



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID – TLEMCCEN

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^{elle} BELALIA Sihem Zahia

Sur le thème

Préparation des membranes à base des matériaux polymères et inorganiques

Soutenue publiquement le 27/06/2018 A Tlemcen devant le Jury composé de :

M^{me}. Baba Ahmed Nouria	Président	MCA	Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen.
Mr. Chabane Mustapha	Encadreur	MCB	Centre universitaire Salhi Ahmed Naama.
Mr. Dahmani Benamar	Co-Encadreur	Professeur	Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen.
Mr. Melkaoui Chikh	Examineur	Attaché de recherche	CRAPC.

Année Universitaire 2017/2018

Remerciement

Je remercie ﷻ tout d'abord qui m'a guidé tout au long de mes études et m'a permis d'arrivé à ce niveau.

Je tiens à remercier Le directeur de laboratoire de recherche de spectrochimie et pharmacologie structurale de l'Université de Tlemcen le professeur **DAHMANI Benamar**, pour son bien accueillir et sa serviabilité durant la préparation de ce mémoire.

Mes vifs remerciements s'adressent au Docteur **CHAEBANE Moustafa** maitre de conférences au centre Universitaire Salhi Ahmed de Naama de m'avoir encadré durant ce travaille par son aide énorme et serviabilité et tous ces conseils bénéfique.

Je tien a remercié encore le Co-Encadreur, **Professeur DAHMANI Benamar** Professeur de Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, pour son soutien et conseils.

Je remercie pareillement Docteur **BABA AHMED Nouria** maitre de conférence dans l'université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, pour l'honneur d'accepté de présider le jury.

Je tien a remercié Monsieur **MELKAOUI Chikh** Attaché de recherche CRAPC, pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de examiné ce travaille.

Je remercie tous l'équipe de travaille du Laboratoire de recherche de Spectrochimie et Pharmacologie structurale de l'Université de Tlemcen, qui nous a beaucoup aidé a réalisé ce travaille.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chères parents que rien ne peut se réaliser sans leur présence, sacrifice amour et serviabilité.

Mon chère père qui m'a appris à ne jamais abandonnée et d'aller toujours jusqu'au bout.

Ma chère maman qu'elle m'a appris qu'il existe des merveilles après chaque difficile épreuve.

A mes chères Sœurs et meilleurs amies, Soumia et Sanaa pour leur présence dans ma vie, et qui m'ont toujours poussé à être meilleur.

Mes chers frères, Boumediene et Abed El Kader qui ont toujours créé la différence dans ma vie, merci d'être là.

A mon grand-père Abed El Kader qui a croyais en nous et toujours souhaité notre réussite. Et tous mes grands-parents Zahia, Bekai et Kheira que الله puisse les accueillir dans son vaste paradis.

ملخص

تركز دراسة هاته الأطروحة على إعداد الأغشية المركبة باستعمال مادتين مختلفتين مادة البوليمر ومواد غير عضوية، بالاعتماد على طريقة انعكاس الطور.

حيث تتم دراسة تأثير إضافة مواد مختلفة على التركيب المورفولوجي للبوليمير PVDF والدراسة لا مائية للأغشية المركبة، باستخدام المجهر وطريقة زاوية الاتصال، وكذلك الطرق الطيفية DRX و FTIR لدراسة التفاعلية بين المواد المختلفة المضافة للبوليمير .

الكلمات المفتاحية: أغشية، مركبة، مادة البوليمير، مادة غير عضوية، FTIR .DRX.

Abstract

The study of this thesis focuses on preparation of composite membranes by two different materials: polymer and inorganic, using the phase inversion method.

Two types of membrane are synthesized; the first based on a single PVDF polymer material and an inorganic material SiO₂, and second based on PVDF and two inorganic materials SiO₂ and ZnO.

This study is done with the aim of studying the effect of the addition of different materials on the morphological structure of PVDF and the hydrophobicity of the synthesized membranes, using a microscope and the contact angle method, as well as the spectroscopic methods DRX and FTIR for the study of the reactivity between the different materials.

Key words: membranes, composite, materials polymer, materials inorganic, FTIR, DRX.

Résumé

Notre étude s'intéresse à la synthèse des membranes composites de deux matériaux différents organique et inorganique, par la méthode d'inversion de phase.

Deux types de membranes sont synthétisées, la première à base d'un seul matériau polymère PVDF et un matériau inorganique SiO₂, et la seconde à base de PVDF et deux matériaux inorganiques : la Silice (SiO₂) et l'Oxyde de Zinc (ZnO).

Cette étude est faite dans le but d'étudier l'effet de l'ajout de différents matériaux sur la structure morphologique du PVDF et l'hydrophobicité des membranes synthétisées, en utilisant un microscope et la méthode de l'angle de contact, ainsi que les méthodes spectroscopique DRX et FTIR pour l'étude de la réactivité entre les différents matériaux.

Mots clés: Membrane, DRX, FTIR, Matériaux Polymère, matériaux Inorganique, composite.

Table de matière

Liste des abréviations

Liste des Figures

Liste des tableaux

Introduction général..... 9

Chapitre I: Étude Bibliographique

I.1	Les membranes.....	12
I.1.1	Historique	12
I.1.2	Définition	12
I.1.3	Propriétés des membranes	13
I.1.3.1	La géométrie	13
I.1.3.1.1	Module plan.....	13
I.1.3.1.2	Module spirale.....	14
I.1.3.1.3	Module tubulaire	15
I.1.3.1.4	Module à fibre creuse.....	15
I.1.3.2	Structure des membranes.....	16
I.1.3.2.1	Membranes symétriques (isotrope)	16
I.1.3.2.2	Membranes asymétriques (anisotrope).....	17
I.1.3.3	Nature des membranes	18
I.1.3.3.1	Membrane organique.....	18
I.1.3.3.2	Membrane inorganique	18
I.1.3.3.3	Membrane hybride	19

I.1.3.4 Procédés de séparation membranaire	19
I.1.3.4.1 Filtration membranaire	19
I.1.3.4.2 Osmose inverse	20
I.1.3.5 Mise en œuvre de la membrane	23
I.1.3.6 Colmatage	23
I.1.3.7 Nettoyage de la membrane	24
I.1.4 Caractéristiques de membrane	25
I.1.4.1 La sélectivité.....	25
I.1.4.2 La perméabilité.....	25
I.1.4.3 Seuil de coupure	26
I.1.4.4 La résistance hydraulique	26
I.1.4.5 La porosité	27
I.2 Matériaux Membranaires	27
I.2.1 Matériaux polymères	27
I.2.1.1 Choix du polymère	28
I.2.1.2 Propriétés du PVDF	29
I.2.1.3 Additif.....	30
I.2.1.4 Préparation de membranes par inversion de phase.....	31
I.2.2 Matériaux inorganiques (naturel)	32
I.2.2.1 Choix des matériaux.....	32
I.2.2.2 Synthèse des membranes composites.....	35
I.3 Méthodes de caractérisation	36

I.3.1	Diffraction des rayons X (DRX)	36
I.3.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	36
I.3.3	Microscope électronique à balayage (MEB)	37

Chapitre II: Partie expérimentale

II.1	Introduction à la méthode de travail	39
II.2	Matériel utilisé	39
II.3	Liste des réactifs	39
II.3.1	Les polymères utilisés	39
II.3.2	Solvant utilisé	39
II.3.3	Matériaux inorganiques utilisés	40
II.4	Caractérisation des réactifs	40
II.4.1	Caractérisation des réactifs par FTIR	40
II.4.2	Caractérisation des réactifs par DRX	43
II.5	Protocole expérimental	45
II.5.1	Préparation d'une membrane pure	45
II.5.2	Préparation d'une membrane mixte PVDF/PVP/SiO₂	47
II.5.3	Préparation d'une membrane mixte PVDF/SiO₂/ZnO/PVP	47

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1	Caractérisation des membranes par FTIR	50
III.1.1	Caractérisation de la membrane pure sans matériaux inorganiques	50
III.1.2	Caractérisation de la membrane composite PVDF/PVP/SiO₂	52
III.1.3	Caractérisation des membranes mixtes PVDF/PVP/SiO₂/ZnO	56

III.2	Caractérisation des membranes par Diffraction des rayon X	60
III.2.1	Caractérisation de la membrane pure sans matériaux inorganiques	60
III.2.2	Caractérisation de la membrane composite PVDF /PVP/SiO₂.....	64
III.2.3	Caractérisation des membranes mixtes PVDF/PVP/SiO₂/ZnO.....	69
III.3	Étude de la porosité	77
III.4	Étude des caractères hydrophiles des membranes	80
	Conclusion.....	82
	Perspectives	
	Références	

Liste des abréviations

A	Perméabilités
C _A	La concentration d'une espèce à retenir dans la solution
C _P	La concentration de la même espèce dans le perméat.
DRX	Diffraction de rayon X
DMF	Diméthylformamide
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
IP	Immersion par précipitation
J _p	Le flux de perméat
MEB	Microscope électronique à balayage
PVDF	Poly vinylidene fluorine
PVP	Polyvinylpyrrolidone
PE	Poly (éthylène)
PS	Poly sulfone
PP	Polypropylène
Q _p	Débit volumique du perméat
R _m	Résistance hydraulique
T _R	Taux de rejet

Liste des Figures

Figure I.1: Schéma représentatif d'une membrane.....	13
Figure I.2: Configuration générale du module plan.....	14
Figure I.3: Configuration générale du module spirale [8].	14
Figure I.4: Module à membrane tubulaire [9].....	15
Figure I.5: Configuration générale du module à fibre creuse[5].....	15
Figure I.6: Structures des membranes (a) asymétrique, (b) symétrique poreuse	18
Figure I.7: Principe d'osmose inverse	21
Figure I.8: Schéma du principe de la filtration frontale et de la filtration tangentielle [15]	23
Figure I.9: Schéma des différents mécanismes de colmatage [15]	24
Figure I.10: Structure chimique du PVDF.....	29
Figure I.11: Schéma de la méthode d'inversion de phase [20]	32
Figure I.12: Spectre FTIR de ZnO	33
Figure I.13: Spectre DRX de ZnO	33
Figure I.14: Diagramme DRX du SiO ₂ [36]	34
Figure I.15: Spectre FTIR de SiO ₂	35
Figure II.1: Matériel de la caractérisation par FTIR.....	41
Figure II.2: Spectre de silice par FTIR	42
Figure II.3: Spectre PVDF par FTIR	42
Figure II.4: Étapes de caractérisation par DRX.....	44
Figure II.5: Protocole expérimentale de la préparation d'une membrane	45
Figure II.6: Formation de la membrane par la méthode d'inversion de phase.....	46
Figure II.7: Une membrane synthétisée.....	46
Figure III.1: Spectre de PVP par FTIR [20]	50
Figure III.2: Spectre FTIR de la membrane M0 (0% silice)	51
Figure III.3: Spectre FTIR de la membrane M1	52
Figure III.4: Spectre FTIR de la membrane M2.....	54
Figure III.5: Spectre FTIR de la membrane M3	54
Figure III.6: Spectre FTIR de la membrane M4.....	55
Figure III.7: Spectre FTIR de la membrane M5	56
Figure III.8: Spectre FTIR de la membrane M6.....	58

Figure III.9: Spectre FTIR de la membrane M7	58
Figure III.10: Spectre FTIR de la membrane M8	59
Figure III.11: Profil XRD du film polymère PVP [35]	61
Figure III.12: Diagramme RX de PVP [34]	61
Figure III.13: Diagramme de diffraction des rayons X des films de PVDF.....	62
Figure III.14: X-ray diffraction patterns of PVDF and PVDF/30B nanocomposites membranes [41]..	62
Figure III.15: Diagramme RX de la membraneM0	63
Figure III.16: Analyse DRX des échantillons de SiO ₂ : (a)	64
Figure III.17: Diagramme RX de la membraneM1	65
Figure III.18: Diagramme RX de la membraneM2	66
Figure III.19: Comparaison entre les deux diffractogrammes RX des membranes M1 et M2 ...	66
Figure III.20: Diagramme RX de la membraneM3	67
Figure III.21: Comparaison entre les deux diffractogrammes RX des membranes M2 et M3 ...	67
Figure III.22: Diagramme RX de la membraneM4	68
Figure III.23: Comparaison entre les deux diffractogrammes RX des membranes M3 et M4 ...	68
Figure III.24: Diagramme RX de ZnO[43]	69
Figure III.25: Diagramme RX de la silice	70
Figure III.26: Diagramme RX de (a) SiO ₂ amorphe; (b) ZnO-SiO ₂ -pH 5 ; et (c) ZnO-SiO ₂ -pH 7 [44]	70
Figure III.27: Diagramme RX de la membraneM5	71
Figure III.28: Comparaison entre les diagrammes RX de l'échantillon des membranes M5, M1 et M0.....	71
Figure III.29: Diagramme RX de la membraneM6	73
Figure III.30: Comparaison entre les diagrammes RX des échantillon des membranes M6 et M5.....	73
Figure III.31 : Diagramme RX de la membraneM7.....	74
Figure III.32: Comparaison entre les diagrammes RX des échantillon des membranes M6 et M7	74
Figure III.33: Diagramme RX de la membrane M8	76
Figure III.34: Comparaison entre les diagrammes RX des échantillons M7 et M8.....	76
Figure III.35: Photo des membranes par microscope, (a) M1, (b) M2,.....	79
Figure III.36: Étude de l'hydrophilicité par l'angle de contact de l'eau	80

Liste des tableaux

Tableau I.1: Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [8].....	16
Tableau I.2: Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [9]	22
Tableau I.3: Avantages et inconvénients des matériaux polymères	28
Tableau II.1: Caractérisation des produits chimiques utilisés	40
Tableau III.1: Calcul de la porosité des membranes	78

Introduction générale

La séparation membranaire est une technologie qui permet principalement la séparation et l'enrichissement d'une solution par ses procédés de séparation qui présentent des avantages multiples vis-à-vis d'autres technologies de séparation.

Leur faible consommation d'énergie, leur fonctionnement facile ainsi que leur coût faible les rendent de plus en plus utilisées dans l'industrie agroalimentaire, le traitement des eaux, l'industrie chimique et pharmaceutique, elles jouent aussi un rôle important dans les applications liées à l'énergie et l'environnement [9].

Les matériaux organiques ont connu une large utilisation dans la formation des membranes industrielles grâce à leur forte capacité de formation de membrane ainsi que leur coût faible. Différents matériaux polymères ont été utilisés y compris le poly sulfone (PS), le polyéthylène (PE) et le poly fluorure de vinylidene (PVDF). Parmi ces matériaux, le PVDF est considéré comme le matériaux leader dans la formation des membranes organiques depuis 1980 grâce à ces propriétés mécaniques, sa résistance chimique et sa stabilité thermique, l'inconvénient de ce matériau reste sa nature hydrophobe qui entraîne souvent un encrassement de la membrane et une diminution de perméabilité, ce qui limite leur utilisation dans le traitement des eaux ainsi que dans d'autres applications [45]. La durée de vie limitée des membranes organique est considérée comme un facteur limitant de leur utilisation dans l'industrie.

D'un autre côté les membranes inorganique ou céramique ont une résistance chimique plus élevée et une durée de vie plus longue mais elles sont généralement très chères avec une faible capacité de formation de membrane.

Donc, dans le but d'améliorer les performances, la sélectivité, la durée de vie ainsi que la perméabilité des membranes et l'hydrophilicité de PVDF, des études ont été entamées dans le but de combiner les propriétés des membranes organiques et inorganiques par la formation d'une membrane composite qui consiste en l'ajout de différents matériaux inorganiques hydrophiles à la solution de PVDF, afin d'incorporer des propriétés hydrophiles de ces matériaux inorganique dans les membranes PVDF hydrophobes [45]. Tels que l'ajout de : Dioxyde de Titane (TiO_2), le Dioxyde de Zirconium (ZrO_2), Silice (SiO_2), l'Alumine (Al_2O_3), l'Oxyde de Zinc (ZnO) [26].

Parmi les différents matériaux inorganiques utilisés, la Silice a attiré le plus d'attention grâce à ses propriétés physiques, chimiques, sa réactivité et sa stabilité thermique.

L'application des membranes mixtes à base des matériaux naturels et de polymères connaît une large utilisation dans le domaine de l'industrie depuis 1990, et cela dans le but d'améliorer l'efficacité de séparation et l'augmentation de la production du produit. Mais surtout d'aboutir à des membranes biodégradables qui ne représentent aucun risque pour l'environnement.

Le but de ce mémoire est la préparation des membranes composites à base de matériau polymère PVDF par l'ajout d'un matériau inorganique SiO_2 (Silice), et une synthèse à base de deux matériaux inorganiques : Silice (SiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) mélangés au même matériau polymère PVDF et PVP comme additif.

La synthèse des membranes est réalisée par la méthode d'inversion de phase (précipitation par immersion) au niveau du laboratoire de recherche en spectrochimie et pharmacologie structurale, une étude spectroscopique est faite par deux méthodes complémentaires : la spectroscopie infrarouge de fourrière FTIR et la diffraction de rayon X(DRX). Cette étude permet de clarifier la réactivité entre les matériaux utilisés dans la synthèse des membranes ainsi que l'influence des différents matériaux ajoutés sur la structure des membranes PVDF.

Ce mémoire sera réparti en trois chapitres :

- **Chapitre I:** Étude bibliographique sur les membranes, leurs propriétés et leurs procédés de séparation ainsi qu'une étude sur les matériaux membranaire.
- **Chapitre II:** Partie expérimentale, où on va présenter la synthèse des membranes mixte par la méthode d'inversion de phase.
- **Chapitre III:** Résultat et discussion, on va discuter les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation.
- Conclusion et perspectives.

Chapitre I

Étude Bibliographique

I.1 Les membranes

I.1.1 Historique

Au cours des 40 dernières années, les membranes ont évolué d'un outil de laboratoire à un produit industriel ayant un impact technique et commercial important. Historiquement, la première apparition des membranes était en 1930 par William Elford qui a développé la première membrane de filtration qu'il a utilisé dans le domaine médical [1], la découverte séminale a transformé la séparation par membrane d'un laboratoire à un procédé industriel au début des années 1960 [2]. Le système d'approvisionnement en eau potable en Allemagne et ailleurs en Europe était sévèrement dégradé à cause des raids aériens. Il y avait donc un besoin urgent d'une alternative efficace et de filtres pour tester la sécurité de l'eau, donc, pour cette raison, les procédés membranaires ont été utilisés pour la première fois dans le domaine industriel et ont offert des solutions de rechange plus classiques pour la purification et la séparation (distillation, évaporation, adsorption, extraction et chromatographie) [3].

La période entre 1960 et 1980 a entraîné un changement majeur dans la technologie membranaire, dans cette période, plusieurs procédés de formation et de séparation membranaire ont été développés, et des recherches ont été réalisées pour améliorer les performances des membranes.

En 1980, la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'électrodialyse et les membranes à gaz ont été établis dans de grandes usines dans le monde entier [2].

I.1.2 Définition

Le mot membrane provient du mot latin <<membrana>> qui signifie une peau [4]. une membrane est définie comme une barrière semi perméable et sélective, séparent deux compartiments, elle laisse passer les constituants ayant une taille plus petite que les pores de la membrane sous l'action d'une force motrice de transfert physique (pression) ou chimique (concentration), alors que les constituants ayant une taille plus grande sont retenus par la membrane [5], elle est donc caractérisée principalement par le diamètre des particules, la taille de ses pores et la masse molaire d'une molécule retenue [5].

Le résultat du passage de la solution entre l'entrée et la sortie de la membrane par une différence de pression est défini comme suit :

- Le rétentat : Contient les molécules ou particule retenue par la membrane.
- Le perméat : Contient les molécules qui ont traversé la membrane.

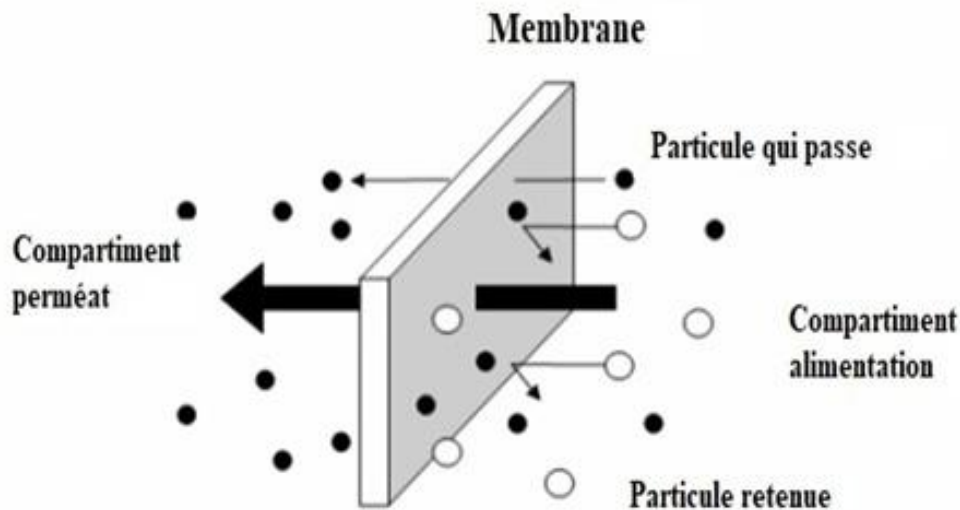


Figure I.1:Schéma représentatif d'une membrane [15].

I.1.3 Propriétés des membranes

I.1.3.1 La géométrie

La géométrie des membranes est souvent assimilée à celle des modules [15].

I.1.3.1.1 Module plan

Les modules plans sont les plus anciens et les plus simples[6], constitués d'un empilement de membranes sous forme de feuille disposées parallèlement les unes aux autres [5]séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides[6]. Ce type de module présente un faible volume mort et une bonne accessibilité des membranes [7].

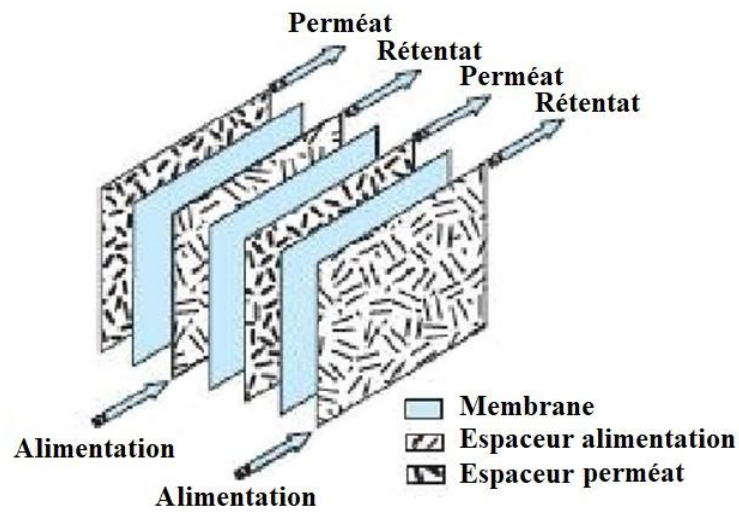


Figure I.2: Configuration générale du module plan.

I.1.3.1.2 Module spirale

On peut définir un module spirale comme une enveloppe cylindrique qui contient des membranes planes enroulées autour d'elles-mêmes ainsi qu'autour d'un axe creux collecteur de perméat, séparé par un espaceur [5] permettant l'écoulement du fluide et de promoteur de turbulence, généralement il est caractérisé par un diamètre de 0.2 m et 1m de largeur [7], le nombre de membranes contenues dans cette enveloppe varie suivant la taille du module.

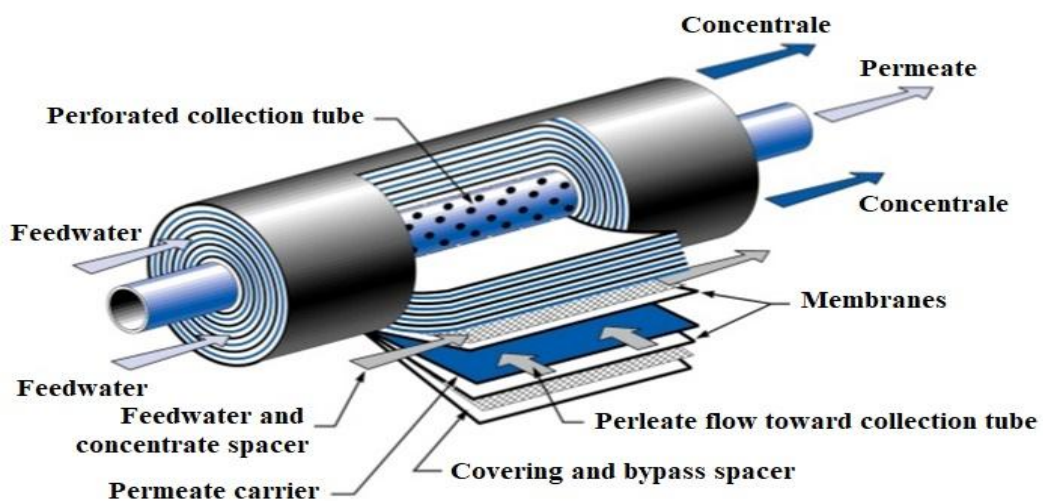


Figure I.3: Configuration générale du module spirale [8].

I.1.3.1.3 Module tubulaire

Les modules tubulaires, constitués d'une ou plusieurs membranes sous forme de tube qui peuvent être en série ou en parallèle, ayant un diamètre interne entre 4 et 25 mm, constituent des canaux d'écoulement tangentiel ce qui explique une dépense énergétique plus importante par rapport aux autres configurations[5].

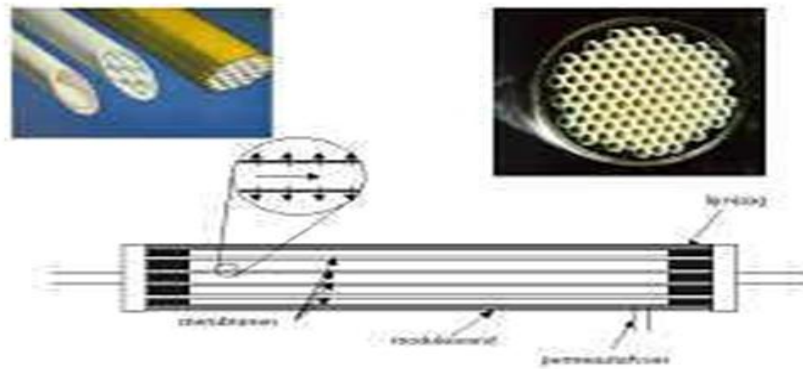


Figure I.4:Module à membrane tubulaire [9].

I.1.3.1.4 Module a fibre creuse :

Les modules à fibre creuse contiennent des milliers de fibres de diamètre 1 mm, dont le fluide à filtrer s'écoule à l'intérieur (interne- externe) ou à l'extérieur (externe-interne) selon la peau active. L'écoulement à l'intérieures des fibres creuses est généralement laminaire, ce type de module est compact et généralement moins couteux [8].

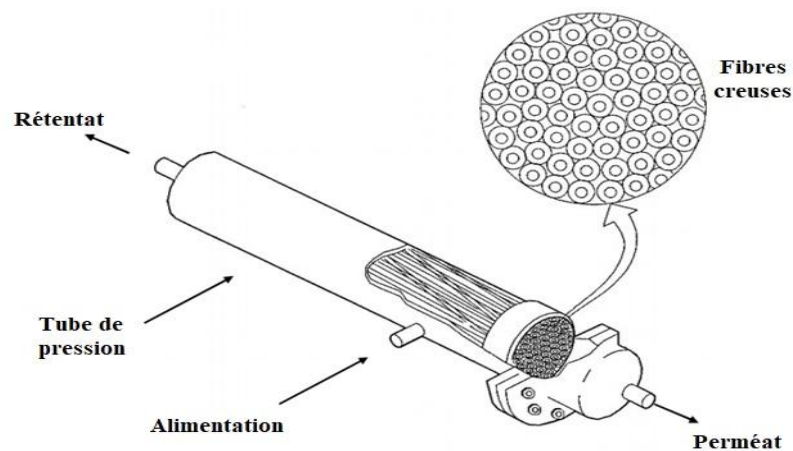


Figure I.5 : Configuration générale du module à fibres creuses[5].

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [8].

Géométrie	Avantage	Inconvénient
Plane	-Possibilité de récupérer le perméat. -Produit par chaque élément membranaire	-Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	-Compacité -Faible cout d'investissement.	-Prétraitement nécessaire. -Nettoyage in situ très difficile.
Tubulaire	-Très peu d'exigences de prétraitement. -Nettoyage in situ facilité.	-Consommation énergétique élevée. -Compacité limitée.
Fibre creuse	-Compacité élevée -Faible consommation énergétique. -Faible cout d'invertissent.	-Prétraitement nécessaire en modeinterne/externe.

I.1.3.2 Structure des membranes

Il existe deux types de structures membranaires, symétriques et asymétriques :

I.1.3.2.1 Membrane symétriques (isotrope)

Dans les membranes symétriques on distingue deux catégories :

➤ Membrane poreuse

Ce type de membrane est caractérisé principalement par des pores, dont le diamètre des pores varie du nanomètre au quelque dizaines de micromètres [7], la distribution de la taille des pores joue un rôle principal dans la séparation de soluté par les membranes poreuse. Tandis que seules les molécules qui se diffèrent largement de taille peuvent être retenues [9].

Pour une meilleure sélectivité, le diamètre des pores de ces membranes doit être autour de ses valeurs [9]:

- Microporeux : Diamètre des pores inférieur à 2 nm.
- Mésoporeux : Diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm.
- Macroporeux : Diamètre de pores supérieur à 50 nm.

➤ **Membrane dense**

Ces membranes ne présentent aucune porosité, généralement elle consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion d'une force de pression, concentration ou gradient de potentiel électrique.

Généralement la séparation dans ce type de membranes est possible si la solubilité des composées de taille voisine diffère, donc la séparation est liée à leur diffusivité et solubilité dans la membrane.

I.1.3.2.2 Membrane asymétriques (anisotrope)

Les membranes anisotropes, sont des membranes constituées d'un même matériau ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux, c'est le cas des membranes composites.

➤ **Membrane composite**

On définit ces membranes par une superposition de plusieurs couches différenciées par leur nature chimique ou leur état physique [7].

Les membranes composites sont des membranes hétérogènes, qui contiennent au moins deux types de matériaux différents, assemblent de matériaux organiques et inorganiques, elles ont plusieurs applications dans divers processus membranaires.

La supériorité d'une membrane hétérogène réside dans sa capacité inhérente à intégrer les caractéristiques discordantes et son degré de liberté élevé pour manipuler les interactions multiples et l'effet synergique [10], elles sont connues pour leur sélectivité et leur perméabilité élevée, elles peuvent être soumises facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop en être altérées [7].

Elles ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique. Leur inconvénient réside dans leur coût élevé et leur mode de préparation relativement complexe [10].

Les membranes composites comportent deux types de couches: les couches actives et le support ayant de bonnes propriétés mécaniques.

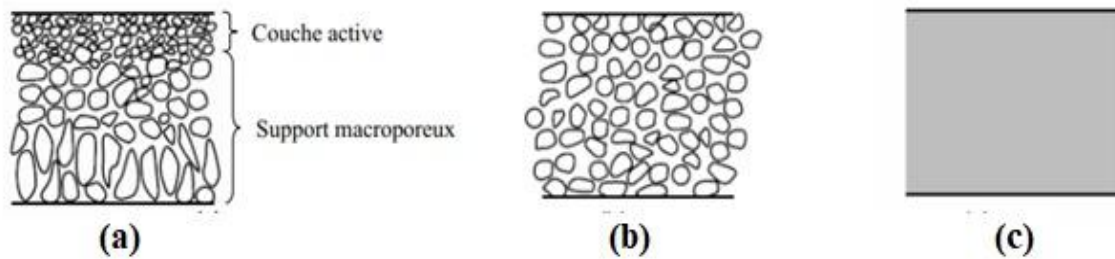


Figure I.6: Structures des membranes : (a) asymétrique, (b) symétrique poreuse, (c) symétrique dense.

I.1.3.3 Nature des membranes

I.1.3.3.1 Membrane organique

Elles sont formées principalement à base de matériaux polymères[6], elles ont connu une large utilisation dans différent domaine de l'industrie et généralement beaucoup plus dans les stations de dessalement, elles sont caractérisées par une structure asymétrique hétérogène dont l'un des polymères est utilisé comme support et un autre présente la couche active de la membrane. Les membranes organiques connues pour leur résistance à des températures élevées 70 -80 °C et leur gamme d'utilisation dans des pH varie entre 2 et 12.90 % des membranes d'ultrafiltration et microfiltration sont constituées de membranes organiques.

Les polymères les plus utilisés sont : Fluorure de polyvinylidène, polysulfure et l'acétate de cellulose [6][5][11].

I.1.3.3.2 Membrane inorganique

Elles sont constituées de matériau inorganique ou céramique, composées d'un support macroporeux à base d'Alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux. Parmi leurs avantages, une durée de vie largement supérieure à celle les membranes organiques, une résistance élevée à la température et une résistance chimique et thermique élevées, ce qui les rend utilisable dans l'industrie et le domaine environnemental, mais leur cout élevé limite leur utilisation dans l'industrie généralement [4][6][5].

I.1.3.3 Membrane hybride

Ce type de membrane est récent permis l'assemblage des matériaux organiques et inorganiques, ce type de membrane est connu pour des propriétés physiques et chimiques importantes, une sélectivité et un débit élevé. Les matériaux hybrides sont classés en deux classes selon les liaisons qui lient les deux phases organique et inorganique [40]:

Classe 1 : caractérisé par des liaisons électrostatiques de Van Der Waals ou les liaisons hydrogène

Classe 2 : présente des interactions covalentes ou ion-covalentes entre les parties organiques et inorganiques.

I.1.3.4 Procédés de séparation membranaire

Une large étude dans le domaine de procédés de séparation membranaire a classé ces procédés en fonction du type de gradient appliqué : pression (microfiltration MF, ultrafiltration UF, Nanofiltration NF et osmose inverse OI), concentration (pervaporation, dialyse), potentiel électrique (électrodialyse), pression partielle ou température (osmose thermique, distillation par membrane) [15].

Dans le type de gradient de pression appliqué, on distingue deux principaux types, la filtration membranaire, qui se caractérise par des pores (MF, UF, NF) et l'osmose inverse.

I.1.3.4.1 Filtration membranaire

Ce type de séparation est utilisé principalement pour les membranes poreuses, dont les composés retenus sont sélectionnés en fonction de la taille des molécules qui les composent.

➤ **Microfiltration**

Parmi les anciens types de procédés de séparation membranaire, la taille de ses pores comprise entre 0.1 à 10 μm , la microfiltration s'applique généralement à l'enlèvement des particules en suspensions contenant des particules solides ou des macromolécules de dimension colloïdale (0,1 à 20 μm) a une pression d'opération ($< 350 \text{ KPa}$) et un flux de perméat élevé (10^{-2} à 10^{-4} m/s) [7][6].

➤ **Nanofiltration**

Comme son nom l'indique, cette technique de séparation concerne seulement les espèces de taille proche de celle de l'eau, de taille en solution voisine du nanomètre (10Å), ces membranes sont partiellement perméables aux sels monovalents et aux molécules organiques de masse molaire inférieure à 300 g /mol[7], avec des pressions élevées comprise entre 10 et 40 bar et des flux généralement modérés, elle se présente sous forme de modules en fibre creuse et de modules spiralés. Leur mécanisme de sélectivité est basé sur la charge et la taille des molécules, elle permet donc la séparation entre ions et petites molécules en fonction de leur taille, cette technique est utilisée généralement dans l'adoucissement des eaux [9].

➤ **Ultrafiltration**

L'ultrafiltration est une technique de séparation qui s'intéresse à la rétention de macromolécules [9], elle permet le transfert de matière par une membrane microporeuse de diamètre de pore compris entre 1 et 100 nm. Elle laisse passer les petites molécules comme l'eau et arrête les molécules de masse molaire élevée comme les polymères et les colloïdes [7], elle est caractérisée par une faible pression transmembranaire de l'ordre de 1 à 5 bar et un seuil de coupure qui remplace la taille des pores lorsque les membranes sont classées par sélectivités.

On trouve ce type de membrane sous forme de différents modules : plan, spiralé, fibre creusé et tubulaire. L'objectif principale de ce type de membrane est l'élimination de macro solutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique [9].

I.1.3.4.2 Osmose inverse

L'osmose inverse est la plus ancienne technique de séparation membranaire, elle utilise des membranes denses semi perméables, voire son principe qui résulte dans la création d'un équilibre de concentration entre deux milieux séparés par cette membrane semi perméable qui laisse passer le solvant, généralement l'eau, et arrête tous les solutés sels [6].

La séparation solvant-soluté se fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion, la différence de concentration entre les deux côtés d'une membrane semi-perméable crée une différence de pression (pression osmotique).

Le passage du solvant de la solution la plus diluée vers la plus concentrée c'est le phénomène d'osmose, pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il est nécessaire d'appliquer une pression supérieure à la pression osmotique (varie de 20 à 80 bar), c'est le principe de l'osmose inverse. On trouve les membranes d'osmose inverse sous forme de module spiralé ou à fibre creuse, elles sont utilisées généralement dans le dessalement de l'eau de mer et la diminution de la pollution environnementale [9].

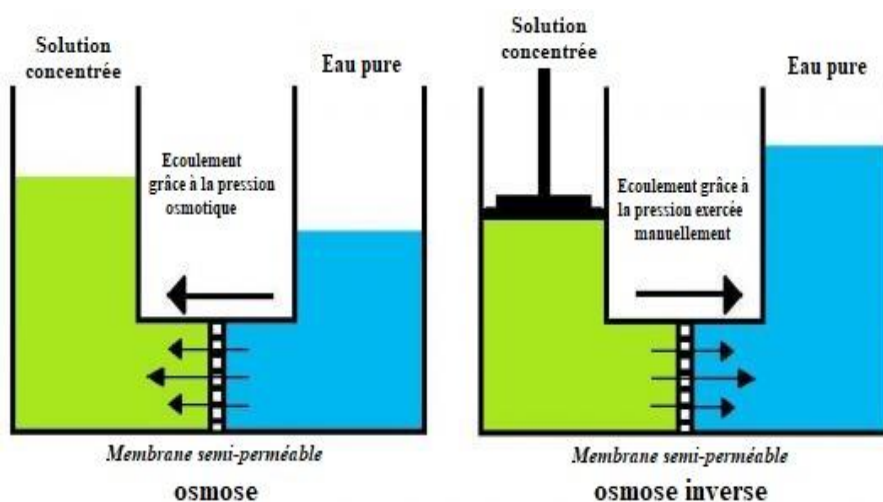


Figure I.7 : Principe de l'osmose inverse.

Les procédés de séparation membranaire on annexe, résumé dans le tableau suivant :

Tableau I.2: Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [9].

	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osмосe inverse
Caractéristique de la membrane	Poreuse	Poreuse	Poreuse	Dense
Mode de transfère de masse	Convection	Convection	Solubilisation/Diffusion	Solubilisation /diffusion
Diamètre de pore	100 à 10000 nm	1 à 100 nm	1 à 10 nm	
Perméation de	Solvant et espèces dissouts	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
Rétention de	Particules, colloïdes	Macromolécules, colloïdes	Petites molécules (M inférieure à 300 g/mol)ions	Sels
Pression d'opération usuelle	0.2 à 2 bar (3 à 30 psi)	2 à 10 bar (30 à 150 psi)	7 à 40 bar (100 à 600 psi)	30 à 80 bar (450 à 1200 psi)
Débit à travers la membrane	150 à 1500 l/h/m ²	50 à 300 l/h/m ²	50 à 100 l/h/m ²	10 à 60 l/h/m ²
Application	-Epuración bactérienne du lait. -Fractionnement des globules gras du lait. -Fractionnement de protéines traitement d'émulsion huile/eau	-Concentration de protéines -Clarification et stabilisation de mouts, jus. -Fabrication de préformage liquide -Traitement des effluents	-Séparation et concentration d'antibiotiques -Fractionnement d'acides amines -Adoucissement d'eau potable -Concentration et déminéralisation du lactosérum	-Concentration de lactosérum de sang, de blanc d'œuf de sève d'érable -Dessalements d'eau

I.1.3.5 Mise en œuvre de la membrane

➤ **Ecoulement frontal**

Ce mode d'écoulement est simple, il nécessite que peu d'énergie car il utilise aucune pompe de recirculation de solution, il est caractérisé par la circulation perpendiculaire de l'alimentation tout au long de la membrane, sous l'effet d'un gradient de pression[13], Le débit de perméat est égal au débit d'alimentation [15], ce qui provoque un écoulement rapide des éléments sur la surface de la membrane ce qui conduit à un colmatage avec le temps, c'est l'inconvénient principale de ce type de filtration.

➤ **Ecoulement tangentiel**

Ce mode d'écoulement est généralement plus important que le précédent, son principe réside en la circulation parallèle de l'alimentation à la surface de la membrane, ce qui permet une limitation d'accumulation de matière, elle nécessite une pompe qui consomme une énergie importante et une vitesse d'écoulement tangentielle élevée pour assurer la circulation à haute vitesse du fluide à la surface de la membrane [12].

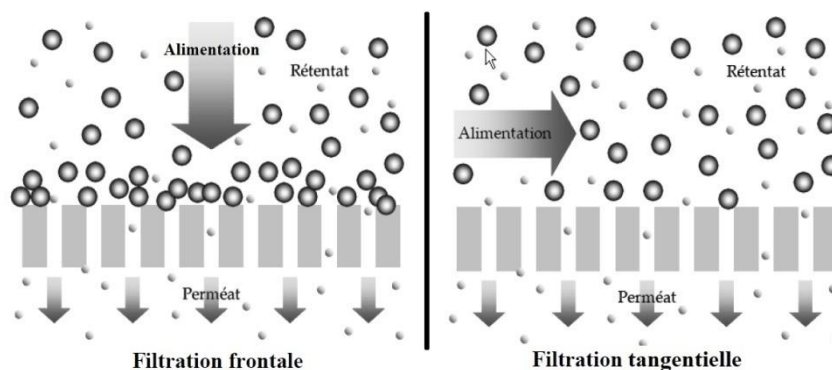


Figure I.8 : Schéma du principe de la filtration frontale et de la filtration tangentielle [15].

I.1.3.6 Colmatage

Le colmatage est le problème majeur de la filtration membranaire, il influence le pouvoir de séparation d'une membrane et provoque une modification de ces propriétés par l'accumulation de matière à la surface de la membrane qui bloque ses pores avec la formation d'un gâteau [13].

Les trois principaux types de colmatage qui limitent la productivité des membranes sont [15] :

- Dépôt de matière à la surface de la membrane.
- Obstruction des pores à l'intérieure de la membrane.
- Adsorption des molécules sur la surface membranaire.

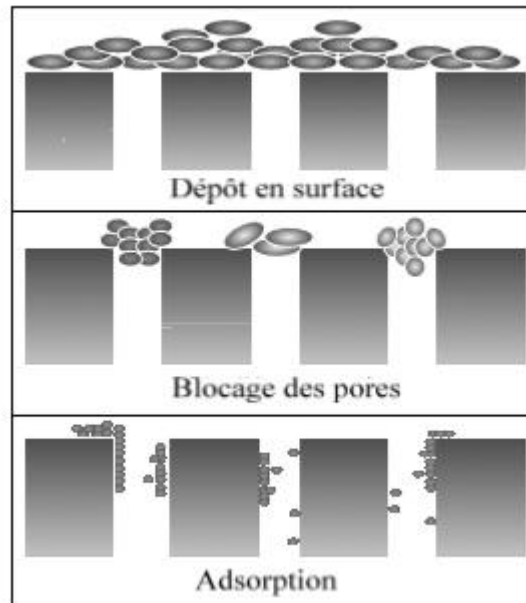


Figure I.9 : Schéma des différents mécanismes de colmatage [15].

I.1.3.7 Nettoyage de la membrane

Dans le but de minimiser le phénomène de colmatage, il est nécessaire de faire un nettoyage, généralement un nettoyage chimique, qui mène la membrane à son état initial. Il existe différentes procédures de nettoyage, leur choix dépend essentiellement du type de module de membrane et sa résistance chimique et physique. Le nettoyage chimique consiste en une série de lavages acides et basiques de 30 à 60 min à une température élevée de 60 à 80 °C[9].

Les procédures de nettoyage de type :

- Alcalins : Hydroxyde de sodium NaOH, Hydroxyde de potassium KOH.
- Agents acides : Acide Nitrique, Acide phosphorique.

On peut contrôler l'efficacité de nettoyage par une mesure du flux à l'eau pure de la membrane avant et après le cycle de nettoyage.

L'eau utilisée pour le nettoyage de la membrane doit satisfaire certains critères [9] :

- ✓ Indice de colmatage inférieur à 1-5.
- ✓ Dureté totale comprise entre 1 et 5 milliéquivalent / L.
- ✓ Teneur en fer inférieure à 0.1-0.5.

I.1.4 Caractéristiques de membrane

I.1.4.1 La sélectivité

La sélectivité est définie par un taux de rétention TR , elle dépend essentiellement de la nature et la structure d'une membrane[13].

$$TR = 1 - \frac{Cp}{CA} \quad (1)$$

D'où :

CA : la concentration d'une espèce à retenir dans la solution.

CP : La concentration de la même espèce dans le perméat.

Si :

$TR = 0$: le soluté n'est pas retenu par la membrane.

$TR = 100$: le soluté est totalement retenu par la membrane.

I.1.4.2 La perméabilité

Le principe de la perméabilité se définit par son aptitude à laisser passer un fluide à travers la membrane par une différence de pression entre l'entrée et la sortie d'une membrane [13].

La perméabilité des membranes poreuse dépend de la taille de ses pores alors que pour les membranes denses dépend de la nature chimique d'une membrane [9].

Elle est définie comme suit :

$$A = \frac{Jp}{\Delta Pm} \quad (2)$$

D'où :

JP : Le flux de perméat. (L/h/m²).

ΔP : La différence de pression transmembranaire.

Le flux de perméat est le rapport entre le débit volumétrique de perméat et la surface de la membrane :

$$Jp = \frac{Qp}{S} \quad (3)$$

Q_p : Débit de perméat (L/h).

S : la surface (m²).

Si on remplace l'équation de flux de perméat dans la première équation on obtient [13] :

$$A = \frac{Qp}{S\Delta Pm} \quad (4)$$

A: La perméabilité (L/h/m²/bar)

I.1.4.3 Seuil de coupure

Le seuil de coupure d'une membrane est défini généralement par la masse molaire dont 90 % des solutés sont retenus par la membrane [14], donc plus ce dernier est faible plus la membrane a la capacité de retenir de petites molécules, il est mesuré en g/mol ou Dalton, le seuil de coupure est lié principalement aux différents critères de la membrane, tels que : la taille des pores, la charge et le degré d'hydratation [13].

I.1.4.4 La résistance hydraulique

C'est la résistance de l'écoulement du fluide à travers la membrane, présentée par l'inversion de sa perméabilité, pour calculer cette résistance on applique la relation suivante :

$$Rm = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta Pm}{Qp} \quad (5)$$

Pour les membranes cylindriques, la résistance hydraulique est définie comme suit :

$$Rm = \frac{8em}{np\pi rp^4} \quad (6)$$

D'où :

em : L'épaisseur de la couche active de la membrane.

np : Nombre de pore de la membrane.

rp^4 : Le rayon des pores de la membrane.

Il existe une relation proportionnelle entre la résistance hydraulique de la membrane et son épaisseur, on remarque qu'elle augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, et inversement proportionnelle avec sa porosité.

I.1.4.5 La porosité

La porosité de la membrane, ε , est définie comme le volume des pores par le volume total de la membrane poreuse, comme indiqué dans l'équation (7) [33].

$$\varepsilon = \frac{\frac{W_{Humide} - W_{Sèche}}{\rho_w}}{\frac{W_{Humide} - W_{Sèche}}{\rho_{eau}} + \frac{W_{Sèche}}{\rho_p}} \times 100 \quad (7)$$

ε : La porosité globale de la membrane (%).

W_{Humide} : Le poids de la membrane humide (g).

$W_{Sèche}$: Le poids de la membrane sèche (g).

ρ_p : La densité du polymère (g / cm³).

ρ_{eau} : La densité de l'eau (g / cm³).

I.2 Matériaux Membranaires

I.2.1 Matériaux polymère

Il existe différents types de matériaux polymères tels que : La cellulose et ses dérivés, les polyamides et les polyimides, Les poly sulfones(PSu), poly (éthylène) (PE), poly (fluorure de

vinylidene) (PVDF), poly (propylène) (PP) leur avantage et inconvénient décrit dans le **Tableau I.3**.

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients des matériaux polymères.

Polymères	La cellulose et ses dérivés	Les polyamides et poly imide	Les polysulfures	Les polyoléfinés et polymère fluorés
Avantages	-Bonne perméabilités et sélectivité -Hydrophiles -peu colmatant	-Stabilité thermique et chimique. -Bonne sélectivité -Résistance mécanique élevés.	-Stabilité thermique -Stabilités chimique PH entre 1 et 3	-Stabilité thermique -Stabilité chimique PH entre 0 et 13-14
Inconvénients	-Faible résistance thermique -Faible résistance chimique -Dégradés par les microorganismes	-Faible perméabilité -Faible résistance au chlore -Sensibles au colmatage	-Faible hydrophile -Sensibilisés au colmatage par adsorption -Dégradation possible par le chlore	-Faible hydrophile -Colmatant par adsorption

I.2.1.1 Choix du polymère

Le PVDF est un polymère semi-cristallin, présenté sous la forme d'une poudre ou pastille, sa température de fusion est dans un intervalle de 170 ° C et une température de transition vitreuse de 40° C [37].

La structure chimique simple du PVDF (-CH₂-CF₂-), intermédiaire entre le PE et le PTFE, confère à la chaîne moléculaire une grande flexibilité et une certaine contrainte stéréochimique

[19]. Il est synthétisé par addition polymérisation du monomère $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$, le PVDF trouvé généralement sous la forme de structure régulière de groupes CH_2 et CF_2 alternés [37].

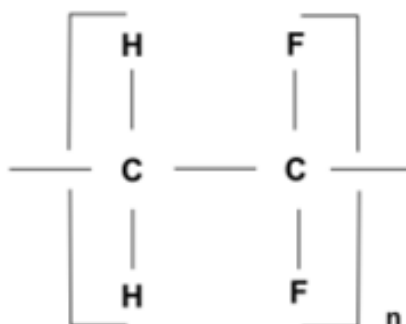


Figure I.10 : Structure chimique du PVDF.

Le poly (fluorure de vinylidene) (PVDF) a été considéré comme une sorte d'un matériau membranaire idéal en raison de sa résistance thermique supérieure, sa stabilité chimique, sa résistance aux solvants et à l'oxydante et une grande capacité de formation de membrane.

I.2.1.2 Propriétés du PVDF

➤ Cristallinités

Le PVDF connu par sa cristallinité qui varie entre 35° et 70° , elle est considérée comme la caractéristique la plus importante de ce polymère comparé aux autres polymères [1], pour cette raison il est considéré comme une sorte de polymère fortement cristallin.

Le PVDF se cristallise sous quatre forme α , β , γ , δ . Dont la phase α (Forme II) apparait à une température de 65°C , c'est la phase la plus stable, et la phase β (Forme I) apparait à une température moins basse, c'est la phase la plus important à cause de ses propriétés pyro, piézoélectrique et ferroélectrique ainsi que la phase δ (Forme III) qui est la forme polaire de la phase α , apparait à une température élevée entre 150°C et 170°C [1][17].

Les différentes phases se présentent sous diverses formes, la phase β (Forme I) se présente sous une forme zigzag TTTT (tous trans), la phase α (Forme II) attribuée à une conformation de chaîne TGTG (trans -gauche –trans- gauche) et la phase γ (Forme III) de forme TTG [39].

➤ **Stabilité thermique**

L'électronégativité importante du fluor polymère explique la stabilité thermique des fluors polymères par rapport aux polymères hydrocarbonés [16], de plus, la résistance thermique du PVDF à des températures élevées (il se dégrade à une température comprise entre 375 et 400 °C), le rendant largement populaire dans différents domaines[1].

➤ **Résistance chimique**

Le PVDF entraîne une excellente résistance chimique vis-à-vis de nombreux produits chimiques halogènes, les acides inorganiques, les composés aliphatiques et aromatiques[1], il est attaqué généralement par l'acide sulfurique concentré chaud, les amines et les alcalins chauds et il est soluble dans le diméthylacétamide (DMAc) et le diméthylformamide (DMF)[17].

➤ **Caractère hydrophobe**

Le PVDF est considéré comme un polymère de nature fortement hydrophobe, il ne présente pratiquement aucune interaction avec l'eau, cette répulsion des molécules d'eau dans la surface hydrophobe du PVDF provoque un encrassement de la membrane lors de la préparation. Ce qui limite son utilisation dans le domaine de la purification et le traitement des eaux [16].

I.2.1.3 Additif

Les additifs sont des composés ajoutés dans le collodion qui apporteront des modifications dans toute la matrice polymère de la membrane.

Les additifs sont classés selon leur solubilité [1] :

Composés solubles : sels inorganiques, les polymères et copolymère.

Composés non solubles : particules métalliques, céramique.

Les additifs hydrophiles utilisés généralement sont, l'acétate de cellulose, le polyméthacrylate de méthyle, le polyvinylepyrrolidone, de polyvinylacétate afin d'augmenter le caractère hydrophile de la membrane [23].

Choix de l'additif : en raison de son hydrophobicité le PVP a montré dans plusieurs études que son utilisation comme additif dans la solution de polymère de PVDF augmente la porosité de surface effective et l'hydrophilie de la membrane [24].

I.2.1.4 Préparation de membrane par inversion de phase

La préparation des membranes PVDF avait commencé principalement à partir du début des années 1980, Plusieurs méthodes sont employées dans la fabrication de ces membranes, tandis que la technique de référence en générale reste la méthode d'inversion de phase, c'est une méthode utilisée par la plupart des industries surtout pour la fabrication des membranes planes et à fibre creuse [20], elle est utilisée principalement grâce sa simplicité et ses échelles de production flexibles, ainsi que son faible coût.

Son principe consiste à dissoudre un polymère et un additif dans un solvant ou mélange de solvant afin d'obtenir un collodion.

Elle est caractérisée par un changement thermodynamique du collodion (TIPS), soit par un changement de température ou un changement de concentration ou contacte d'un non solvant (précipitation immersion IP). Cependant, les méthodes TIPS et IP sont les plus utilisées surtout dans la fabrication des membranes polymères telles que le PVDF [1].

Généralement la méthode IP est la technique principale dans la fabrication des membranes asymétriques industrielles, définie comme une solution de polymère coulé sur support puis immergé dans un bain de non solvant, l'échange entre la solution et le non solvant conduit à la séparation des phases qui forme une membrane.

- Phase riche en polymère : forme la partie dense de la membrane.
- Phase riche en solvant : forme les pores de la membrane.

Le choix du bon solvant joue un rôle très important dans cette technique, Lorsque le polymère se dissout facilement dans un bon solvant, une configuration de polymère uniformément répartie peut être formée. Alors qu'un mauvais solvant entraîne l'agrégation de molécules de polymère [16].

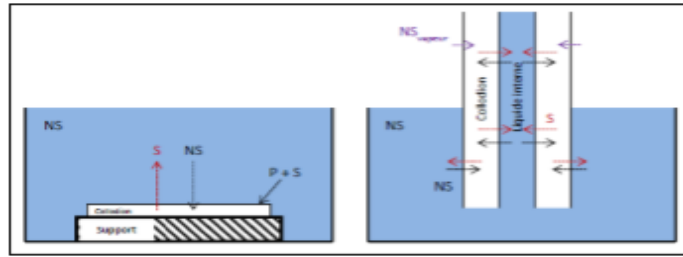


Figure I.11 : Schéma de la méthode d'inversion de phase [20].

I.2.2 Matériaux inorganiques (naturels)

Afin d'améliorer les performances des membranes, de récents travaux se sont concentrés sur la préparation de membranes composites ou hybrides organiques-inorganiques, c'est-à-dire l'addition de matériaux inorganiques à la solution polymère.

L'ajout de matériaux inorganiques dans la synthèse des membranes, ont trouvé une large gamme d'applications dans différents procédés de séparation membranaire, la microfiltration, nanofiltration, ultrafiltration, l'osmose inverse, la distillation membranaire et la pervaporation.

De nombreux matériaux inorganiques (nano matériaux) ont été utilisés grâce à leurs propriétés, y compris la Silice (SiO_2), Zéolites, TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , CaCO_3 , ZnO et ZrO_2 [22].

L'ajout de ces particules inorganiques à la solution de polymère dans la formation des membranes permet principalement l'amélioration de la sélectivité, la durée de vie et les propriétés mécaniques d'une membrane.

I.2.2.1 Choix des matériaux

La synthèse des membranes composites est une technologie récente qui étudie généralement le mélange du PVDF avec différents matériaux inorganiques tels que : Dioxyde de Titane (TiO_2), l'Alumine (Al_2O_3), Silice (SiO_2), oxyde de zinc (ZnO), afin d'améliorer les performances de la séparation membranaire.

Parmi les différents matériaux étudiés, la Silice a reçu le plus d'attention grâce à ces propriétés, son bon fonctionnement, sa stabilité thermique et mécanique et ses propriétés chimiques [16].

Des études montrent que l'ajout de particules de SiO_2 à des pourcentages différents dans la solution de polymère améliore les propriétés hydrophiles des membranes et accélère la

précipitation de la solution, ils ont remarqué aussi que la taille des pores de la membrane augmente avec l'augmentation de la concentration de SiO_2 .

Un autre matériau inorganique qui a un effet intéressant dans la préparation des membranes composites ; c'est le ZnO , ses propriétés d'absorbance de haut rendement, une capacité d'adsorption de H_2 , CO et CO_2 élevé le rendent très utile dans la diminution de la pollution par les métaux ainsi que son cout très inférieur par rapport aux autres matériaux inorganiques comme TiO_2 et Al_2O_3 .

➤ Caractéristiques du ZnO

La caractérisation du ZnO par DRX nous informe qu'il existe trois phases cristallographiques différentes, la phase B4 (würtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt).

Tous les pics de diffraction d'échantillon correspondent à la würtzite ; c'est une structure hexagonale, stable thermodynamiquement à une température ambiante, elle est représentée par un empilement de type $-\text{Zn-O-Zn-O}-$ [30].

L'anisotropie structurale de cette forme cristallographique confère à ZnO une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques.

Ce matériau inorganique présente une grande affinité avec l'eau ce qui améliore l'hydrophobicité des membranes PVDF.

L'étude de ZnO par FTIR montre la présence d'une bande large à 3426 attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H d'eau, une bande située à 1578 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} dues aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de C=O, et une bande représentant la vibration d'élongation de ZnO [32] montré dans la **Figure I.12**.

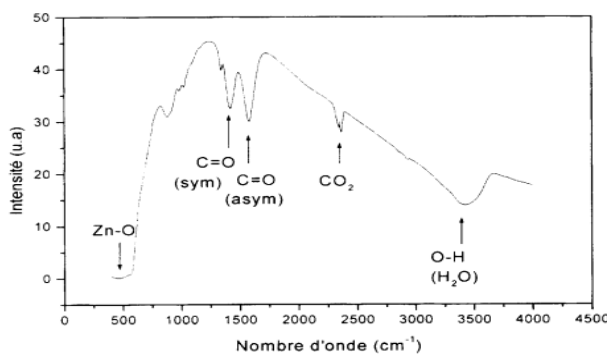


Figure I.12 : Spectre FTIR du ZnO .

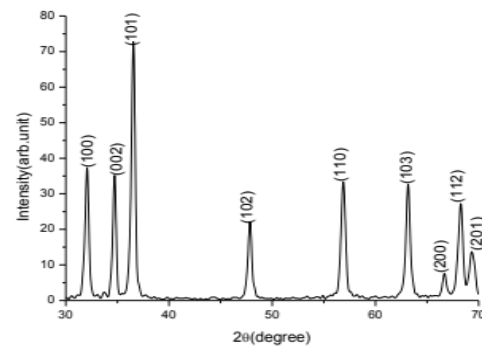


Figure I.13 : Spectre DRX du ZnO .

➤ **Caractéristiques de la Silice (SiO₂)**

La Silice est une substance chimique minérale naturelle ou issue d'un processus industriel, un matériau inorganique de formule générale SiO₂, présente dans l'état naturel dans des minéraux tel que le quartz ou organismes marins comme les éponges. La Silice peut se trouver sous trois formes : cristalline, vitreuse et amorphe. Elle est constituée d'un arrangement de tétraèdres (SiO₄) reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygènes. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-OH (de 1,6 à 1,63 Å), et par la valeur de l'angle θ entre les liaisons O-Si-O (θ varie de 110° à 180°)[28].

La réactivité de la Silice est exercée par les groupements trouvés sur sa surface, La surface de Silice présente deux groupements essentiels : les silanol (Si-OH), qui conditionnent sa réactivité ainsi qu'un groupe siloxane Si-O-Si, les deux groupes entraînent un caractère hydrophile à ce matériau. Ce qui le rend un bon choix pour améliorer l'hydrophilie des membranes composite à base de PVDF.

L'étude de Silice par DRX montre un pic amorphe avec l'angle de Bragg équivalent à $2\theta = 21,8^\circ$, comme montre la **Figure I.13**

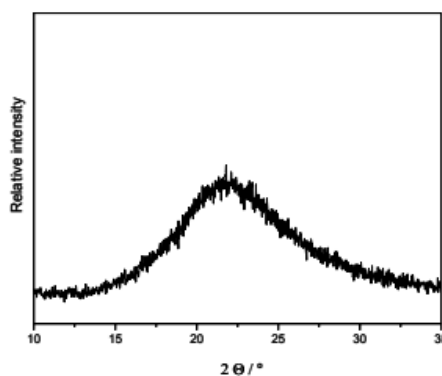


Figure I.14 : Diagramme DRX du SiO₂ [36].

Une étude de Silice par FTIR montre les principaux pics de ce matériau, dont une bande entre 1095-802 cm⁻¹ qui représente la vibration Si-O-Si, et une bande entre 3500-3200 cm⁻¹ représente l'étirement Si-OH montré dans la **Figure I.13**.

La stabilité thermique et mécanique de la Silice ainsi que ces propriétés physicochimiques et sa réactivité font d'elle un bon choix dans la synthèse des membranes mixtes.

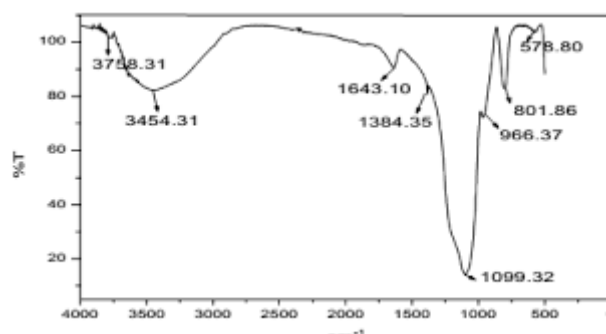


Figure I.15 : Spectre FTIR de SiO₂.

I.2.2.2 Synthèse des membranes composites

➤ Synthèse de membrane PVDF/ZnO

Le ZnO est un matériau qui attire de plus en plus l'attention des chercheurs dans le but d'améliorer les propriétés des membranes dont l'encrassement des membranes PVDF, grâce à ses propriétés physiques et chimiques importantes et leur activité catalytique élevée, et son coût faible.

La membranes composites PVDF/ZnO a été préparé dans la littérature par la méthode d'inversion de phase, le résultat de caractérisation de cette membrane montre que la viscosité de la solution de polymère augmente avec l'augmentation de la teneur de ZnO, cette viscosité fonctionne comme un facteur de suppression des vides, et il ralentit le taux de change de solvant / non-solvant aussi entraîne une formation de pore dans la structure de la membrane [27].

L'ajout de ZnO améliore légèrement l'hydrophilie, d'après la littérature, les membranes de PVDF mélangées à des particules de Nano-ZnO pouvaient révéler une propriété d'encrassement anti-irréversible significative [27].

➤ Synthèse de membrane PVDF /SiO₂

La Silice (SiO₂) a reçu plus d'attention dans la préparation des membranes composites grâce à ses propriétés importantes.

La synthèse de membrane mixte à base de matériau polymère PVDF et inorganique SiO₂ par la méthode d'inversion de phase consiste à préparer une solution qui contient le polymère PVDF et le PVP dissout dans un solvant (DMF ou DMAC) puis l'ajout de quantités de SiO₂ dans cette solution.

Après l'étude des caractéristiques de la membrane formée par l'inversion de phase, il a été montré que l'ajout de particules de SiO₂ améliore l'hydrophobicité des membranes par la présence de groupe hydroxyde, qui se trouve sur la surface de Silice. La stabilité thermique des membranes augmente avec l'ajout des particules de SiO₂, ainsi que la stabilité mécanique qui a été nettement améliorée avec l'ajout de ce matériau inorganique, les particules de Silice pourraient agir comme un point de réticulation dans la membrane composite pour relier les chaînes polymériques et augmenter leur rigidité [29].

I.3 Méthodes de caractérisation

I.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une méthode de caractérisation spectroscopique qui permet de déterminer les différentes formes cristallines d'un échantillon, son principe consiste en un faisceau de rayons X de longueur d'onde comprise entre 0.1 et 10 nm, tombant avec une incidence sur une famille de plans cristallins définis par leur distance interarticulaire, diffracté selon la loi de Bragg [18]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (8)$$

λ : Longueur d'onde.

d_{hkl} : La distance entre les plans.

θ : L'angle incident du faisceau et le plan.

n : Ordre de diffraction.

I.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie IR est une technique de caractérisation qui permet d'identifier les groupes fonctionnels et la nature des liaisons chimiques dans les matériaux, elle est basée sur l'excitation des vibrations moléculaires d'un échantillon par absorption de rayonnements de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm⁻¹.

Les bandes de transition sont caractérisées par des vibrations d'élongation et des vibrations de déformations angulaires. [25].

I.3.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

C'est une technique utilisée pour étudier les caractéristiques structurales des nanocomposites et les composites, elle donne des informations sur la distribution des charges dans une matrice [25].

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1 Introduction à la méthode de travail

Dans ce deuxième chapitre, nous allons présenter notre travail concernant la synthèse des membranes.

Tout d'abord on commence par la synthèse d'une membrane à base d'un mélange de deux polymères : PVDF et le PVP utilisé comme additif dissout dans un solvant DMF.

Ensuite, on passe à la deuxième synthèse qui consiste en la préparation des membranes mixtes (composites), c'est-à-dire un mélange de matériaux organique (polymère) et inorganique. Dans cette synthèse on va ajouter différentes quantités de Silice au mélange PVDF /PVP/DMF.

La troisième synthèse consiste toujours en la préparation des membranes composites, mais dans cette partie avec deux matériaux inorganiques ZnO et SiO₂. On ajoute différentes quantités de ces deux matériaux inorganiques au mélange de PVDF /PVP/DMF.

II.2 Matériel utilisé

- Balance : tous nos échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance analytique.
- Agitateur : On l'a utilisé dans toutes les synthèses, afin d'aider la solubilisation des échantillons.
- Etuve : On a utilisé l'étuve et l'étuve biologique pour le séchage de la silice ainsi que les membranes.
- Bain marie.
- Bécher, Ballon, pipette, éprouvette.

II.3 Liste des réactifs

II.3.1 Les polymères utilisés

- Poly (vinylidene fluorine) (PVDF).
- Polyvinylpyrrolidone (PVP)

II.3.2 Solvant utilisé

- le diméthylformamide (DMF)

Le choix du solvant joue un rôle essentiel dans la synthèse des membranes, donc le polymère doit être soluble dans le solvant.

➤ Caractéristique des produits chimiques utilisés

Tableau II.1 : Caractérisation des produits chimiques utilisés.

Produits	Pureté	Densité	Etat physique	Formule brute
Poly (vinylidene fluorine) PVDF	99%	1.78 g.cm ⁻³	Poudre	(C ₂ H ₂ F ₂) _n
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	99.8 %	1.2 g.cm ⁻³	Poudre	(C ₆ H ₂ NO) _n
Diméthylformamide (DMF)	Raégent grade	0.944 g.cm ⁻³	Liquide	(C ₃ H ₇ NO)

II.3.3 Matériaux inorganiques utilisés

- Silice (SiO₂) : qu'on a séché dans une étuve pendant 24 h à une température 120°C, puis on la mise dans un dessiccateur afin d'éliminer toute l'humidité et la matière organique.
- Oxyde de Zinc (ZnO).

II.4 Caractérisation des réactifs

II.4.1 Caractérisation des réactifs par FTIR

La première étape dans la caractérisation par FTIR est la préparation de la pastille du KBr, qu'on utilise pour étalonner l'appareil, on choisit le KBr par ce qu'il a aucun spectre dans l'intervalle utilisé entre 400 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹.

Le KBr doit être bien sèche, on le broie à l'aide d'un mortier afin d'obtenir une poudre fine, puis on prend les pièces de l'ensemble du moulage qu'on a nettoyé par l'éthanol et on les laisse sécher dans l'étuve, on met l'une des pièces inox dans la cylindre, on s'assure que la surface du miroir soit vers le haut, puis on met la poudre KBr dedans, on fait tomber après le deuxième cylindre et on s'assure que la face du miroir est vers le bas. Afin de presser la pastille KBr on fait passer notre préparation dans un presseur (une pression de 10 tonnes), ensuite on casse le vide légèrement. On le fait sortir de la presse et on récupère la pastille du KBr.

Dans la deuxième étape, on met la pastille de KBr dans un support et on le place dans l'appareil IR, et à l'aide d'un logiciel on lance l'analyse.

Après ces étapes on peut caractériser nos échantillons. Dans un premier lieu on prend une quantité de KBr 90 % et 10 % d'échantillon et les broyer très bien, on passe à la préparation de Pastille (les mêmes étapes que la pastille du KBr) et on fait l'analyse.



Figure II.1 : Matériel de la caractérisation par FTIR.

➤ Spectre de Silice par FTIR

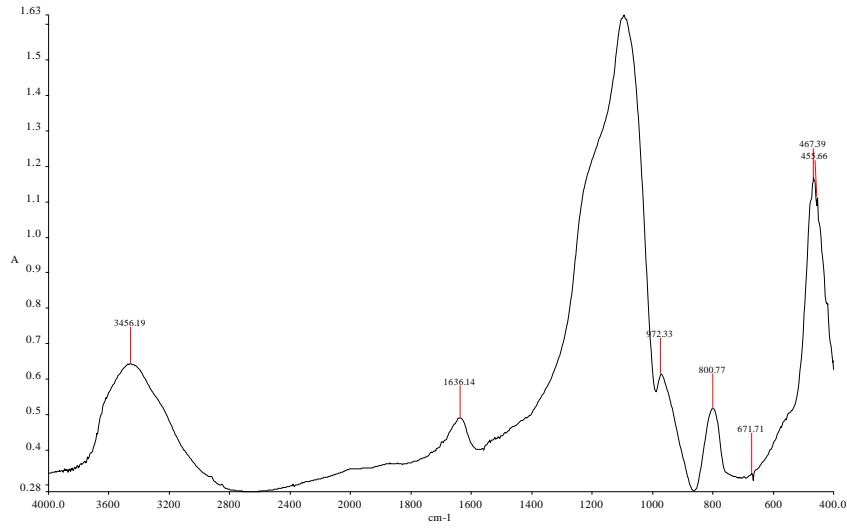


Figure II.2 : Spectre de Silice par FTIR.

➤ Spectre de PVDF par FTIR

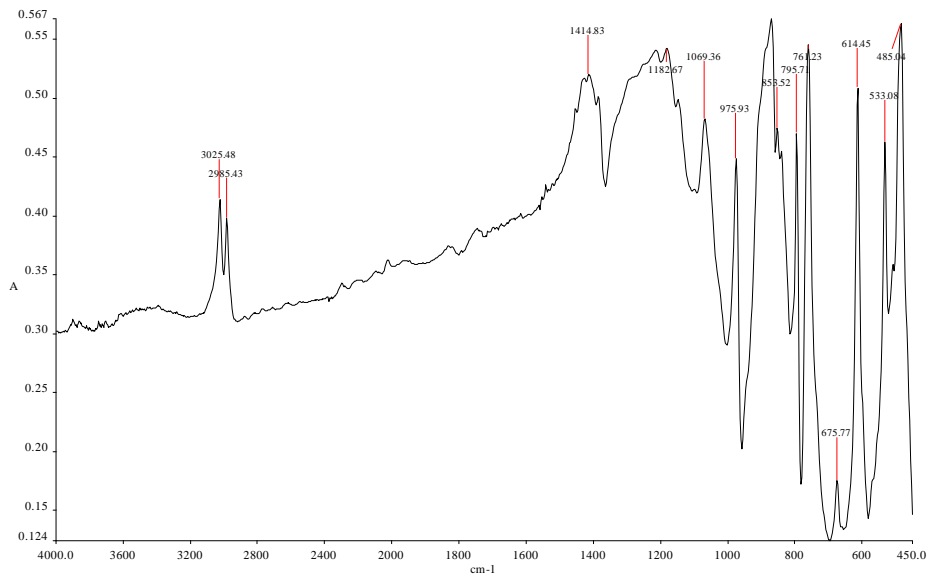


Figure II.3 : Spectre PVDF par FTIR.

II.4.2 Caractérisation des réactifs par DRX

Dans un premier lieu, on fait passer l'échantillon (Silice) dans un broyeur pour s'assurer qu'il soit totalement fin, le temps de broyage dépend de chaque échantillon, après on met la quantité de Silice broyée et séchée dans un porte échantillon de 4 cm-4cm.

On place le porte échantillon dans l'appareil DRX qui est caractérisée par un tube de rayon X qui diffuse le rayon sur l'échantillon puis les passe à un détecteur qui est lié à un logiciel.

On a utilisé logicielle (DIFRAC. Suit) pour l'analyse et (DIFRAC.EVA) pour la lecture, ce logicielle est caractérisé par une base de données.

On fait un balayage complet de 5 °C à 14000.

- Temps : 6748 s.
- Rotation du porte échantillon : 15 tours / min.
- Le pas : 1 pas / sec.
- Tension générale Rayon X : 40 KV.
- Courant : 40 mA.

Et on lance l'analyse, les mêmes étapes sont suivies pour le PVDF.



Figure II.4 : Étapes de caractérisation par DRX.

II.5 Protocole expérimental

Dans cette partie, on va présenter les différentes synthèses qu'on a réalisées au niveau du laboratoire de recherche de spectrochimie et pharmacologie structurale de l'université de Tlemcen.

II.5.1 Préparation d'une membrane pure

Dans un ballon, on pèse la quantité du solvant qu'on a prélevé à l'aide d'une pipette et en ajouter les quantités de PVDF et PVP, et on les met sous agitation pendant 24h à une température fixe 50°C.

Le protocole expérimental est montré dans la **Figure II.5**:

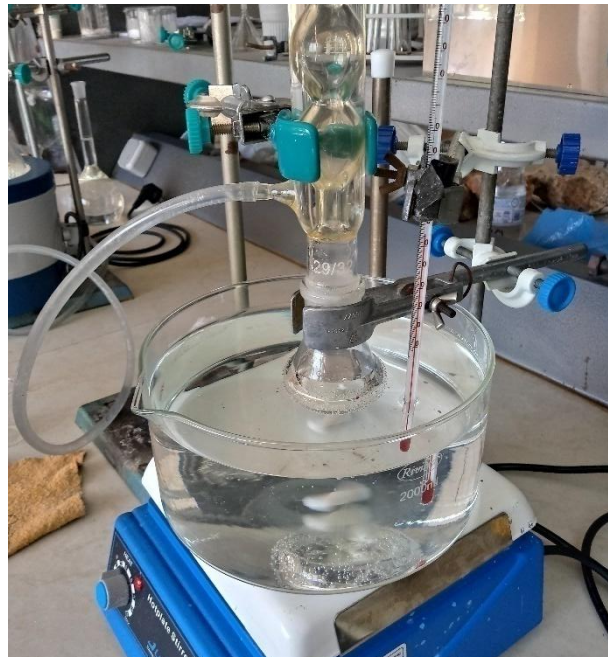


Figure II.5 : Protocole expérimental de la préparation d'une membrane.

Après 24h, on retire le ballon et on étale la solution sur une plaque de verre (support), puis on l'émerge dans un bain de non solvant, et on remarque la formation de la membrane pure (sans matériaux inorganique) qu'on nomme la membrane M0, par la méthode d'inversion de phase (précipitation par immersion), comme il est montré dans la **Figure II.6**.



Figure II.6: Formation de la membrane par la méthode d'inversion de phase.

On récupère cette membrane et on la laisse sécher, comme le montre la **Figure II.7**, afin de faire l'étude de ses caractéristiques.



Figure II.7 : Une membrane synthétisée.

II.5.2 Préparation d'une membrane mixte PVDF/PVP/SiO₂

Pour la préparation des membranes mixtes à base de matériau polymère et un seul matériau inorganique, on suit le même protocole expérimental montré dans la préparation de la membrane M0, dont :

- On prépare quatre mélanges de PVP et PVDF dissouts dans le solvant.
- Une quantité de polymère fixe pour la préparation des différents mélanges.
- Une quantité de l'additif PVP fixe dans les différents mélanges des membranes mixtes.
- Dans chaque mélange on ajoute différentes quantités de silice dans la matrice polymérique (PVDF+PVP), qu'on a appelé les membranes M1, M2, M3, M4.
- Chaque membrane synthétisée prend différentes quantités croissantes du matériau inorganique (la silice).

II.5.3 Préparation d'une membrane mixte PVDF/SiO₂/ZnO/PVP

Pour la préparation des membranes mixtes à base de polymère et deux différents matériaux inorganiques (la silice et l'oxyde de zinc) ajoutés en même temps, on suit le même protocole expérimental que les membranes préparées précédemment.

- On prépare quatre mélanges de PVDF et PVP dans les mêmes conditions utilisées précédemment.
- La même quantité de PVDF dans les quatre mélanges.
- La même quantité de PVP dans les quatre mélanges.
- On ajoute différentes quantités de silice et d'oxyde de zinc dans chaque matrice polymérique.
- On nomme le premier mélange où on a ajouté la première quantité de silice et d'oxyde de zinc, le mélange de la membrane M5.
- Les différents ajouts des différentes quantités des deux matériaux inorganiques, on nomme : membranes M6, M7 et M8.

Les membranes synthétisées seront ensuite récupérées et caractérisées par les méthodes spectroscopiques DRX et FTIR définies précédemment afin d'étudier l'effet d'ajout de

différents matériaux sur la structure morphologique de PVDF, accompagné d'une étude de porosité par microscope pour voir l'effet de ces matériaux sur les pores de membrane suivie d'une étude de l'hydrophilicité par l'angle de contact de l'eau dont l'hydrophilicité est importante si l'angle de contact est petit.

Chapitre III

Résultats

et discussions

III.1 Caractérisation des membranes par FTIR

Dans un premier lieu on va faire une analyse spectroscopique des membranes dans un domaine de nombre d'onde entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , afin de déterminer la nature chimique des différents groupes qui caractérisent chaque membrane.

III.1.1 Caractérisation de la membrane pure sans matériaux inorganiques

Les spectres à l'état pur

Pour le PVDF on utilise le spectre de la **Figure II.3 (Chapitre II)**

Caractéristique IR de PVDF

- ✓ Une bande à 1414 cm^{-1} représente la vibration d'élongation CH_2 .
- ✓ Une bande à 1182.67 cm^{-1} caractérise la forme α de PVDF
- ✓ Une bande à 975 cm^{-1} représente de vibration de la forme α (II).
- ✓ La bande à 858 cm^{-1} est attribuée à la vibration C-H de déformation hors plan et cisaillement.
- ✓ Les trois bandes à : 795 cm^{-1} , 761 cm^{-1} , 614 cm^{-1} de type de vibration CF_2 .

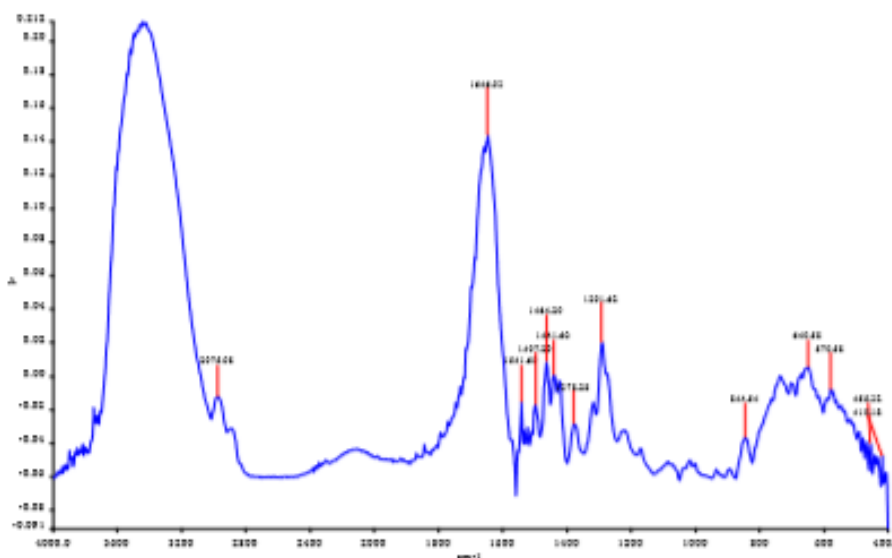


Figure III.1 : Spectre de PVP par FTIR [20].

Caractéristique IR de PVP

- ✓ La bande 3444 cm^{-1} représente la vibration d'élongation OH.

- ✓ La bande 2975 cm^{-1} représente la vibration d'élongation CH.
- ✓ La bande 1646 cm^{-1} représente a vibration d'élongation C=O.
- ✓ La bande 1441 cm^{-1} représente la vibration de déformation CH_2 .
- ✓ La bande 1291 cm^{-1} représente la vibration C-N.

❖ Membrane M0

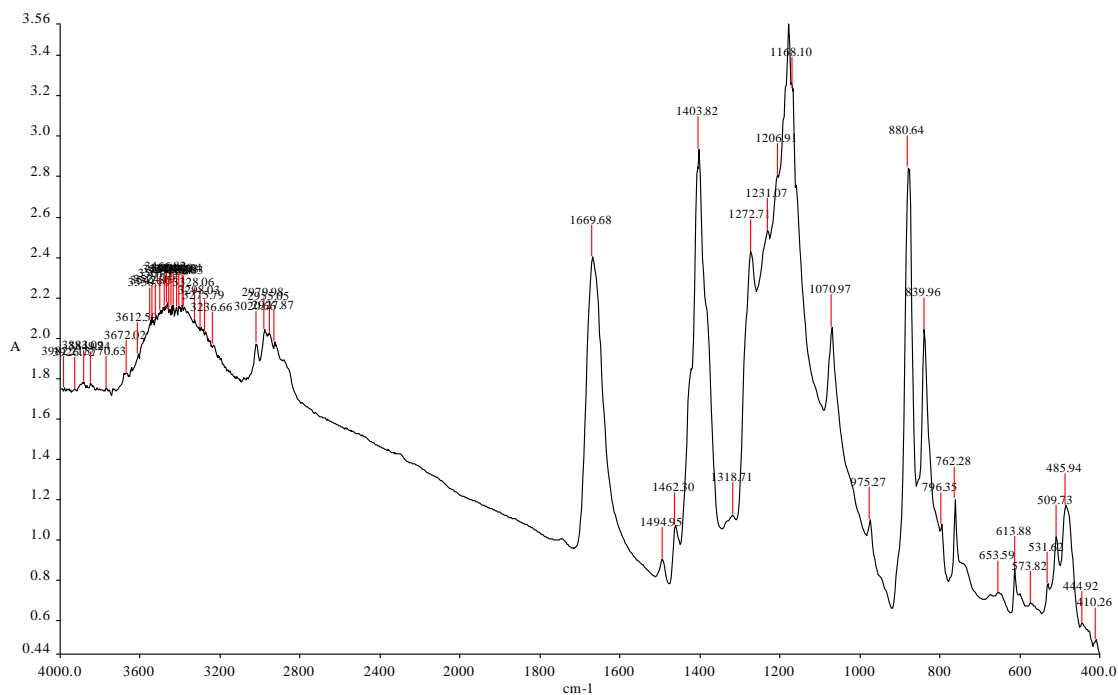


Figure III.2 : Spectre FTIR de la membrane M0 (0% Silice).

Discussion des résultats :

- ✓ Les bandes situées entre 3672 cm^{-1} et 2898 cm^{-1} attribuées à la bande de vibration d'élongation OH de la molécule d'eau.
- ✓ Une bande située à 1669 cm^{-1} représente la bande de valence C=O du polymère PVP.
- ✓ Une bande située à 1462 cm^{-1} représente la forme α (II) de PVDF
- ✓ La bande à 1403 cm^{-1} caractérise les vibrations d'élongation CH_2 de PVDF et PVP.
- ✓ Deux bandes situées à 1272 cm^{-1} et 1168 cm^{-1} attribuées à la vibration d'élongation C-N du polymère PVP.
- ✓ Une bande à 839 cm^{-1} représente la bande de valence C-H du polymère PVDF.

- ✓ Une bande à 880 cm^{-1} caractérise la bande de valence C-H de PVDF.
- ✓ Deux bandes à 762 cm^{-1} et 613 cm^{-1} attribuée à la bande de déformation C-F de PVDF.

III.1.2 Caractérisation de membrane composite PVDF/PVP/SiO₂

Spectre FTIR de la Silice : On utilise le spectre de **Figure II.2** (Chapitre II) de la Silice par FTIR

❖ Membrane M1

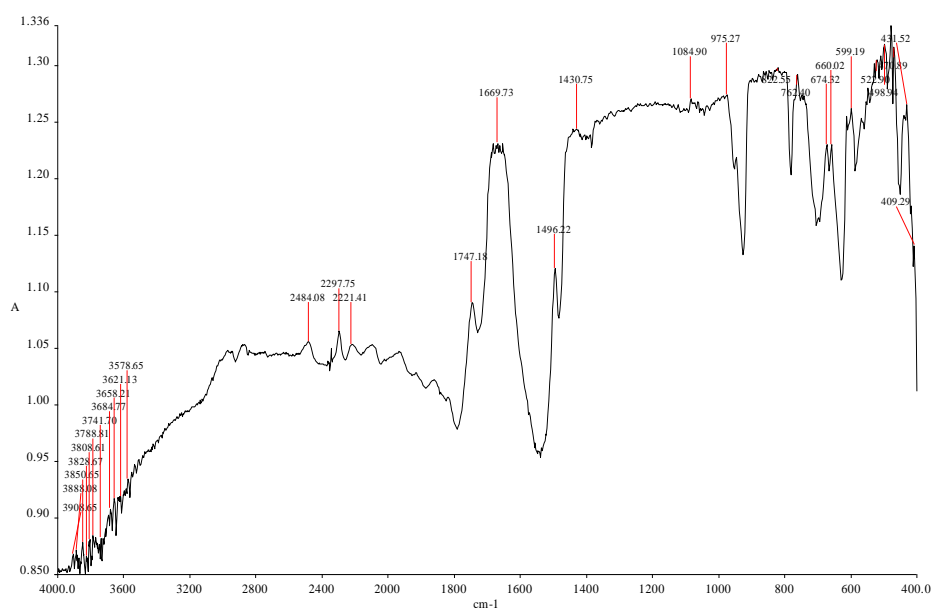


Figure III.3 : Spectre FTIR de la membrane M1.

- **Interprétation du spectre IR de la membrane M1 en comparaison avec les spectres IR des matériaux à l'état purs**

Discussions des résultats :

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 4000 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} :

- ✓ En comparaison avec le spectre IR du PVDF, l'existence des deux pics situés respectivement à 3025 cm^{-1} et 2985 cm^{-1} dans le spectre IR de la membrane M1.
- ✓ On remarque aussi l'existence d'une bande située à 2484 cm^{-1} dans le spectre IR de l'échantillon M1 qui se trouve aussi dans le spectre IR du spectre IR de PVP.

- ✓ On remarque aussi que dans le spectre IR de la membrane M1 dans cette zone un recouvrement des bandes IR des échantillons Silice, PVP et PVDF dans cette zone.

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 2400cm^{-1} à 1000cm^{-1} :

- ✓ Il y a la présence d'un pic intense dans le spectre IR de l'échantillon M1 à $1669,73\text{cm}^{-1}$ qui correspond à un recouvrement des deux bandes IR des spectres des échantillons de Silice, PVP est situé respectivement à 1616cm^{-1} et 1614cm^{-1} .
- ✓ L'apparition du petit pic du spectre IR de l'échantillon M1 situé à $1747,13\text{cm}^{-1}$ correspond au même pic que celui dans le spectre IR de l'échantillon PVDF.
- ✓ La bande située à $1430,75\text{cm}^{-1}$ dans le spectre IR de l'échantillon M1 est attribué au recouvrement des deux bandes des échantillons PVDF et PVP situé respectivement à 1450cm^{-1} et $1416,81\text{cm}^{-1}$.
- ✓ On remarque aussi que la bande intense du spectre IR de l'échantillon : Silice à 1084cm^{-1} apparait dans le spectre IR de l'échantillon M1 avec une très faible intensité cela est dû à la quantité de Silice présente dans l'échantillon M1.

Dans la zone du nombre d'onde situé entre 1000cm^{-1} et 400cm^{-1} :

- ✓ C'est la zone des empreintes digitales
- ✓ Dans cette zone, nous avons constaté la présence des bandes dans le spectre IR de l'échantillon M1 situé à 670cm^{-1} et 660cm^{-1} aux mêmes allures que les pics des spectres des échantillons PVDF et PVP.

Interprétation des résultats :

- ✓ Les deux bandes situées respectivement à 2985cm^{-1} et 3025cm^{-1} dans le spectre représentent la bande de vibration d'élongation d'OH de la molécule d'eau.
- ✓ Une bande à 2484cm^{-1} caractérise la bande de vibration de valence C-H de polymère PVP.
- ✓ Une bande à 1616cm^{-1} représente la bande de déformation Si-O-Si.
- ✓ Une bande à 1614cm^{-1} caractérise la bande de valence C=O de polymère PVP.
- ✓ Une bande à 1450cm^{-1} représente une bande de vibration de déformation CH_2 de la forme II de PVDF.
- ✓ Une bande à 1416cm^{-1} caractérise la bande de vibration de déformation CH_2 de polymère PVP.

- ✓ Les deux bandes à 670 cm^{-1} et 660 cm^{-1} attribuées à la vibration de déformation angulaire CF_2 de PVDF, et la vibration de déformation CH de PVP respectivement.

➤ **Effet de la quantité la Silice sur les spectres IR des membranes**

❖ **Membrane M2**

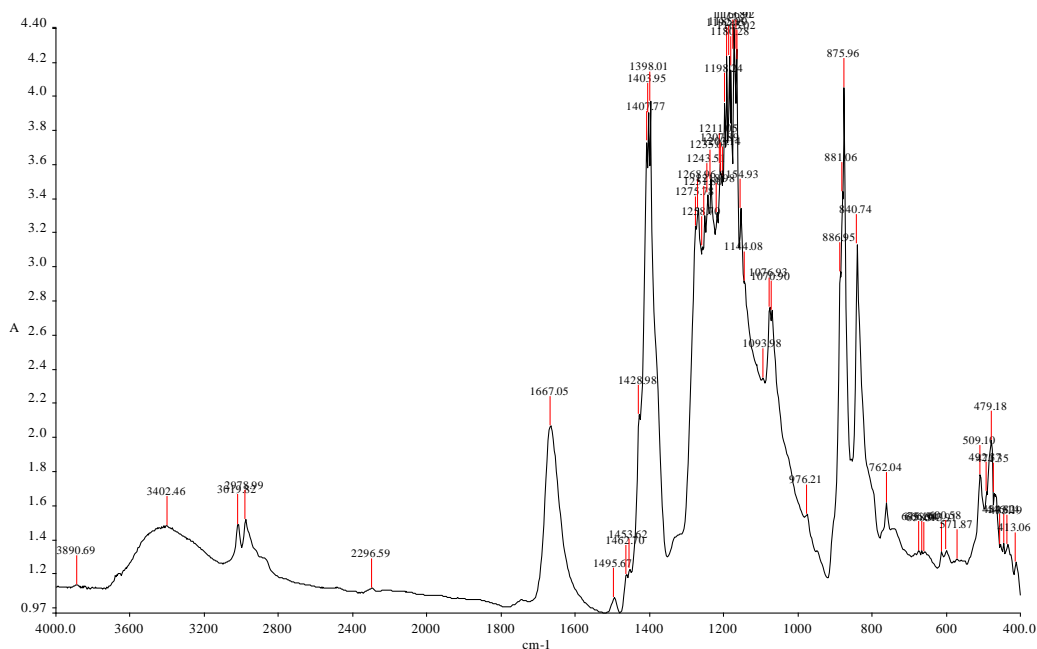


Figure III.4 : Spectre FTIR de la membrane M2.

❖ **Membrane M3**

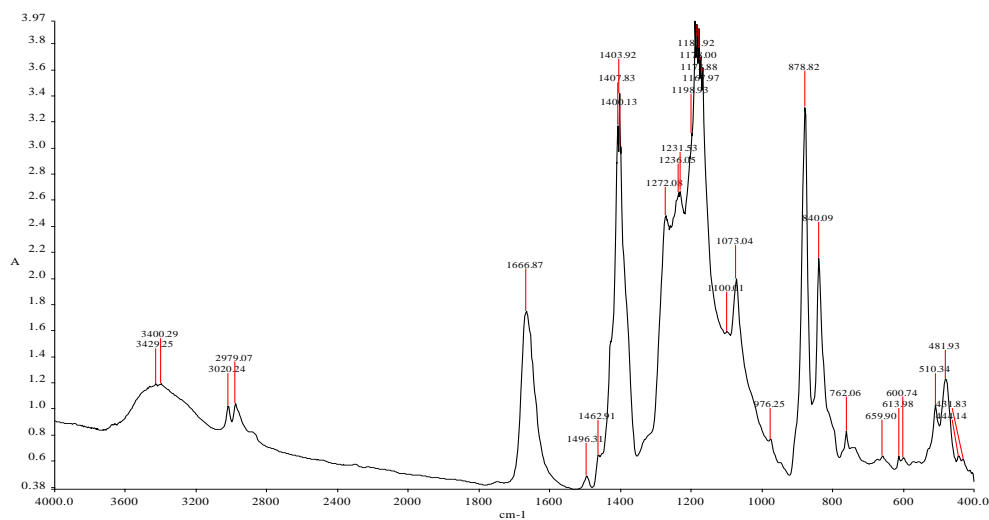


Figure III.5 : Spectre FTIR de la membrane M3.

❖ Membrane M4

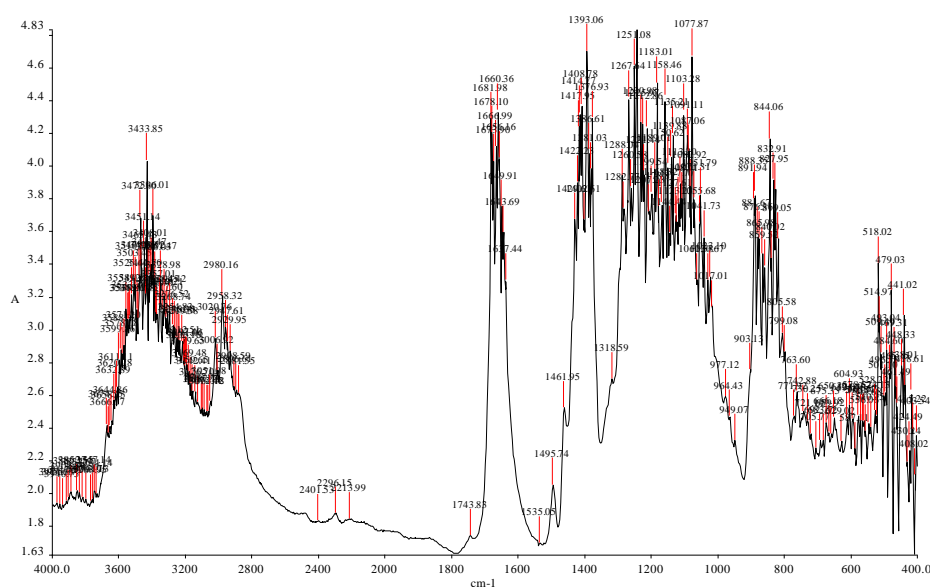


Figure III.6 : Spectre FTIR de la membrane M4.

Discussion des résultats de comparaison entre les spectres IR:

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 4000cm^{-1} et 2400cm^{-1} :

- ✓ On remarque l'apparition dans les spectres infrarouges des échantillons M2, M3 et M4 d'une bande située aux environs de 3400cm^{-1} qui correspond à la même bande qui apparaît dans le spectre IR de l'échantillon de Silice, nous avons constaté aussi que l'absorbance de cette bande augmente selon la quantité de Silice ajoutée pour chaque type de membranes synthétisées.
- ✓ Les deux bandes situées à 2979cm^{-1} et 3020cm^{-1} sont nettement visibles dans les échantillons M2, M3 et M4.

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 2400cm^{-1} jusqu'à 1000cm^{-1} , nous avons constaté que :

- ✓ L'apparition des bandes situées entre 1000 à 1200cm^{-1} dans les spectres IR des échantillons M2, M3 et M4, ces bandes dues aux bandes IR de l'échantillon Silice cela suite à la quantité de Silice ajoutée.

Interprétation des résultats :

- ✓ Une bande à 3400cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation OH des groupes silanols.

- ✓ Une bande à 2979cm^{-1} caractérise la bande de vibration d'élongation C-H des carbones tétraédriques.
- ✓ Une bande à 3020cm^{-1} représente le groupe Si-OH de Silice.
- ✓ Les bandes entre 1000cm^{-1} et 1200cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation Si-O des groupes siloxane.
- ✓ Les bandes situées entre 840cm^{-1} et 870cm^{-1} , représentent la déformation angulaire des groupes OH de Silanols.

III.1.3 Caractérisation des membranes mixtes PVDF/PVP/SiO₂/ZnO

On utilise le spectre de la caractérisation par FTIR de ZnO étudié dans la bibliographie

❖ Membrane M5

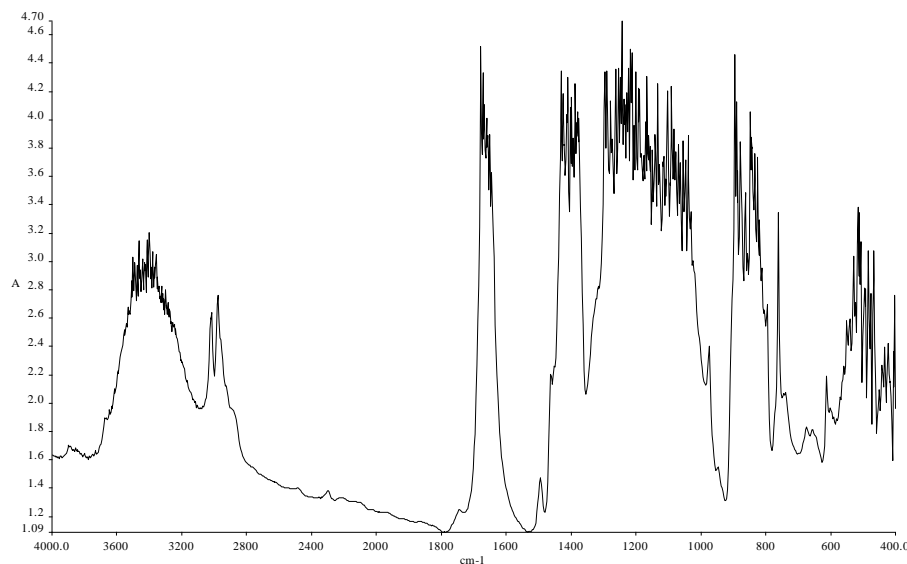


Figure III.7: Spectre FTIR de la membrane M5

Discussions des résultats :

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 2800cm^{-1} et 4000cm^{-1} :

- ✓ On remarque l'apparition des bandes situées à 2979cm^{-1} et 3018cm^{-1} dans le spectre IR de l'échantillon de la membrane M5.
- ✓ On remarque aussi que dans le spectre IR de la membrane M5 dans cette zone unrecouvrement des bandes IR des échantillons Silice ,PVP et PVDFet ZnO.

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 1000cm^{-1} et 2800cm^{-1}

- ✓ On remarque la présence d'un pic intense à 1679 cm^{-1} qui correspond au PVP.
- ✓ Trois bandes situées à 1431.98 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} de la membrane M5 correspondent respectivement au PVDF, ZnO et PVP.
- ✓ On remarque aussi la présence d'une bande à 1272 cm^{-1} qui correspond au PVP.

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 1000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}

- ✓ On remarque des bandes à 658 cm^{-1} et 511 cm^{-1} qui correspondent au PVDF
- ✓ On remarque l'apparition d'une bande de faible intensité à 451 cm^{-1} correspondant au ZnO

Interprétation des résultats à l'aide de la bibliographie [31]:

- ✓ Des bandes entre 3200 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} caractérisent la vibration d'élongation de la liaison O-H de la molécule d'eau.
- ✓ La bande située à 1679 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation C=O du polymère PVP
- ✓ Une bande à 1431.98 cm^{-1} caractérise la bande de vibration de déformation CH₂ de la forme β (I) de PVDF.
- ✓ Une bande à 1425 cm^{-1} représente la bande vibration d'élongation C=O de ZnO
- ✓ Une bande à 1272 cm^{-1} correspond à la bande de valence C-N de polymère PVP
- ✓ Une bande à 1025 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation des groupes siloxane Si-O
- ✓ Les deux bandes situées à 658 cm^{-1} et 511 cm^{-1} représentent la vibration de déformation CF₂ de polymère PVDF.
- ✓ La bande située à 451 cm^{-1} correspond au ZnO.

➤ **Effet de l'ajout de la Silice et l'Oxyde de Zinc sur les spectres IR des membranes**

❖ Membrane M6

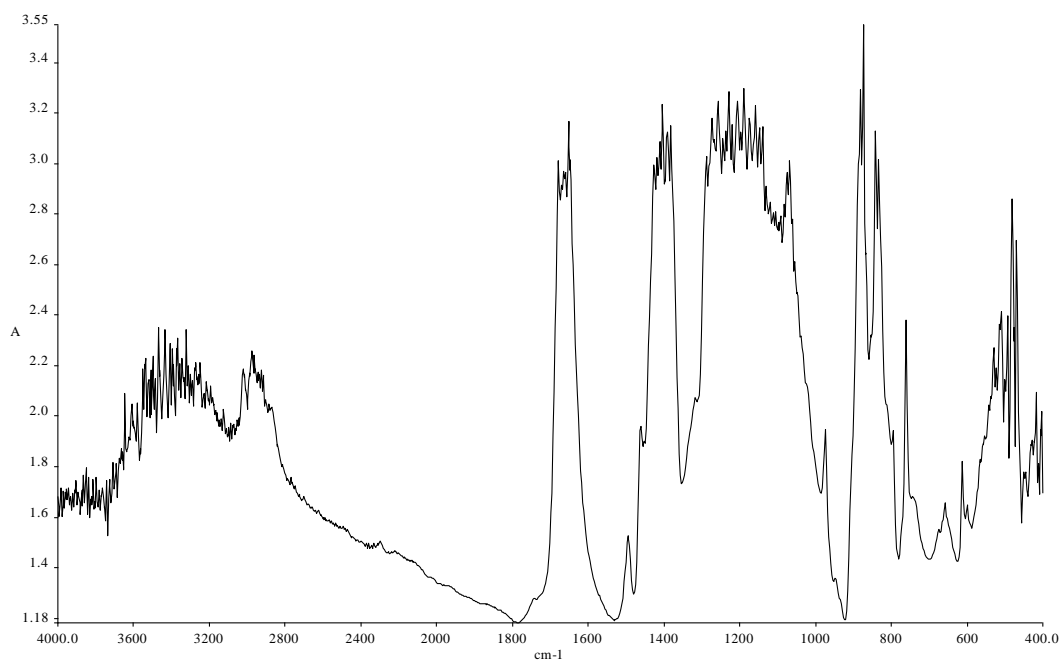


Figure III.8 : Spectre FTIR de la membrane M6.

❖ Membrane M7

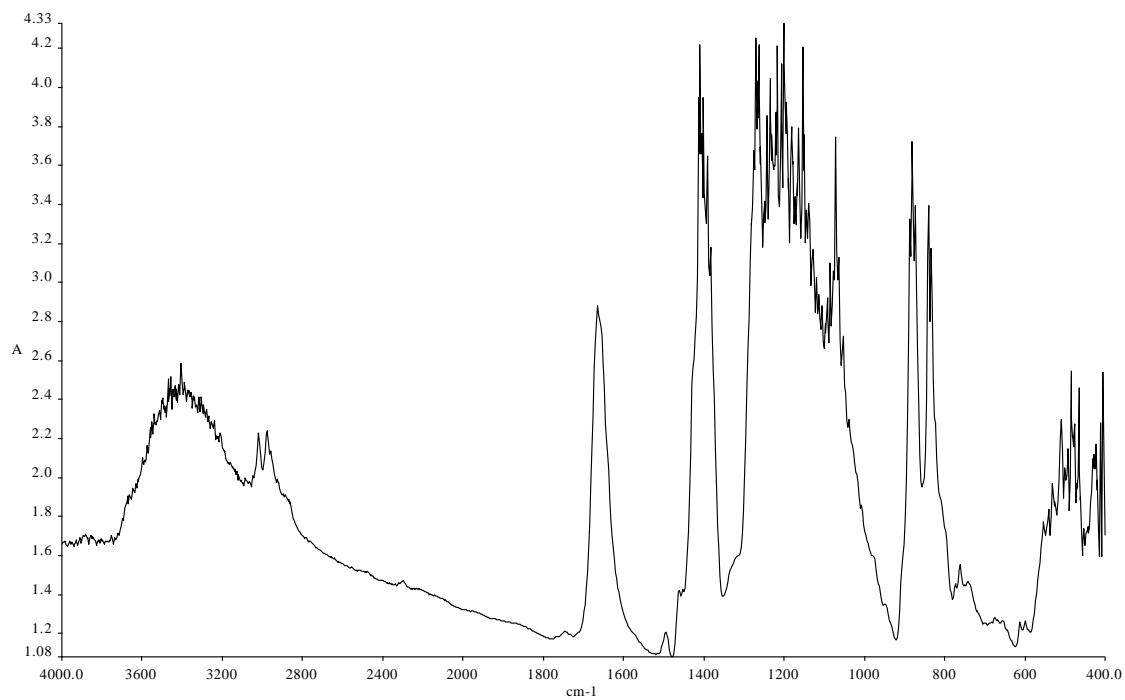


Figure III.9 : Spectre FTIR de la membrane M7.

❖ Membrane M8

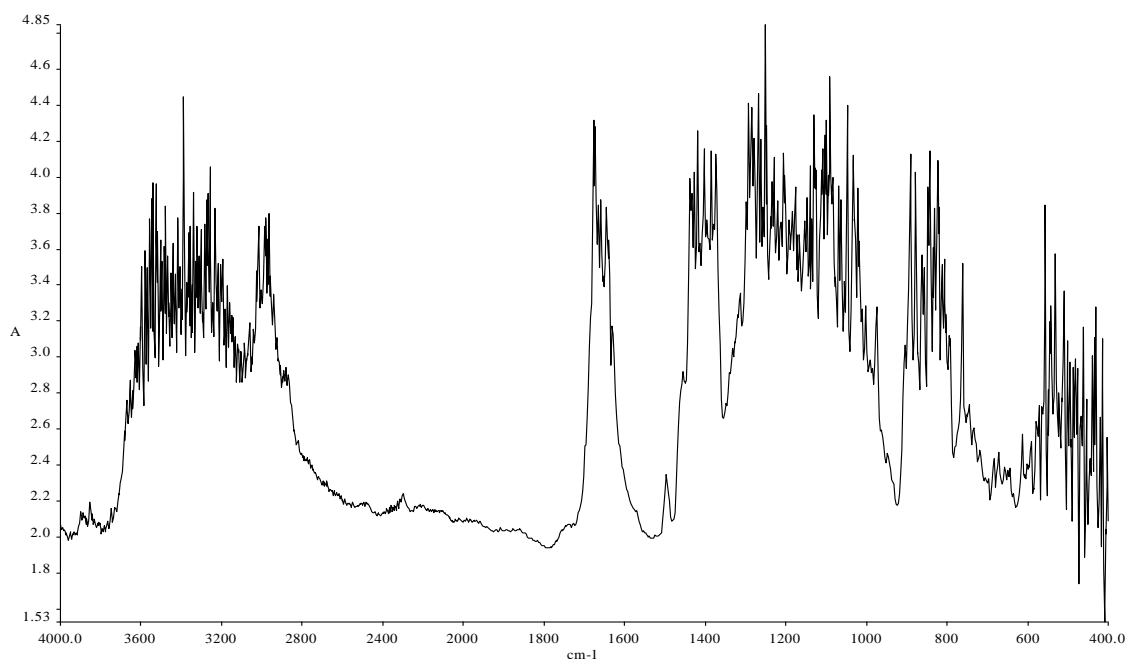


Figure III.10 : Spectre FTIR de la membrane M8.

Discussions des résultats de comparaison entre les spectres IR :

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 4000 cm^{-1} à 2400 cm^{-1} :

- ✓ On remarque l'apparition des bandes situées entre 3200 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} dans les spectres de M6, M7, M8
- ✓ On remarque la présence des pics à 2959 cm^{-1} , 2964 cm^{-1} , 2966 cm^{-1} apparents dans les spectres M6, M7, M8 par l'ajout des différentes quantités de Silice et ZnO.

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 2400 cm^{-1} jusqu'à 1000 cm^{-1} :

- ✓ Des pics situés entre 2400 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} sont nettement présents dans les spectres des membranes M6, M7, M8.
- ✓ La présence des pics à 1678 cm^{-1} et 1639 cm^{-1} dans la membrane M6, et 1666 cm^{-1} , 1653 cm^{-1} dans les membranes M7, M8 respectivement correspond à l'ajout de ZnO et de la Silice.
- ✓ L'apparition des bandes situées entre 1400 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} dans les spectres IR des membranes M6, M7, M8 due à la quantité de ZnO ajoutée.

- ✓ L'apparition des bandes situées entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} dans les spectres IR des échantillons M6, M7 et M8, ces bandes sont dues aux bandes IR de l'échantillon de Silice suite à la quantité de Silice ajoutée.

Dans la zone de nombre d'onde situé entre 1000 cm^{-1} jusqu'à 400 cm^{-1} , nous avons constaté que:

- ✓ La présence des pics situés à 882 cm^{-1} , 881 cm^{-1} , 879 cm^{-1} dans les spectres IR des trois membranes.
- ✓ L'apparition des pics situés entre 400 cm^{-1} et 580 cm^{-1} dans les spectres IR des membranes M6, M7, M8.

Interprétation des résultats:

- ✓ Les bandes situées entre 3200 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} caractérisent la vibration d'élongation O-H d'eau et les groupes silanol Si-OH
- ✓ Les trois bandes 2959 cm^{-1} , 2964 cm^{-1} , 2966 cm^{-1} représentent la vibration d'élongation C-H.
- ✓ Les pics situés entre 2300 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} sont attribués à la vibration CO_2
- ✓ La bande située entre 1400 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} caractérise les vibrations d'élongation C=O symétriques et asymétriques.
- ✓ Les bandes entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} caractérisent la vibration d'élongation des groupes siloxane (Si-O-Si)
- ✓ Les bandes 882 cm^{-1} , 881 cm^{-1} , 879 cm^{-1} représentent les vibrations Si-O-Si de Silice.
- ✓ Les deux bandes à 400 cm^{-1} et 580 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison ZnO

III.2 Caractérisation des membranes par Diffraction des rayonsX

III.2.1 Caractérisation de la membrane pure sans matériaux inorganiques

Spectre à l'état pur :

❖ Diagramme RX de PVP

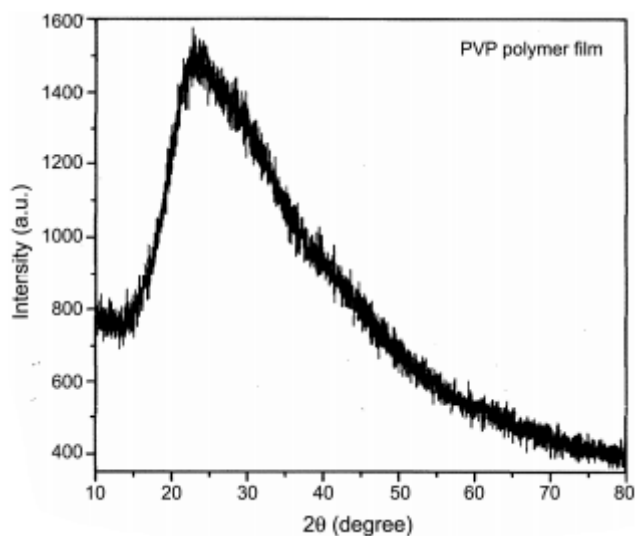


Figure III.11 : Profil XRD du film polymère PVP [35].

D'après l'étude de la référence bibliographique [35], il a été montré que la figure ci-dessous représente la nature amorphe du PVP.

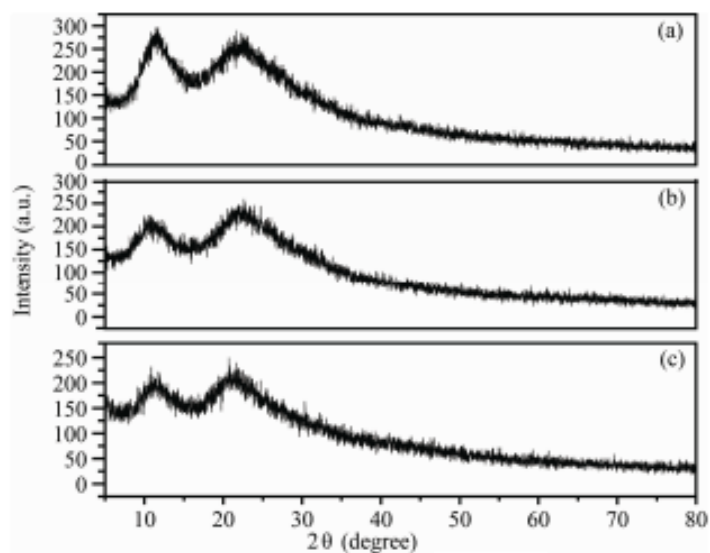


Figure III.12 : Diagramme RX de PVP [34].

Caractérisation du PVP par DRX

✓ D'après l'étude bibliographique [34], il a été montré que les pics situés à $2\theta = 11^\circ$ et 22° représente la nature amorphe du PVP.

❖ Diagramme RX de PVDF

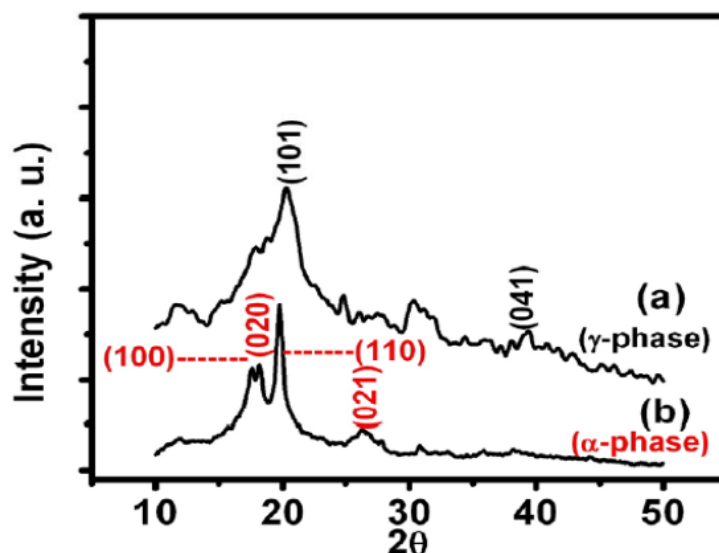


Figure III.13: Diagramme de diffraction des rayons X des films de PVDF (a) film mince coulé à température ambiante Solution à 15% en poids de DMSO à 90°C . (b) un film mince coulé à température ambiante à partir d'une solution de DMSO à 15% en poids à 50°C [39].

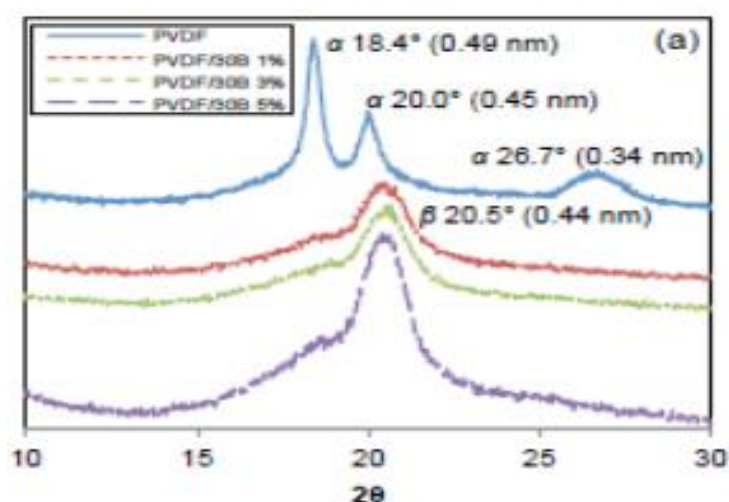


Figure III.14: X-ray diffraction patterns of PVDF and PVDF/30B nanocomposites membranes [41].

Caractéristique de PVDF par DRX :

L'étude bibliographique [39][41] du spectre DRX de PVDF montre que les pics qui apparaissent à $2\theta=17.7^\circ$, 18.4° , 26.5° sont liés à la phase α du PVDF, et les pics à 20.2° représentent la phase β . Il a été noté que les pics à $2\theta=18.4^\circ$, 20° et 26.7° sont respectivement attribués au plan (020), (110), et (021).

❖ Membrane M0

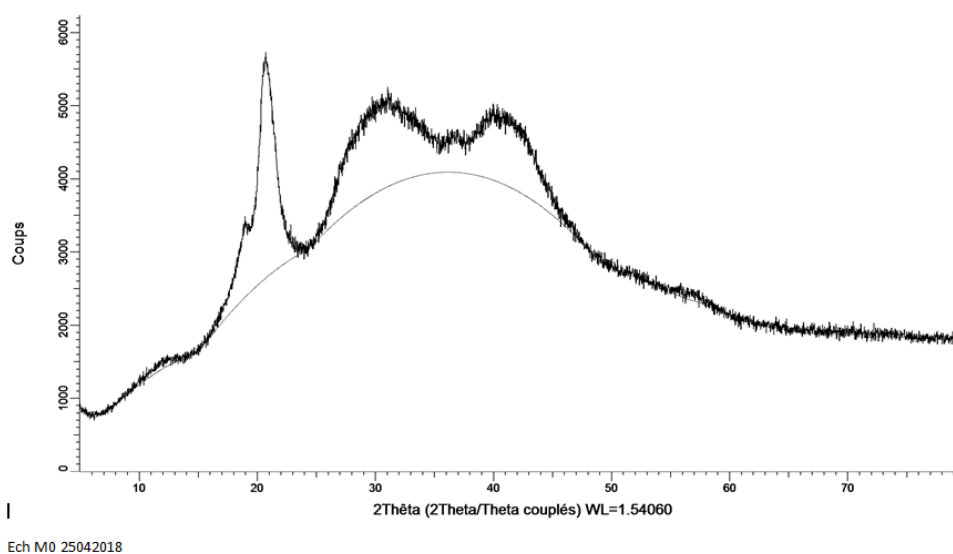


Figure III.15 : Diagramme RX de la membrane M0.

Discussions et interprétation des résultats:

Dans le diagramme RX de l'échantillon de la membrane M0, on remarque que certains pics correspondent à la phase α du PVDF situés à des valeurs de $2\theta=17^\circ$, 20° et 10° pour des plans de symétrie (0 2 2), (1 1 0) et (0 0 1) indiqués dans la bibliographie [39] [42]. Par ailleurs, nous avons constaté la présence d'autres pics situés à 30° , 35° et 40° . Ceci montre certainement l'apparition de nouvelles liaisons entre les atomes PVDF et PVP avec d'autres plans de symétries lors de la formation de l'échantillon de la membrane M0. Ce qui met en évidence une modification de la position des atomes par la disparition du pic de PVDF situé à 27° et éventuellement l'absence d'un plan de symétrie (0 2 1) [39].

III.2.2 Caractérisation de la membrane composite PVDF/PVP /SiO₂

❖ Diagramme RX de la Silice

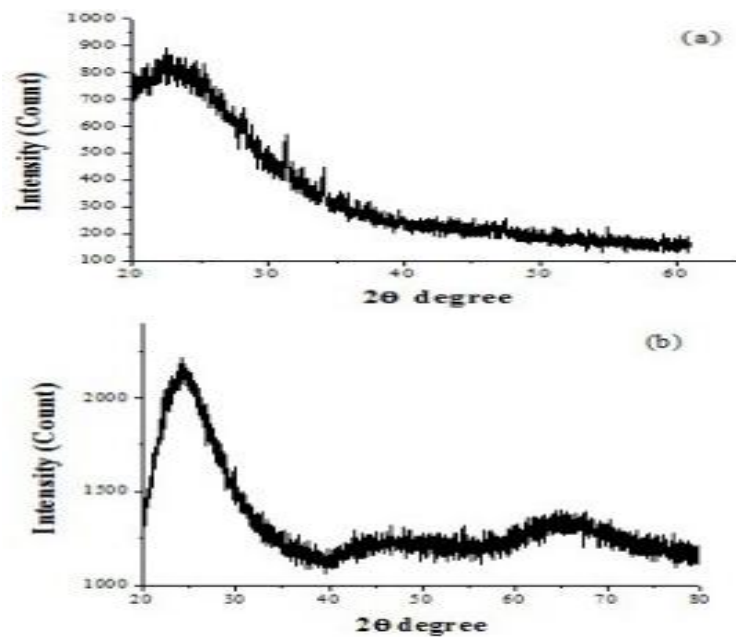


Figure III.16 : Analyse DRX des échantillons de SiO₂:
(a) Séché à 110°C, (b) calciné à 300°C [38].

D'après une étude bibliographique [38], il a été noté que les nanoparticules de SiO₂ (Quartz) caractérisées par les plans (100), (110), (102), (111), (200) et (201) sont attribuées au $2\theta = 20.861^\circ$, 39.470° , 40.296° , 42.457° et 45.800° .

➤ Effet de l'ajout de la première quantité de Silice

❖ Membrane M1

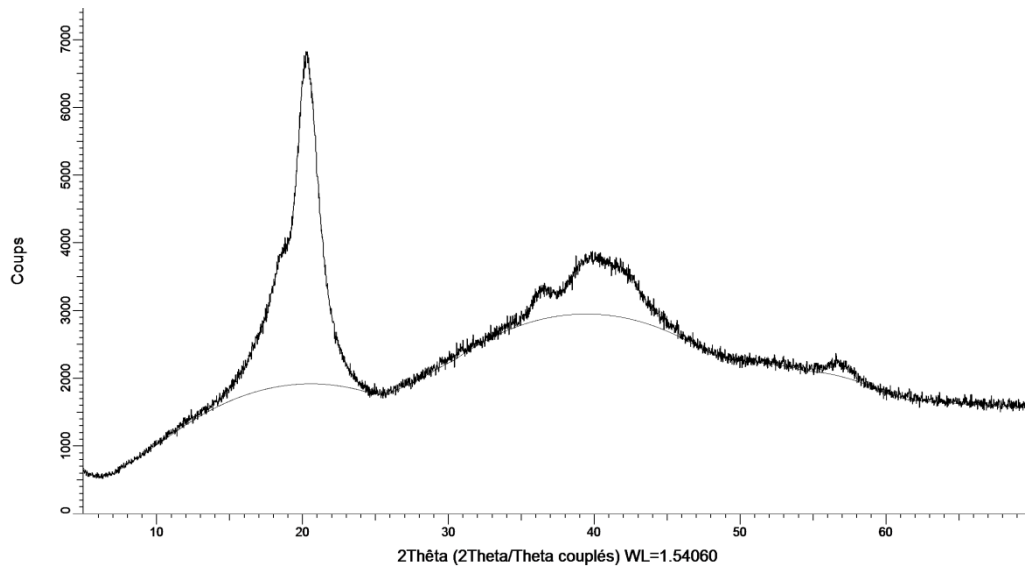


Figure III.17:Diagramme RX de la membraneM1

Discussions et interprétation des résultats :

Si on compare le diagramme RX de l'échantillon de la membrane M1 avec les diffractogrammes des matériaux PVDF, PVP et Silice, nous pouvons déduire un changement dans la forme du pic situé à 17° correspondant au plan de symétrie(0 2 0), et la présence du pic 20° du plan de symétrie (1 1 0) [41][38]. Par ailleurs, nous avons constaté dans le diffractogramme de l'échantillon M1, l'apparition de nouveaux pics situés à 30°, 35° et 40°. Ce qui met en évidence l'effet de l'ajout de la Silice sur la position de certains atomes dans la géométrie cristalline.

➤ Effet de l'ajout de différentes quantités de Silice

❖ Membrane M2

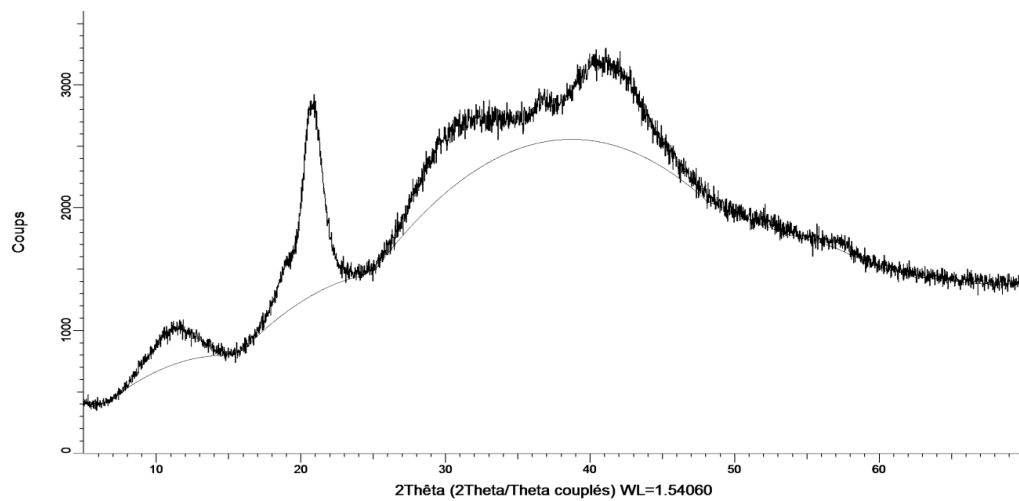


Figure III.18 : Diagramme RX de la membrane M2.

❖ Comparaison entre les deux diffractogrammes RX des échantillons M1 et M2

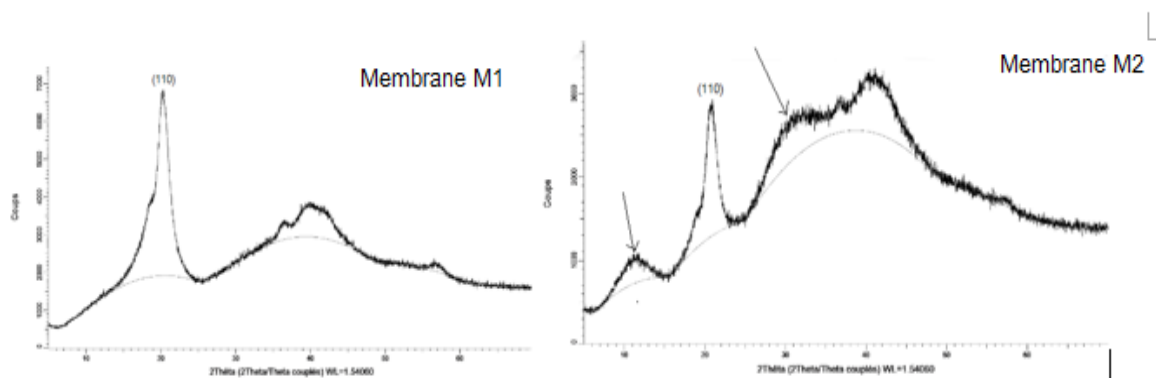


Figure III.19 : Comparaison entre les deux diffractogrammes RX des membranes M1 et M2.

Discussions et interprétation des résultats :

Avec l'ajout de la Silice, la comparaison entre les diagrammes RX des échantillons M1 et M2 montre l'apparition d'un pic à 10° dans le motif DRX du M2 qui peut

être associé à la structure inter-couche (001) de la Silice. Ce qui prouve qu'il existe des interactions entre le polymère PVDF et la Silice avec une influence dans la structure cristalline du PVDF (en phase de transition de phase) dans la membrane. Par ailleurs, dans le même contexte de comparaison entre les diagrammes RX des deux Échantillons nous avons constaté l'apparition d'un pic situé à $2\theta=31^\circ$.

❖ Membrane M3

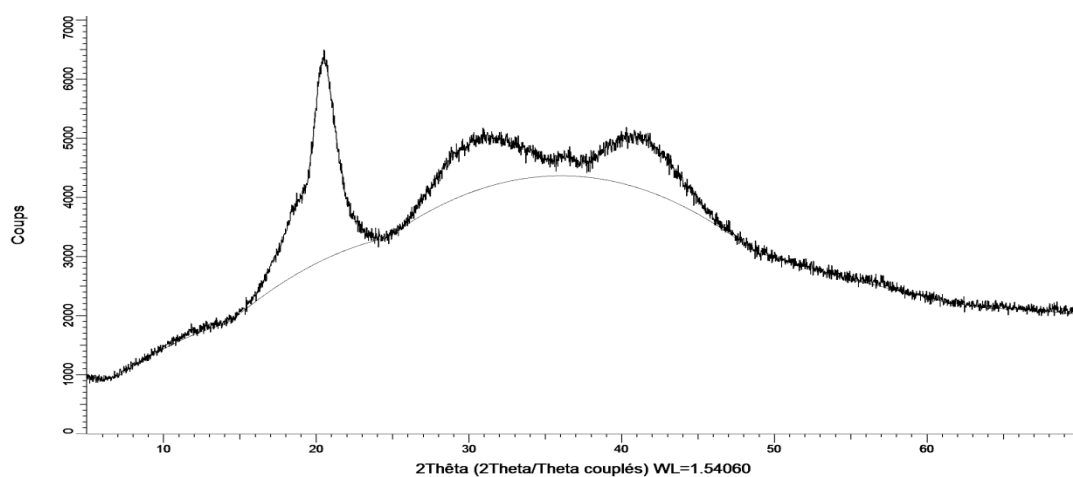


Figure III.20 : Diagramme RX de la membrane M3.

❖ Comparaison entre les diagrammes RX des échantillons M2 et M3

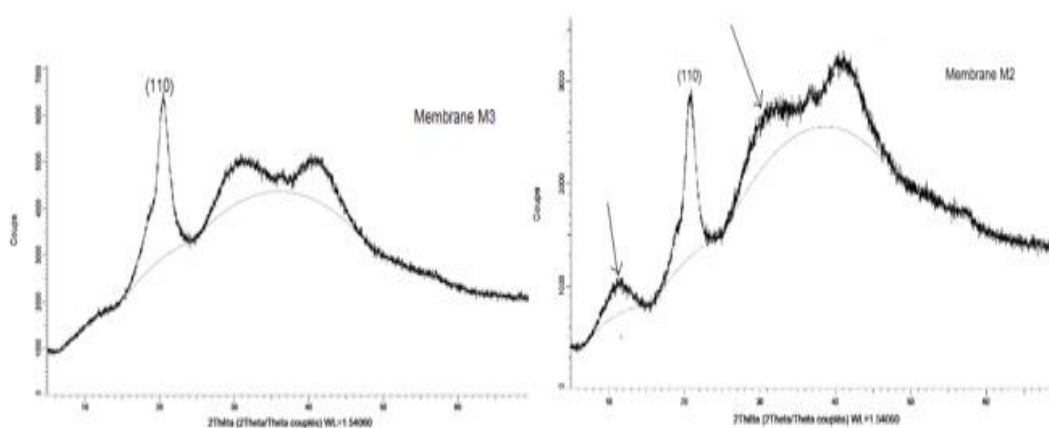


Figure III.21 : Comparaison entre les deux diffractogramme RX des membranes M2 et M3.

Dans le diffractogramme RX de l'échantillon M3, on distingue l'absence du pic situé à 10° et un pic plus intense à 30° .

❖ Membrane M4

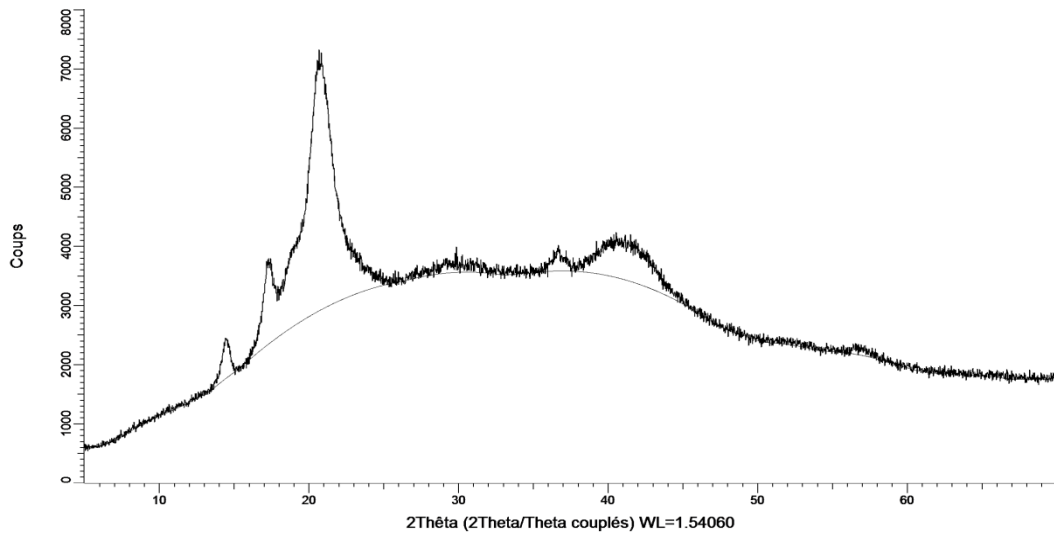


Figure III.22 : Diagramme RX de la membrane M4.

❖ Comparaison entre les diagrammes RX des échantillons M3 et M4

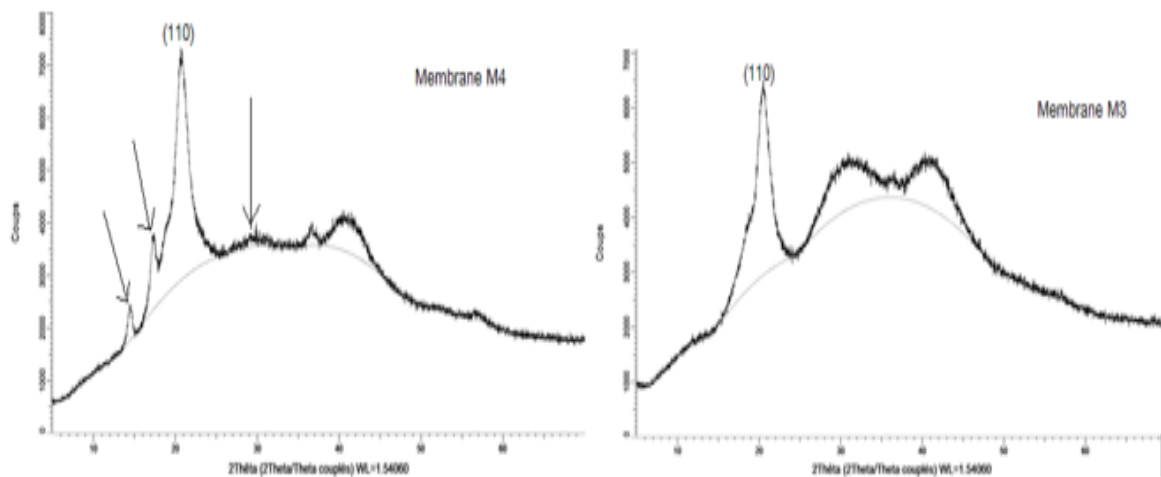


Figure III.23 : Comparaison entre les deux diffractogramme RX des membranes M3 et M4.

Discussions et interprétation des résultats :

Dans le diagramme RX de l'échantillon M4, on distingue l'apparition des pics situés à 14° et 16° et un pic moins intense situé à 30° .

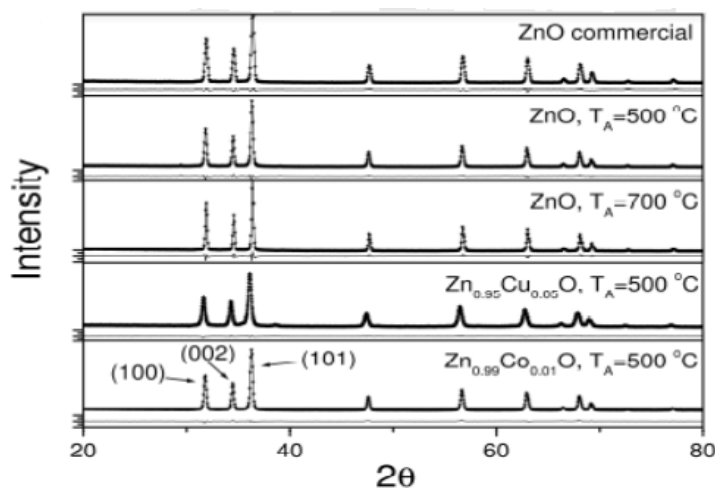
III.2.3 Caractérisation des membranes mixtes PVDF/SiO₂/ZnO/PVP**❖ Diagramme RX de l'Oxyde de Zinc**

Figure III.24 : Diagramme RX de ZnO [43].

Caractéristique de ZnO:

D'après l'étude bibliographique du diagramme RX de ZnO, il a été montré que les pics de diffraction de ZnO apparaissent à $2\theta=31.72^\circ$, 34.38° , et 36.22° et appartiennent respectivement aux plans (100), (002) et (101).

❖ Diagramme RX de la Silice

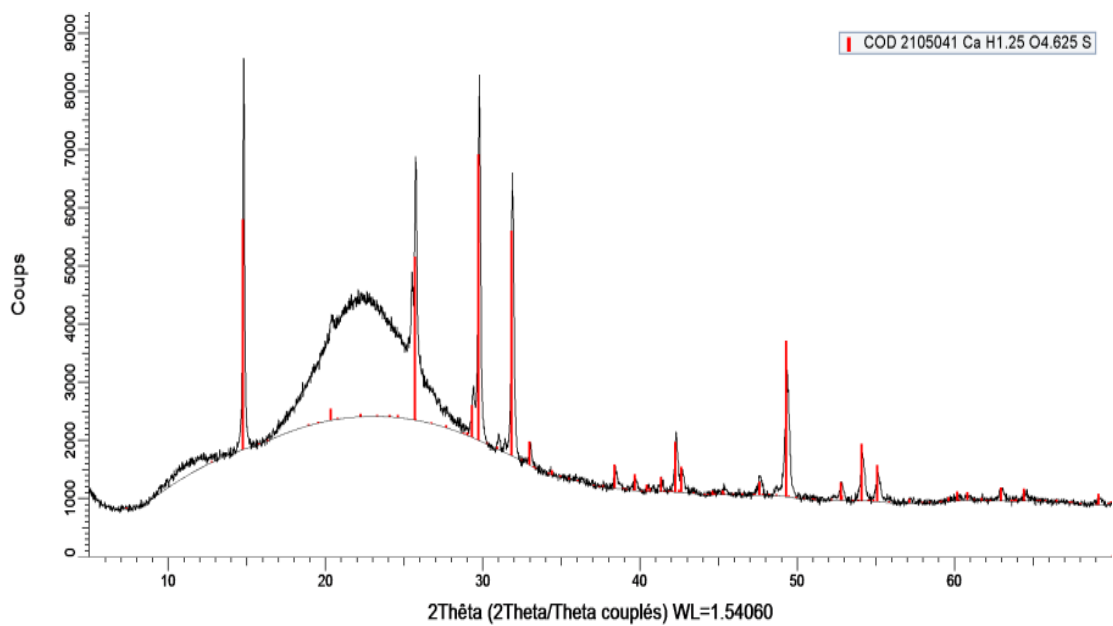
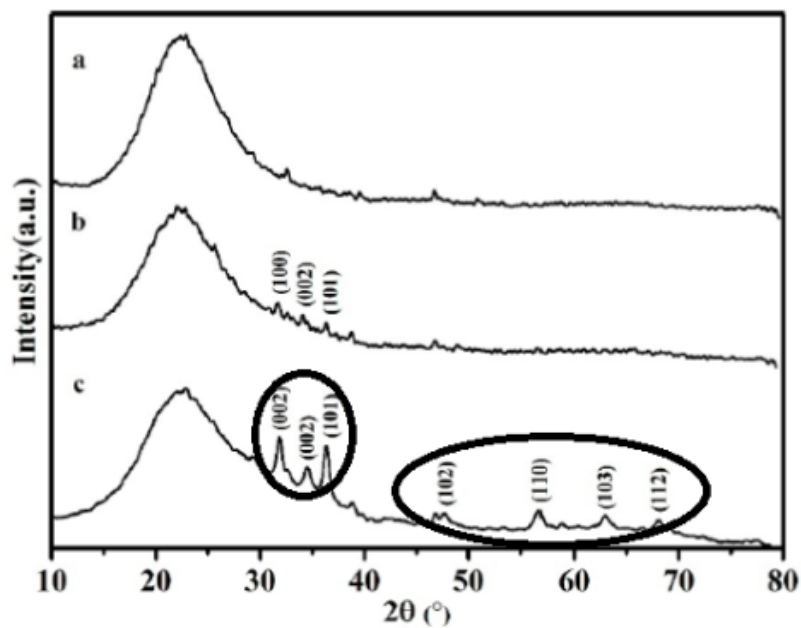


Figure III.25 : Diagramme RX de la Silice.

Figure III.26 : Diagramme RX de :(a) SiO_2 amorphe ;(b) ZnO-SiO_2 -pH 5 ;
et (c) ZnO-SiO_2 -pH 7[44].

➤ Effet de l'ajout de premières quantités de Silice et ZnO

❖ **Membrane M5**

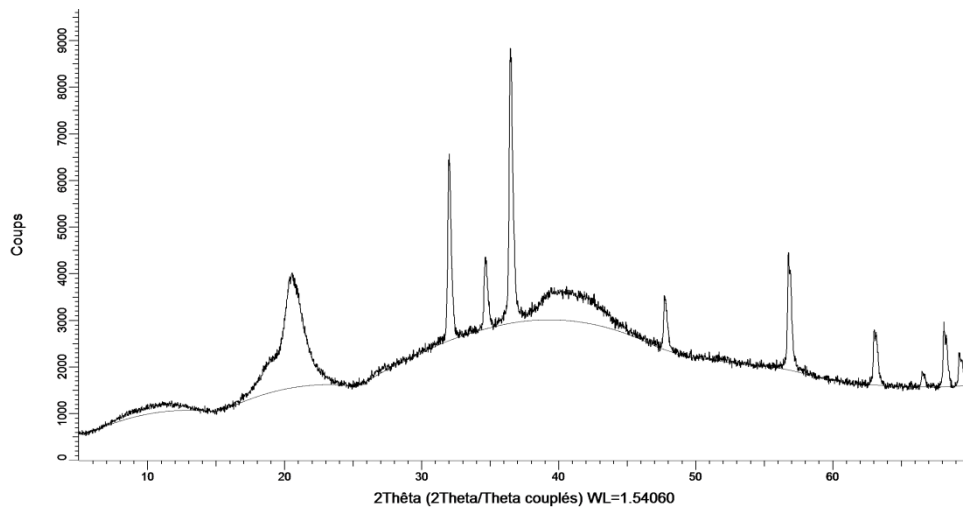


Figure III.27 :Diagramme RX de la membraneM5.

❖ **Comparaison entre les diagrammes RX de l'échantillon des membranes M5, M1 et M0**

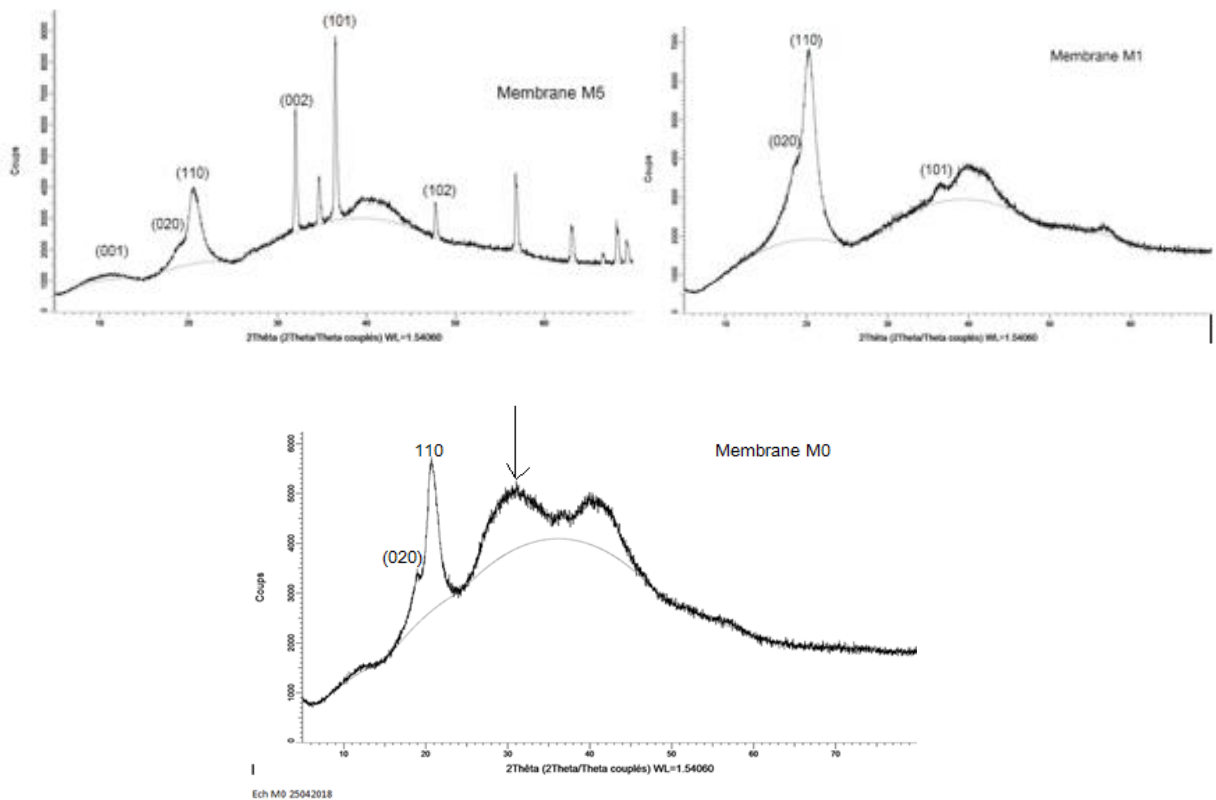


Figure III.28 : Comparaison entre les diagrammes RX de l'échantillon des membranes M5, M1 et M0.

Discussions et interprétation des résultats :

La comparaison entre les diagrammes RX des échantillons : membrane M5, Silice, et les données bibliographiques des différents diffractogrammes de PVDF, ZnO et ZnO/SiO₂, nous ont permis de faire une identification de certains plans de symétrie suivant chaque angle de diffraction (2θ) (**Voir Figures III.28**). Ceci est nettement apparent par la présence de la structure cristalline du PVDF (α) dans le diffractogramme de la membrane M5 indiqué par les plans de symétrie (001), (0 2 0) et (1 1 0), mais aussi par la présence des réseaux cristallins SiO₂/ZnO avec aussi les plans de symétrie (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 2 0) et (1 0 3).

Nous avons observé aussi l'apparition d'un pic à ($2\theta=40^\circ$) dans le diffractogramme RX de la membrane M5 dont le plan de symétrie reste inconnu, et la disparition du pic du diffractogramme de l'échantillon Silice situé à $2\theta=24^\circ$, ceci montre qu'il y a une modification de la morphologie et de la structure des atomes de la Silice dans la structure de la membrane M5.

Nous avons constaté aussi que l'intensité de certains pics caractéristiques de la Silice et ZnO a diminué dans le diffractogramme RX de l'échantillon M5. Cela est fortement lié à la quantité de la Silice et de l'Oxyde de Zinc, mais aussi aux variations des orientations des atomes dans les mailles lors du phénomène de diffraction, et cela suite aux différents changements et modification des structures cristallines de ZnO et SiO₂ dans le réseau cristallin en présence de la matrice polymérique de PVDF et PVP.

Dans la figure, nous avons constaté les différents changements entre les différents diffractogramme des échantillons M5, M1 et M0 et cela suite à l'ajout de la Silice et l'oxyde de zinc.

En comparaison entre les diagrammes RX des échantillons membrane M1 et membrane M5, la présence de l'Oxyde de Zinc donne de nouveaux pics, cela est dû au nouvel arrangement des atomes d'oxygène et de zinc dans la structure et la morphologie de base qui est PVDF/PVP/SiO₂.

Cet arrangement donne de nouveaux plans de symétrie et par conséquent une influence sur l'orientation des atomes et la diffraction par rayons X.

➤ Effet de l'ajoute de différentes quantités de ZnO et de Silice

❖ Membrane M6

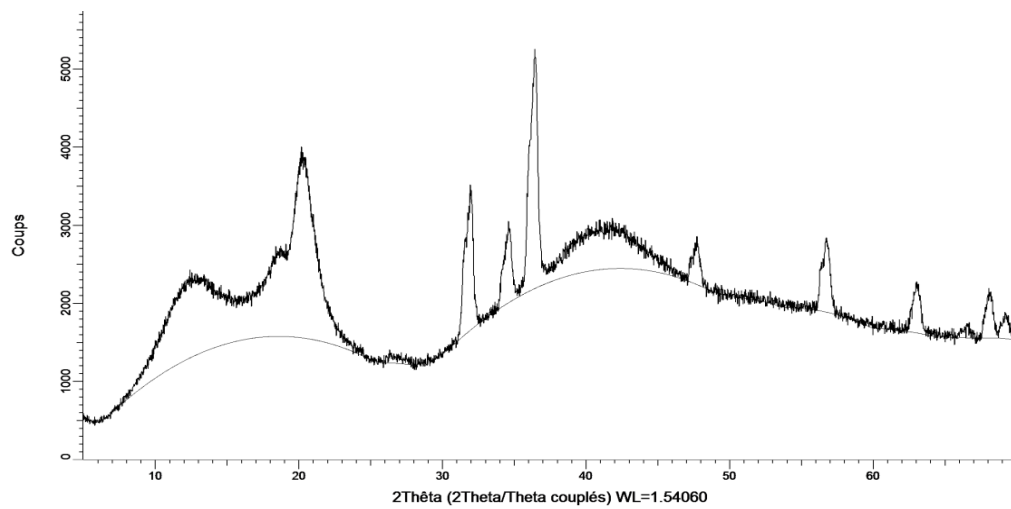


Figure III.29 : Diagramme RX de la membraneM6.

❖ Comparaion entre les diagrammes RX des échantillon des membranes M6 et M5

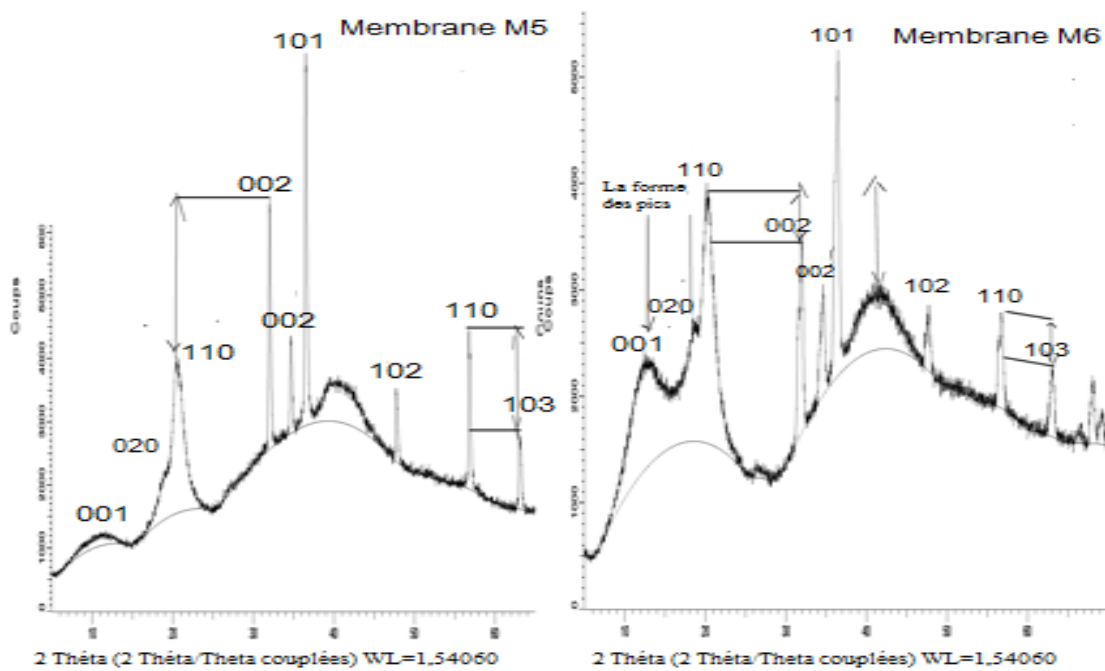


Figure III.30: Comparaion entre les diagrammes RX des échantillons des membranes M6 et M5.

Discussions et interprétation des résultats :

Dans **Figure III.29**, nous avons observé une différence entre les formes des pics situés à 14° (001), 17° (020), mais aussi des différences dans les intensités de certains pics entre les deux diffractogrammes RX des échantillons M5 et M6, cette différence se traduit par les effets de modification de la structure suite à l'augmentation des quantités de ZnO et de Silice dans la membrane M6

❖ Membrane M7

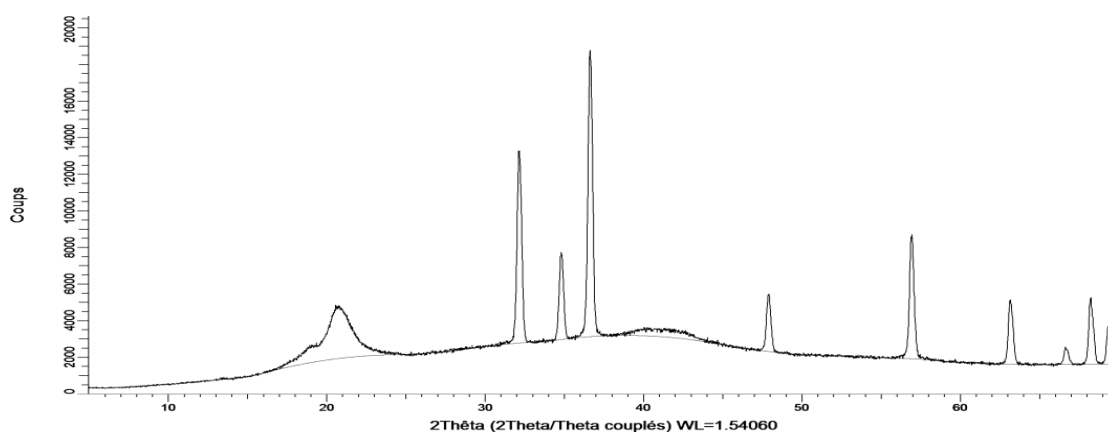


Figure III.31 : Diagramme RX de la membrane M7.

❖ Comparaison entre les diagrammes RX des échantillons des membranes M6 et M7

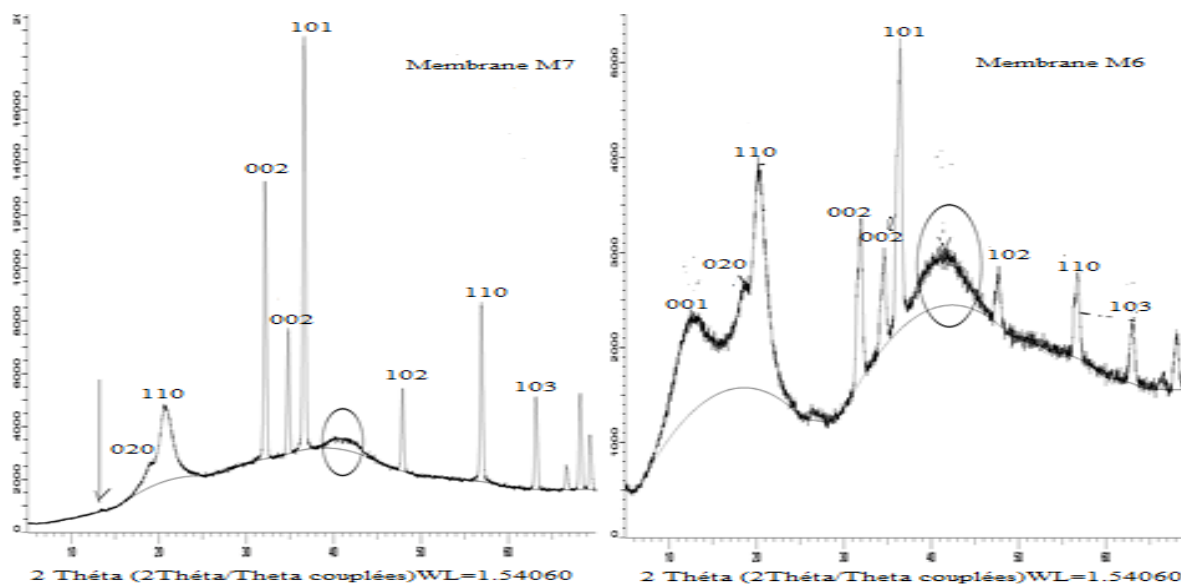


Figure III.32 : Comparaison entre les diagrammes RX des échantillons des membranes M6 et M7.

Discussions et interprétation des résultats :

Dans le diffractogramme RX de l'échantillon de la membrane M7, nous remarquons la disparition du pic situé à 14° (plan de symétrie 001) qui correspond à l'arrangement atomique structurale du PVDF (alpha) et une grande différence entre les intensités des pics situés à 20° (plan de symétrie 002) pour les deux échantillons M7 et M6, cela prouve que l'influence de l'ajout de 0.05g de Silice et de ZnO sur les positions des atomes dans les plans de symétrie du cristal PVDF conduit à une modification structurale.

Ceci est prouvé aussi par les différences entre les pics situés à 42° pour les deux échantillons : membranes M6 et M7.

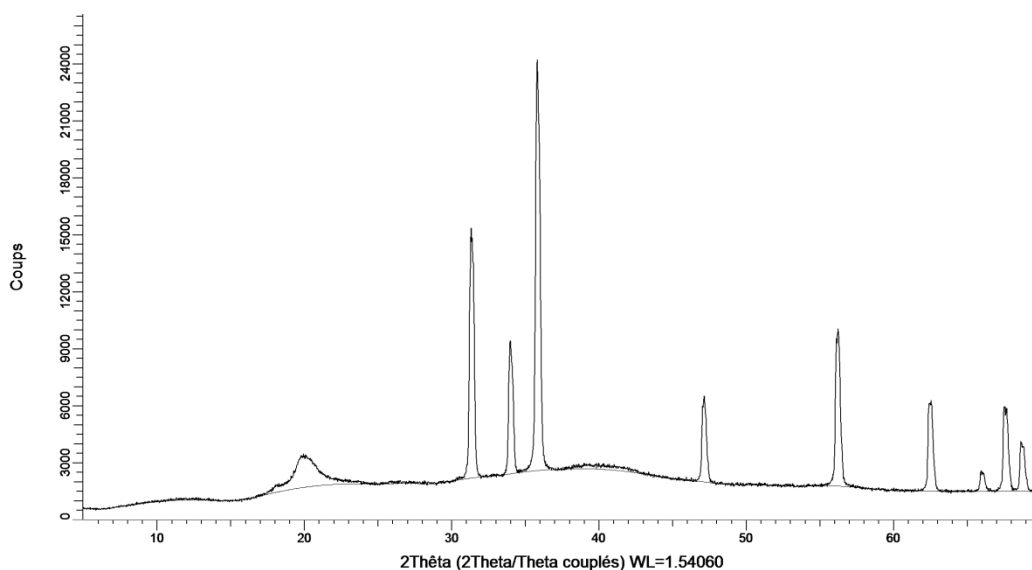
❖ Membrane M8

Figure III.33 : Diagramme RX de la membrane M8.

❖ Comparaison entre les diagrammes RX des échantillons M7 et M8

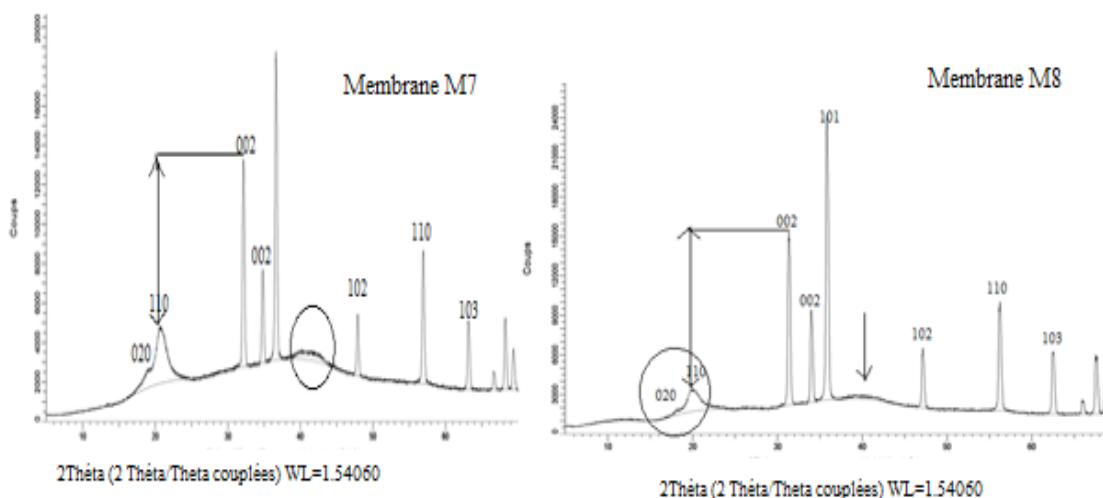


Figure III.34 : Comparaison entre les diagrammes RX des échantillons M7 et M8.

Discussion et interprétation des résultats :

Dans le diffractogramme RX de l'échantillon membrane M8, une diminution de des intensités des pics situés à 20° (plan de symétrie 110) et à 40°, ce qui représente une confirmation de l'effet de la quantité ajoutée de 2 g en Silice et de ZnO sur les positions des atomes dans les plans de symétrie du Crystal PVDF conduisant à une modification structurale

Interprétation des résultats de Diffraction RX :

D'après l'étude de l'effet d'ajout de différents matériaux sur la structure de PVDF par la diffraction RX on remarque que :

✓ **L'ajout de PVP**

La disparition du pic de PVDF et l'apparition de nouveau pic dû a une réactivité entre les deux polymères utilisés pour la formation d'une membrane, ce qui provoque une modification de la position des atomes.

✓ **L'ajout de SiO₂**

Un changement dans la forme du pic de la phase α de PVDF et l'apparition du nouveau pic par l'effet de l'ajout de la Silice prouve qu'il existe une réactivité entre le matériau polymère et inorganique, ce qui influence la structure cristalline de PVDF et la position des atomes dans la géométrie cristalline.

✓ **L'ajout de ZnO et SiO₂**

L'apparition des pics attribués à la présence de PVDF et les deux matériaux inorganiques prouve la présence des interactions entre le matériau polymère et les deux matériaux inorganiques, dont la comparaison entre l'ajout de ZnO a la solution polymère, avec la membrane M1, on remarque que la présence de ce matériau conduit à un nouvel arrangement des atomes dans la structure et la morphologie de la membrane, donc il influence l'orientation des atomes. L'ajout de différentes quantités de deux matériaux inorganiques : Silice et l'oxyde de zinc, provoque une différence d'intensité des pics, qui est influencée par la quantité ajoutée de deux polymères et l'orientation des atomes dans le réseau cristallin.

Ce qui provoque une modification dans la position des atomes dans les plans de symétrie de PVDF, donc une modification dans la morphologie structurale de PVDF.

III.3 Étude de la porosité

➤ **Etude de la porosité par calcul**

On calcule la porosité des membranes par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\frac{\mathcal{W}_{\text{Humide}} - \mathcal{W}_{\text{Sèche}}}{\rho_{\text{eau}}}}{\frac{\mathcal{W}_{\text{Humide}} - \mathcal{W}_{\text{Sèche}}}{\rho_{\text{eau}}} + \frac{\mathcal{W}_{\text{Sèche}}}{\rho_{\text{p}}}} \times 100$$

D'où :

$$\rho_{\text{p}} = 1,78 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$$

Le calcul de la porosité est montrée dans le tableau qui suit :

Tableau III.1 : Calcule de la porosité des membranes.

	Masse de la membrane Humide (g)	Masse de la membrane Sèche (g)	$W_{\text{Humide}} - W_{\text{Sèche}}$	La porosité $\epsilon(\%)$
Membrane M0	1.3575	0.487	1.353	72.86
Membrane M1	1.3470	0.357	1.492	75.11
Membrane M2	1.5111	0.4886	1.0224	78.88
Membrane M3	1.186	0.255	0.931	86.67
Membrane M4	3.0415	0.7973	2.2442	83.36
Membrane M5	3.476	0.977	2.499	81.99
Membrane M6	2.814	1.650	1.164	55.66
Membrane M7	2.699	0.984	1.715	75.62
Membrane M8	2.922	0.985	1.937	77.8

D'après l'étude de la porosité des différentes membranes par l'ajout de la Silice (SiO_2), on remarque que les membranes M2, M3 et M4 présentaient une porosité raisonnablement élevée (78.88 %, 86.67 % et 83.36 %).

Après la caractérisation des membranes synthétisées à base de PVDF et la Silice, on peut dire que les deux matériaux présentent une réactivité, donc ils sont tous les deux miscibles dans le solvant, ce qui est dû à une force de rétention forte entre le polymère et la Silice et qui a provoqué une contrainte interraciales qui a conduit à la formation des pores inter faciaux par un rétrécissement de la phase organique.

L'ajout de ZnO et SiO_2 en même temps dans la membrane présente une porosité élevée dans les membranes M5, M7 et M8, alors que la porosité de la membrane M6 présente une porosité moins importante, on peut dire que c'est dû à une erreur de prélèvement de la masse humide et sèche de la membrane.

La porosité de ces membranes est aussi apportée à l'utilisation de PVP comme additif dans la synthèse des membranes, ce polymère est utilisé généralement comme agent pour modifier la morphologie des pores et l'augmentation de la porosité. Sa nature

hydrophile lui permet de diffuser facilement dans la membrane pendant la synthèse par inversion de phase montré dans la bibliographie [46].

➤ **Etude de la porosité par microscope**

L'utilisation du microscope nous aide à voir les pores des membranes synthétisées, comme montre la **Figure III.35**.

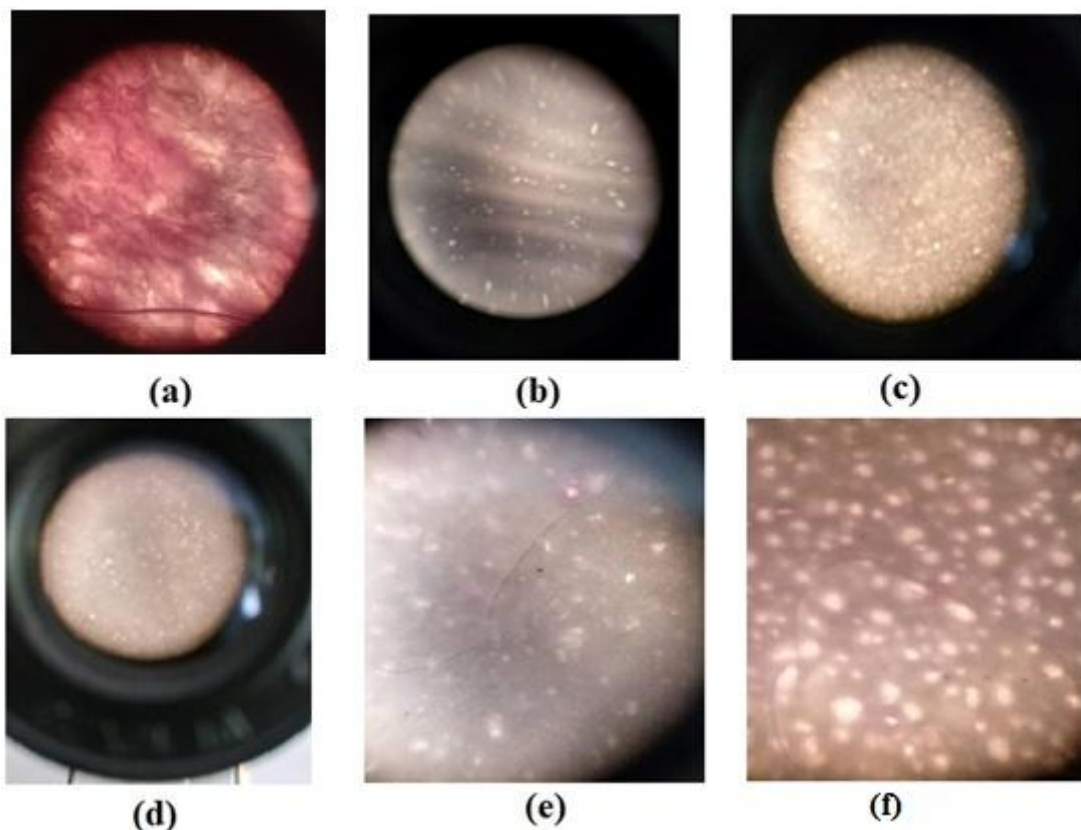


Figure III.35 : Photo des membranes par microscope, (a) M0, (b) M1, (c) M2, (d) M4, (e) M7, (f) M8.

- ✓ La caractérisation par microscope montre que les pores des membranes ont augmenté, on remarque aussi que les pores de la membrane M8 sont les plus importants, ce qui est dû à l'ajout de la plus grande quantité de Silice et d'Oxyde de Zinc dans la synthèse de la membrane, ce qui a montré que l'ajout de la Silice et ZnO influence la porosité des membranes, donc il joue un rôle important dans la morphologie de la membrane de PVDF.

III.4 Étude des caractères hydrophiles des membranes

L'étude de l'hydrophilicité des membranes composites était réalisée par l'angle de contact de l'eau, comme le montre la **Figure III.36**.



Figure III.36 : Étude de l'hydrophilicité par l'angle de contact de l'eau.

On remarque, que l'hydrophilicité des membranes a augmenté par l'ajout des matériaux inorganiques : la silice et l'oxyde de zinc. L'hydrophilie des membranes composites a été améliorée avec l'addition de particules de SiO₂ à la solution de PVDF, ces particules contenaient des groupes hydroxyle adsorbés sur la surface de la membrane, ils étaient responsables de l'hydrophilie des membranes synthétisé, et aussi le caractère hydrophile de l'oxyde de zinc a contribué à améliorer ce caractère hydrophile en raison de sa grande affinité avec l'eau.

Conclusion

L'étude des caractéristiques de la membrane synthétisée à l'état pur par le mélange de PVDF et l'additif PVP dissout dans le solvant DMF et les membranes composites formées par l'ajout de différentes quantités d'un matériau inorganique (SiO_2), ainsi que les membranes formées par l'ajout de deux matériaux inorganiques (SiO_2 et ZnO) au mélange de polymère PVDF, PVP montre qu'il y a une réactivité entre les matériaux polymère et inorganiques dans les membranes composites. Ce qui a été expliqué par les tests de caractérisation de spectroscopie infrarouge FTIR où on a remarqué l'apparition des bandes de vibration qui caractérisent les groupes silanol Si-OH et des bandes attribuées à la vibration des groupes siloxane Si-O-Si dans les spectres des membranes composites, ainsi l'apparition des bandes de vibration ZnO par l'ajout du matériau inorganique (Oxyde de Zinc) dans les spectres des membranes composites à base de deux matériaux inorganiques.

Les tests de diffraction RX, montrent une interaction entre le polymère et la Silice par l'apparition des pics qui caractérisent la structure de la Silice qui influence la structure cristalline du PVDF. L'ajout d'un deuxième matériau inorganique (l'oxyde de zinc), dans l'échantillon des membranes M5, M6, M7 et M8 montre une modification de la morphologie de la structure des atomes de Silice ainsi que la morphologie de membrane de base (PVDF/PVP/ SiO_2) qui est caractérisé par un nouvel arrangement des atomes d'oxygène et de zinc dans la morphologie de cette membrane. L'augmentation de la quantité de deux matériaux inorganiques (la Silice et l'oxyde de zinc) montre une différence entre l'intensité des pics du diffractogramme RX des échantillons des membranes traduite par une modification de la structure.

Donc l'intensité des pics des RX augmente par deux facteurs : la quantité ajoutée du produit et l'orientation des atomes dans le réseau.

L'étude de la porosité des membranes synthétisées par le calcul de porosité et les tests de caractérisation par microscope montrent que la porosité des membranes M2, M3, M4, M5 a augmenté légèrement par l'ajout des matériaux inorganiques liée au caractère hydrophile des matériaux ajoutés, tandis que le test au microscope montre une meilleure porosité dans la membrane M8 dû à la plus grande quantité de deux matériaux inorganiques ajoutés.

Perspectives

L'étude de l'influence de l'ajout des matériaux inorganiques sur la morphologie du PVDF ainsi que la réactivité entre les matériaux polymère et inorganique peut être plus étudiée par d'autres tests de caractérisation tel que : la Microscopie électronique à balayage (MEB) et l'Analyse thermique gravimétrique (ATG).

Ainsi que d'autres tests qui nous permettent de calculer la perméabilité et le seuil de coupure à l'aide d'un laboratoire de génie de procédé qui nous aide à avoir plus d'informations sur la structure morphologique de nos membranes synthétisées.

Références

- [1] T.SAVART : *Conception et réalisation de fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en poly (fluorure de vinylidene)* ,Thèse de doctorat, Universités de Toulouse, 2013.
- [2] W.RICHARD : *Membrane technology and application* , Second edition, Menlo Park, California.
- [3] P. MARCHETTI, F. MARIA : *Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration, A Critical Review*, Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College, London, 2014.
- [4] N. KAUSHIK : *Membrane separation processes*, Second edition, Chemical engineering department Ghpatel College of engineering and technology Vallabh Vidyanagar, Gujarat, 2017.
- [5] A. ABIDI : *Étude de mécanismes de transfert des Orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode bth. Effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique*, Thèses, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.
- [6] M. BERLAND, C.JUERY : *Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau*, Fonds national pour le développement des adductions d'eau, 2012.
- [7] S. BOUKHIAR : *Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit*, Projet de Fin d'Etudes En vue d'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés Option : Procédés et Environnement, Université Hassiba Ben Bouali Chlef, 2016.
- [8] M. CHABANE : *Étude de la résistance au colmatage et de la rétention des composés toxiques par membranes* , Thèse de doctorat, Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, 2015.
- [9] A. ALFA : *Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire*, Centre de recherche de développement et de transfert technologique acéricole, saint-Norbert d'Athabaska, 2008.
- [10] J. ZHAO^{a,b,c}, G. HE^{a,b}, G. LIU^{a,b}, F. PAN^{a,b}, H. WU^{a,b}, W. JIN^{a,c}, Z. JIANG^{a,b} : *Manipulation of interactions at membrane interfaces for energy and environmental applications*, International Review Journal, (a) Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, (b) Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), (c) State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University (former Nanjing University of Technology), China, 2017.
- [11] N. KHETTAL : *Contribution à la synthèse d'une membrane à base d'argile pour le traitement des effluents liquides*, Diplôme de Master, Université Aboubaker Belkaid Tlemcen, 2017.

- [12] A. ROMDHANE : *Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation* , Génie des procédés, Université de Grenoble, Français, 2015.
- [13] A. NECHAD : *Élaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et gypse de Bouzgaia*, Memoire de magister, Université Hassiba Ben Bouali Chlef, 2009.
- [14] L.KABA : *Élaboration de membrane de Nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite*, Diplôme de MAGISTER, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2014.
- [15] H. NGUYEN THI : *Étude des mécanismes de consolidation et d'abrasion du dépôt à l'interface membrane/suspension dans le cas d'une filtration tangentielle de milieux complexes*, Thèse de doctorat, 2012.
- [16] N.AWANIS HASHIM ET AL : *Progresses in the production and modification of PVDF membrane. Journal of membrane science*, Département of chemical engineering, Imperial collège London, 2011.
- [17] F. BENABID-ZOUAI : *Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Manganite en vue d'application comme revêtement*, Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2015.
- [18] K.KHIDER : *Élaboration de support membranaire à base d'argile Algérienne et étude comparative de membranes minérales en ultrafiltration*, Thèse de doctorat, Universités M'hamed Bougara, Boumerdes, 2005.
- [19] T. BOCCACCIO, A. BOTTINO, G. CAPANNELLI, P. PIAGGIO : *Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy*, Journal of Membrane Science. Département de chimie, chimie industriel, Université de Genova, Italy, 2002.
- [20] I. DINEDANE : *Étude d'une membrane composite en montmorillonite et polymère par spectrométrie*, Memoire de master, Université Abu Baker Belkaid, Tlemcen, 2017.
- [21] H.NGANG ET AL : *Preparation of PVDF/SiO₂ composite membrane for salty oil emulsion separation : Physicochemical properties changes and its impact on fouling propensity*, IOP Conference Series : Materials Science and Engineering, 2017.
- [22] M. BAGHBANZADEH : *Nano-composite Membranes and Zero Thermal Input Membrane Distillation for Seawater Desalination*, These doctorat, Department of Chemical and Biological Engineering Faculty of Engineering University of Ottawa, 2017.
- [23] J. RAVEREAU DELATTRE : *Étude du vieillissement en milieu chlore de membranes fibres creuses en poly (Florure de Vinylidene) utilisées dans le traitement de l'eau*, Thèse doctorat, Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, Paris, 2015.
- [24] R. MOHAMMAD : *Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) Based Hydrophilic Hollow Fiber Membranes - Prospects for Wastewater Treatment* , These doctorat, Imperial College London, 2012.
- [25] A. BEN YOUSSEF : *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques*, These doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2012.

- [26] LI-YUN Y^{a,b}, ZHEN-LIANG X^b, HONG-MEI SHEN^b, HU YANG^b : *Preparation and characterization of PVDF–SiO₂ composite hollow fiber UF membrane by sol–gel method*, (a) State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology (ECUST), (b) Membrane Science and Engineering R and D Lab, Chemical Engineering Research Center, ECUST, China, 2009.
- [27] H. JUNMING, H. YANG : *Effets of Nano sized oxide on the performance of PVDF micro-filtration membrane*, Collège of chemical engineering. Huaqiao university, China, 2012.
- [28] Y. MANEGLIA : *Analyse en profondeur des défauts de l'interface Si-SiO₂ par la technique du pompage de charges*, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1998, Français, 2014.
- [29] L. CHANJUAN ET AL : *Synthesis caractérisation of low content of different SiO₂ materials composite poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes*, College of chemistry and molecular sciences, Waham University, China, 2011.
- [30] K. HARISH ET AL : *Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Micro emulsion Route*, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Chaudhary Devi Lal University, India, 2013.
- [31] M. HADIOUI : *Synthèse d'hydroxyapatite de silice greffée pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse*, Thèse doctorat, Université Toulouse, 2007.
- [32] D. DJOUADI : *Élaboration et caractérisation structurale et optique des nano cristallites toriques de ZnO*, Article in Annales de Chimie Science des Matériaux, Laboratoire de génie de l'environnement, Université A, Mira Bejaya, Algerie, 2015.
- [33] C. S. ONGAB^{a,b} AL : *Preparation and characterization of PVDF–PVP–TiO₂ composite hollow fiber membranes for oily wastewater treatment using submerged membrane system*, (a) Advanced Membrane Technology Research Centre (AMTEC), (b) Faculty of Petroleum and Renewable Energy Engineering, Universiti Technology Malaysia, Skuda, 2013.
- [34] S. KOTHAPALLE : *Structural and Optical Properties of Li⁺ : PVP and Ag⁺ : PVP Polymer Films*, Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati, India, 2011.
- [35] K. SIVIAIAH, B. HEMALATHA RUDRAMADEVI, S. BUDDHUDU* : *Structural, thermal and optical properties of Cu⁺² and Co⁺² : PVP polymer films*, Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati 517 502, India, 2010.
- [36] S. MUSIĆ¹, N. FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ¹, L. SEKOVANIĆ² : *Precipitation of Amorphous SiO₂ particles and their properties*, Journal of Chemical Engineering, (1) Ruder Boskovic Institute, (2) Faculty of Geotechnical Engineering, University of Zagreb, Varazdin, Croatia, 2011.
- [37] R. DARGAVILLE ET AL : *Characterization, Performance and Optimization of PVDF as a Piezoelectric Film for Advanced Space Mirror Concepts*, Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550, 2005.
- [38] R. NANDANWAR¹, P. SINGH¹, Z. HAQUE^{2*} : *Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Process and Its Degradation of Methylene Blue*, (1) Department of Physics, Sarojini Naidu Govt Girls P.G. (Autonomous) College, Barkatullah University, Bhopal 462016, Madhya Pradesh, India. (2) Optical Nanomaterials Lab, Department of Physics, Maulana Azad National Institute of Technology, Bhopal, Madhya Pradesh, India, 2005.

- [39] S. SATAPATHY¹, P. K. GUPTA¹, SANTOSH PAWAR², K. B. R. VARMA³ : *Crystallization of β -phase Poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent and at suitable annealing condition*, (1) Department of Physics, Sarojini Naidu Govt Girls P. G. (Autonomous) College, Barkatullah University, Bhopal 462016, Madhya Pradesh, India. (2) Optical Nanomaterials Lab, Department of Physics, Maulana Azad National Institute of Technology, Bhopal, Madhya Pradesh, India, 2005.
- [40] G. LANCEL : *Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux*, Chimie-Physique [physics. chem-ph]. Université Pierre et Marie-Curie Paris VI, Français, 2016.
- [41] C. YAN LAI : *Improving the durability and performance of hollow fibre membranes with nanocomposites and inorganic/organic hybrid materials*, Bachelor of Engineering, Institute for Sustainability and Innovation College of Engineering and Science Victoria University, 2014.
- [42] T. WU, T. ZHU, B. ZHU, Z. XU : *Facile and low-cost approach towards PVDF ultra filtration membrane with enhanced hydrophilicity and antifouling performance via graphe oxide/water-bath coagulation*, Tianjin Polytechnic University, University of Maryland Baltimore country, Article in RSC Advances, 2014.
- [43] B. RANA, P. SINGHA, A. K. SHARMA, A. W. CARBONARIC, R. DOGRAD* : *Synthesis and characterization of pure and doped ZnO nanoparticles*, Journal of optoelectronics and advanced materials, Department of electronics, Guru Nanak University, Regional Campus - Gurdaspur, India, 2010.
- [44] Y. CHEN, H. DING*, S. SUN : *Preparation and Characterization of ZnO Nanoparticles Supported on Amorphous SiO₂*, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Non-metallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China, 2017.
- [45] A. C. D. MORIHANA ET AL : *Clay nanoparticles effects on performance and morphology of poly(vinylidene fluoride) membranes*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol 31, N1, pp 77-93, 2014.
- [46] S. HUI-LING^{1,a}, B. LU¹, L. HUA¹, X. CHANG-FA^{2,b}, J. SHUI-RU : *Effects of Pore-forming Agents on Structure and Properties of PVDF/PVC Blend Membranes*, (1) College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of science and Technology, (2) College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin, P. R. China.