ La poly (vinylpyrrolidone) (PVP).....	35
III.2.7. Le procédé d'élaboration des membranes par immersion précipitation.....	35
III.2.8. Les techniques de caractérisation.....	37
➤ L'analyse de la structure chimique.....	37
➤ La caractérisation morphologique .....	37
III.3. Partie expérimentale.....	37
III.3.1. Liste des réactifs.....	37
III.3.2. Instruments utilisés.....	37
III.3.3. Préparation des membranes.....	38

III.4. résultats et discussions.....	39
III.4.1. Calcul de la porosité.....	39
III.4.2. Résultats de la microscopie optique.....	41
III.4.3. Résultats de caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR.....	43
III.4.4. Résultats d'analyse par diffractométrie RX.....	46
Conclusion.....	50
Références bibliographiques.....	51

# ***Introduction générale***

## Introduction générale

Notre étude s'intéresse aux 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 domaines très différents [3,4]. Les synthèses des nanocomposites présentent un grand intérêt en raison de leurs applications étendues dans l'industrie qui ne cessent de croître.

L'objectif de notre travail est de construire des membranes à matrices polymère et argile autant qu'un renfort lamellaire [1,2], en se basant sur des connaissances fondamentales, afin d'étudier l'effet non seulement du mélange de polymères PVDF / PVP mais aussi l'effet de l'incorporation de la Maghnite en tant que nanocharge. Les matériaux qui font l'objet de ce travail sont : PVDF poly (fluorure de vinylidène), PVP (Lepolyvinylpyrrolidone), l'argile connue sous le nom de Maghnite (argile provenant de la région de Maghnia), DMF (diméthylformamide) comme solvant. La technique qu'on a suivie pour préparer ces nanocomposites est celle de l'inversion de phase, nommé aussi précipitation par immersion. C'est une technique très polyvalente permettant d'obtenir toutes sortes de morphologies [23]. Les membranes synthétisées sont caractérisées par IR, DRX, et la microscopie optique

Tous ces travaux sont réalisés au niveau du laboratoire de recherche « SPECTROCHIMIE ET PHARMACOLOGIE STRUCTURALE ».

**N**otre mémoire se compose principalement de de trois chapitres :

- **Le premier chapitre**, présente une revue bibliographique sur les membranes notamment la microstructure et les propriétés physico-chimiques
- **Le deuxième chapitre** est consacré aux propriétés de la Maghnite en tant que nanocharge et ses méthodes de traitement et d'activation.
- **Le troisième chapitre** décrit le choix des matrices, les différents matériaux et les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration des mélanges polymériques et des nanocomposites.

Ce chapitre présente également les différentes techniques de caractérisation :La diffraction des rayons X , la spectroscopie infrarouge,la microscopie optique, et il est consacré à la discussion des différents résultats obtenus.

Enfin le mémoire se termine par une conclusion générale.



***Chapitre I:***  
***Revue bibliographique sur les***  
***membranes***

## I.1 .Introduction

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... [1].

Son intérêt réside dans un ensemble d'avantages spécifiques : Absence de la dégradation thermique grâce au traitement à température ambiante, économique et modulable [2]. 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.

## I.2.Définition d'une membrane

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- ✓ le Retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane
- ✓ le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane [3] :

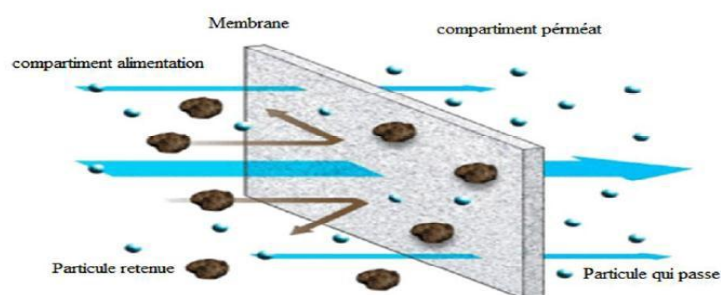


Figure I-1 membrane sélective [4]

## I.3 Procédé de séparation membranaire

Le processus membranaire est classé selon :

- ✓ La nature de la membrane utilisée.
- ✓ Le type de soluté.
- ✓ La force motrice [5]

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

**Tableau I.1.** Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [6]

	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 ( $M > 300$ /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

## I.4. Structure des membranes

### I.4.1. Membranes poreuses

Ce type de membrane se compose de pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires [9].

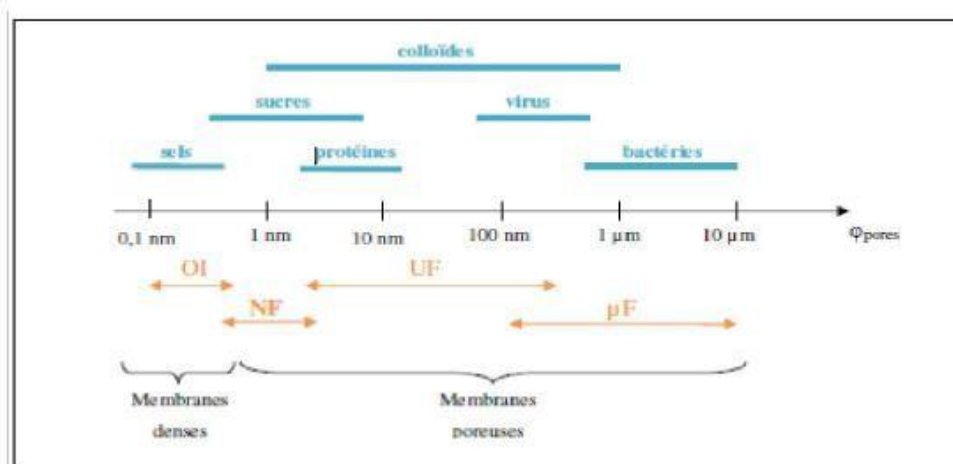
L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leurs tailles et recommande d'adopter la terminologie suivante (tableau I-2) [10]

**Tableau I.2** : Classification IUPAC des pores suivants leur taille [11]

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

### I.4.2. Membranes denses

Ce terme signifie une absence de porosité de dimension microscopique, ces membranes ne présentent aucune porosité [12]. 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 [6].



**Figure I.2** Membranes en fonction de leur diamètre de pore [13].

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 (Mulder, 1991).

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 :
  - ✓ une faible flexibilité de la chaîne principale,
  - ✓ un poids moléculaire élevé,
  - ✓ une cristallinité élevée.

### **I.5. Les mécanismes de formation des membranes par séparation de phases**

Plusieurs techniques sont appliquées pour la préparation des membranes synthétiques que ce soit à partir des matériaux inorganiques qu'organiques ; en l'occurrence l'agglomération, l'irradiation-corrosion, la lixiviation, l'étirement et l'inversion de phase [16].

#### ➤ **Inversion de phase**

L'inversion de phase est un procédé par lequel un polymère est transformé d'une façon contrôlée d'un état liquide à un état solide. La solidification est très souvent initiée par la transition d'un seul état liquide en deux liquides (démixtion liquide-liquide). À une certaine étape pendant la séparation de phase, une des phases liquides (la phase riche en polymère) se solidifiera de sorte qu'une matrice solide soit formée. En contrôlant l'étape initiale de la transition de phase, la morphologie de la membrane peut être contrôlée c'est à dire des membranes poreuses comme non poreuses peuvent être préparées [7, 8, 17,18]. La méthode d'inversion de phase est subdivisée en plusieurs techniques en l'occurrence l'évaporation de solvant, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation thermique, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion [8, 17,14].

#### **a) Précipitation par évaporation du solvant**

Elle consiste à dissoudre un polymère dans un solvant et l'étaler sur un support approprié. Le solvant est évaporé dans un milieu inerte (azote gazeux) pour éviter la vapeur d'eau (humidité de l'air) permettant d'obtenir des membranes homogènes et denses [2].

### **b) Précipitation à partir de la phase vapeur**

La technique est basée sur l'absorption de film polymérique (polymère + solvant), étalé sur un support approprié, de la vapeur de non-solvant se trouvant dans l'air. La séparation de phase est provoquée par la pénétration de non-solvant dans le film polymérique permettant d'obtenir une structure poreuse sans couche superficielle [2,17].

### **c) Précipitation par évaporation contrôlée**

Pour cette méthode, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non-solvant (Le mélange agit comme solvant pour le polymère). Comme le solvant est plus volatil que le non-solvant, son évaporation provoque une augmentation de la concentration en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane [18].

### **d) Précipitation par immersion**

Cette technique consiste en l'immersion de la solution polymérique, étalée sur un support approprié, dans un bain contenant le non solvant (coagulant). La séparation de phase (formation de membrane) est due à l'échange diffusif entre le solvant et le non solvant. La structure de la membrane dépend de la vitesse d'échange (transfert de masse) et de la séparation de phase [18,19], de plus la précipitation du polymère est importante et plus la structure est poreuse [2,20].

## **I.6.Types de membrane**

### **I.6.1 Polymères naturels modifiés**

Ce genre de polymère présente la première génération, ils sont généralement des dérivés de la cellulose (acétate de cellulose, acétobutyrate de cellulose, cellulose régénérée...). Ils ont comme inconvénients majeurs leur faible résistance thermique (température maximale d'utilisation voisine de 50°C), chimique (plage de pH limitée, faible tenue aux agents oxydants) et biologique (contamination par des micro-organismes) [14].

### **I.6.2 Polymères synthétiques**

Ce type de polymère présente la deuxième génération, ils sont fabriqués à partir de polymères de synthèse (polyamide, polybenzimidazole, polysulfone, polyfurane, acétate de polyvinyle, chlorure de polyvinyle). Ces membranes organiques résistent mieux aux températures élevées (70-80°C) et ont une plus grande plage d'utilisation de pH (2 à 12) mais elles résistent mal aux désinfectants chlorés [14].

### **I.6.3 Membranes minérales**

Constituant les membranes dites de troisième génération, elles sont à base de polyélectrolytes complexes, de silice, de carbone, d'oxyde de graphite, de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé [14].

### **I.6.4. membranes composites**

Les membranes mixtes dites composite qui sont apparues il y a une dizaine d'années, sont composées d'un support déposé sur une membrane, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la couche active est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques, organo-minérales ou minérales [15].

## Références Bibliographiques

- [1] AKRETCHÉ D. *Elaboration de Membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents*. Université houari Boumediene, Alger.
- [2] MANSOUR.N. (2014). *Préparation des membranes composites à base d'Argile pontée au Titane, Fer, Chrome pour la séparation des mélanges aromatique aliphatique*. Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- [3] <http://thesis.univ-biskra.dz/1283/4/Chapitre1.pdf> 18/04/2016
- [4] [https://www.google.dz/search?q=les+membrane&bih=653&biw=1366&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjaz4i\\_oPLMAhUCOxoKHRfwBywQ\\_AUIBigB#imgrc=ZQPWMvaluDPaiM%3A](https://www.google.dz/search?q=les+membrane&bih=653&biw=1366&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjaz4i_oPLMAhUCOxoKHRfwBywQ_AUIBigB#imgrc=ZQPWMvaluDPaiM%3A) 10/05/2016.
- [5] Valérie. j. v. (1999). *Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum*. Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, Toulouse.
- [6] Alfa. A, Ph.D. (2008). *Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire*. Saint-Norbert d'Athabaska, ACER.
- [7] HARRLEKAS.F. (2008). *Couplage des procédés Membranaire aux techniques physicochimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile*. Université cadi ayyad-Marrakech et l'institut national Polytechnique de lorraine.
- [8] BOSCH. F. (2004). *Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photo catalytiques et mesostructurées à base de TiO<sub>2</sub> anatase*. Université Montpellier II.
- [9] Boukhiar. (2016). *Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit*. Université Hassiba Ben Bouali, Chlef.
- [10] Djafer. L. (2011). *Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires. Membrane à effet photo catalytique à base de TiO<sub>2</sub>*. Université Hassiba Benbouali, Chlef.
- [11] AUDINOS. (2000). *Membranes semi- perméables- membranes de microfiltration Tangentielles. Traité constantes physicochimiques*, K365.



[12] Mulder. M. (1951). *Les Principales Technologies des membranes*. Centre de science et technologie des membranes. Université de Twente, The Netherlands.

[13] Daufin. G, Aïmar. P. (2004). Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire. *Technique de l'ingénieur*, F3250.

[14] BARBAR. R. (2006). *Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthyl cellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation*. Institut National Polytechnique de Lorraine.

[15] Berland. J.M. (2002). Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. *Document technique*.

[16] A.R. Mirmut and G. Légal. (2001). Société source argile: détermination et caractérisation des minéraux Baseline étude des argiles 2:1 05-219. *Argile et les minéraux argileux*, 49- 393-397.

[17] S.S. Ray, M. Okamoto. (2003). Polymère/ nanocomposites. *Science des polymères*, 28, N°11, 1539–1641.

[18] N.T.ThanhVan. (2007). *Elaboration de mousses nanocomposites polystyrène/Silicates lamellaires en milieu supercritique*. Ecole doctorale Matériaux de Lyon.

[19] J.Fröhlich. *Résines thermodurcissables nanostructures et nanocomposites Caoutchouc liquide blockcopolyéther hyperbranché et silicates organophiles*.

[20] A. Rahmouni, A. Harrane and M. Belbachir. (2013). Structure et propriétés physico-chimiques de la poly aniline synthétisée en présence d'un catalyseur d'argile de Maghnite en couches (Montmorillonite algérienne). *Revue de recherche en sciences des matériaux*, 1-6.

***CHAPITRE II:***  
***Purification et activation***  
***d'argile***

### II.1.Introduction

Ce chapitre a pour objectif la présentation de l'argile utilisée ainsi les critères de ce choix. On va montrer la préparation de l'échantillon argileux et tous matériels ainsi appareillages qui ont servi cette préparation et surtout, on montrera la méthode de purification et d'activation de la Maghnite. Mais le plus grand objectif est bien de faire la caractérisation physico-chimique de l'argile utilisée ainsi Présenter les différentes techniques de caractérisation : La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge.

### II.2. Montmorillonite : Un renfort lamellaire inorganique

Le renforcement des thermoplastiques par des charges (l'argile activée dans notre étude) pour élaborer des nanocomposites, est une approche efficace pour améliorer leurs propriétés structurales, thermiques et mécaniques. Pour cela notre choix de l'argile s'oriente vers la classe des smectites et plus particulièrement de la Maghnite. Les feuillets plus grands du fait que celles-ci sont les plus répandues et surtout qu'elles possèdent des propriétés de gonflement qui résultent de leur capacité à retenir l'eau et les molécules organiques entre les feuillets ; des capacités d'échange cationique (CEC) et un facteur de forme élevés et une grande surface spécifique augmentant le facteur de forme et améliorent les propriétés mécaniques

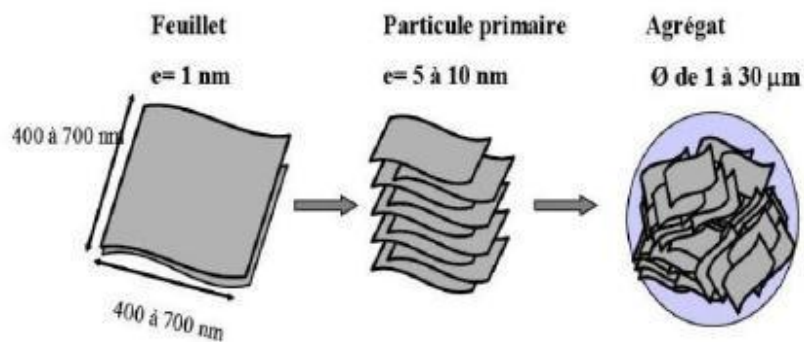
La Montmorillonite est parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [1, 2]. C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2 : 1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique,  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_3^{+} (2-x) \text{Mg}_{2+x} (\text{OH})_2$ , dépend du gisement dont elle a été extraite.

#### II.2. 1.Structure de la Montmorillonite

La Montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2 :1) dont deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique.

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou en agrégat, comme schématisé sur la figure

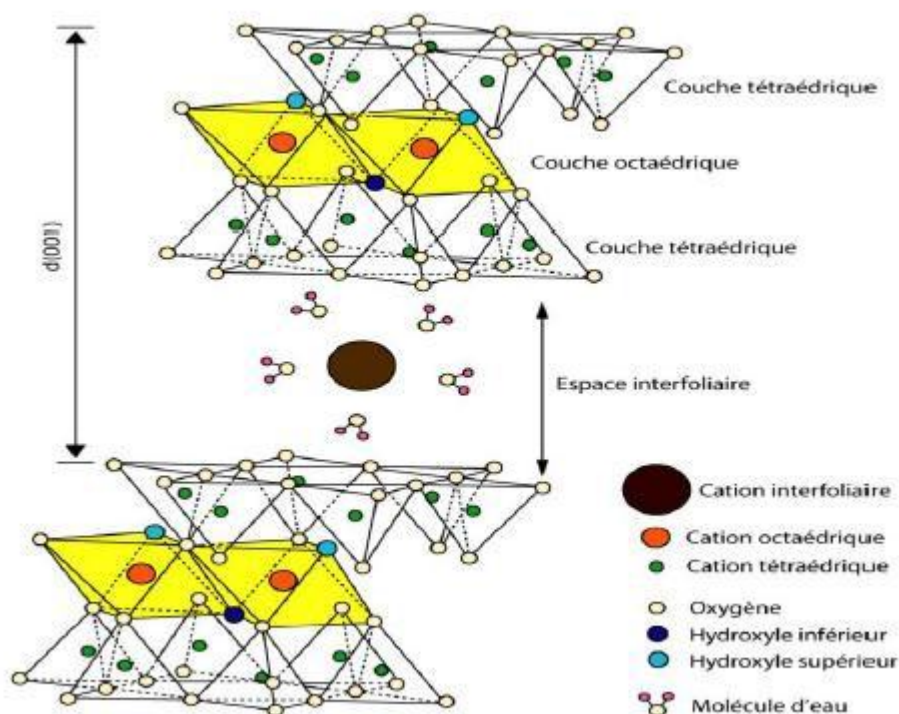
II.1



**Figure II.1** Organisation multi-échelle de la Montmorillonite [3]

Cette argile est la smectites la plus connue et la plus étudiée; sa structure est schématisée sur la figure **II.2**

Par ailleurs, la couche interfoliaire est également de nature variable (cations mono ou divalents avec 1 ou 2 couches d'eau). Les cations qui assurent la compensation du déficit de charge du feuillet T.O.T. sont principalement  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  [4]. L'échange de ces cations interfoliaires représente environ 80% de la capacité globale d'une smectites tandis que la fixation des cations par les groupes de bords ne représente que 20% de cette capacité [5].



**Figure II.2:** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968) [6].

## II.2.2. Les caractéristiques physiques de l'argile

### ➤ La capacité d'échange cationique

Ce paramètre est défini comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (Meq/100g). Cette capacité d'échange cationique concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets [7].

### ➤ La surface spécifique

Les échantillons argileux sont composés de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [8].

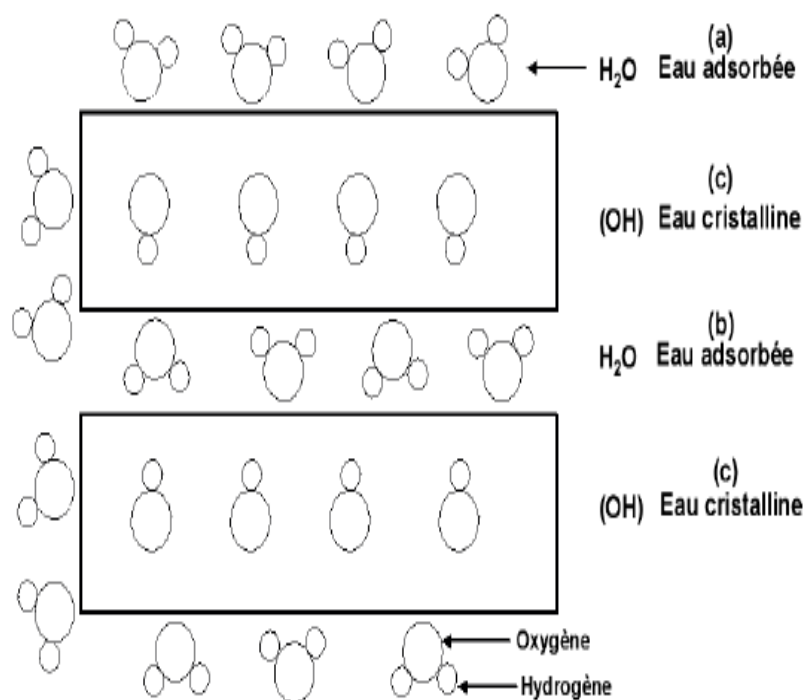
### ➤ Le gonflement : Interactions MMT- eau

Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime

d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue [9].

Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux :

- ✓ Le gonflement interfoliaire
- ✓ Le gonflement inter particulaire.



**Figure II.3** Localisation de l'eau dans les particules argileuses :

(a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline (capillaire) sous forme d'hydroxyle [6].

### II.2.3. Caractérisation physico-chimique de l'argile

L'échantillon argileux est déterminé par :

- Le taux d'humidité,
- Le pH,

- L'indice de gonflement,
- La colloïdalité,
- La perte au feu.

### II.2.3.1. Taux d'humidité

L'humidité (H en % massique) est donnée par la formule suivante :

$$H(\%) = \left[ \frac{m_0 - m_1}{m_0} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

### II.2.3.2. Mesure du pH

Cette opération s'effectue à l'aide d'un pH-mètre.

### II.2.3.3. Indice de gonflement I<sub>G</sub>

Ce paramètre est déterminé par la formule suivante :

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = \left[ \frac{\text{volume de gonflement} \times 50}{50 - \text{humidité}} \right] \quad (2)$$

### II.2.3.4. La colloïdalité

La colloïdalité (C%) est mesurée suivant la formule :

$$C(\%) = 100 - V \quad (3)$$

### II.2.3.5. La perte au feu

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$PAF(\%) = \left( \frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (4)$$

#### II.2.4. Les méthodes de caractérisation utilisées

Dans ce chapitre, on va présenter seulement les deux techniques qu'on a utilisées pour la caractérisation de la montmorillonite brute et traitée, afin de pouvoir distinguer les différences entre les deux. Ces techniques sont :

- La diffraction des rayons X (DRX),
- La spectroscopie infrarouge.

##### a) La diffraction des rayons X (DRX)

Cette analyse permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques.

Elle est utilisée afin de mettre en évidence l'état d'intercalation des argiles en état poudre ou en état dispersé dans le polymère. Elle est aussi utilisée pour suivre l'évolution de la phase cristalline des nanocomposites ainsi obtenus. Ainsi, les mesures ont été effectuées en modes transmission et réflexion. Théoriquement, la DRX en mode de transmission permet de mesurer une distance interlamellaire située entre 8.82 nm et 0.89 nm environ, correspondant à  $2\theta$  compris entre 1 et  $10^\circ$ . La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons-X de longueur d'onde  $\lambda$  sur l'échantillon. L'analyse du signal diffracté permet d'estimer la distance entre les couches d'argiles selon la loi de Bragg [10] :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

(5)

- ✓ **d** : représente la distance inter-réticulaire des plans  $\{h k l\}$ ,
- ✓  **$\theta$**  est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans et
- ✓ **n** est un nombre entier positif, appelé ordre de la diffraction.



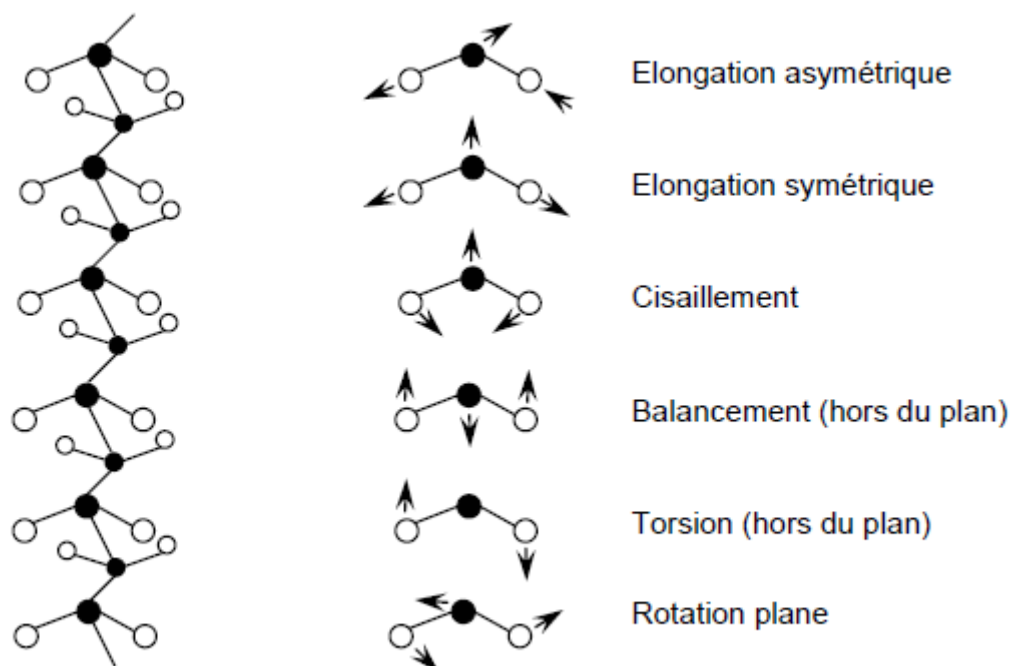
- ✓  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1.54181\text{\AA}$  pour la raie  $\text{CuK}\alpha$ )

## b) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en transmission

### ➤ Principe

Cette technique permet de mesurer les énergies de vibration des liaisons moléculaires. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires assimilables à des dipôles peuvent absorber cette énergie. Pour cela, il faut que la fréquence d'oscillation de la liaison soit égale à celle de l'onde émise. Il existe plusieurs modes de vibration dans un groupe d'atomes : des vibrations d'élongation symétriques ou anti-symétriques, qui affectent la longueur d'une liaison atomique et des vibrations de déformation angulaire qui se produit dans le plan d'une molécule ou hors du plan.

La figure suivante montre ces modes de vibration dans le cas de groupements méthylènes d'une chaîne hydrocarbonée [10] :

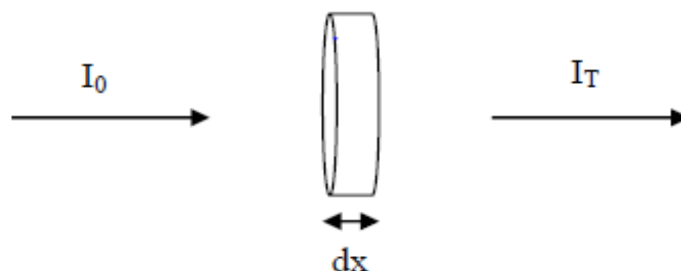


**Figure II.4** Modes de vibration d'une chaîne hydrocarbonée (d'après Bertrand et Dufour, 2000).[10]

Les spectres représentent l'absorbance de l'échantillon en fonction du nombre

d'onde. Le nombre d'onde  $\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) correspond à l'inverse de la longueur d'onde,  $\lambda$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Il faut une énergie moindre pour déformer une molécule que pour l'étirer.

En conséquence, les nombres d'ondes d'élongation sont toujours plus élevés que ceux de déformation. Il existe trois domaines d'infrarouge : le proche infrarouge ( $14283\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) ; l'infrarouge moyen qui est utilisé dans notre cas ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) et l'infrarouge lointain ( $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure II.5** Schéma illustrant le processus de transmission de la lumière à travers un échantillon dont on considère une tranche verticale d'épaisseur  $dx$  [10].

### II.3. Partie expérimentale

#### II.3.1. Préparation de l'échantillon argileux

##### ➤ Instruments utilisés

- ✓ **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique, de précision (max : 220g, e=1mg, min10mg, d=0.1mg).
- ✓ **Agitateur** : deux agitateurs ont été utilisés.
- ✓ **Centrifugeuse** : la séparation du mixture (solution, Montmorillonite) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse dont la vitesse a été fixée à 4317tr/min.
- ✓ **pH-mètre** : le pH a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique 510ions
- ✓ **Conductimètre** : Les conductances des mélanges ont été mesurées avec un conductimètre à affichage numérique.
- ✓ **Etuve** : Le séchage de la Montmorillonite a été effectué dans une étuve pour le calcul de l'humidité.

- ✓ **Mortier** : pour un broyage manuel des produits.

### ➤ **Préparation de l'échantillon**

L'argile utilisée pour cette étude a été prélevée au niveau de la région de Hammam Boughrara de la Daira de Maghnia W. Tlemcen.

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- ✓ **Concassage** : on a concassé les roches de l'échantillon en morceau par un mortier.
- ✓ **Séchage** dans l'étuve pendant 24h à température  $T=105^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ **Broyage** des morceaux de l'échantillon dans un mortier.

### **II.3.2 Détermination des paramètres physico-chimiques de l'échantillon argileux**

#### ➤ **Taux d'humidité**

La technique consiste à sécher  $m_0= 55.0017\text{g}$  de la montmorillonite dans une étuve à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures puis peser l'échantillon sec ( $m_1$ ).

#### ➤ **Mesure du pH**

Cette mesure consiste à agiter 5 g de MMT avec 100 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH mètre.

#### ➤ **Indice de gonflement $I_G$**

Pour cette mesure, on a rempli une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et on a ajouté 0,5g de MMT. Après 45 minutes, on note le premier volume  $V_0$ . Après 2 heures, on note le volume de gonflement  $V_G$ .

#### ➤ **La colloïdalité**

Pour cela, on met 4g de MMT brute dans 100 ml d'eau distillée, on ajoute 0,2 g de MgO pour permettre la défloculation. Après agitation de quelques minutes, le mélange est placé

dans une éprouvette graduée, et laissé au repos 24 heures. On mesure le volume  $V$  (ml) occupé par le surnageant.

### ➤ La perte au feu

Une masse ( $m_1 = 8.764$ ) de MMT brute déjà séchée dans l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  est introduite dans le four. La température est progressivement augmentée jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  et la maintenir fixe pendant 1 heure, laissée refroidir puis faire une pesée ( $m_2$ ) [11].

### II.3.3. Purification et activation de l'échantillon

#### ➤ Purification de l'échantillon argileux

Notre étude consiste à utiliser la montmorillonite (provenant d'un gisement du nord-Est de la région de Maghnia), mais avant toute utilisation :

- ✓ La Maghnite brute doit être débarrassée de toutes les phases cristallines qui l'accompagnent (quartz, calcite, feldspath).
- ✓ Tous les cations échangeables de natures diverses doivent être remplacé par les cations de sodium (homo-ionisation sodique).
- ✓ Obtenir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à  $2\ \mu\text{m}$ , cette granulométrie correspond à la montmorillonite homo-ionique sodique.

#### a) Sodification de l'argile brute

Pour la purification de la montmorillonite, une quantité de 10% est dispersée dans de l'eau distillée, le mélange est porté à agitation pendant 8 heures pour homogénéiser la solution, mais à la 7<sup>ème</sup> heure d'agitation, 5% (25ml) d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1N) est ajouté à la solution. Cet ajout va permettre d'avoir une décantation rapide.

A la fin de l'agitation, on obtient une solution colloïdale qu'on verse dans des éprouvettes de 2L et on laisse reposer pendant une nuit, ce qui permet un gonflement des feuillets de montmorillonite. On transvase la solution dans 2 fioles et on ajoute à chacune 250ml de NaCl (1N) puis on poursuit l'agitation pendant 8 heures et on laisse décanter toute une nuit. Après une nuit de décantation, on remarque l'apparition d'un liquide surnageant. Ce dernier

va être pipeté puis remplacé par une solution de NaCl. Le mélange est agité pendant 8 heures puis décanté pendant une nuit. On répète cette opération de sodification 5 fois. Cette répétition permet d'assurer un échange ionique complet des cations échangeables dans la montmorillonite et que cette dernière est bien sodifiée.

### **b) Lavage de l'argile sodique**

Après avoir achevé l'étape de sodification, on passe au lavage afin d'éliminer l'excès de NaCl. Pour cette étape, le surnageant n'est plus remplacé par du NaCl mais par de l'eau distillée. Le mélange est ensuite agité pendant 4h, puis soumis à une décantation. L'application est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.

### **c) Extraction de la fraction montmorillonite**

A ce stade, les particules sont complètement dispersées et difficiles à séparer du surnageant du fait que la suspension ne décante plus, pour cette raison, ces suspensions sont mises dans des éprouvettes de 2L gardées à température ambiante. 8h après introduction dans les éprouvettes, temps nécessaire pour que les particules de diamètre supérieur à 2  $\mu\text{m}$  se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur (loi de Stokes). La fraction montmorillonite dont la taille des particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est obtenue par aspiration des 10 premiers cm, à l'aide d'une pipette. Après chaque prélèvement, on complète le volume de la fraction restante de la suspension par l'eau distillée et on agite pendant 30 min. On laisse la suspension au repos de nouveau pour 8h et on répète l'opération jusqu'à ce que la suspension en profondeur de 10 cm devienne limpide après 8h de repos.

Les lavages successifs de la montmorillonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration des sels dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation. La montmorillonite récupérée par centrifugation, est séchée à 80°C puis broyée et tamisée.

### ➤ **Activation de la montmorillonite**

Ce procédé consiste à mettre 5g de la montmorillonite dans un mélange d'acétone et acide sulfurique 0.1N durant 4h d'agitation à température ambiante. Après filtration, le produit est lavé 4 fois afin d'éliminer l'acide résiduaire, séché à une température de 60°C pendant 12h. Enfin il est broyé pour avoir des particules très fines.

### II.3.4. Résultats et discussions

#### ➤ Taux d'humidité

Après quatre essais la masse obtenue après 24h d'étuvage s'est stabilisée.

**Tableau II.1** : taux d'humidité

	Essai n° 1	Essai n° 2	Essai n° 3	Essai n° 4	Valeur stabilisée
<b>MMT(g)</b>	49.711	49.680	49.613	49.613	49.613

Le taux d'humidité pour la MMT :

$$H\% = [(55.0017 - 49.613) / 55.0017] * 100 = 9.79\%$$

#### ➤ Mesure du pH

**Tableau II.2** : Le pH à température de 20°C :

	pH
<b>Eau distillée</b>	6.85
<b>MMT brute</b>	8.62

#### ➤ Indice de gonflement I<sub>G</sub>

**Tableau II.3** : l'indice de gonflement

	$V_0$ (mL)	$V_1$ (mL)	$I_G$ %
<b>MMT</b>	51	51.5	64.03

➤ **Colloïdalité**

**Tableau II.4** : valeur de colloïdalité

	$V$ (mL)	$C$ %
<b>MMT</b>	92	8

Une colloïdalité de 8% est dû à la faible ionisation des particules entrant dans la construction de l'argile [12].

➤ **La perte au feu**

**Tableau II.5** : la perte au feu

<b>Argile</b>	$M_2$ (g)	<b>PAF%</b>
<b>MMT</b>	7.057	19.47

Dans notre étude on a trouvé une valeur de 19.47%, cette dernière peut être en relation avec la présence de minéraux silicatés et carbonatés qui sont décarbonatés à environ à 800°C, même des composés organiques qui sont éliminés à environ 500°C ainsi la perte de l'eau adsorbée entraîne la baisse de masse à 100°C.

➤ **Spectre infrarouge d'une argile purifiée**

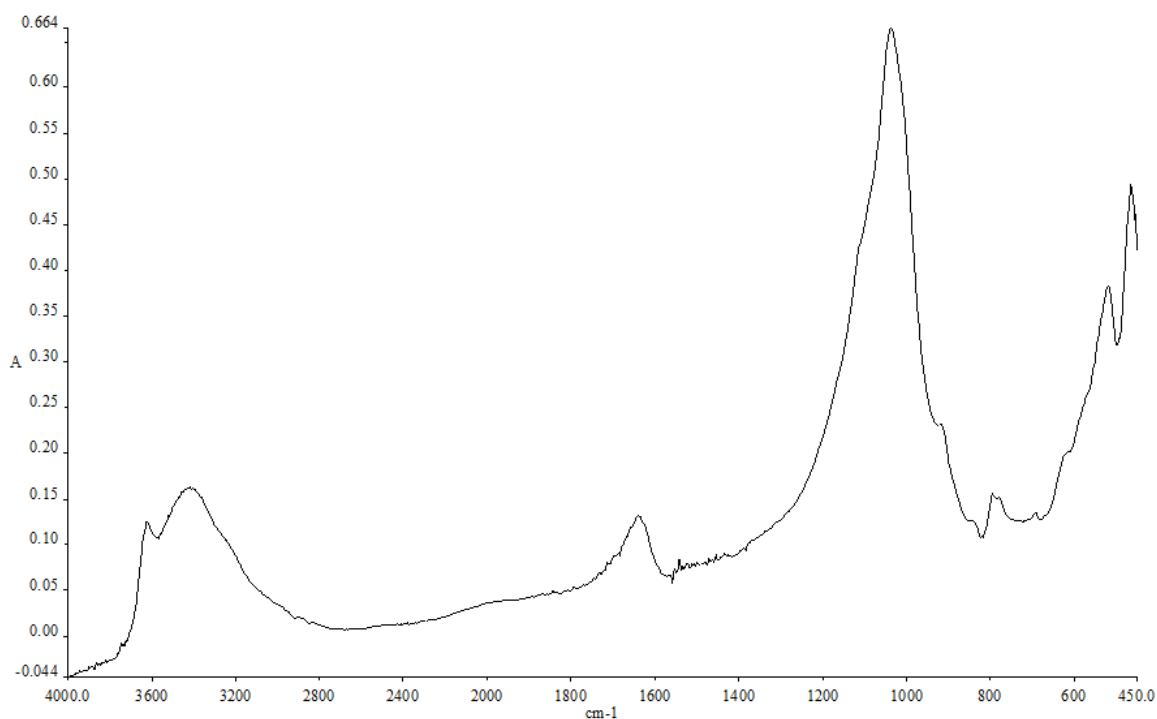
Le tableau II.6 résume les bandes caractéristiques de l'argile purifiée où on a noté :

- ✓ Une bande située à  $3634.11 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements O-H internes.

- ✓ Une bande située à  $1640.19 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement O-H de l'eau de constitution.

**Tableau II.6** : les bandes caractéristiques de l'argile purifiée

Les bandes $\text{cm}^{-1}$	Interprétations
3634.11	Vibration d'élongation de la liaison O-H
1640.19	Vibration de déformation de la liaison O-H
1034.13	Vibration de valence de la liaison Si-O
525.29	Liaison Si-O-Al
466.05	Si-O-Si

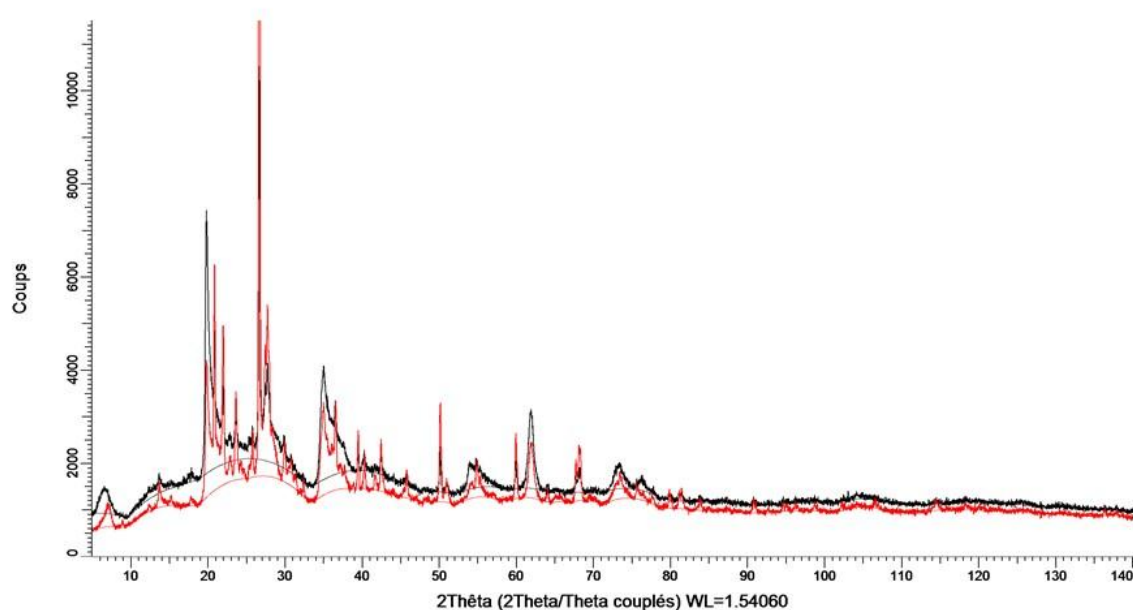


**Figure II.6** Spectre infrarouge d'une argile purifié (Na+ MMT)



➤ **L'analyse par diffractométrie de rayon X**

En comparant le spectre de l'argile brute et celui d'une argile purifiée, on constate que l'argile brute est constituée de la montmorillonite et le quartz comme impuretés majeures où le quartz a une intensité de 1500 cps et correspond à  $2\theta = 29^\circ$  suivi par la calcite à  $2\theta = 39^\circ$  cette dernière n'apparaît pas dans spectre d'argile traitée.



Noir: Argile traitée 16042018

Rouge: Argile brute 10042018

**Figure II.7** diffractogramme DRX d'une argile purifié (Na<sup>+</sup> MMT)

## Conclusion

Dans ce travail on s'est intéressé à la préparation de l'échantillon argileux, sa purification ainsi son activation. L'argile fait partie de la famille des smectites c'est la montmorillonite. La première étape est de déterminer les paramètres physico-chimiques de l'échantillon tels que : Le taux d'humidité, la perte au feu, la mesure de l'indice de gonflement... La deuxième étape est de purifier l'échantillon afin d'éliminer toute impureté présente, et la troisième étape est consacrée pour l'activation de la montmorillonite. Cette dernière est caractérisée par la DRX, FTIR. Ces deux techniques ont permis de comparer entre l'argile brute et l'argile traitée, le spectre infrarouge a montré deux bandes spécifiques d'absorption :

Une bande située à  $3634.11 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements O-H internes, et l'autre située à  $1640.19 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement O-H de l'eau de constitution.

l'argile traitée est composée de quartz ( $\text{SiO}_2$ ), dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), la DRX a permis de constater l'absence de la bande de calcite qui se situe à  $2\theta=39^\circ$  dans le spectre de l'argile brute.

## Références Bibliographiques

- [1] M. Alexandre, P. Dubois. (2000). Nanocomposites de silicate à couches polymériques: préparation, propriétés et usages d'une nouvelle classe de matériaux. *Matériaux Science et Engineering*, 28- 1-63.
- [2] S.S. Ray, M. Okamoto(2003). Polymère / nanocomposites couches de silicate: une revue de la préparation à la transformation. *Science de polymère*, 28, N ° 11, 1539-1641.
- [3] S. Boucard. (2004). *Développement de formulations polyoléfiniques /silicates lamellaires: contrôle de la nano structuration par la gestion des interactions physico- chimiques et 44 le procédé de mise en œuvre dans le fondu*. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon.
- [4] J. Mering. (1946). Sur l'hydratation de la montmorillonite Trans. *Fraday. Soc.*2, 42B.
- [5] A.R. Mirmut et G. Légal. (2001). Argiles sources de la société: détermination de la charge de la couche et caractéristiques de ces minéraux Études de base des minéraux argileux contenant 2: 105-219. *Minéraux et argiles minéraux* 49, 393 à 397.
- [6] B. Velde. (1995). Chapitre 2: Composition et Minéralogie des Minéraux d'Argile. Dans *(Origine et Minéralogie des Argiles, Argiles et Environnement 8 – 41)* Ed : Springer.
- [7] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie et G. Sabouraud. (2000). *Chem. Soc. Rev*, Vol 29, p183-293.
- [8] S Li, Y Qiu, X Guo. (2009). *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 114, p 2307.
- [9] T.D. Fornes, D.R Paul. *Modélisation des propriétés des nanocomposites de nylon 6 / argile*.
- [10] BARBAR. (2006). *Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthyl cellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation*. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [11].D.AKRETCHÉ. *Elaboration de membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents*. Laboratoire d'hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire- Faculté de Chimie, USTHB.

[12] P.Rollet, R.Bouaziz. (1972). *l'analyse thermique- les changements de phase* .ED.Gautier-Villard, Tomel, Paris.

***Chapitre III :***  
***Synthèse des membranes***  
***composites***

### III.1.Introduction

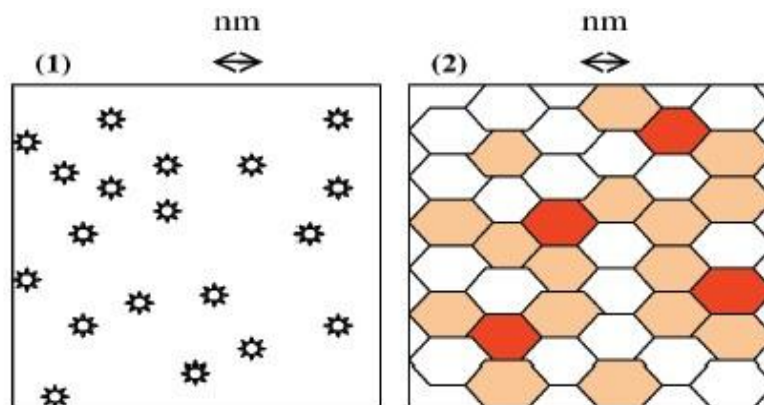
Ce chapitre va être le fruit des deux chapitres précédents. Après avoir donné une revue bibliographique sur les membranes et montré la préparation ainsi la purification de l'argile qui joue le rôle du renfort lamellaire inorganique [1, 2], dans ce chapitre on va cibler les membranes mixtes, plus précisément membranes à base de polymère et argile.

Mais la question qui se pose en premier lieu : Et est-ce que l'intercalation de l'argile dans le polymère influera-t-elle sur la performance des membranes ?

La porosité est le paramètre le plus important dans notre étude et les résultats de la partie expérimentale seront la réponse de cette question, où on va distinguer s'il y a une influence sur la porosité après intercalation de l'argile ou non.

### III.2. Les nanocomposites

Ce terme est défini de nombreuses manières, cependant une caractéristique reste commune : La taille nanométrique de renfort dans la matrice.



**Figure III.1** Définition morphologique des nanocomposites

1 : Composite à renfort de dimension inférieure ou égale au nanomètre

2 : Matériaux résultant de mélanges multiphasiques [27]

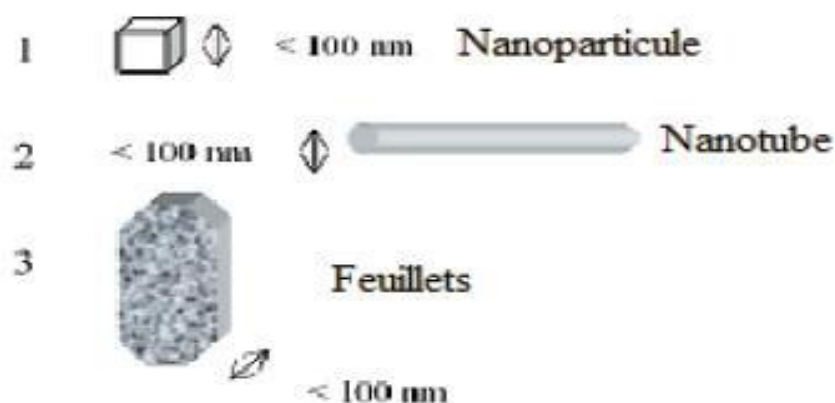
#### III.2.1..1.La classification des nanocomposites

a) Selon la matrice

- **Composites à matrice métallique** : La température peut atteindre jusqu'à 600°C pour certains procédés de fabrication .Ces composites sont développés grâce à la matrice des procédés de fabrication et leur faible cout.
- **Composites à matrice céramique** : La température peut aller plus que 1000°C.L'utilisation de ce type de composite est limitée par la résistance aux chocs thermiques.
- **Composite à matrice polymère** : La température ne dépasse pas 200°C à 300°C, ils sont les plus développés grâce à leur grande importance commerciale.

**b) Selon le type de renfort ou nanocharge**

- **Les nanoparticules** : Elles sont utilisées il y'a plus de cent ans, de nouvelles méthodes sont visées afin d'obtenir un bon contrôle de la morphologie et de propriétés de surface.
- **Les nanofibres et nanotubes** : Ils ont un diamètre inférieur à 100 nm, ils peuvent être utilisés avec une grande variété de polymères (polycarbonate, polyamide, polyester...).
- **Les feuillets/plaques/lamelles** : Parmi ce type de matériaux les argiles, elles sont naturelles donc faciles à extraire, et possèdent des couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre [3].

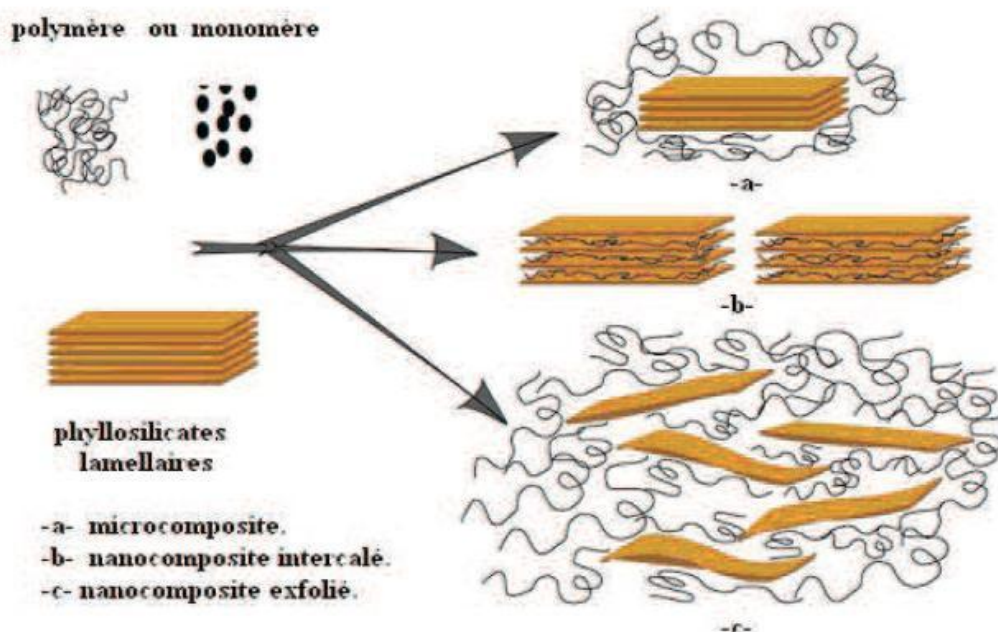


**Figure III.2** Géométrie de différents types de renforts [27].

### III.2.2. La morphologie des nanocomposites

L'incorporation de charges lamellaires dans une matrice polymère engendre différentes morphologies [1,4]. Celles-ci sont directement liées aux voies d'élaboration de nanocomposites polymère-argile (solution, solvant, fondu), aux conditions de mise en œuvre telle que la voie fondue. Trois cas schématiques d'organisation des plaquettes de Montmorillonite dans la matrice polymère sont distingués dans la littérature (Figure III.3) :

- Dans le cas de faibles interactions entre les plaquettes et la matrice, ou de mauvaises conditions de cisaillement, les amas d'argile restent agrégés dans la matrice polymère. Ils forment une phase immiscible. On parle de microstructure à phase séparée, système équivalent à un microcomposite traditionnel talc-polymère.
- Lorsqu'une ou plusieurs chaînes de polymère ont pu s'immiscer dans l'espace interfoliaire, la microstructure est qualifiée d'intercalée. La structure initiale sous forme d'amas de feuillets de montmorillonite n'a pas été détruite.
- Enfin, lorsque les amas d'argile ont été complètement délainés et dispersés en feuillets unitaires dans la matrice, la microstructure est décrite comme exfoliée.



**Figure III.3** : Schéma des morphologies rencontrées lors de la préparation des nanocomposites [5].



### III.2.3.ifférents procédés d'élaboration des nanocomposites

#### ➤ Polymérisation in-situ

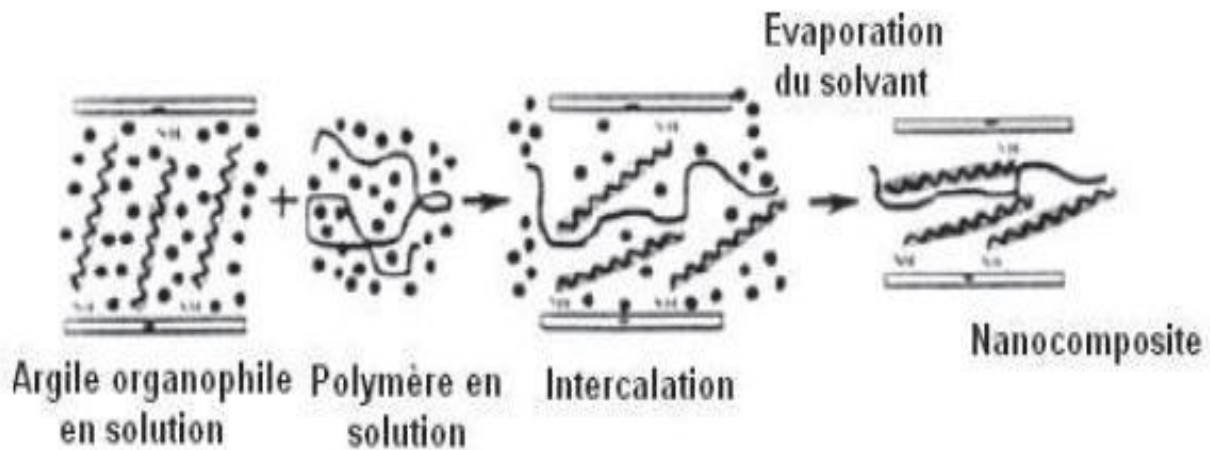
Cette méthode consiste en général à mélanger l'argile organophile au monomère liquide ou en solution. Le monomère diffuse facilement dans l'espace interfoliaire en raison de sa petite taille. La réaction de polymérisation est ensuite amorcée par apport de chaleur ou par ajout d'un amorceur ou d'un catalyseur [6].

#### ➤ Mélange à l'état fondu

Cette technique consiste à mélanger directement le polymère thermoplastique avec l'argile à une température élevée. Elle présente un grand intérêt puisqu'elle permet de travailler en absence de solvants [7].

#### ➤ Voie solvant

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption [4]. Elle consiste à mettre en solution l'argile et le polymère dans un solvant organique commun susceptible de solubiliser le polymère. Les forces liant les feuillets les uns aux autres étant faibles, il est alors facile de les disperser dans un solvant adéquat. Le nanocomposite est obtenu par évaporation du solvant. La plus importante étape de cette technique est celle du choix du solvant qui doit être à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère, et ce pour une meilleure compatibilité entre les trois composants (polymère, solvant, nanocharge). Or, cette condition n'est pas toujours satisfaite. Un autre inconvénient de cette voie consiste à la perte de l'état de dispersion lors de l'évaporation du solvant dont les quantités peuvent aussi être très importantes [6].



**Figure III.4 :** Schéma représentatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites par voie solvant [6].

### III.2.4. La caractérisation et l'analyse des nanocomposites

#### ➤ Les propriétés barrières

Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par Yano et al.[7,8].L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et fluides. L'introduction de quelques pourcent en poids de nanocharge lamellaire dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'hydrogène, oxygène et la vapeur d'eau.

#### ➤ L'analyse thermique

Parmi les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques à des polymères est la stabilité thermique. Cette dernière est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte .De façon générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation des silicates lamellaires exfoliés [9,10] , ce qui améliore ces polymères et permet leur utilisation à hautes températures.

### III.2.5..5.Les polymère utilisés

### III.2.5.1. Les matériaux membranaires organiques usuels

#### ➤ La cellulose et ses dérivés

L'utilisation de polymères dérivés de l'acétate de cellulose comme le di (ou tri) acétate de cellulose (CDA ou CTA) pour la fabrication de membranes est ancienne et représente une référence dans le domaine de traitement des eaux, notamment du fait de leur hydrophile (angle de contact eau/film dense d'acétate de cellulose = 46° [11] et de 60° pour une membrane [12]). Ils ont toutefois une faible résistance thermique et chimique, notamment aux bases (hydrolyse) et au chlore utilisés pour les lavages chimiques.

#### ➤ Les polyamides et les polyimides

Les polyamides sont essentiellement utilisés pour fabriquer des membranes de NF et d'OI, du fait de leur faible perméabilité à l'eau. Ils sont aussi sensibles au chlore et au colmatage par adsorption de protéines [13].

#### ➤ Les polyoléfines et les polymères fluorés

Ces polymères regroupent le poly (éthylène) (PE), le poly (propylène) (PP) et leurs dérivés fluorés comme le poly (tétrafluoroéthylène) (PTFE) et le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF). Les membranes à base de ces polymères ont une grande résistance chimique (pH entre 0 et 13-14, résistance à de nombreux oxydants et solvants) et thermique.

### III.2.5.2. le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF)

Pour notre étude, on a utilisé Le PVDF. C'est un polymère très résistant chimiquement et thermiquement, le rendant utilisable pour de nombreuses applications industrielles. Le PVDF que l'on peut qualifier de polymère à haute performance mécanique est en plus un polymère qui peut être extrudé et qui a un haut poids moléculaire, Il fait partie des fluoropolymères les plus résistants, offrant notamment une grande résistance chimique, une

bonne résistance en température, une stabilité thermique, une bonne résistance au vieillissement et à l'environnement [14].

### ➤ Structure moléculaire

Le PVDF est fabriqué par polymérisation radicalaire du 1 difluoroéthylène comme ceci :

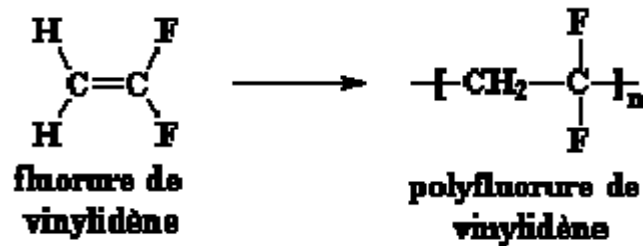


Figure III.5 : Formation du PVDF.

Le poly fluorure de vinylidène (PVDF) fait partie des thermoplastiques semi cristallins. Sa structure moléculaire et sa grande cristallinité lui donnent une grande rigidité, même dans la plage supérieure de température. Son excellente résistance chimique ouvre à ce matériau un vaste champ d'application. De plus, le PVDF présente une innocuité physiologique et il est difficilement inflammable [6].

### III.2.6. Les additifs

Les additifs sont des composés ajoutés dans le collodion lors de sa préparation. Ils confèrent des propriétés particulières aux membranes et en particulier des propriétés structurales, de surface et de transfert de matière.

#### a) Les sels inorganiques

Le chlorure de lithium (LiCl) est le sel inorganique le plus communément utilisé comme additif. Très hydrophile et très polaire, il est utilisé dans le but d'améliorer la perméabilité des membranes.

#### b) Les additifs polymères

### ➤ Le poly (éthylène glycol) (PEG)

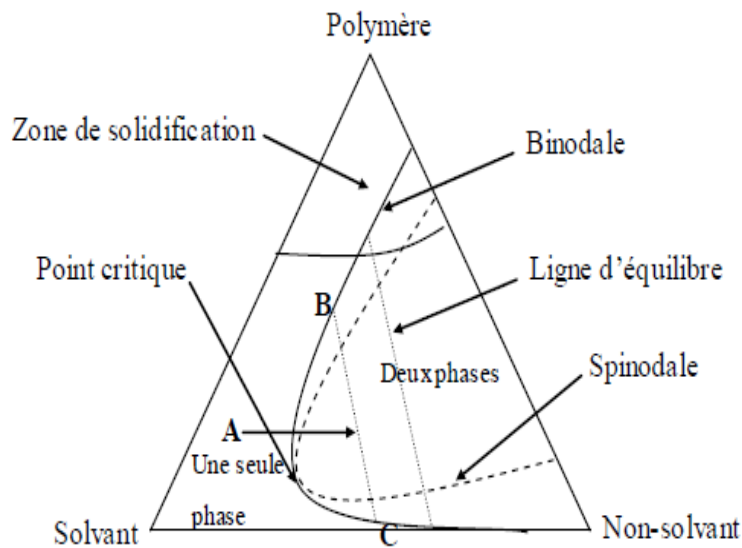
Le PEG est utilisé dans beaucoup de domaines comme un polymère hydrophile et c'est pourquoi il a été largement utilisé pour la fabrication de membranes. Il est utilisé pour limiter le colmatage irréversible par adsorption.

### ➤ La poly (vinylpyrrolidone) (PVP)

Pour notre étude, on a utilisé La PVP. C'est l'additif polymère le plus utilisé pour la réalisation de membranes PVDF (environ 30-40% des publications). Ce polymère peut agir comme amplificateur de démixtion de phase et améliorer encore la porosité de la membrane et la perméabilité, sa présence dans la solution de dope peut induire une démixtion de la solution pendant l'inversion de phase et améliore la séparation des phases, ce qui entraîne l'élargissement des macropores qui est lié à haute porosité [15].

### **III.2.7. Le procédé d'élaboration des membranes par immersion précipitation**

Lors de la préparation des membranes par la technique de précipitation par immersion, la séparation des phases est provoquée par un changement de la composition de la solution. Cette séparation des phases survient lorsque le film de la solution polymère de composition A ( Figure III.6 ), est immergé dans un bain de non-solvant (bain de coagulation). Comme le non-solvant diffuse vers l'intérieur du film de la solution homogène et que le solvant diffuse vers l'extérieur du film, à savoir, vers le bain de coagulation, la composition du film change.



**Figure III.6** : Schéma d'un diagramme de phase ternaire isotherme d'un mélange polymère, solvant et non-solvant [16].

Le passage des molécules de solvant vers le bain de coagulation est dû à l'interaction entre les molécules de solvant et les chaînes de polymère et au gradient de concentration entre le film et le bain de coagulation. Par conséquent, le nombre de molécules de solvant à l'intérieur du film devient insuffisant pour maintenir les chaînes de polymère en solution et deux phases distinctes apparaissent : une phase riche en polymère (composition B) et une phase pauvre en polymère (composition C). Plus précisément, la séparation de phase survient lorsque de fines gouttes de la solution pauvre en polymère (composition C) se forment à différents endroits dans la solution riche en polymère. La taille de ces gouttelettes augmente jusqu'à ce que la solution riche en polymère se solidifie pour former la membrane [16].

### III.2.8..8.Les techniques de caractérisation

Plusieurs méthodes existent pour l'analyse et la caractérisation des membranes synthétiques, on peut classer ces techniques selon deux catégories :

#### ➤ **L'analyse de la structure chimique**

Parmi les techniques qui servent cette analyse, on a la spectrométrie de photo électrons induits par rayons X (XPS), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en transmission (FTIR)

#### ➤ **La caractérisation morphologique**

Pour ce genre de caractérisation on a : La microscopie électronique à balayage (MEB), la Microscopie à Force Atomique (AFM), la microscopie optique la diffraction des rayons X et Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) .

Dans notre étude, on s'est intéressé à trois techniques d'analyse : La diffraction des rayons X, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en transmission et la microscopie optique. La DRX et l'infrarouge sont déjà expliqués dans le chapitre précédent, pour la microscopie optique c'est une technique de caractérisation morphologique moins précise que le MEB et AFM ; car elle est limitée par sa propre résolution [17].

## III.3. Partie expérimentale

### III.3.1.Liste des réactifs

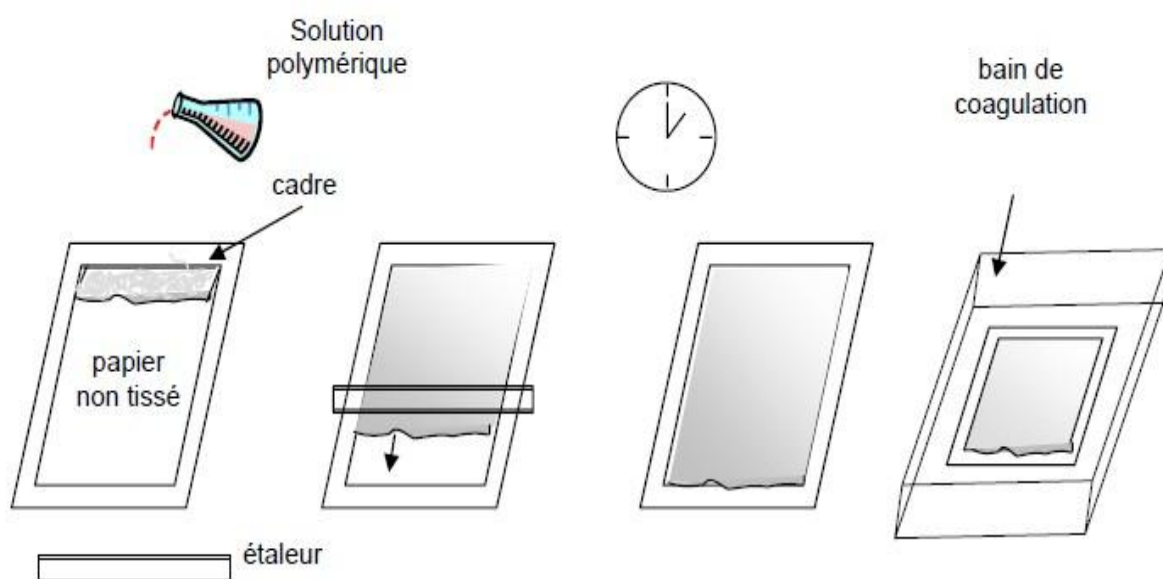
- ✓ **L'argile purifiée et activée** : argile préparée (voir chapitre 2)
- ✓ **le polymère** : Poly (vinylidène fluorine) (PVDF) fourni par la société SIGMA ALDRICH séché dans l'étuve pendant 24 heures pour éliminer l'humidité.
- ✓ **Le solvant** : diméthylformamide (DMF)
- ✓ **L'additif** : Le poly (vinylpyrrolidone) (PVP) fourni par la société de SIGMA ALDRICH

### III.3.2.Instruments utilisés

- ✓ **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque (OHAUS).
- ✓ **Agitateur** : deux agitateurs ont été utilisés, de marque Lab. Tech
- ✓ **Bain marie** : utilisé pour l'immersion des solutions polymère.
- ✓ **Bain ultra-son** : utilisé pour éliminer les bulles d'air.
- ✓ **Les verreries** :( béchers, ballons, pipettes, erlens, barreau magnétique).
- ✓ **Appareils de caractérisation** : Le spectroscope infrarouge à transformée de Fourier de marque Perkin Elmer, le microscope optique AXIOSCOP 40, et l'appareil de la diffraction des rayons X de marque Bruker D8.

### III.3.3.éparation des membranes

Les membranes sont préparées par la méthode de précipitation par immersion. Les solutions de dope sont obtenues par dissolution de polymère PVDF et additifs PVP+argile dans de Le DMF. Elles sont agitées pendant une nuit à température  $50\pm 1^{\circ}\text{C}$ , puis la verrerie (erlen ou ballon) qui contient cette solution, on l'a mis dans un bain ultra son pendant quelques minutes afin d'éliminer les bulles d'air. Les membranes sont préparées par étalement de la solution de polymère ensuite déposées dans un cadre fin. La membrane se forme en plongeant la solution de polymère dans un bain de non-solvant (l'eau) comme le montre le schéma suivant :





**Figure III.7** Procédure de préparation des membranes par dépôt sur un papier non tissé, Placé ensuite dans un cadre approprié puis plongé dans un bain de coagulation [16].

Il faut noter qu'on a préparé deux groupes de membranes :

- ✓ Groupe 1 : Les membranes sont préparées à partir de PVDF/PVP/Argile/DMF.
- ✓ Groupe 2 : Les membranes sont préparées à partir du PVDF/Argile/DMF.

### III.4.Résultats et discussions

La figure III.8 illustre une membrane parmi les membranes qu'on a synthétisées.



**Figure III.8** Membrane synthétisée

#### III.4.1.Calcul de la porosité

La porosité de la membrane est définie comme étant l'ensemble de vide par lequel le flux liquide traverse l'épaisseur filtrante. Pour effectuer ce calcul on s'est basé sur l'équation suivante [18] :

$$\varepsilon = \frac{\frac{(w_{\text{wet}} - w_{\text{dry}})}{\rho_w}}{\frac{(w_{\text{wet}} - w_{\text{dry}})}{\rho_w} + \frac{w_{\text{dry}}}{\rho_p}} \times 100 \quad (6)$$

- ✓  $w_{\text{wet}}$  : La masse de la membrane humide.
- ✓  $w_{\text{dry}}$  : La masse de la membrane sèche.
- ✓  $\rho_w$  : densité du polymère.
- ✓  $\rho_p$  : densité de l'eau.

**a) Groupe 1 : PVDF/PVP/Argile/DMF.**

Le Tableau III.1 représente le calcul de la porosité effectué pour les membranes à 10% d'argile 15% de PVP et les membranes à 20% d'argile et 5% de PVP.

En comparant les deux résultats, on peut constater que la membrane qui a un faible pourcentage d'argile a une porosité moyenne 45%, par contre celle qui a un grand pourcentage d'argile possède une grande porosité 77%. On peut dire que l'argile aide à améliorer la porosité c'est ce qui est en accord avec la littérature [19-21].

Tableau III.1 : Calcul de porosité pour le groupe 1

	<b>Masse humide</b>	<b>Masse sèche</b>	<b>Porosité</b>
<b>Membrane à 10% d'argile et 15%de PVP</b>	<b>1.0940</b>	<b>0.7051</b>	<b>45%</b>
<b>Membrane à 20% d'argile et 5% de PVP</b>	<b>3.4098</b>	<b>0.9790</b>	<b>77%</b>

**Groupe 2 : PVDF/Argile/DMF.**

Le tableau III.2 représente les calculs de pourcentage de la porosité pour les membranes qui ont seulement l'argile comme additif de pourcentage 5%, 10% et 17% , la porosité calculée respectivement 36% ,52% et 68 %. On constate que l'effet de l'ajout de l'argile est d'augmenter la porosité et c'est ce qui est toujours en accord avec la littérature [19-21]

Tableau III.2 : Calcul de porosité pour le groupe 2

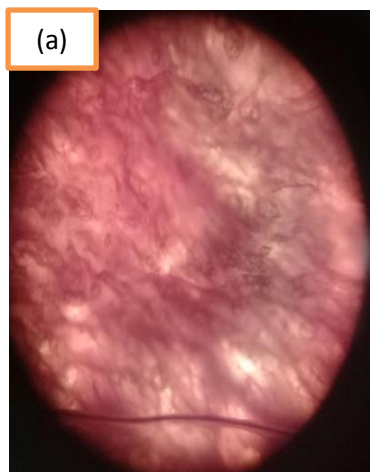
	Masse humide	Masse sèche	Porosité
Membrane à 5% d'argile	1.371	1.02	36%
Membrane à 10% d'argile	1.92	1.13	52%
Membrane à 17% d'argile	1.119	0.4565	68%

➤ **Comparaison entre les deux tableaux**

Si on compare entre les deux tableaux, on constate que la porosité augmente non seulement par l'augmentation du pourcentage d'argile mais aussi il y'a un autre facteur qui aide à améliorer ce paramètre c'est le polymère PVP c'est ce qui est prouvé par la littérature [22].

#### III.4.2..2.Résultats de la microscopie optique

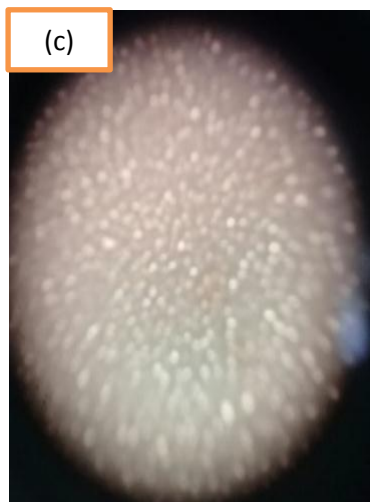
Afin de réaliser la caractérisation par le microscope optique, on a immergé chaque membrane des deux groupe dans l'indicateur coloré Noir ériochrome T (NET) pendant quelques minutes, puis on les a mis sous le microscope l'une après l'autre. Les résultats sont montrés dans la figure III.9 et III.10 pour le groupe 1 : PVDF/PVP/Argile/DMF et groupe 2 : PVDF/Argile/DMF respectivement.



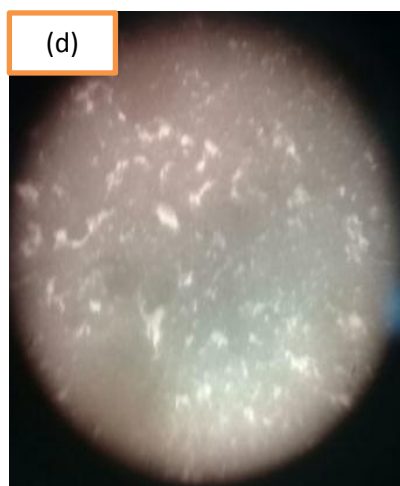
Membrane PVDF/PVP



Membrane PVDF/PVP/Argile



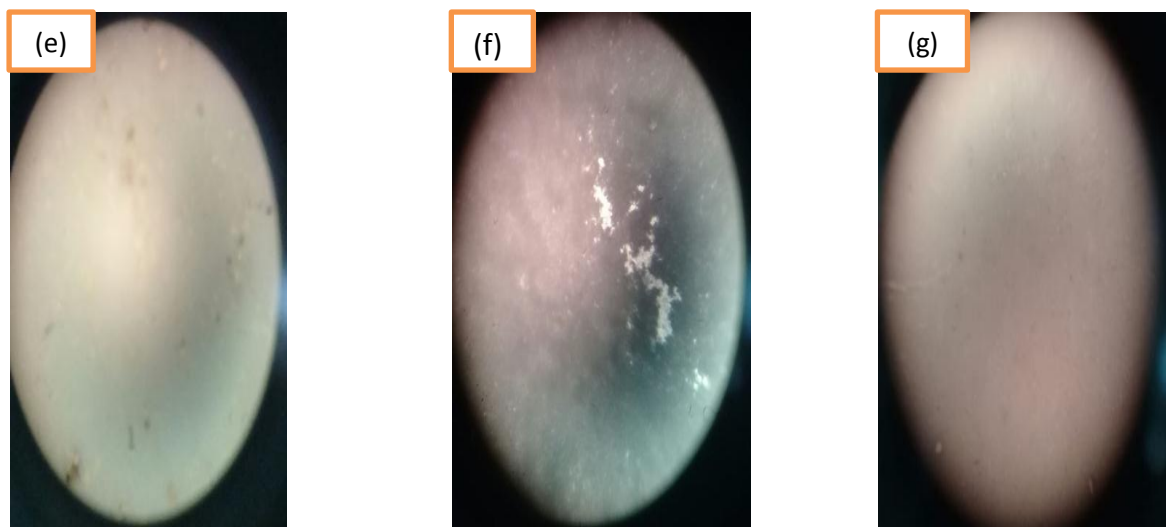
Membrane PVDF/PVP/Argile



Membrane PVDF/PVP/Argile

**Figure III.9** Microscopie optique groupe 1

Les images de microscope optique (40 $\times$ ) de films de PVDF/PVP/Argile montrent de nombreuses fractions de vide (les zones sombres) [23] qui sont formées pendant le processus de préparation des membranes.



**Figure III.10** Microscopie optique groupe 2

Les images de microscope optique (40×) de films de PVDF/Argile montrent toujours de nombreuses fractions de vide (les zones sombres) [23] qui sont formées pendant le processus de préparation des membranes, de là on peut dire que l'incorporation de l'argile dans les polymères augmente la porosité des membranes [19-21].

#### III.4.3. Résultats de caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR

Les spectres sont réalisés dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette technique nous a permis de déterminer la nature chimique des groupes fonctionnels. Il est à noter que les membranes synthétisées sont introduites dans le spectrophotomètre sous forme de film et non pas sous forme de pastille.

Le tableau III.3 résume les principales bandes caractéristiques aux polymères PVDF et PVP dans les membranes de M1 (membrane une) jusqu'à M4 à différents pourcentages de l'argile.

Il est à noter que :

- ✓ M1 : Membrane sans argile
- ✓ M2 : Membrane à 5% d'argile
- ✓ M3 : Membrane à 10% d'argile
- ✓ M4 : Membrane à 20% d'argile

✓ **Tableau III.3** : Principales bandes caractéristiques aux polymères et argile

Les bandes $\text{cm}^{-1}$	Argile	M1	M2	M3	M4
Déformation CH <sub>2</sub> du PVDF	—	1403.82	1403.82	1403.82	1403.82
Déformation de CF <sub>2</sub> du PVDF	—	762.28	762.28	762.28	762.28
Elongation de C-C du PVDF	—	1070.97	1070.97	1070.97	1070.97
Liaison C=O de PVP	—	1669.68	1669.68	1669.68	1669.68
Liaison C-N de PVP	—	1272.72	1272.72	1272.72	1272.72
Elongation CH <sub>2</sub> du PVP	—	1495.25	1495.25	1495.25	1495.25
Vibration d'élongation de la liaison O-H	3634.11	—	—	—	—
Si-O-Si	466.05	—	409.13	409.13	409.13
Liaison Si-O-Al	525.29	—	—	—	—
Vibration de valence de la liaison Si-O	1034.13	—	1072.56	1072.56	1072.56

Les bandes caractéristiques du PVDF à  $762.28\text{cm}^{-1}$ ,  $1070.97\text{cm}^{-1}$  et à  $1403.82\text{cm}^{-1}$  sont invariables dans toutes les compositions nanocomposites.

Il est également clair que les bandes caractéristiques de la montmorillonite comme les groupements O-H, Si-O-Al ont disparu dans les nanocomposites. Ceci indique que du moment que la matrice PVDF n'a pas été modifiée, les agents réactifs ont peut être affecté la structure de l'octaèdre de l'argile. Ces changements pourraient améliorer le processus de l'exfoliation [27].

➤ **Spectre infrarouge d'une membrane sans argile**

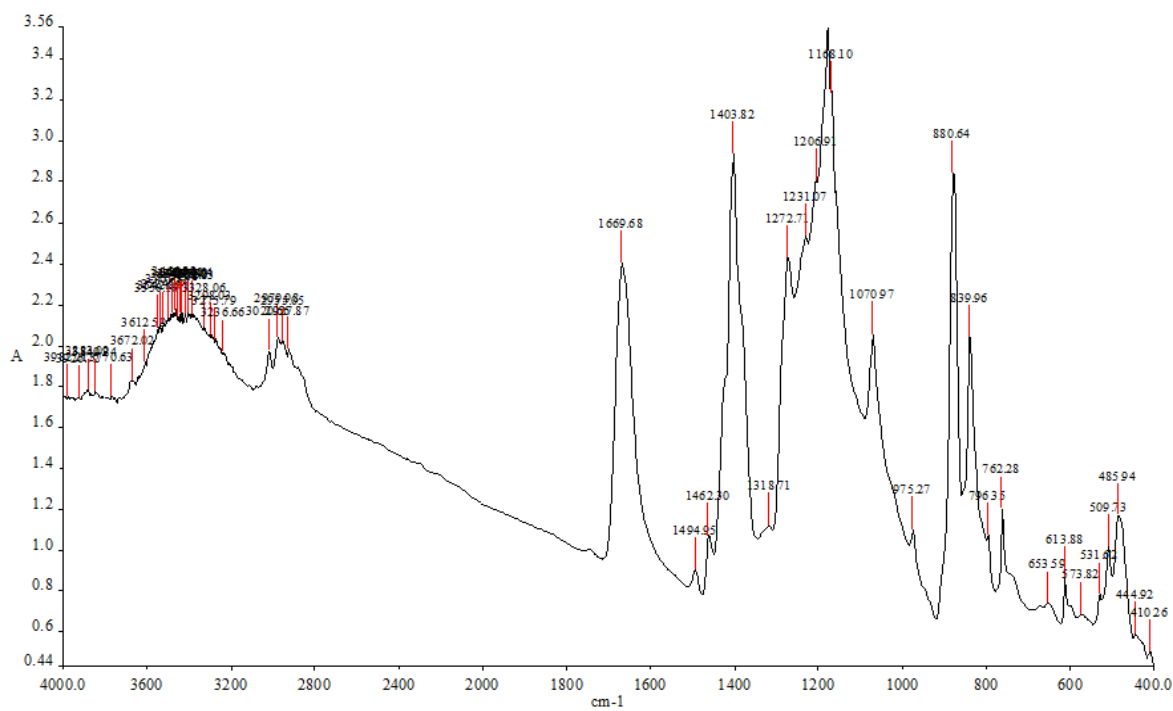


Figure III.11 Spectre infrarouge d'un film de membrane M1 sans argile

➤ Spectre infrarouge d'une membrane à argile



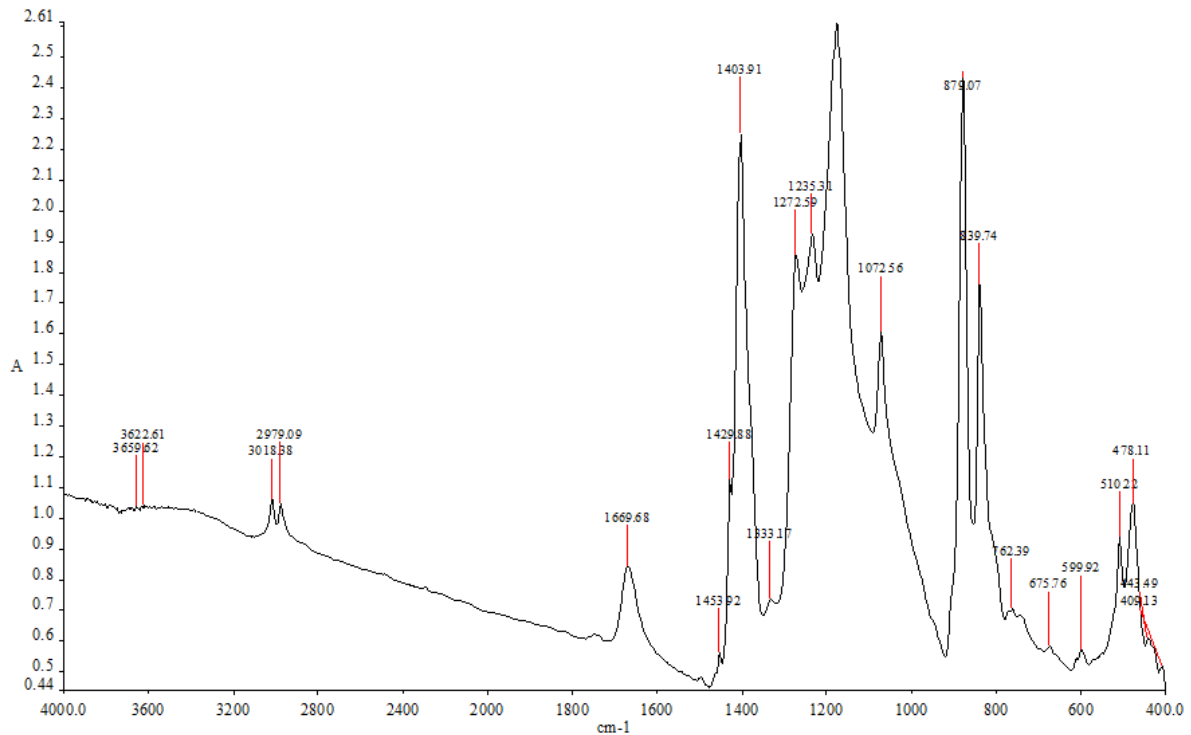
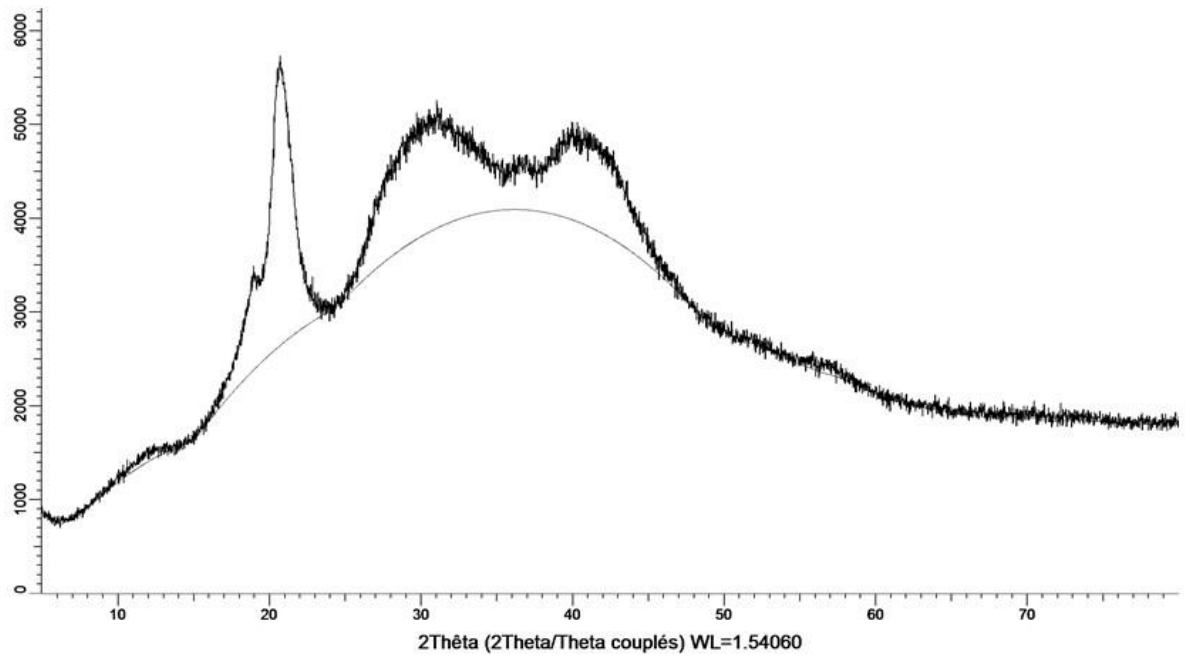


Figure III.12 Spectre infrarouge d'un film de membrane à argile.

#### III.4.4. Résultats d'analyse par diffractométrie RX

##### ➤ Diffractogramme de membrane sans argile

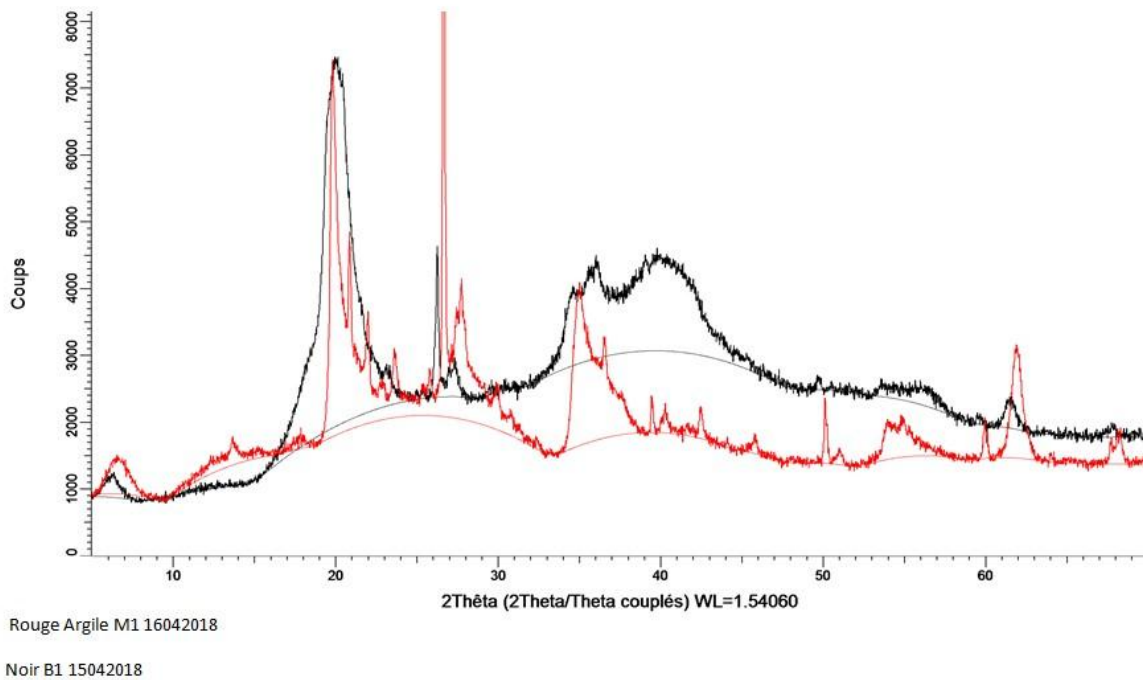
En comparant les spectres de base de l'échantillon PVDF, PVP, et la montmorillonite testés au laboratoire et tirés de la bibliographie, on a pu constater que le spectre de M1 qui est représenté dans la figure au-dessous, confirme bien que l'échantillon est formé d'un mélange de PVDF et PVP par la présence de pic situé à  $2\theta=20.19^\circ$  indiquant la position d'un atome appartenant à PVP [24], et les pics situés à  $2\theta = 36.10^\circ$  et  $2\theta = 39.12^\circ$  appartenant à PVDF [25,26].



**Figure III.13** Diffractogramme RX de membrane M1 sans d'argile

➤ **Diffractogramme d'une membrane à argile :**

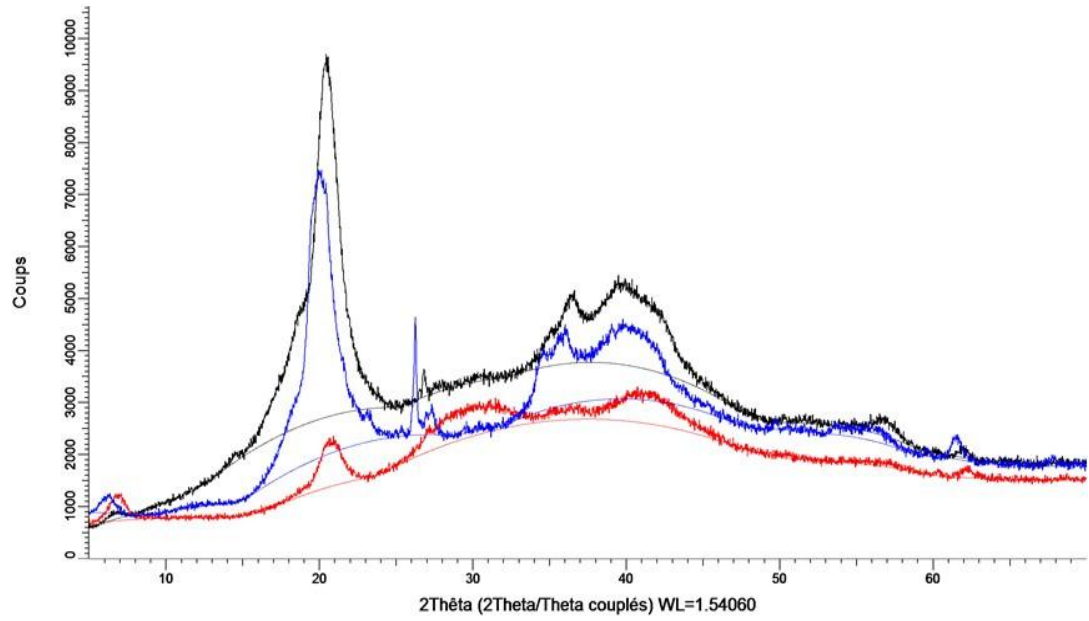
Dans ce spectre, on constate l'apparition d'une nouvelle bande situé à  $2\theta = 21^\circ$  indiquant la présence d'une bande spécifique appartenant à la montmorillonite prouvé par les spectres DRX de la montmorillonite et les spectres recueillis de la bibliographie [25,26].



**Figure III.13** Diffractogramme RX de membrane à argile

➤ **Diffractogramme d'une membrane à différents pourcentages d'argile**

La figure (III-14) représente les spectres DRX des membranes de PVDF avec argile. Ces diffractogrammes sont presque superposables et on constate que dans chaque spectre il y'a la présence de la bande spécifique appartenant à la montmorillonite  $2\theta = 21^\circ$  [25,26], la seule différence entre ces spectres apparue dans leurs intensités.



B3 Noir  
 B2: Rouge  
 B1 Bleu

**Figure III.14** membrane à différents pourcentages d'argile

## Conclusion

Dans ce travail, on a élaboré une synthèse de membranes mixtes par la méthode d'inversion de phase, en prenant comme matrice un polymère Poly (vinylidène fluorine) (PVDF), l'additif qui est La poly (vinylpyrrolidone) (PVP) et comme nanocharge une argile purifiée et activée. Les matériaux de départ et les nanocomposites élaborés sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de l'infrarouge FTIR et la spectroscopie optique. En comparant d'une part, les spectres obtenus par FTIR et la DRX de membranes avec et sans argile, on a pu constater l'apparition d'un nouvel pic spécifique appartenant à la montmorillonite  $2\theta=21^\circ$  [25,26] pour la DRX, et pour FTIR une déformation de Si-O-Si à la position octaédrique à  $409.13\text{cm}^{-1}$ . Cette nouvelle bande nous a confirmé l'intercalation de l'argile dans le polymère.

D'autre part la microscopie optique montre de nombreuses fractions de vide (les zones sombres) [23] qui sont formées pendant le processus de préparation des membranes, delà on peut dire que l'incorporation de l'argile dans les polymères augmente la porosité des membranes [19-21].

Il est à noter que plus l'analyse chimique des membranes par FTIR la caractérisation morphologique à l'aide de la DRX et la microscopie optique, des calculs de porosités sont effectués ,où on a remarqué l'augmentation de la porosité avec l'augmentation du pourcentage d'argile et c'est ce qui est en accord avec la littérature prenant comme exemple la membrane à 5% d'argile a eu une porosité de 36% tandis que celle qui a un pourcentage de 10% d'argile a eu une porosité de 52%.

## Références Bibliographiques

- [1] M. Alexandre, P. Dubois. (2000). Nanocomposites de silicate à couches polymériques: préparation, propriétés et usages d'une nouvelle classe de matériaux. *Materials Science and Engineering*, 28- 1-63.
- [2] S.S. Ray, M. Okamoto(2003).Polymer / nanocomposites couches de silicate: une revue de la préparation au traitement. *Progress in polymer science*, 28, N ° 11, 1539-1641.
- [3] M-J. Han, S-T. Nam. (2002). Variation thermodynamique et rhéologique de la solution de polysulfone par PVP et son effet dans la préparation de la membrane d'inversion de phase. *Journal of Membrane Science* 202, 55-61.
- [4].I.Khay. (2012).Univ.Limoges FST, Eco.Doc.Scién.*Ing en Mat.Mec.Eng et Aéron*,18
- [5] A. Rachini, J. Mieche-Brendle, D.Burge.(2007). *Nanocomposites argile/polymère par photo polymérisation synthèse et caractérisation* .Université de Haute-Alasace, France.
- [6] S. J. Ahmadi, Y. D. Huang et W. LI. (2004). Synthetic Routes, Properties and Future Applications of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Journal of Materials Science*, Vol. 39, p 1919-1925.
- [7] Q. H. Zeng, A. B. YU, G. Q. LU et D.R. Paul.(2005). Clay - Based Polymer Nanocomposites : Research and Commercial Development. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 5, p 1574-1592.
- [8] NECHAD A. (2009).*Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggaiä*. Université Hassiba Benbouali, Chlef.
- [9] BENHADDOU H. (2014). *Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide Volumique(MLV)*.Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen.
- [10] S.Livi. (2007).*Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polyéthylène et de montmorillonite modifiée par des liquides ioniques*. Université de Can, France.
- [11] J E Mark. (1999).Polymer Data Handbook. *OXFORD UNIVERSITY PRESS, ISBN* 0195107896 / 0-19-510789-6, p.949-955.

[12] Zhang W., Wahlgren M., Sivik B. (1989). Membrane characterization by the contact angle technique: II. Characterization of UF membranes and comparison between the captive bubble and sessile drop as methods to obtain water contact angles. *Desalination* 72, 263-273.

[13] Remigy J.-C., Desclaux S. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules. *Les techniques de l'ingénieur J 2 791*, pages 1-20.

[14] J.F. Hester, A.M. Mayes. (2002). Design and performance of foul-resistant poly (vinylidene fluoride) membranes prepared in a single-step by surface segregation. *Journal of Membrane Science* 202, 119–135.

[15] A. Bottino, G. Camera-Roda, G. Capannelli and S. Munari. (1991). The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation. *Journal of Membrane Science*, 57, 1-20.

[16] BARBAR. R. (2006). *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 deméthylcellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation* Institut National Polytechnique de Lorraine.

[17] G. U. S. Survey. A laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction [en ligne]. *Disponible sur* : < <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clay.htm>>.

[18] C.S. Ong et al. *Desalination and Water Treatment Preparation and characterization of PVDF–PVP–TiO<sub>2</sub> composite hollow fiber membranes for oily wastewater treatment using submerged membrane system.*

[19] A. Rahimpour, M. Jahanshahi, A. Mollahosseini, B. Rajaeian. (2012). Structural and performance properties of UV-assisted TiO<sub>2</sub> deposited nano-composite PVDF/SPES membranes. *Desalination* 285 ,31–38.

[20] Y. Yang, H. Zhang, P. Wang, Q. Zheng, J. Li. (2007). The influence of nano-sized TiO<sub>2</sub> fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *J. Membr.Sci.* 288 ,231–238.

[21] L.Y. Yu, H.M. Shen, Z.L. Xu. (2009). PVDF-TiO<sub>2</sub> composite hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by TiO<sub>2</sub> sol–gel method and blending method. *J. Appl. Polym. Sci.* 113, 1763–1772.

[22] Z. Yuan, X. Dan-Li, Porous PVDF/TPU blends asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of hydrophilic additive PVP (K30). *Desalination* 223, 438–447.

[23] Yuh-Chung Hu 1, Wei-Li Hsu, Yi-Ta Wang, Cheng-Tao Ho and Pei-Zen Chang. (2014) Enhance the Pyroelectricity of Polyvinylidene Fluoride by Graphene-Oxide Doping. *Sensors* 14, 6877-6890. Doi:10.3390/s140406877.

[24] M-J. Han, S-T. Nam. (2002). Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane. *Journal of Membrane Science* 202, 55–61.

[25] B. Zielin' ska, E. Borowiak-Palen, R.J. Kalenczuk. (2010). A study on the synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> derived nanostructures. *Mater Sci.* 28,625–637.

[26] E. Yuliwati, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.A. Kassim, M.S. Abdullah(2011). Characterization of surface-modified porous PVDF hollow fibers for refinery wastewater treatment using microscopic observation. *Desalination*283, 206–213.

[27] Belhadji Djamil. (2010). *Synthèse et caractérisation des composites polyéthylène dioxyde thiophène-Maghnite/Fe*. Université ES-SINIA, Oran.



## Conclusion générale

Cette étude a un double objectif, l'élaboration de synthèse des membranes à base de polymères et argile par la méthode d'inversion de phase d'une part, et la caractérisation de l'argile qu'on va utiliser autant que nanocharge d'autre part. L'échantillon argileux provenant d'un gisement du Nord-Est de la région de Maghnia est traité et activé puis intercalé à différents pourcentages dans le poly (fluorure de vinylidène) PVDF et Le poly (vinylpyrrolidone) PVP, dans le but d'étudier son influence sur la porosité des membranes. La montmorillonite est caractérisée par la DRX, FTIR. Ces deux techniques ont permis de comparer entre l'argile brute et l'argile traitée, le spectre infrarouge a montré deux bandes spécifiques d'absorption :

Une bande située à  $3634.11 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements O-H internes, et l'autre située à  $1640.19 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement O-H de l'eau de constitution.

l'argile traitée est composée de quartz ( $\text{SiO}_2$ ), dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), la DRX a permis de constater l'absence de la bande de calcite qui se situe à  $2\theta=39^\circ$  dans le spectre de l'argile brute.

Les membranes composites synthétisées sont aussi caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de l'infrarouge FTIR et la spectroscopie optique. En comparant d'une part, les spectres obtenus par FTIR et la DRX de membranes avec et sans argile, on a pu constater l'apparition d'un nouvel pic spécifique appartenant à la montmorillonite  $2\theta=21^\circ$  [25,26] pour la DRX, et pour FTIR une déformation de Si-O-Si à la position octaédrique à  $409.13 \text{ cm}^{-1}$ . Cette nouvelle bande a confirmé l'intercalation de l'argile dans le polymère [27].

D'autre part la microscopie optique montre de nombreuses fractions de vide (les zones sombres) [23] qui sont formées pendant le processus de préparation des membranes, de là on peut dire que l'incorporation de l'argile dans les polymères augmente la porosité des membranes [19-21].

Il est à noter que plus l'analyse chimique des membranes par FTIR la caractérisation morphologique à l'aide de la DRX et la microscopie optique, des calculs de porosités sont effectués ,où on a remarqué l'augmentation de la porosité avec l'augmentation du pourcentage d'argile et c'est ce qui est en accord avec la littérature prenant comme exemple la membrane à 5% d'argile a eu une porosité de 36% tandis que celle qui a un pourcentage de 10% d'argile a eu une porosité de 52%.

# ملخص

يهدف هذا العمل إلى إعداد تخلُّق الغشِّة الممتدة إلى البوليمرات والطين بواسطة طريقة انعكاس الطور من جهة، من جهة أخرى. تتم معالجة وتكثيف العُنَّة الطُّنِّية من nanofiller وتوصُّف الطُّنِّ الذي سٌستخدمه المرء بقدر ما يُستخدم الوعاء الشمال الشرقى مُنطقة مغنِّة ومن ثم تم مزجها بنسب مختلفة لقبول فُنِّ بول فُنِّ ل فُنِّ ل (فُنِّ ل فُنِّ ل فلوراد) (السُّنِّة وبول بول فُنِّ ل كلوراد) فُنِّ ل ب رولر دون (من أجل الدراسة تأثُّره على مسامِّة الغشِّة. طرق التوصُّف الممتخدمة المجهر الضوئى، مطافئُّة الأشعة تحت الحمراء فُ هذه الدراسة هُ: حُود الأشعة

الكلمات المفتاحية: الطُّنِّ المعالج، البوليمرات، الغشِّة المختلطة، المسامِّة، المجهر الضوئى

## Résumé

Ce travail a pour objectif l'élaboration de synthèse des membranes à base de polymères et argile par la méthode d'inversion de phase d'une part, et la caractérisation de l'argile qu'on va utiliser autant que nanocharge d'autre part. L'échantillon argileux provenant d'un gisement du Nord-Est de la région de Maghnia est traité et activé puis intercalé à différents pourcentages dans le poly (fluorure de vinylidène) PVDF et Le poly (vinylpyrrolidone) PVP, dans le but d'étudier son influence sur la porosité des membranes. Les méthodes de caractérisation qui ont servi cette étude sont : La diffraction des rayons X, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en transmission FTIR et la microscopie optique.

**Mots clé :** l'argile traitée, les polymères, membranes mixtes, porosité, FTIR, DRX, microscopie optique.

## Abstract

This work aims at the elaboration of synthesis of the membranes based on polymers and clay by the method of phase inversion on the one hand, and the characterization of the clay which one will use as much as nanofiller on the other hand . The clay sample from a Northeast deposit in the Maghnia region is processed and activated and then mixed at different percentages in PVDF poly (vinylidene fluoride) and PVP poly (vinylpyrrolidone), in order to study its influence on the porosity of the membranes. The characterization methods used in this study are: X-ray diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy in FTIR transmission and optical microscopy.

**Key words:** treated clay, polymers, mixed membranes, porosity, FTIR, XRD, light microscopy.