RÉPUBLIQUEALGÉRIENNEDÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté *des Sciences et de la Technologie*

Département Génie de l'environnement.

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLÔME DE MASTER

FILIÈRE: **Génie des procédés**

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement.

Par

- **LAIFAOUI Hadjer**
- **DEBBACHE Imane**

Intitulé

Synthèse et caractérisation des membranes composites

Soutenu le : 30 juin 2025

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	*Grade*	*Qualité*	*Établissement*
Mme. M. Merzougui	*MCA*	*Présidente*	*Univ-BBA*
Mme. H. Zouaoui	*MCB*	*Encadrant*	*Univ-BBA*
Mr. A. Bahloul	*Professeur*	*Co. encadrant*	*Univ- M'sila*
Mme. N. Maghraoui	*MCA*	*Examinatrice*	*Univ-BBA*

Année Universitaire 2024/2025

Résumé

Dans ce travail, des membranes composites à base de PVA ont été préparées et modifiées par l'ajout de ZnO,$ZrSiO_4$, $AlCl_3$ et PVP. L'objectif est d'améliorer leurs propriétés pour des applications en séparation ionique. Les membranes ont été synthétisées par coulage, réticulées chimiquement, puis activées dans une solution de KOH. Elles ont été caractérisées par des tests de gonflement, capacité d'échange ionique, hydratation, assèchement, angle de contact, IRTF et SIE. Les résultats montrent que l'ajout d'additifs et la réticulation influencent fortement l'hydrophilie, la stabilité et la conductivité. Les membranes obtenues sont prometteuses pour le traitement des eaux et les procédés électrochimiques

Mots clés : PVA, PVP, réticulation chimique, échange ionique, hydrophilie.

Abstract

In this work, composite membranes based on PVA were prepared and modified by adding ZnO,$ZrSiO_4$,$AlCl_3$, and PVP. The goal was to enhance their properties for ion separation applications. The membranes were synthesized by casting, chemically crosslinked, and then activated in a KOH solution. They were characterized through swelling tests, ion exchange capacity, hydration number, drying rate, contact angle, FTIR, and EIS analyses. The results show that additives and crosslinking significantly affect hydrophilicity, stability, and conductivity. The developed membranes show great potential for water treatment and electrochemical processes.

Keywords: PVA, PVP, chemically crosslinked, ion exchange, hydrophilicity.

مـلـخص

في هذا البحث، تم تطوير أغشية مركبة أساسها بولي فينيل كحول(PVA) ، حيث تم تعديلها بإضافة مواد مثل ZnO، $ZrSiO_4$، $AlCl_3$، و PVPبهدف تحسين خصائصها لاستخدامها في تطبيقات فصل الأيونات. تم تصنيع هذه الأغشية باستخدام تقنية الصب، تلاها تشابك كيميائي، ثم تنشيط باستخدام محلول KOH

تم توصيف الأغشية عبر مجموعة من الاختبارات شملت: معدل الانتفاخ، قدرة التبادل الأيوني، عدد جزيئات الماء المرتبطة، معدل الجفاف، زاوية التلامس، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(FTIR) ، والتحليل الطيفي للمعاوقة الكهربائية (EIS)

وقد بينت النتائج أن إدخال المواد المضافة وعملية التشابك أثّرا بشكل ملحوظ على خواص الأغشية، لا سيما من حيث محبة الماء، والثبات، والتوصيلية الكهربائية. وتشير هذه النتائج إلى أن الأغشية المحضرة تمتلك إمكانيات واعدة في مجالات معالجة المياه والأنظمة الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: PVA ، PVP، التشابك الكيميائي، التبادل الأيوني، محبة الماء.

REMERCIEMENT

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire d'Electrochimie et Environnement, Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj.

Nous tenons d'abord à remercier très chaleureusement Mme H. Zouaoui, qui nous a permis de bénéficier de son encadrement.

Nous adressons aussi toute notre gratitude au Prof. A. Bahloul pour son aide et ses conseils judicieux ;

Nous exprimons nos sincères remerciements à Mme M. Merzougui pour l'honneur qu'elle nous fait en président le jury de ce mémoire.

Nous tenons également à remercier Mme N. Maghraoui pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos remerciements s'adressent au directeur de Laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveau Semi-conducteur (LCCNS) Université Sétif1, Ferhat Abbas.

Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous les amis et les collègues d'étude, et toute personne qui a contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

DEDICACE

Je tiens tout d'abord à remercier Allah, le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la volonté, la santé et la détermination nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

À moi-même, pour avoir cru en mes capacités, persévéré malgré les difficultés, et poursuivi ce chemin avec courage et détermination.
À la mémoire de mon cher grand-père, que Dieu ait son âme, et à ma tendre grand-mère, dont la sagesse et l'amour m'accompagnent chaque jour.

À mes parents bien-aimés, pour leur amour inconditionnel, leurs prières sincères et leur soutien indéfectible.
À mes frères et à ma sœur Amani, pour leur affection, leurs encouragements constants et leur présence réconfortante.

À ceux qui occupent une place précieuse dans mon cœur : mes oncles et tantes maternels, ainsi que leurs enfants, Omar, Louai, Lotfi, Abdelmojibe, Kawthar, Malak, Anfal, Meriem. Merci pour vos affections, vos bienveillances et vos présences qui ont été pour moi une véritable source de force et d'inspiration.

À mes chères amies : Loubna, Khaoula, Aïcha, Imane, Donia et Assia,
Je vous remercie sincèrement pour votre amitié précieuse, votre soutien constant et les moments inoubliables que nous avons partagés.
Ce travail est également le reflet de votre bienveillance, de votre présence et de l'influence positive que vous avez eue dans ma vie.

HADJER

DEDICACE

À ceux dont les prières m'ont soutenue dans les moments de faiblesse, et dont les sourires ont illuminé les chemins assombris...

À mes chers parents, source inépuisable de générosité et de patience, ceux qui m'ont appris qu'avec la foi et la persévérance, rien n'est impossible.

A mon père, exemple de force, et à ma mère, qui a su apaiser mes fragilités par la chaleur de son cœur et ses prières sincères.

Å mon frère Ahmed, porteur de paroles bienveillantes et de soutien discret, qui a été pour moi un frère, un ami et un véritable pilier.

Et à ma sœur Hadia, dont la tendresse et l'encouragement n'ont jamais fait défaut.

A mes chères amies: Chaima, Hadjer, Donia et Assia, Compagnes de route, témoins des fatigues, des nuits blanches, des inquiétudes et des éclats de rire. Vous avez été le baume dans les jours durs, et le rire sincère lorsque le cœur était lourd.

Je vous dédie cette réussite, fruit d'un parcours semé d'embûches, de veilles tardives et d'efforts constants.

Par la grâce de Dieu, d'abord, puis grâce à votre soutien indéfectible, ce rêve est devenu réalité.

IMANE

TABLE DES MATIERES

Résumé
REMERCIEMENT
DEDICACE
TABLE DES MATIERES
LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
LISTE DES ABREVIATIONS
INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. DÉFINITION 2
I.2. HISTORIQUE DES MEMBRANES 3
I.3. STRUCTURES 3
I.3.1. Membranes isotropes ou symétriques 3
a) Membrane poreuse 3
b) Membranes Échangeuse d'ions 4
c) Membranes denses 4
I.3.2. Membranes anisotropes ou symétriques 4
I.4. TYPES DE MEMBRANES 5
I.4.1. Membranes organiques 5
I.4.2. Membranes inorganiques 6
I.4.3. Membranes composites 6
I.5. POLYMERES UTILISES DANS LA SYNTHESE DES MEMBRANES 7
I.6. MECANISME D'UNE MEMBRANE 10
I.7. APPLICATION DES MEMBRANES 11
I.7.1. Traitement des eaux 13
I.7.2. Industries pharmaceutiques et biotechnologiques 13
I.7.3. Pervaporation 14
I.7.4. Dessalement de l'eau de mer 14

I.7.5. Autre industrie 15
REFERENCES 16

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

II .1 . PRODUITS CHIMIQUE 19
II.1.1. Polymère de base 19
II.1.2. Additifs Fonctionnels 19
II .2. SYNTHESES DES MEMBRANES COMPOSITES 21
II.2.1. Synthèse de la membrane de PVA 21
II.2.2. Synthèse des membranes composites 21
II.2.3. Réticulation chimique des membranes 22
II.2.4. Préparation des membranes composites alcalines 22
II.3. CARACTERISATION DES MEMBRANES ELABOREES 24
II.3.1. Taux de gonflement (η_g) 24
II.3.2. Capacité d'échange ionique (CEI) 25
II.3.3. Nombre d'hydratation (λ) 25
II.3.4. Taux d'assèchement (η_a) 26
II.3.5. Angle de contact 26
II.3.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 27
II.3.7 : spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) 28
REFERENCES 30

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. TAUX DE GONFLEMENT 31
III.1.1. Sans activation 32
III.1.2. Avec activation 33
III.2. CAPACITE D'ECHANGE IONIQUE 35
III.3. NOMBRE D'HYDRATATION 37
III.4. TAUX D'ASSECHEMENT 38
III.5 : ANGLE DE CONTACT 39
III.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE 41
III.7. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE 45
REFERENCES 48
CONCLUSION GENERALE 49

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Séparation membranaire…… 2
Figure I.2 : Représentation schématique des différentes structures de membrane…… 4
Figure I.3 : Structure chimique des quelques polymères organique usuels…… 5
Figure I.4 : Image MEB et structure d'une membrane composite…… 7
Figure I.5 : Structure des polymères utilisés dans la fabrication des membranes…… 8
Figure I.6 : Exemple de polymères hydrophiles minoritaires entrant dans la composition des membranes polymères commerciales…… 9

Figue II.1 : Représente la formule semi développe de PVA…… 19
Figure II.2 : Membrane à base de PVA (M_0)…… 21
Figure II.3 **:** Images représente les étapes de préparation des membranes composites…… 22
Figure II.4 **:** Schéma des étapes de préparation des membranes composites…… 23
Figure II.5 **:** Schéma de mesure de l'angle de contact par la technique de la goutte posée…… 27

Figure II.6 : Représentation schématique du spectromètre Infrarouge…… 28
Figure II.7 : Courbe d'impédance et circuit de Randles…… 29
Figure III.1 : Tests de prise d'eau des membranes synthétisées pour le taux de gonflement…… 31
Figure III.2 : Photos de couleurs de la solution avant et après le titrage avec NaOH 1M…… 35
Figure III.3 : Taux d'assèchement des membranes synthétisées M_1, M_2, M_3 et M_4…… 38
Figure III.4 : Mesure de l'angle de contact des différentes membranes composites M_0, M_1, M_2, M_3 et M_4…… 39
Figure III.5 : Spectre infrarouge de la membrane M_0…… 41
Figure III.6 : Spectres infrarouge des membranes composites (M_1) et

(M_2)..... 42
Figure III.7 : Spectre infrarouge des membranes composites a base de PVA/PVP (M_3) et PVA/PVP réticulée (M_4)..... 43
Figure III.8 : Spectre infrarouge des membranes composites a base de PVA (M_1) et PVA/PVP (M_3)..... 44
Figure III.9 : Diagrammes d'impédance d'une cellule électrochimique sans et avec les différentes membranes composites M_1, M_2, M_3, et M_4..... 45

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Différence entre les membranes organiques et les membranes inorganiques 6

Tableau I.2 : Polymères plus utilisés dans la fabrication des membranes commerciales 7

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients de quelques polymères organiques 10

Tableau I.4 : Spécificité des procédés membranaires 12

Tableau II.1 : Produits utilisés pour la préparation des membranes. 20

Tableau II.2 : conditions de réticulation et activation des membranes composites. 23

Tableau III.1 : Résultats des mesures de taux de gonflement sans activation. 32

Tableau III.2 : Résultats des mesures de taux de gonflement avec activation. 33

Tableau III.3 : Résultats des mesures de la capacité d'échange ionique. 35

Tableau III.4 : Calculs du nombre d'hydratation des membranes composites élaborées. 37

Tableau III.5 : Résultats de l'angle de contact. 40

Tableau III.6 : Valeurs des résistances électrolytiques sans et avec les différentes membranes 46

LISTE DES ABREVIATIONS

M_0 : Membrane de PVA réticulée.

M_1 : Membrane de PVA/ZnO/$ZrSiO_4$/$AlCl_3$.

M_2 : Membrane de PVA/ZnO/$ZrSiO_4$ réticulée.

M_3 : Membrane de PVA/PVP/ZnO/$ZrSiO_4$/$AlCl_3$.

M_4 : Membrane de PVA/PVP/ZnO/$ZrSiO_4$ réticulée.

MF : Microfiltration.

UF: Ultrafiltration.

NF : Nano filtration.

OI : Osmose inverse.

RC : Cellulose régénérée.

PAN : Polyacrylonitrile.

PES : Polyethersulfone.

PSf : Polysulfone.

PA : Polyamides.

PVA : l'alcool polyvinylique

PVP : polyvinylpyrrolidone.

PVDF : Fluorure de polyvinylidène.

TAC : TriAcetate de Cellulose.

µm : Micrometer.

η_g : Taux de gonflement.

CEI : Capacité d'échange ionique.

λ : Nombre d'hydratation.

η_a : taux d'assèchement.

BBT : Bleu de bromothymol.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis les quatre dernières décennies, les techniques de séparation mettant en œuvre des membranes suscitent d'importants efforts de recherche et de développement. Ces procédés sont de plus en plus utilisés dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés comme les industries chimiques, l'agro-alimentaire, le domaine pharmaceutique, les biotechnologies, la production d'eau potable, le traitement des effluents industriels… Ce développement est lié aux avantages que les procédés à membranes présentent par rapport aux techniques de séparation conventionnelles.

Cependant, l'efficacité de séparation des différents composés se trouvant dans les effluents liquides est étroitement liée aux propriétés physico- chimiques des membranes utilisées lors de la séparation. Au cours des dernières années, beaucoup de recherches ont été consacrées à l'élaboration de nouveaux types des membranes organiques c'est-à-dire de nature polymère vu la facilité de synthèse et le prix relativement bas. Cependant, ces membranes ont une durée de vie limitée.

Le but de notre travail est de synthétiser et de caractériser des membranes composites à base d'alcool polyvinylique (PVA) modifiées par l'incorporation d'autres matériaux.

Nous avons organisé notre mémoire en trois chapitres principaux : Après une introduction générale, le premier chapitre présente un étude bibliographique, rassemblant les informations essentielles sur les membranes, leurs propriétés et leurs applications.

Le deuxième chapitre décrit les outils et méthodes utilisés pour synthétiser les membranes ainsi que les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation.

Enfin, dans le dernier chapitre, les principaux résultats obtenus et leurs discussions sont présentés, suivis d'une conclusion qui résume les points essentiels du présent travail.

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

INTRODUCTION :

Au cours des deux dernières décennies, les procédés membranaires ont connu des évolutions majeures liées aux progrès réalisés en science des matériaux (conception et élaboration) et dans l'optimisation et l'intensification des procédés, en s'appuyant sur l'étude physicochimique des transferts de matière dans la membrane.

Les procédés de séparation membranaire regroupent un grand nombre de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de diverses forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique), c'est-à-dire utilisant un gradient de pression. Ces procédés se distinguent par la taille et le type des espèces qu'ils peuvent séparer, ils sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide.

I.1. Définition de la membrane :

Une membrane est une barrière sélective à un flux contenant des matières en suspension, colloïdale ou dissoute qui est capable de contrôler les concentrations de composants, de conserver certaines espèces et de permettre l'écoulement d'autres **[1]**. Le transfert membranaire *(figure I-1)* s'effectue sous l'action d'une force motrice **[2]**.

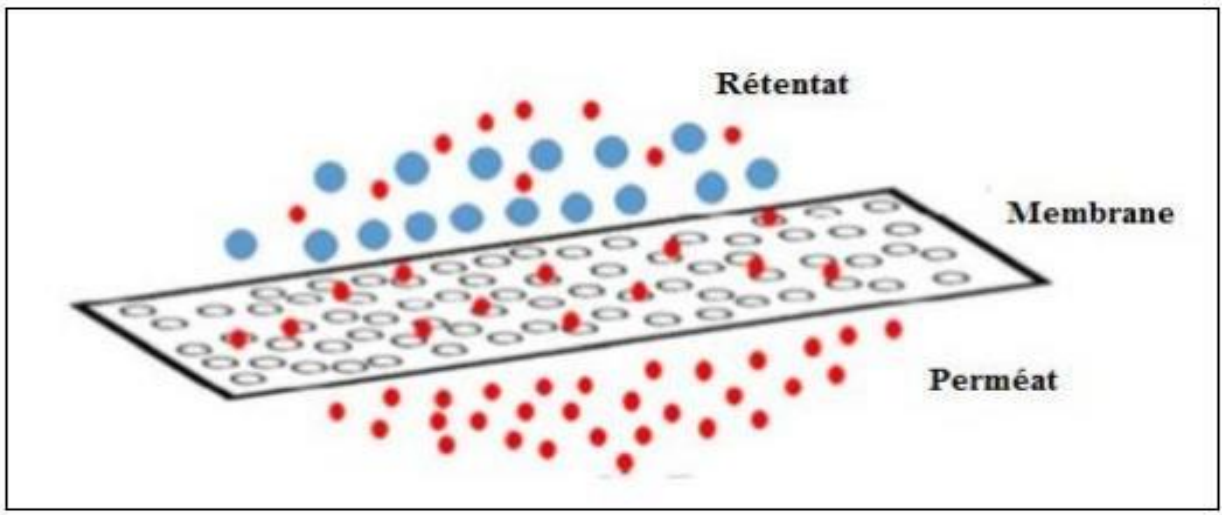


Figure I-1. *Séparation membranaire.*

Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- ❖ Le rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.
- ❖ Le perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane **[3]**.

I.2. HISTORIQUE DES MEMBRANES :

Le concept de membrane date du XVIII^{e} siècle **[4],** mais n'a été utilisé, pour les membranes synthétiques, massivement en dehors des laboratoires qu'à partir de la seconde guerre mondiale. Une première application à cette époque a été l'utilisation d'un type de membrane permettant des tests sur la potabilité de l'eau.

Cependant le procédé était trop lent, pas assez fiable et trop cher, et a été relativement peu exploité. Les premiers usages pérennes ont été la microfiltration et l'ultrafiltration. Depuis les années 1980, ces procédés sont utilisés avec l'électrodialyse dans de grandes centrales de traitement des eaux. L'industrie autour de ces technologies est très active.

I.3. STRUCTURE :

La structure des membranes permet de distinguer deux grands types de membranes *(figure 1.2)* :

I.3.1. Membranes isotropes ou symétriques :

Pour lesquelles la structure est homogène sur toute leur épaisseur. Les deux faces de la membrane sont parfaitement indiscernables. Étant donné que la résistance au transfert de matière est déterminée par l'épaisseur totale de la membrane, il s'avère nécessaire de diminuer l'épaisseur de ces membranes autant que possible afin d'augmenter le flux de permettions et qui peuvent être poreuses ou denses **[5]**.

a) Poreuse :

Ce type de membrane se compose de pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires **[6].**

Considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, une membrane échangeuse d'ions est une membrane comportant des micropores, caractérisée par la présence de sites chargés. Ce sont ces groupements fixés ionisés ou ionisables qui permettent à la membrane de distinguer les petites substances ioniques qui voudraient la traverser sous l'action d'une force motrice, comme un champ électrique, un gradient de concentration ou un gradient de pression **[7]**.

B/ denses :

Elles consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, de concentration ou d'une force de pression, si la solubilité (concentration dans la membrane) diffère, les membranes denses peuvent séparer des composés de taille voisine **[8]**.

I.3.2. Membranes anisotropes ou asymétriques :

Dont la structure est hétérogène sur leur épaisseur. La porosité varie progressivement d'une face à l'autre. Elles peuvent être constituées d'un matériau unique ou de plusieurs couches de nature chimique différente (membranes dites TFC pour « Thin-Film composite membranes **[5]**.

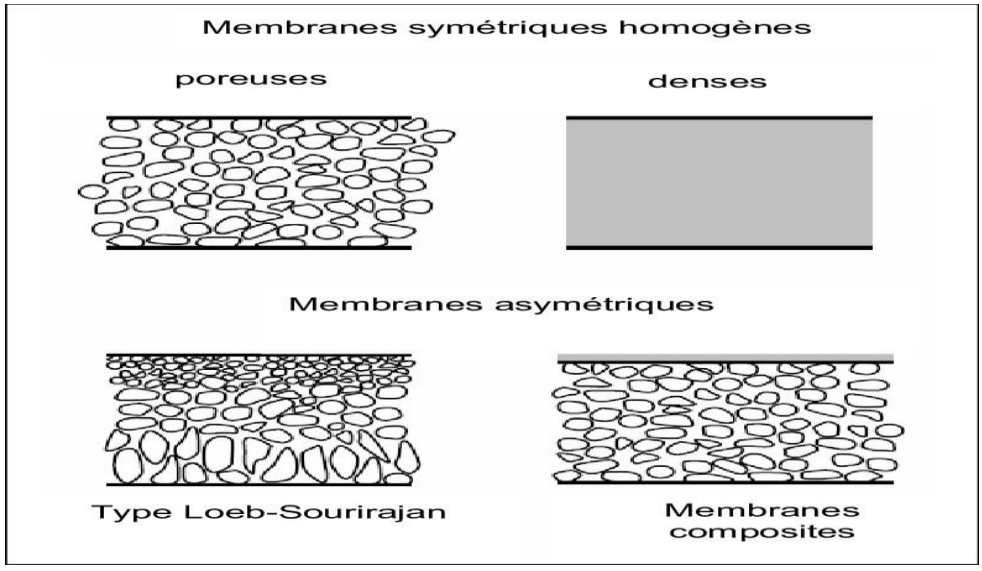


Figure I.2 : *Représentation schématique des différentes structures de membrane.*

I.4. TYPES DE MEMBRANES :

Les membranes sont classées en deux types principaux en fonction de la nature des matériaux utilisés dans leur fabrication : les membranes organiques et les membranes inorganiques. Chaque type possède des propriétés spécifiques qui le rendent adapté à des applications spécifiques, car ces membranes varient en composition, en performances et en résistance à différentes conditions de fonctionnement.

I.4.1. Membranes organiques :

Les membranes organiques sont les membranes élaborées à partir de polymères. Les membranes en polyamide sont les plus utilisées pour la nano filtration et osmose inverse. Le polyvinylidene Floride (PVDF) est largement utilisée en microfiltration (MF) et ultrafiltration (UF). Les poly acrylonitriles (PAN), la polyethersulfone (PES), le poly sulfone (PS) ou encore l'acétate de cellulose sont également utilisés pour fabriquer des membranes de NF, UF, MF (et OI dans le cas de la cellulose). Ces matériaux sont plus résistants à l'oxydation et à des forts pH et fortes températures comparativement aux membranes en polyamide **[9]**.

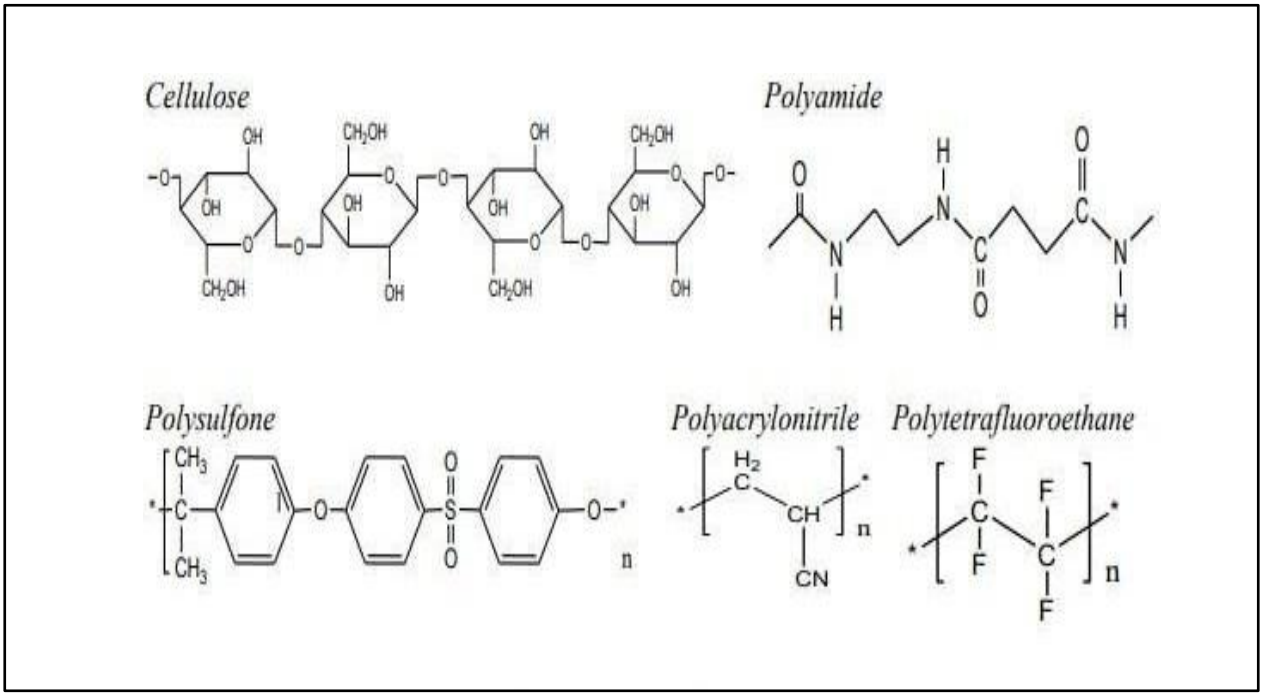


Figure I.3 : *Structure chimique des quelques polymères organique usuels.*

I.4.2. Membranes inorganiques :

Les membranes inorganiques contiennent des oxydes, des métaux ou du carbone élémentaire. Les membranes minérales les plus utilisées sont celles en Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZnO ou encore carbure de silicium. Elles sont généralement plus résistantes que les membranes organiques aux conditions extrêmes de pH et température, mais sont plus coûteuses. La fabrication des membranes inorganique se fait généralement en deux temps : l'élaboration du support céramique et le dépôt de la couche de filtration **[10]**.

Le tableau I.1 montre les principales différences entre ces deux types de membranes **[10]**.

Tableau I.1*: Différence entre les membranes organiques et les membranes inorganiques*

	Membranes organiques	**Membranes inorganiques**
Avantages	Faible cout, mise en forme aisée, résistance mécanique	Résiste au nettoyage chimique agressif, capacité à être stérilisées et autoclave, haute température (jusqu'à 500°C), longue durée de vie, bonne résistance chimique
Inconvénient	Colmatage, résistance chimique, gamme de température et pression de fonctionnement limitées, faible durée de vie	Fragilité mécanique, cout élevé

I.4.3. Membranes composites :

Les membranes mixtes dites composites qui sont apparues il y a une dizaine d'années, sont composées d'un support déposé sur une membrane, elles sont caractérisées par une structure asymétrique *(figure I.4)* dont la couche active est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par unesuperposition de plusieurs couches différenciées soit par

leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques, organo-minérales ou minérales **[11]**.

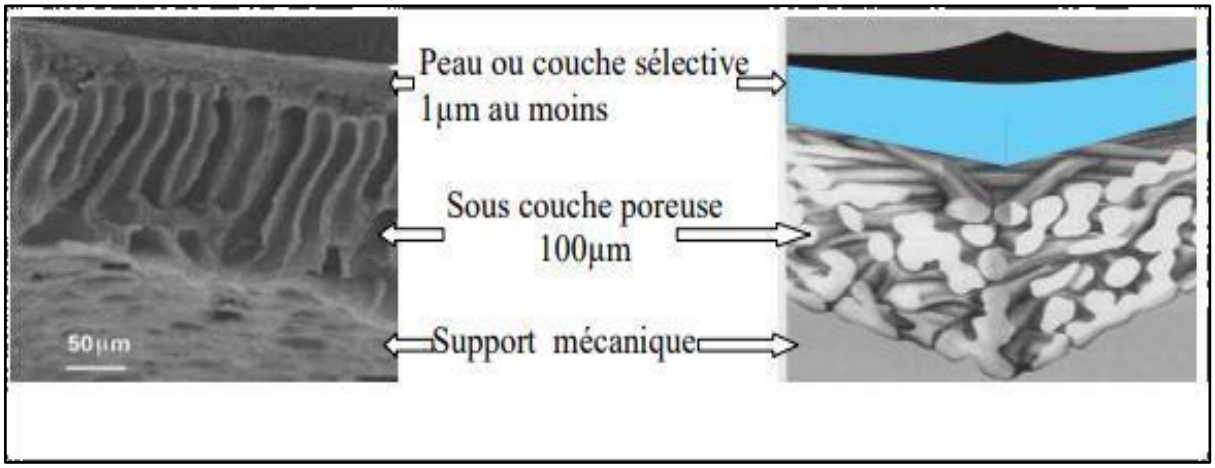


Figure I.4 : *Image MEB et structure d'une membrane composites [11].*

I.5. POLYMERES UTILISES DANS LA SYNTHESE DES MEMBRANES :

La majeure partie du marché des membranes est portée par les membranes polymères en raison à la fois de leur coût de production qui est environ 10 fois inférieur à celui des membranes céramiques **[12]** et parce qu'elles couvrent toute la gamme des procédés membranaires contrairement aux membranes céramiques commerciales qui ne couvrent que la MF et l'UF, voire la haute NF.

Tableau I.2 : *Polymères plus utilisés dans la fabrication des membranes commerciales.*

Acétate de cellulose	la cellulose régénérée (RC) plus hydrophile et résistante à de nombreux solvants, utilisés essentiellement en UF pour le traitement d'eau potable.
Polyacrylonitrile	(PAN) en UF
Polysulfones	Essentiellement en UF. La PES est moins hydrophobe que la PSf. Il existe des membranes commerciales de NF à base de PES mais pas de PSf.

Polyamides	(PA) qu'elles soient totalement aromatique ou seulement semi-aromatique comme la poly pipérazine amide sont utilisées pour la fabrication des membranes de NF et D'OI.
PVA-PVP	hydrosolubles, biodégradables, biocompatibles, non cancérigènes et extrêmement peu cytotoxiques **[13]**.
Fluorure de polyvinylidène	est un polymère semi-cristallin largement utilisé dans divers domaines, allant de la récupération d'énergie à la médecine. Grâce à son polymorphisme cristallin[**14**].

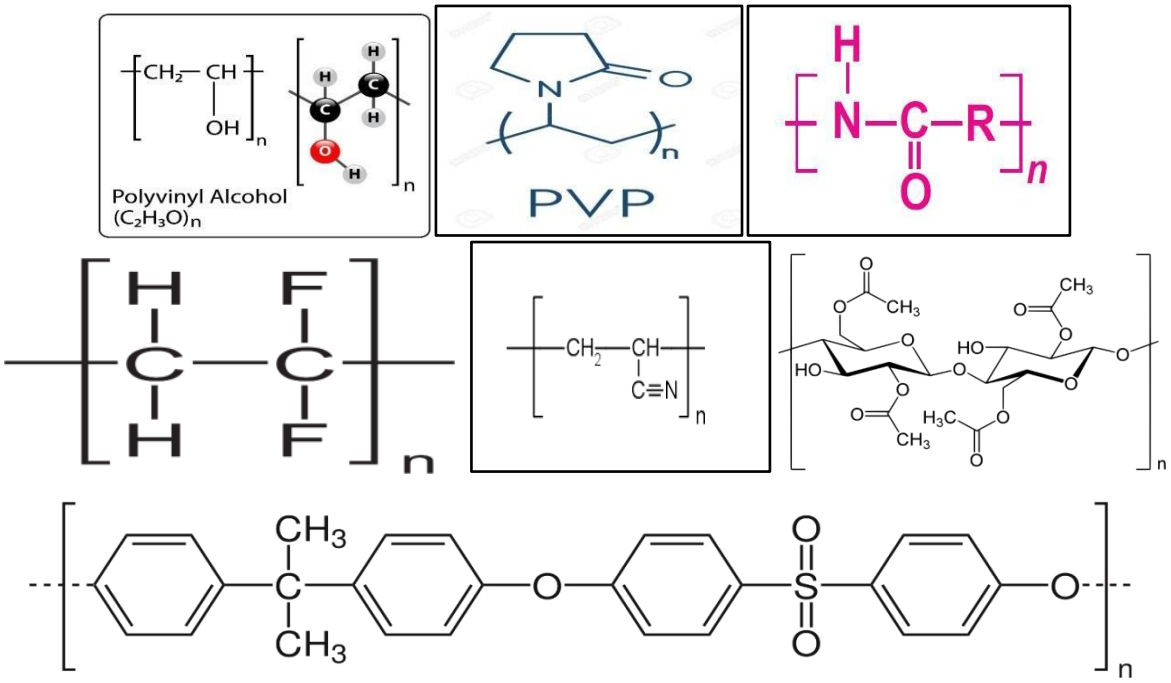


Figure I.5 : *Structure des polymères utilisés dans la fabrication des membranes.*

Dans la pratique, à l'exception des membranes à base de cellulose (CR ou TAC) tous ces polymères présentent une hydrophobie intrinsèque non négligeable qui a pour conséquence d'une part de limiter les flux dans l'eau et d'autre part de favoriser le colmatage par des molécules organiques.

Les membranes à base de PA sont cependant beaucoup moins hydrophobes que les PES et PSf et surtout que le PVDF mais sont moins résistantes au plan chimique (pH, température, résistance face aux oxydants pour réaliser des désinfections).

Pour des utilisations en milieu aqueux il est courant d'hydrophiles les « poly sulfones ». Ceci est possible en greffant chimiquement des sulfonâtes (~SO_3H) sur les groupements phényle par exemple (PES sulfonée, PSf sulfonée, *Figure I.5*).

Cependant, de nos jours la pratique la plus courante consiste à déposer une couche d'un polymère hydrophile sur la surface de la membrane (par exemple de l'alcool polyvinylique PVA, en NF et OI) ou de fabriquer des membranes à base d'un mélange physique de deux polymères, l'un étant majoritaire et hydrophobe (PES, PVDF) et l'autre hydrophile (polyvinylpyrrolidone PVP, par Exemple) **[15]**.

La figure I.6 montre des polymères hydrophiles entrant pour une partie minoritaire dans la composition de membranes polymères commerciales.

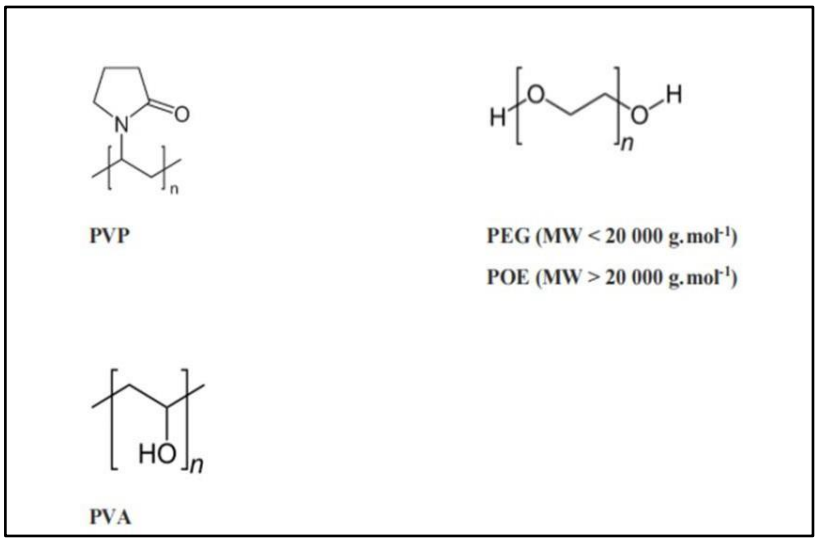


***Figure I-6** : Exemple de polymères hydrophiles minoritaires entrant dans la composition des membranes polymères commerciales*

Tableau I-5 : *Avantages et inconvénients de quelques polymères organiques* ***[16]****.*

Polymères	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	Hydrophile élevée ; Flexibilité de fabrication ; Bas prix.	Mauvaise résistance au chlore ; Mauvaise résistance chimique ; Mauvaise résistance thermique (<30 ° C).
PVDF	Propriétés mécaniques élevées ; Résistance chimique élevée ; Stabilité thermique élevée (jusqu'à 75 ° C).	Hydrophobie importante.
PVA PVP	Bonne fluidité ; Améliore la liaison de la particule et une bonne compressibilité **[17]**.	Ils sont difficiles à stériliser et à manipuler **[18]**.
Polyamide	Propriétés mécaniques élevées ; Large plage de pH 4 – 10 ; Bonne stabilité thermique (5°C – 50°C).	Mauvaise résistance au chlore.

I.6. MECANISME D'UNE MEMBRANE :

Les procédés de filtration membranaire mettent en œuvre des fluides composés de particules, colloïdes, macromolécules et électrolytes. L'accumulation de matière et sa rétention au voisinage de la membrane où la concentration est élevée est alors très complexe et donc très difficile à simuler et prédire. Il est cependant utile de connaître les principales lois permettant de décrire ces phénomènes afin de bien comprendre et appréhender les phénomènes mis en jeu **[19]**.

Le transport à travers une membrane est souvent non diffusif libre, mais motivé par un gradient de pression (filtration), un gradient de concentration (osmose) ou bien un champ électrique (électrodialyse).

►Une membrane retient des solutés selon :

- Leur taille : c'est l'effet stérique qui résulte de la structure « tamis » du matériau ;
- Leur charge : une membrane peut être chargée générant ainsi des interactions électrostatiques avec des composés chargés ;
- Leur hydratation : dans le cas de petit soluté le cortège d'eau d'hydratation qui l'entoure peut participer à la rétention **[19]**.

I.7. APPLICATION DES MEMBRANES :

Les 40 dernières années ont connu une évolution majeure dans les procédés industriels de séparation, concentration et purification. Les méthodes classiques telles que la distillation, cristallisation, extraction par solvant se voient de plus en plus remplacées par des procédés membranaires. L'utilisation des membranes pour diverses applications industrielles dans des domaines extrêmement variés **[20]** les place dans une dynamique d'amélioration et de recherche intensive.

Il existe quatre types de procédés membranaires. La principale différence entre eux est la taille des pores des membranes et leur capacité de rétentions de différents composés. Les capacités de rétention d'une membrane est généralement indiquées par les fabricants de membranes, au moyen de son seuil de coupure qui est généralement exprimé en Dalton (1 Da = 1 $g.mol^{-1}$).

Le seuil de coupure est défini comme la masse molaire du plus petit composant qui sera retenu par la membrane avec une rétention d'au moins 90%. Elle dépend donc notamment de la taille des pores de la membrane.

Les procédés membranaires sont la Microfiltration (MF), l'Ultrafiltration (UF), la Nano filtration (NF) et l'Osmose inverse (OI). Les membranes de MF, UF, NF ont des structures poreuses alors que les membranes OI ont une

structure dense à travers lequel le perméat est transféré par diffusion. Le *tableau I.6* indique la taille des pores ainsi que la différence de pression transmembranaire à appliquer pour ces techniques.

Tableau I.6 : *Spécificité des procédés membranaires* ***[21]****.*

	MF	**UF**	**NF**	**OI**
Caractéristiques	Convection	Convection	Solubilisation / diffusion + convection	Solubilisation / diffusion
Taille des pores	0,1 – 10 µm	2 – 100 µm	0,5 – 2 µm	Dense
Pression appliquée	0,01 – 2 bar	1 – 10 bar	4 – 20 bar	20 – 80 bar
Type de membrane	Poreuse	Poreuse	Poreuse	Dense
Perméation	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
Rétention	Particules, colloïdes	Macromolécules, colloïdes	Petites molécules (M > 300 g/mol), ions	Sels
Applications	Traitement d'émulsions huile/eau	Traitement des effluents (saumure)	Adoucissement d'eau potable	Dessalement des eaux

I.7.1. Traitement des eaux :

Les technologies membranaires offrent un avantage majeur permettant de traiter et récupérer 80 à 90% de l'eau de production avec une qualité suffisante pour une réinjection ou un rejet en mer **[22]**.

Les membranes sont également utilisées dans des procédés de traitement des eaux **[23 -24]**, tels que le dessalement d'eau de mer, le traitement des eaux usées ou encore la production d'eau potable. Les méthodes de distillation membranaire et d'osmose inverse peuvent produire une quantité d'eau de 500 – 200 000 $m^3 .j^{-1}$ pour une consommation énergétique de $1 - 17$ $kWh.m^{-3}$ **[25-26 -27]**

La filtration membranaire pourra, dans un futur proche être utilisée dans les procédés d'extraction du pétrole, notamment dans la purification des eaux de production. Chaque baril de pétrole produit s'accompagne, au niveau mondial (92.15 millions de barils par jour en 2016 **[28]**, de la production de 3 à 5 barils d'eau **[29]**. Cela représente une quantité colossale d'eau contaminée à traiter par jour. Cette étude s'intéresse particulièrement aux eaux de production à traiter sur les plateformes pétrolières mer.

Un procédé de purification compact, sélectif et fiable est indispensable pour des structures confinées en mer. Le coût abordable des procédés membranaires représente également un avantage pour le procédé.

I.7.2. Industries pharmaceutiques et biotechnologiques :

Les procédés membranaires connaissent un intérêt toujours croissant dans les industries pharmaceutiques et biotechnologiques pour des opérations de réaction, clarification et concentration destinées à la production de molécules, émulsions et particules. Les systèmes à membrane ont comme avantages d'être sélectifs, d'offrir une surface importante par unité de volume, et la possibilité de contrôler le contact et/ou le mélange entre deux phases.

Par ailleurs, ils conviennent particulièrement aux composés biologiques puisque les températures et pressions d'utilisation sont relativement peu

élevées, et qu'ils n'impliquent pas de changement de phases ou d'additifs chimiques, ce qui réduit les possibilités de dénaturation, désactivation, et/ou dégradation des produits biologiques **[30]**.

I.7.3. Pervaporation :

La pervaporation est un procédé de séparation membranaire qui est utilisée pour séparer les constituants d'un mélange liquide homogène, qui se trouve au contact d'une membrane dense présentant une affinité préférentielle pour l'un des constituants. Cette méthode est basée sur les différences de solubilité et la diffusivité des constituants dans le matériau dense. La charge à traiter circulant directement au contact du film, le perméat pénètre et se diffuse à travers le film puis sort à la face aval maintenue sous pression réduite par un pompage continu. Laforce motrice est le gradient d'activité établi pour chaque composé entre les deux côtés du film polymère par abaissement de sa pression de vapeur à l'aval. Le perméat est alors recueilli sous forme liquide après avoir été condensé sur une paroi froide. La pervaporation se distingue de tous les autres procédés membranaires par le fait qu'une partie du mélange traité change d'état physique au cours de l'opération, de l'état liquide à l'état gazeux **[31]**.

I.7.4. Dessalement de l'eau de mer :

Le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse (SWRO) est de plus en plus considéré comme une stratégie essentielle pour préserver les ressources limitées en eau douce. Cependant, le colmatage des membranes de SWRO et la forte consommation d'énergie **[32]** ont un impact majeur sur l'efficacité des usines de dessalement.

La consommation énergétique du dessalement dépend de divers facteurs, tels que la concentration de l'eau d'alimentation, la méthode de dessalement employée, les caractéristiques physiques et chimiques de l'eau, la présence et le type de système de récupération d'énergie, ainsi que les conditions d'exploitation et l'emplacement géographique de l'usine **[32]**.

Pour optimiser ces coûts à l'avenir, plusieurs leviers peuvent être exploités, notamment l'amélioration de l'alimentation électrique, l'optimisation du cycle de vie des membranes et la réduction de l'utilisation de produits chimiques. L'automatisation des systèmes pourrait également renforcer la fiabilité et la sécurité des installations, tout en limitant le colmatage des membranes et en facilitant la gestion des dysfonctionnements.

I.7.5. Autre industrie :

Malgré cela, les technologies membranaires offrent une flexibilité indéniable dans le domaine industriel. Par exemple, dans l'industrie agro- alimentaire, les membranes sont utilisées afin de concentrer et purifier les liquides tels que les jus de fruit … mais également à contrôler et réguler la quantité de bactéries en production laitière.

Selon, dans un futur proche, chaque procédé agro-alimentaire possède au moins une étape faisant intervenir la filtration membranaire **[33]**. Cette technologie assure une bonne qualité des produits et une faible quantité de déchets.

REFERENCES

[1] Mulder. M. « Basic Principles of Membrane Technology [S.I.]»Springer (1996).

[2] Chabane. M. « Etude de la résistance au colmatage et de la rétention des composes toxiques par membranes. » Thèse de doctorat. Université Aboubekrbelkaid .Tlemcen (2015).

[3] Han, M. J., and S. T. Nam. *Variation thermodynamique et rhéologique de la solution de polysulfone par PVP et son effet dans la préparation de la membrane d'inversion de phase*. Diss. thèse de doctorat, 2002.

[4] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Membrane_(chimie)#:~:text=Le%20concept%20de%20membrane%20date, la%20potabilit%C3%A9%20de%20l'eau. Le 28/03/2022.

[5] Lam, Boukary. *Ultra-et nano-filtration de solutions ioniques: influence de l'ajout de polymères biosourcés sur la rétention d'ions métalliques ou d'oxyanions du sélénium et prédiction de l'évolution des performances au cours de la filtration*. Diss. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021.

[6] BOUKHIAR, SIHAM. *Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit*. Diss. OUAGUED. A, 2016.

[7] CHERAITIA, A. Membranes et procédés membranaires (2015).

[8] Arzate, Alfa. "Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire." Revue de littérature. Entre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole. Canada (2008).

[9] Amy, Gary, et al. "Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects." *Desalination* 401 (2017): 16-21.

[10] Samhari, Omar. Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer. Diss. Université Rennes 1; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2021.

[11] Berland, JEAN-MARC, and C. A. T. H. E. R. I. N. E. Juery. "Procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document Technique FNDAE N 14, 71 p." 2002.

[12] Huang, Shu-Chuan, et al. "Ceramic/polyaniline composite porous membranes." *Journal of Porous Materials* 6 (1999): 153-159.

[13] Husain, MSB, Gupta, A., Alashwal, BY, & Sharma, S. (2018). Synthèse d'hydrogels à base de PVA/PVP pour applications biomédicales : une revue. Sources d'énergie, partie A : récupération, utilisation et effets environnementaux, 40 (20), 2388-2393.

[14] Ponnan, S., C. S. Lekha, *et al.* "De l'amorphe au cristallin : Exploration des différentes phases du fluorure de polyvinylidène (PVDF) en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X à grand angle (WAXS), la spectroscopie infra-rouge." *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 6, no. 14, 2024, pp. 8291–8305

[15] Samhari, Omar. *Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer*. Diss. Université Rennes 1; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2021.

[16] Voutchkov, Nikolay. "Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system." *Desalination* 261.3 (2010): 354-364.

[17] https://www.atamanchemicals.com/pvp-va-polymers.

[18] ELAMINE, B. D. T. I. M. (2023). *Préparation d'un système IPN de polymères à usage pharmaceutique* (Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie* univ bba).

[19] Daufin, Georges, et al. « Applications récentes et émergentes des procédés membranaires dans l'industrie agroalimentaire et laitière ». *Food and Bioproducts Processing* 79.2 (2001) : 89-102.

[20] Daufin, Georges, et al. « Applications récentes et émergentes des procédés membranaires dans l'industrie agroalimentaire et laitière ». *Food and Bioproducts Processing* 79.2 (2001) : 89-102.

[20] BOURDON, Sylvie, and Arnaud BAUDOT. "Filtration membranaire (OI, NF, UF): Applications diverses." *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés* J2796 (2006).

[21] Alfa Arzate. Procédés de séparation membranaire et leur Application dans L'industrie.

[22] Lenntech. Lenntech water treatment solutions. (https: //www.lenntech.com).

[23] Van der Bruggen, Bart, et al. "A review of pressure- driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production." *Environmental progress* 22.1 (2003): 46-56.

[24] Xueqing, Shi, Leong Kwok Yii, and Ng How Yong. "Anaerobic treatment of pharmaceutical wastewater: A critical review. Bioresource Technology." (2017).

[25] CICILE, Jean-Charles. "Distillation. Absorption. Etude pratique." *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés* 2.J2610 (2001): J2610-1.

[26] Rovel, Jean-Marie. *Dessalement de l'eau de mer*. Editions TI, 2010.

[27] Macedonio, Francesca, and Enrico Drioli. "Membrane engineering for green process engineering." Engineering 3.3 (2017): 290-298.

[28] Bp, British Petroleum. "Statistical review of world energy." (2011).

[29] L.Nabzar and J.L. Duplan. Panorama 2011. IFP Energies Nouvelles, (www.ifpenenergiesnouvelles.com), 2011.

[30] H. Aranha-Creado *et coll.* Élimination du virus de la leucémie murine à partir de solutions d'anticorps monoclonaux par un filtre à membrane microporeuse PVDF hydrophobe Produits biologiques(1998).

[31] Villaluenga, JP Garcia, and A. Tabe-Mohammadi. "A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes." *Journal of membrane science* 169.2 (2000): 159-174.

[32] Ladeg, Soufyane, and N. Moulai-Mostefa. *Utilisation des procédés membranaires dans le traitement d'effluents liquides. Étude expérimentale ET théorique*. Diss. 2018.

[33] Daufin, Georges, et al. "Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry." *Food and Bioproducts Processing* 79.2 (2001): 89-102.

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation

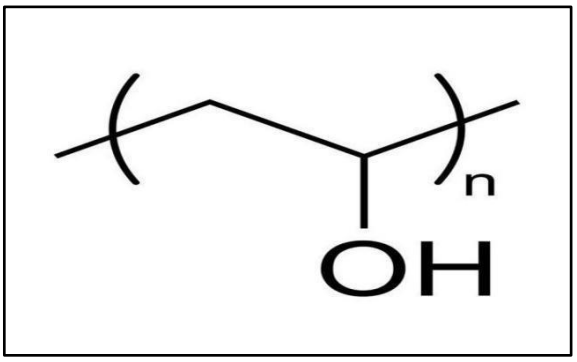
INTRODUCTION :

L'objectif principal de cette étude est de développer des membranes composites à base de poly (vinyle alcool) (PVA) modifié par incorporation d'autres matériaux dans le but d'améliorer leurs performances, puis de procéder à une caractérisation exhaustive de leurs propriétés physico-chimiques.

II .1 . PRODUITS CHIMIQUE :

II.1.1. Polymère de base :

Il constitue le matériau de base servant de support pour le transporteur. Le tableau II.1 rassemble les principaux polymères utilisés pour l'élaboration des films membranaires denses ou microporeux. Nous avons, pour notre travail choisi d'utiliser le poly vinyle alcool (PVA) qui a la formule présentée dans la figure II.1.



Figue II.1 : *Représente la formule semi développe de PVA.*

II.1.2. Additifs Fonctionnels :

Afin d'améliorer les propriétés fonctionnelles des membranes à base d'alcool polyvinylique (PVA), divers additifs inorganiques peuvent être incorporés dans la matrice polymère. Parmi eux, l'oxyde de zinc (Z_nO), le silicate de zircon ($ZrSiO_4$) et le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) jouent du rôle spécifique.

a. Oxyde de zinc (Z_nO) :

De la marque BDH Limited Poole England, a également été incorporé, connu pour ses excellentes propriétés catalytiques et mécaniques.

b. Silicate de zirconium ($ZrSiO_4$) :

De KANTO CHEMICAL CO., pour ses propriétés thermiques et chimiques robustes, essentielles à nos expériences à haute température.

c. Chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) :

A été utilisé pour ses propriétés hygroscopiques et sa masse molaire de 241,43 g/mol, contribuant à diverses réactions dans notre étude.

***Tableau II. 1** : Produits utilisés pour la préparation des membranes.*

Produit	Fourni par	Propriété
Oxyde de zinc (Z_nO)	BDH Limited Poole England	Poids moléculaires 81.38g/mol
Silicate de zirconium ($ZrSiO_4$)	KANTO CHEMICAL CO.	Poids moléculaires 183.31 g /mol
Chlorured'aluminium ($AlCl_3$))	BIOCHEM Chemopharma	Poids moléculaires 133.34 g/mol
PVA (poly vinyle alcool)	BIOCHEM	PVA-124 hydrolysé à 98 – 99%, poids moléculaire moyen M = 124,000 g/mol
PVP (poly vinyle pyrrolidone)	BIOCHEM	M = 111.14 g/mol

II .2. SYNTHESES DES MEMBRANES COMPOSITES :

II.2.1. Synthèse de la membrane de PVA :

Une solution mère de poly vinyl-alcohol, a été préparée en diluant le PVA dans l'eau distillée, puis en chauffant à 90°C sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'une solution parfaitement translucide. Puis les membranes ont été formées par un procédé de coulée évaporation. Un aperçu de l'échantillon obtenu présentée sur la figure II.2.

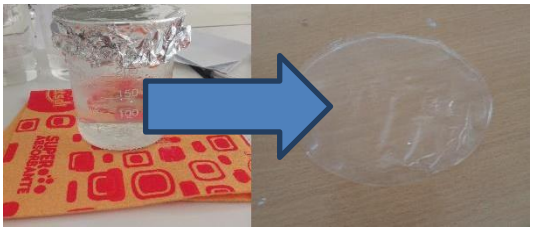


Figure II.2 : membrane à base de PVA (M_0).

II.2.2. Synthèse des membranes composites :

Pour la membrane M_1, dans la solution mère de PVA, du Z_nO (oxyde de zinc) et du $ZrSiO_4$ (silicate de zirconium) ont été ajoutés sous agitation, suivis de l'ajout d'une solution aqueuse de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), jusqu'à obtention d'un mélange composite homogène.

Dans le cas du deuxième échantillon (M_2), la solution de PVA a été mélangée aux mêmes additifs (Z_nO et $ZrSiO_4$), incorporés selon le protocole déjà établi, sans ajout de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$).

Pour la troisième membrane M_3, une solution de PVP a été incorporée progressivement sous agitation vigoureuse à la solution mère de PVA, afin d'assurer une bonne homogénéité du mélange. Les mêmes additifs (Z_nO et $ZrSiO_4$)ont ensuite été introduits, suivis de l'ajout d'une solution aqueuse de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), jusqu'à obtention d'un mélange composite homogène.

Dans le cas du dernier échantillon M_4, le PVA a été mélangé à une autre solution de PVP, puis les mêmes additifs (Z_nO et $ZrSiO_4$) ont été ajoutés selon la même méthode que précédemment, sans ajout de chlorure d'aluminium.

Pour la fabrication des différentes membranes, la méthode de coulée avec évaporation lente a été utilisée. Les solutions préparées ont été versées dans des boîtes de Pétri en plastique de 8,5 cm de diamètre, puis laissées à température ambiante pendant plus de 24 heures, jusqu'à évaporation complète du solvant et formation de films secs.

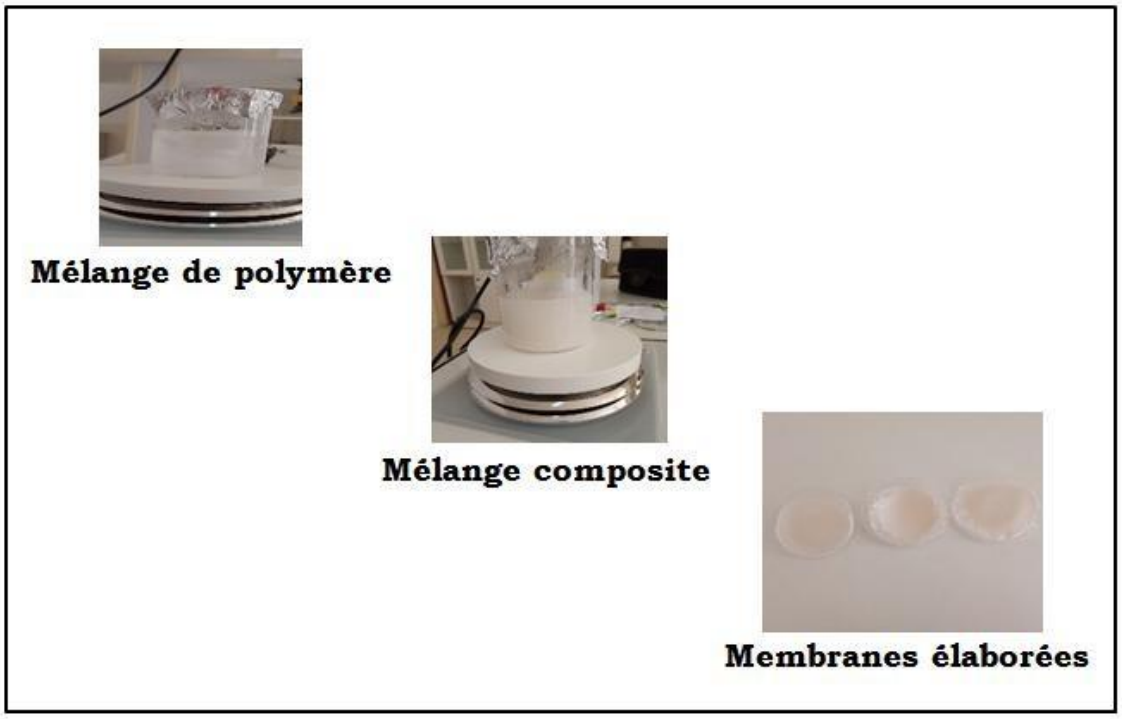


Figure II.3 : *les étapes de préparation des membranes composites.*

II.2.3. Réticulation chimique des membranes :

Certaines membranes initialement formulées sans chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) ont été sélectionnées pour subir une réticulation chimique a posteriori.

La réticulation chimique des membranes composites de PVA (M_0, M_2 et M_4), a été réalisée par immersion des échantillons de membrane dans une solution aqueuse de chlorures d'aluminium à une température de réticulation ambiante.

II.2.4. Préparation des membranes composites alcalines :

Les membranes composites synthétisées à base de PVA modifiées par l'incorporation des additifs et réticulées ont été rendues conductrices par immersion dans une solution de KOH à une concentration de 4M et équilibrées

Pendant 48h. Le résumé des conditions de synthèse de la membrane anionique sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : *conditions de réticulation et activation des membranes composites.*

Paramètre	**Valeurs**
KOH	4M
Température de dopage KOH	Ambiante
Type de réticulation	Chimique
Réticulant	Chlorure d'aluminium

La figure II.4 illustre schématiquement le protocole de réalisation des membranes alcalines à base de PVA réticulées et dopées au KOH. Ce protocole est le même utilisé pour toutes les membranes composites.

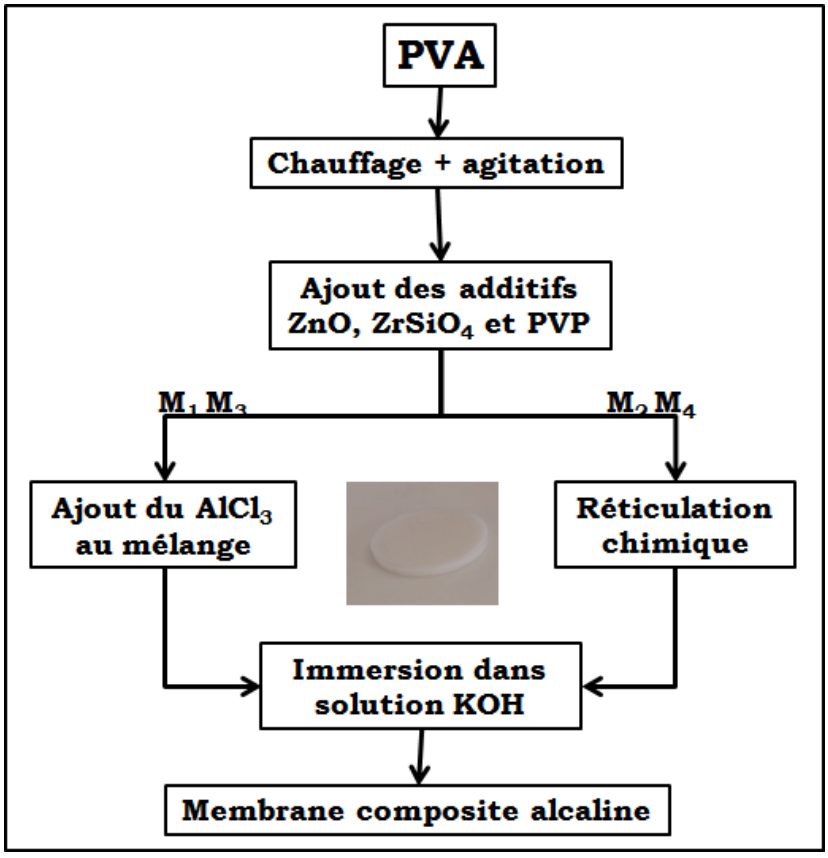


Figure II.4 : *Schéma des étapes de préparation des membranes composites.*

II.3. CARACTERISATION DES MEMBRANES ELABOREES:

Les performances d'une membrane échangeuse d'anions (MEA) dépendent fortement à la fois de la nature de la matrice polymère et des caractéristiques des groupes fonctionnels anioniques. La matrice polymère conditionne la stabilité mécanique, structurale et thermique de la membrane, tandis que la nature chimique et la densité des groupes anioniques influencent directement les propriétés ioniques, telles que la capacité d'échange ionique, le nombre de transport et la conductivité ionique. Une optimisation conjointe de ces deux composantes est indispensable pour garantir une performance optimale de la membrane dans ses applications spécifiques.

Les membranes composites ainsi préparées ont été caractérisées par la mesure des grandeurs suivantes : Taux de gonflement (η_g) ; Taux d'assèchement (η_a) ; Nombre d'hydratation (λ) ; Capacité d'échange ionique (CEI).

II.3.1. Taux de gonflement (η_g) :

Le taux de gonflement d'une membrane correspond au pourcentage de solvant absorbé par rapport à sa masse sèche. L'évaluation de ce paramètre, noté η_g, est réalisée sur des membranes préalablement séchées et mises sous forme anionique. La méthode consiste à déterminer la masse de la membrane à l'état sec, puis après immersion dans de l'eau distillée à 25°C pendant 24 heures, afin de garantir une absorption maximale. Avant la pesée finale, l'excès d'eau en surface est soigneusement éliminé à l'aide d'un papier absorbant.

Le taux de gonflement est ensuite calculé et exprimé en pourcentage, ce qui permet d'évaluer la capacité de rétention en eau de la membrane. Expérimentalement, il est déterminé à l'aide de la relation suivante **[1]** :

$$\frac{m_{hyd} - m_{sec}}{m_{sec}} * 100$$

Où m_{hyd} et m_{sec} sont respectivement les masses hydratée et sèche d'échantillon de membrane de surface 2 x 2 cm.

II.3.2. Capacité d'échange ionique (CEI) :

La capacité d'échange ionique (CEI) d'une membrane, exprimée en mmole par gramme de matière sèche (mmole/g), correspond à la quantité des sites ioniques disponibles au sein du polymère et constitue un paramètre clé pour comparer différents matériaux polymères.

Dans cette étude, la CEI des membranes composites à base de PVA a été déterminée par une méthode de titrage acido-basique en retour, utilisant le bleu de bromothymol (BBT) comme indicateur coloré. Les membranes, préparées sous forme anionique, ont été immergées dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) pendant 24 heures afin d'assurer la neutralisation complète des ions hydroxyde OH^- par les ions hydrogène H^+. La solution d'HCl excédentaire a ensuite été titrée à l'aide d'une solution de soude (NaOH) en présence de BBT. La quantité de NaOH consommée permet, par calcul de différence, de déterminer la capacité d'échange ionique des membranes analysées.

La capacité d'échange ionique CEI (mmole/g) est déterminée par la relation suivante **[2,3]** :

$$CEI = \frac{n_{Hcl(1)} - n_{Hcl(2)}}{m_{sec}}$$

Où, $n_{HCl(1)}$ et $n_{HCl(2)}$: Sont respectivement, les quantités de HCl (en mmoles) avant et après trempage du film; m_{sec} : la masse sèche de l'échantillon de membrane de surface 2x2 cm.

II.3.3. Nombre d'hydratation (λ) :

Le nombre d'hydratation des membranes est une propriété physico- chimique utilisée pour évaluer le degré d'hydrophile d'une membrane. Cette grandeur reflète la quantité d'eau adsorbée ou absorbée à la surface ou au sein de la structure membranaire, permettant ainsi d'apprécier la capacité de la membrane à interagir avec le milieu aqueux environnant. .

Ce dernier est déduit de la valeur du taux de gonflement et de la capacité d'échange ionique selon la relation suivante **[4]** :

$$\lambda = \frac{10\ \eta_g}{CEI\ M_{H2O}}$$

Où, M_{H2O} est la masse molaire de l'eau et elle est égale à 18.01 g/mol

II.3.4. Taux d'assèchement (η_a) :

La mesure du taux d'assèchement se fait à travers le séchage des membranes totalement hydratées dans l'étuve à 90°C suivie de pesées à intervalles réguliers de temps. De ce fait, le taux d'assèchement est obtenu par la relation suivante

$$\eta_a = \frac{m_{hyd} - m_{as}}{m_{hyd}} * 100$$

Où, m_{hyd} et m_{as} sont respectivement les masses hydratées et asséchées des échantillons de membrane de surface 2 x 2 cm.

II.3.5. Angle de contact :

Les mesures d'angle de contact constituent un paramètre fondamental pour caractériser les propriétés de surface d'une membrane. Elles permettent d'évaluer l'équilibre entre les composantes polaires et apolaires de la surface à partir des interactions développées avec un liquide et l'air. L'angle de contact renseigne directement sur l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de la membrane : un angle faible indique une bonne mouillabilité et donc une surface hydrophile, tandis qu'un angle élevé traduit un caractère hydrophobe. Ces données permettent d'estimer l'énergie de surface, la compatibilité avec le milieu

environnant et la capacité de la membrane à interagir avec l'eau, ce qui est crucial pour les applications en séparation, en filtration ou en électrochimie.

Pour l'utiliser, les mesures doivent être effectuées sur une surface plane, sèche et non poreuse, et des solvants ultra-purs doivent être utilisés, la figure II.5 montre le principe de mesure de l'angle de contact par la technique de la goutte posée **[5]**.

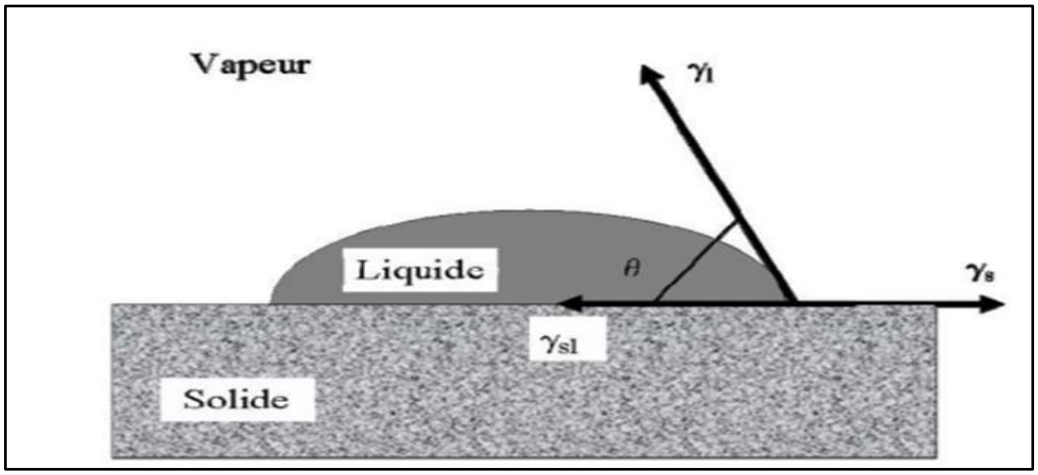


Figure II.5 : *Schéma de mesure de l'angle de contact par la technique de la goutte posée*

II.3.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ((IRTF) :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse qualitative puissante, largement utilisée pour caractérisation des composés organiques et inorganiques. Elle repose sur l'étude des propriétés vibratoires des liaisons chimiques, permettant ainsi de détecter les groupes fonctionnels caractéristiques d'une substance.

Le domaine infrarouge est classiquement divisé en trois régions spectrales :

- Proche infrarouge (NIR) : 13 333 – 4 000 cm^{-1},
- Infrarouge moyen (MIR) : 4 000 – 700 cm^{-1},
- Infrarouge lointain (FIR) : 700 – 10 cm^{-1}.

Il existe deux types principaux de spectromètres IR, le spectromètre à balayage, modèle conventionnel, dont le fonctionnement est similaire à celui des spectrophotomètres UV-Visible à réseau de diffraction. Aussi le spectromètre à

transformée de Fourier (FTIR), dans lequel le système dispersif est remplacé par un interféromètre de Michelson (figure II.6), dont la position mobile est contrôlée par un faisceau laser. Ce type d'appareil permet une acquisition rapide, précise et sensible des spectres.

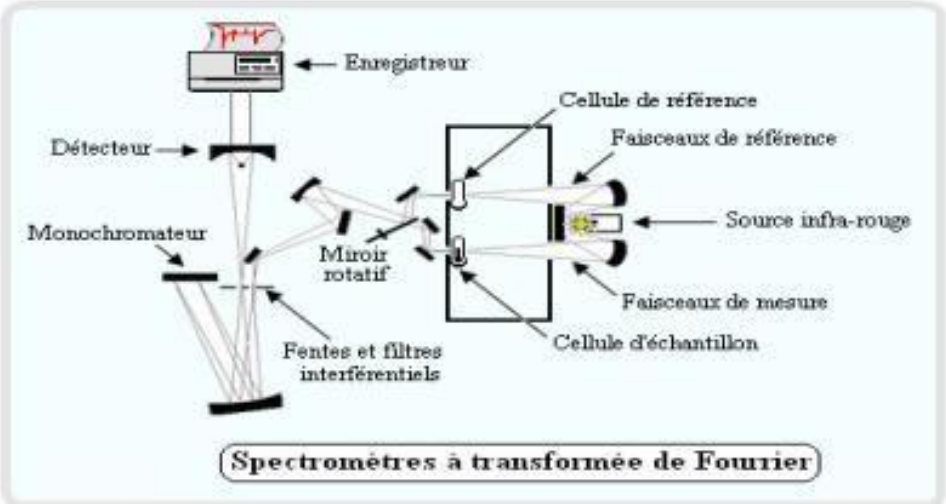


***Figure II.6** : Représentation schématique du spectromètre Infrarouge.*

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour déterminer la structure des membranes composites élaborées, ainsi, elle permet de décrire, par une analyse détaillée des spectres, les interactions chimiques qui peuvent résulter de l'incorporation des additifs dans la matrice polymère **[6]**.

II.3.7 : spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique puissante permettant d'analyser le comportement d'un système électrochimique en fournissant des informations détaillées sur la cinétique des processus électrochimiques. Elle permet de corréler les propriétés physiques et chimiques du système à un modèle de circuit électrique équivalent (figure II.7), constitué d'éléments tels que des résistances, des capacités et des inductances, afin de valider ou de proposer un mécanisme réactionnel.

Plus précisément, l'EIS mesure la réponse du système à une perturbation sinusoïdale de tension ou de courant, en fonction de la fréquence, permettant

ainsi de caractériser des processus tels que le transfert de charge, la diffusion ionique ou les phénomènes d'adsorption.

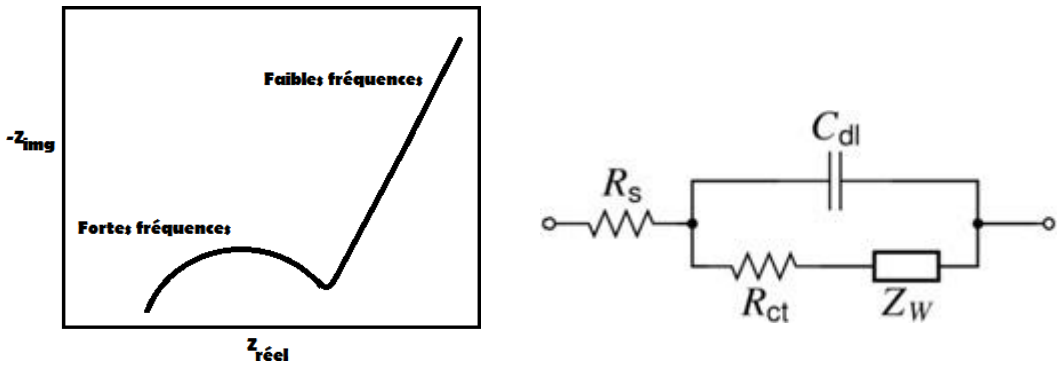


Figure II.7 : *Courbe d'impédance et circuit de Randles.*

Selon la loi d'Ohm, l'impédance (Z), exprimée en ohms (Ω), représente la résistance globale d'un système électrochimique à la circulation du courant électrique. En régime de courant alternatif, cette résistance généralisée est appelée impédance, et elle peut être décomposée en plusieurs composantes reflétant différents phénomènes électrochimiques.

Dans le cadre d'une cellule électrochimique, l'impédance totale est influencée par des contributions résistives mineures telles que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte, ainsi que la diffusion des espèces électroactives depuis la solution vers la surface de l'électrode **[7]**.

REFERENCES

[1] Zhang, Z. (2010). Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible [Thèse de doctorat, Université d'Évry-Val d'Essonne].

[2] Haddad, A. (2009). Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique [Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard].

[3] Hadjadj, R. (2019). Modélisation numérique tridimensionnelle des processus physicochimiques dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons [Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri – Constantine 1].

[4] Espiritu, R. (2017). Polyethylene-based anion exchange membrane for alkaline fuel cell and electrolyser application: synthesis, characterisation and degradation studies. [Thése].

[5] Diagne, N. W. (2013). Le nettoyage : une étape-clef pour une production durable par procédé à membrane : réflexion sur le lien entre conditions de production et nettoyabilité d'une membrane PES de l'industrie laitière (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).

[6] Mitiche, L. (2010). Extraction et transport des ions Cu (II), Zn (II) et Cd (II) par membrane liquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée (MPP) contenant la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) (Doctoral dissertation, Universite Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou).

[7] Lasia, A. (2022). *Electrochemical impedance spectroscopy—A tutorial.* ACS Measurement Science Au, 2(1), 36–53. https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.1c00007

CHAPITRE III

Résultat et discussion

INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré à l'exploitation des résultats de la caractérisation physicochimique, électrochimique et structurelle des membranes échangeuses d'anions synthétisées à partir de PVA (réticulées et dopées au KOH).

La caractérisation englobe le taux de gonflement, le taux d'assèchement, la capacité d'échange ionique, le nombre d'hydratation, l'angle de contact, la spectroscopie infrarouge (FTIR) ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

III.1. TAUX DE GONFLEMENT :

L'étude expérimentale de la sorption des membranes composites élaborées à base de PVA dans un milieu aqueux a mis en évidence des différences significatives en termes de capacité de gonflement, traduisant l'influence directe de la composition chimique et des conditions de réticulation sur le comportement hydrophile des matériaux.

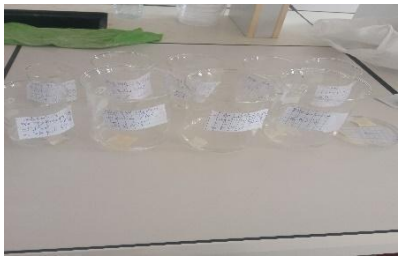


Figure III.1 : *Tests de prise d'eau des membranes synthétisées pour le taux de gonflement.*

La réticulation des membranes avec le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) joue un rôle déterminant dans la limitation du gonflement en milieu aqueux. En formant des ponts covalents entre les chaînes de PVA, le réticulant réduit la mobilité des polymères et restreint l'absorption d'eau. Une réticulation plus dense diminue ainsi la capacité de gonflement, améliorant la stabilité mécanique et dimensionnelle de la membrane.

L'activation des membranes dans une solution de KOH 4M à température ambiante favorise leur hydrophilie en introduisant des groupes hydroxyle (–OH) ionisables. Cependant, le degré de gonflement observé dépend de l'équilibre entre :

- ✓ L'affinité hydrophile du PVA (forte absorption d'eau due aux groupes –OH libres).
- ✓ La rigidification par réticulation (limitation de l'expansion du réseau polymère).

Si la membrane présente un gonflement modéré, cela suggère une optimisation de ces deux effets antagonistes. À l'inverse, un gonflement excessif pourrait indiquer une réticulation insuffisante ou une faible densité de ponts chimiques.

III.1.1. Sans activation :

Les tests de gonflement réalisés sur les membranes composites à base de PVA non activées par la solution de KOH révèlent une capacité d'absorption d'eau plus élevée que celle des membranes traitées avec KOH. Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'activation alcaline induit une réticulation plus prononcée ou une modification structurale limitant l'expansion du réseau polymère en milieu aqueux.

En l'absence de traitement par KOH, les groupes hydroxyle (–OH) du PVA restent plus accessibles à l'eau, favorisant ainsi une plus grande absorption. Cependant, cette forte hydrophilie des membranes non activées peut également entraîner une instabilité mécanique en milieu hydraté, contrairement aux membranes dopées dont la structure réticulée offre un meilleur compromis entre gonflement et résistance. Ces résultats soulignent l'impact crucial du traitement chimique sur la modulation des propriétés hydrophiles des membranes composites.

Tableau III.1 : *Résultats des mesures de taux de gonflement sans activation.*

Membrane	**η_g %**
M_0	97,46
M_1	540,40
M_2	74,93
M_3	228,58
M_4	110,99

Les membranes M_0, M_2 et M_4 qui ont subi à une réticulation chimique montrent un gonflement modéré (Tableau III.1). M_0 donne un taux de 97,46 %, confirmant la nature hydrophile du PVA en présence de chlorure d'aluminium. L'ajout de ZnO et $ZrSiO_4$ dans M_2diminua significativement le taux de gonflement à 74,93 %, en raison de la création de sites d'adsorption supplémentaires favorables à la rétention d'eau. La présence du PVP dans M_4 semble restreindre légèrement la capacité de gonflement (110,99 %), possiblement à cause d'une densité de réticulation plus élevée induite par ses interactions avec Al^{3+}.

D'autre part, les membranes avec chlorure d'aluminium intégré, ce qui permet une réticulation interne contrôlée, atteint un taux de gonflement de 540,40 % pour M_1et 228,58 % pour M_3, améliorant à la fois la stabilité mécanique et la capacité de sorption.

III.1.2. Avec activation :

Le Tableau III.2 présente les taux de gonflement (η_g) des différentes membranes activées par KOH, exprimés en pourcentage de gain massique. Les résultats montrent des variations significatives selon la composition membranaire : la membrane M_1 montre le taux de gonflement le plus élevé (25,64 %), indiquant une forte affinité avec l'eau, probablement due à une densité de réticulation plus faible ou à une structure plus hydrophile. À l'opposé, la membrane M_2 présente le gonflement le plus faible (2,10 %), suggérant une réticulation plus dense ou une modification chimique limitant l'absorption d'eau.

Tableau III.2 : *Résultats des mesures de taux de gonflement avec activation.*

Membrane	**η_g %**
M_0	9,20
M_1	25,64
M_2	2,10
M_3	5,38
M_4	5,11

Les membranes M_3 (5,38 %) et M_4 (5,11 %) affichent des comportements similaires et modérés, traduisant un équilibre entre hydrophilie et stabilité mécanique. Enfin, la membrane M_0, avec un taux de 9,20 %, se situe dans une position intermédiaire.

Ces différences soulignent l'impact crucial de la formulation membranaire sur son comportement en milieu aqueux, ouvrant des possibilités d'optimisation en fonction des applications ciblées.

Grâce à ce résultat, il est possible de conclure que le taux de gonflement dépend de la réticulation **[1]**. En effet, la membrane polymérique voit sa porosité diminuer cause de la réticulation chimique. L'intégration directe d'$AlCl_3$ dans la matrice polymérique modifie radicalement les propriétés des membranes composites.

Les tests de gonflement réalisés sur les membranes composites à base de PVA après activation par la solution de KOH 4M montrent une absorption d'eau significativement réduite par rapport aux membranes non activées. Cette diminution du taux de gonflement, observée à température ambiante, peut être attribuée à plusieurs mécanismes induits par le traitement alcalin.

D'une part, l'immersion dans KOH favorise la formation de liaisons supplémentaires au sein de la matrice polymère, augmentant ainsi la densité de réticulation. D'autre part, ce traitement pourrait provoquer une réorganisation structurale des chaînes de PVA, limitant leur mobilité et donc leur capacité à interagir avec les molécules d'eau. Ces modifications structurales se traduisent par une meilleure stabilité dimensionnelle des membranes en milieu aqueux, tout en maintenant leurs propriétés mécaniques.

Ces résultats démontrent clairement l'efficacité du traitement alcalin pour contrôler le comportement hydrophile des membranes composites, offrant ainsi des perspectives intéressantes pour leur utilisation dans des applications nécessitant une bonne résistance à l'eau.

III.2. CAPACITE D'ECHANGE IONIQUE :

La capacité d'échange ionique (CEI) est une propriété essentielle d'une membrane échangeuse d'ions. Elle exprime la quantité de groupements fonctionnels capables d'échanger des ions, présente par unité de masse de la membrane sèche.

Les membranes sont séchées et pesées, elles sont saturées en ions OH^- par immersion dans une solution de KOH 4M sous agitation douce pendant 48 h à température ambiante, puis rincées à l'eau désionisée jusqu'à neutralité du pH ; elles sont ensuite placées dans un volume d'HCl de concentration exacte 1M pendant 24 h pour échanger leurs sites OH^- contre des ions H^+, avant que la concentration résiduelle en HCl ne soit déterminée par titrage avec NaOH 1M avec un indicateur coloré, bleu de bromothymol BBT (Figure III.2).

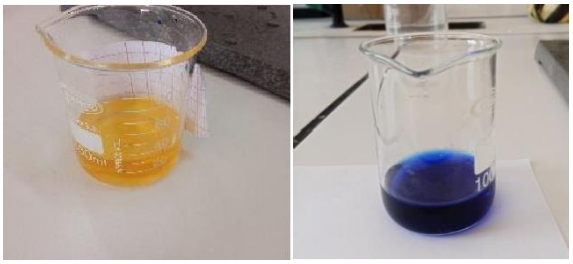


Figure III.2 *: Photos de couleurs de la solution avant et après le titrage avec NaOH 1M*

Le tableau (III.3) représente les valeurs de la capacité d'échange ionique des diffèrent membrane composites synthétisées. Les résultats de CEI mettent en évidence des variations notables entre les membranes, témoignant de l'impact déterminant de leur composition chimique et de leur structure sur leurs performances ioniques.

Tableau III.3 : *Résultats des mesures de la capacité d'échange ionique.*

Membrane	CEI (mmol/100 g)
M_0	13,76
M_1	29,87
M_2	28,66
M_3	29,29
M_4	16,44

D'après le tableau III.3, on peut remarquer que les résultats de la capacité d'échange ionique (CEI) montrent une nette influence de la composition des membranes composites et de la méthode d'introduction du chlorure d'aluminium.

La membrane M_0 présente la plus faible CEI (13,76 mmol/100g), confirmant la faible densité de groupements fonctionnels échangeurs dans la matrice de PVA non modifiée. L'incorporation de ZnO et $ZrSiO_4$ dans cette même structure augmente significativement la CEI à 28,66 mmol/100g pour M_2**,** grâce à la création de sites actifs supplémentaires et à l'augmentation de la porosité.

En revanche, l'ajout de PVP dans la membrane M_4 réduit la CEI à 16,44 mmol/100g**,** probablement en raison d'un effet de masquage des sites fonctionnels ou d'une densité de réticulation accrue.

D'autre part Les membranes où $AlCl_3$ est intégré directement dans la matrice polymérique (au lieu d'une réticulation chimique) présentent des valeurs de CEI encore plus élevées. La membrane M_1 atteint 29,87 mmol/100g, ce qui représente la meilleure performance, grâce à une réticulation interne efficace et une excellente accessibilité des sites ioniques. Celle contenant du PVP (M_3) conserve également une haute CEI (29,29 mmol/100g), indiquant que l'effet négatif du PVP peut être compensé par une méthode de préparation appropriée.

Ces résultats démontrent l'influence du chlorure d'aluminium (réticulé et non réticulé) sur la capacité d'échange ionique de la membrane composite. En effet, un échantillon non réticulé présente des valeurs plus élevées que celles d'un échantillon réticulé **[2]**, ce qui indique une corrélation entre l'échange ionique et le taux de gonflement. Cette observation peut être expliquée par l'introduction d'une chaîne aliphatique de l'agent réticulant dans la membrane, ce qui la rend plus hydrophobe.

III.3. NOMBRE D'HYDRATATION :

Le nombre d'hydratation est une grandeur caractéristique des membranes échangeuses d'ions. Ce paramètre exprime la quantité d'eau absorbée rapporté à la capacité d'échange ionique et la masse molaire de l'eau. Le tableau (III.4) représente le nombre d'hydratation de diffèrent membrane composites.

Tableau III.4 : *Calculs du nombre d'hydratation des membranes composites élaborées.*

Membrane	Nombre d'hydratation (λ)
M_0	37,12
M_1	47,66
M_2	4,07
M_3	10,2
M_4	17,26

Les résultats montrent des variations significatives du nombre d'hydratation (λ) selon la composition membranaire. La membrane pure en PVA (M_0) présente une valeur élevée (λ = 37,12), confirmant la forte hydrophilie intrinsèque du PVA. L'introduction de ZnO et $ZrSiO_4$ (M_2) entraîne une réduction de l'hydratation (λ = 4,07), suggérant une compaction importante de la structure ou une réticulation accrue limitant l'absorption d'eau.

Contrairement aux attentes, la membrane M_4 (avec PVP et ZnO et $ZrSiO_4$) montre une valeur intermédiaire (λ = 17,26), indiquant que le PVP pourrait partiellement compenser l'effet hydrophobe des charges inorganiques. Les membranes contenant $AlCl_3$ présentent des comportements contrastés : M_1 atteint le λ le plus élevé (47,66), révélant une structure particulièrement ouverte et hydrophile, tandis que M_3 (λ = 10,2) montre que l'addition de PVP dans ce système réduit significativement la capacité d'hydratation, probablement par densification du réseau polymère. Ces résultats mettent en évidence :

- ✓ L'effet dominant de la composition sur l'hydratation ;
- ✓ Le rôle ambivalent du PVP (amélioration ou réduction de λ selon le système) ;
- ✓ L'impact majeur d'$AlCl_3$ sur la structuration hydrophile ;
- ✓ La nécessité d'optimiser les formulations pour équilibrer hydratation et stabilité mécanique ;
- ✓ Les valeurs extrêmes observées (de 4,07 à 47,66) soulignent la grande sensibilité des propriétés d'hydratation aux modifications structurales, ouvrant des possibilités de conception ciblée selon les applications

III.4. TAUX D'ASSECHEMENT :

La courbe d'assèchement (figure III.3) présente l'évolution de la perte d'eau des membranes en fonction du temps (0 à 80 min). L'observation des graphes révèle une tendance similaire pour tous : une croissance progressive suivie d'une stabilisation, traduisant l'atteinte d'une masse constante de l'échantillon, signe d'un séchage complet de la membrane.

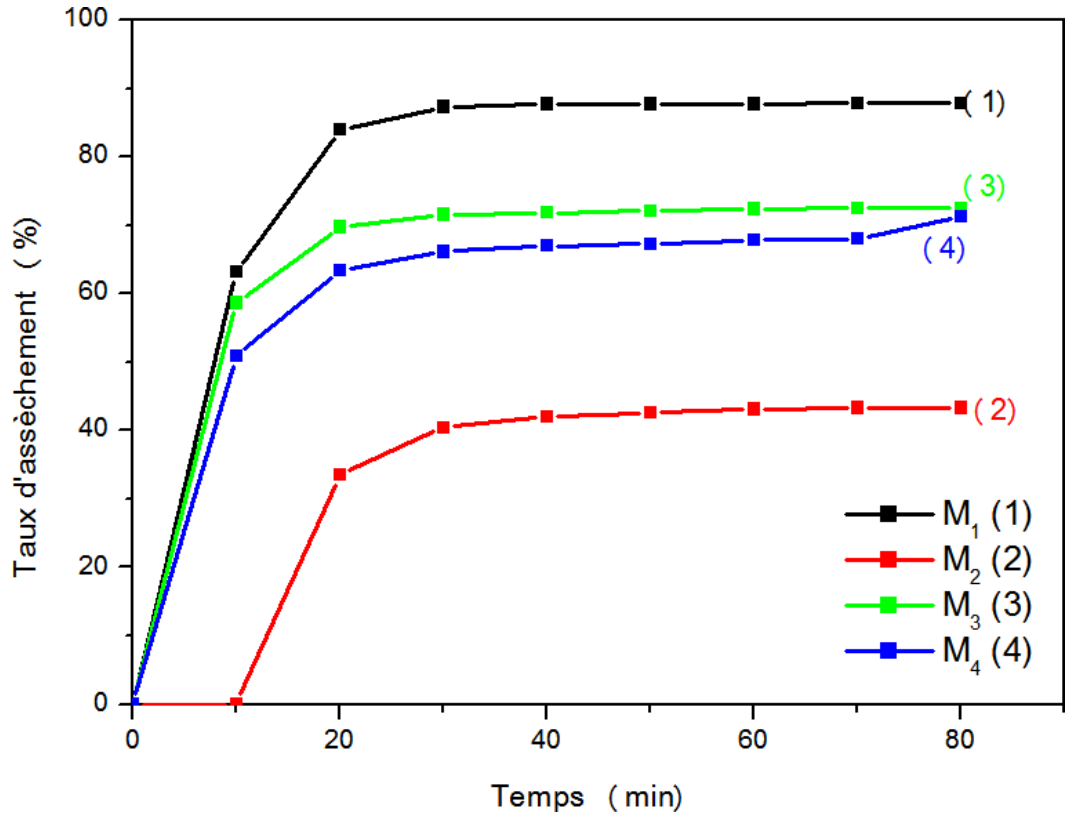


Figure III.3 *: Taux d'assèchement des membranes synthétisées M_0, M_1, M_2 et M_4.*

Quatre membranes distinctes (M_1, M_2, M_3etM_4) montrent des comportements de déshydratation différents :

- ✓ Membrane (M_1) : Démontre le taux d'assèchement le plus rapide, atteignant près de 88% de perte d'eau avant 20 min, caractéristique d'une structure peu retentive ou très poreuse.
- ✓ Membrane (M_2) : Affiche au contraire la meilleure rétention hydrique, avec seulement ~40% de perte après 50 min, suggérant une structure dense ou fortement hydrophile.
- ✓ Membranes (M_3) et (M_4) : Présentent des profils intermédiaires mais distincts - la (M_3) perd 63% d'eau en 20 min tandis que la (M_4) se stabilise autour de 60%, reflétant des différences de réticulation ou de composition.

III.5 : ANGLE DE CONTACT :

L'angle de contact permet d'identifier le caractère hydrophobe ou hydrophile des matériaux. Plus la valeur est grande (en général > 90°) le matériau est hydrophobe ; et plus la valeur de l'angle de contact est petite (< 90°) le matériau est hydrophile **[3]**. La (figure III.4) illustre les mesures de l'angle de contact membrane/eau des différentes membranes composites.

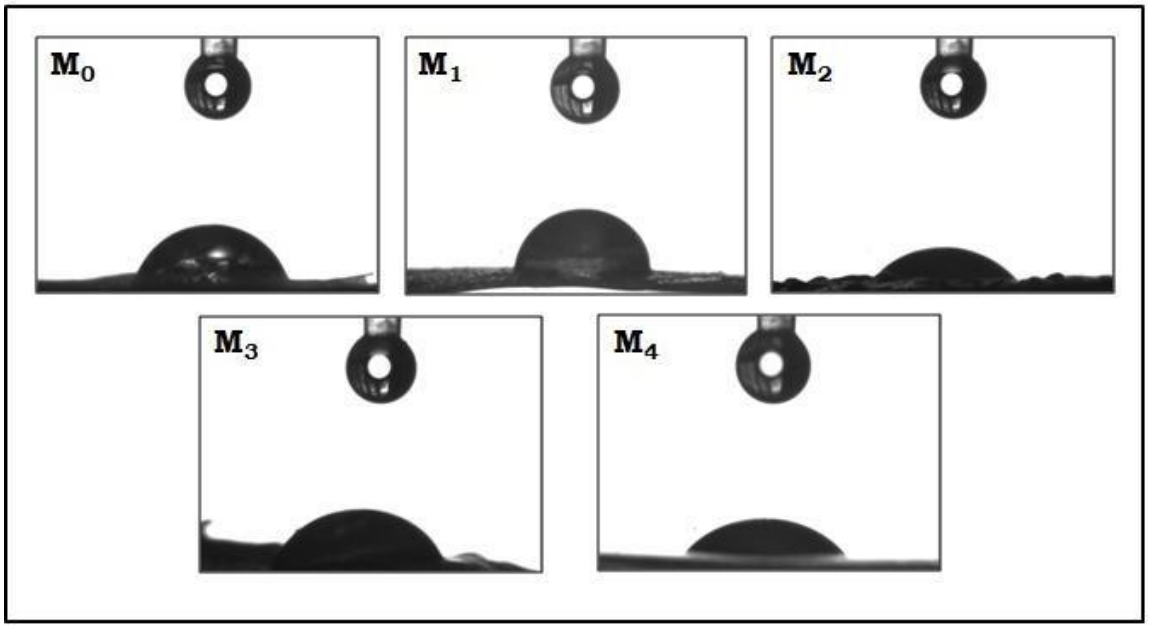


Figure III.4 *: Mesure de l'angle de contact des différentes membranes composites M_0, M_1, M_2 et M_4.*

Les mesures (tableau III.5) ont montré des angles de contact de 57,50° pour la membrane M_0, de 69,95° pour la membrane M_1 et de 66,37 pour la membrane M_3. Ces valeurs indiquent que la membrane M_0 est modérément hydrophile, tandis que l'incorporation de ZnO et de $ZrSiO_4$ dans la membrane avec une intégration des chlorures d'aluminium dans la matrice polymérique diminue son hydrophilicité, bien que de manière limitée.

Par contre, dans le cas de la réticulation chimique, on observe une augmentation de la hydrophicilité qui est confirmé par la diminution de l'angle de contact jusqu'à 48,09° pour la membrane M_2 et 58,44° pour la membrane M_4.

Tableau III.5 : *Résultats de l'angle de contact.*

Membrane	**Angle de contact (°)**
M_0	57,50
M_1	69,95
M_2	48,09
M_3	66,37
M_4	58,44

Les mesures d'angles de contact indiquent des comportements distincts, la membrane M_0 (57,5°) présente une hydrophilie modérée caractéristique du PVA, tandis que M_1 (69,95°) montre une surface plus apolaire due à l'incorporation de $ZnO/ZrSiO_4$ et $AlCl_3$, qui masque partiellement les groupes - OH. La membrane M_2 (48,09°) se distingue par une réticulation efficace préservant les sites polaires et optimisant le mouillage, alors que M_3 (66,37°) et M_4 (58,44°) illustrent le rôle modulateur du PVP, atténuant l'effet hydrophobe des charges et ajustant à la fois la topographie et la distribution des espèces chargées en surface.

Ces résultats soulignent l'influence déterminante des additifs et des procédés de réticulation sur les propriétés interfaciales des membranes, offrant ainsi des pistes pour maîtriser leur hydrophilie en fonction des applications ciblées.

En comparaison, le Nafion, un ionomère largement utilisé dans les applications d'électrolyse, présente un angle de contact typiquement compris entre 30° et 40° lorsqu'il est hydraté **[4]**. Cette valeur nettement inférieure démontre une surface très hydrophile, favorisant une excellente interaction avec l'eau. La faible valeur de l'angle de contact du Nafion souligne sa supériorité en termes d'hydrophilicité par rapport aux membranes à base de PVA. Cette propriété est essentielle pour maximiser l'efficacité des processus électrochimiques, comme la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

III.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

La figure III.5 montre le spectre infrarouge de la membrane M_0, le spectre présente des bandes caractéristiques du PVA (alcool polyvinylique). La bande large à 3275 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons O–H, tandis que la bande à 1648 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des mêmes liaisons, traduisant une forte hydrophilicité et la présence d'eau adsorbée. Les bandes à 2914 et 1412 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons C–H des groupes méthylène. Tandis que celles à1316et 1068 cm^{-1} indiquent la présence de liaisons C–O des groupes alcool.

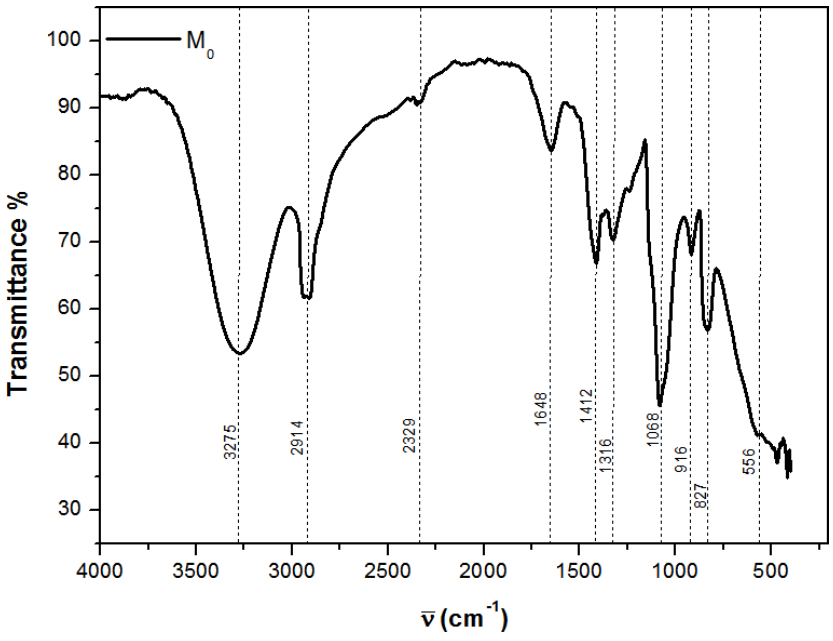


Figure III.5 : *Spectre infrarouge de la membrane M_0.*

Les bandes situées en dessous de 1000 cm^{-1} reflètent des mouvements de squelette du polymère. L'ensemble de ces signaux est cohérent avec une structure de type PVA peu modifiée, présentant une forte affinité pour l'eau.

Les figures III.6 et III.7 représentent les différences structurelles intrinsèques des membranes composites synthétisées à base de PVA (M_1, M_2, M_3 et M_4), sous l'influence de la réticulation.

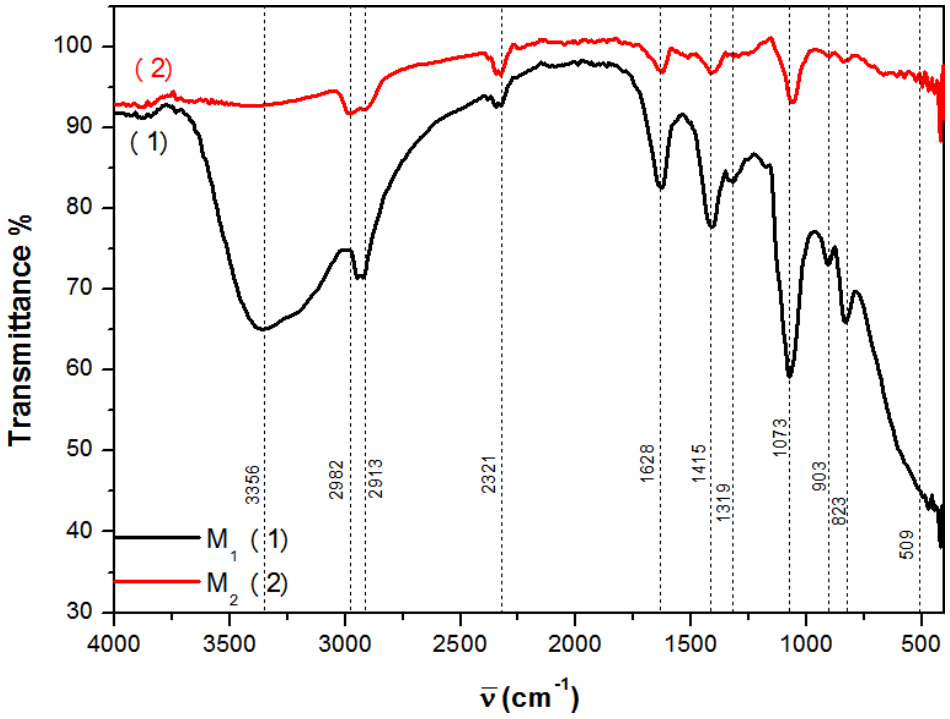


Figure III.6 : *Spectres infrarouge des membranes composites (M_1) et (M_2).*

On observe pour les membranes modifiées entre 1000 et 1200 cm^{-1}, des bandes communes aux autres spectres sont observées, attribuées aux vibrations des liaisons C–O, Si–O et Al–O, avec une contribution supplémentaire des liaisons C–N dans le spectre contenant du PVP.

Enfin, dans la région comprise entre 500 et 800 cm^{-1}, des bandes caractéristiques des liaisons métalliques Zn–O, Zr–O et Al–O apparaissent dans les deux échantillons.

Les spectres des membranes M_1 et M_2 (figure III.6) indiquent des modifications structurales distinctes. Pour M_1, on observe la conservation du pic caractéristique du PVA accompagné d'une large bande à 508 cm^{-1}, signant des interactions entre les groupes -OH du polymère, les ions Al^{3+} et les

particules $ZnO/ZrSiO_4$, tout en préservant partiellement le réseau polymère. En revanche, M_2 montre une disparition complète de cette bande, témoignant d'une réticulation chimique aboutie entre les groupes hydroxyle du PVA et les ions Al^{3+}, conduisant à une réorganisation profonde de la structure moléculaire.

Ces différences expliquent les comportements opposés observés, M_1 maintient une certaine hydrophilie de surface tandis que M_2 développe une structure plus rigide, en accord avec ses performances d'hydratation réduite mais avec un meilleur mouillage initial.

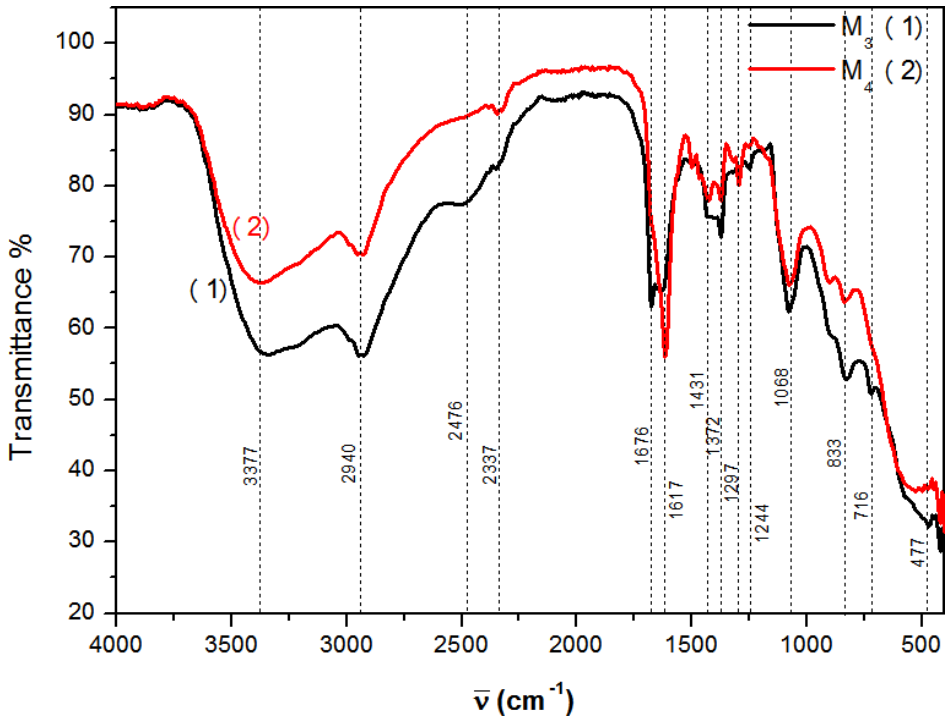


Figure III.7 : *Spectre infrarouge des membranes composites a base de PVA/PVP (M_3) et PVA/PVP réticulée (M_4).*

Les spectres de M_3 et M_4 (Figure III.7) présentent des caractéristiques communes tout en montrant certaines différences. Les deux membranes révèlent un élargissement marqué de la bande O–H, s'étendant jusqu'à 2250 cm^{-1}, ce qui indique une modification des interactions hydrogène ainsi qu'une plus grande accessibilité des groupes hydroxyle.

Par ailleurs, deux bandes sont observées à 1676 cm^{-1}, caractéristiques du groupe carbonyle (C=O) présent dans la molécule de PVP, ainsi qu'une bande à 1617 cm^{-1}, attribuée à la vibration de déformation de la liaison O–H.

L'apparition conjointe des bandes à 833, 716 et 477 cm^{-1} dans les deux cas confirme l'incorporation efficace des additifs. Cependant, M_4 montre les mêmes pics de C=O (à 1676 et 1617 cm^{-1}), révélant des changements dus à l'action combinée du PVP et des charges inorganiques.

Ces modifications structurales expliquent pourquoi ces membranes présentent des propriétés intermédiaires entre M_1 et M_2, avec une hydratation modérée mais une meilleure stabilité que le PVA pur, le PVP jouant ici un rôle crucial de modulateur des interactions polymère-charges.

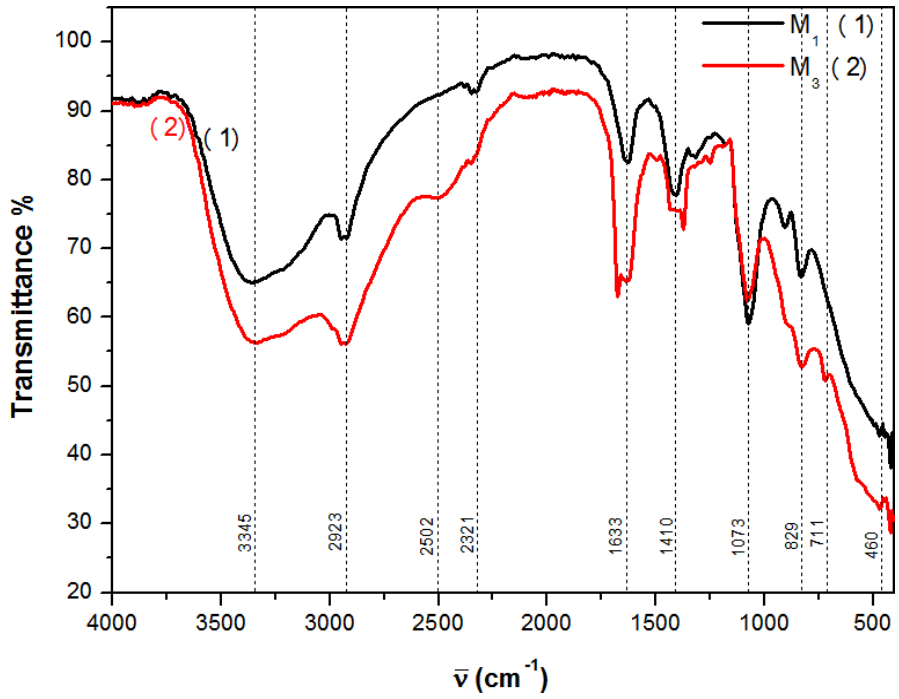


Figure III.8 : *Spectre infrarouge des membranes composites a base de PVA (M_1) et PVA/PVP (M_3).*

Dans les spectres FTIR des deux membranes synthétisées, avec une réticulation interne révèlent plusieurs différences significatives (figure III.8), on observe une augmentation de la densité des bandes de transmittance dans l'échantillon de PVA/PVP. L'ajout du PVP introduit des groupes carbonyles hydrophiles à 1676 cm^{-1}, qui renforcent les interactions hydrogène dans la matrice polymère, tandis que l'incorporation directe de l'$AlCl_3$ intensifie la réticulation en interagissant fortement avec les groupements hydroxyle, modifiant ainsi la structure chimique du réseau.

III.7. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE :

Afin d'évaluer les propriétés électrochimiques des membranes composites élaborées à base PVA, une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été réalisée. Cette technique consiste à appliquer une tension alternative de faible amplitude sur une large gamme de fréquences, dans une cellule à trois électrodes et d'un électrolyte KOH (4M).

La figure III.9 montre les différentes diagrammes de Nyquist obtenus avant et après cyclage, sans et avec membrane dans la cellule.

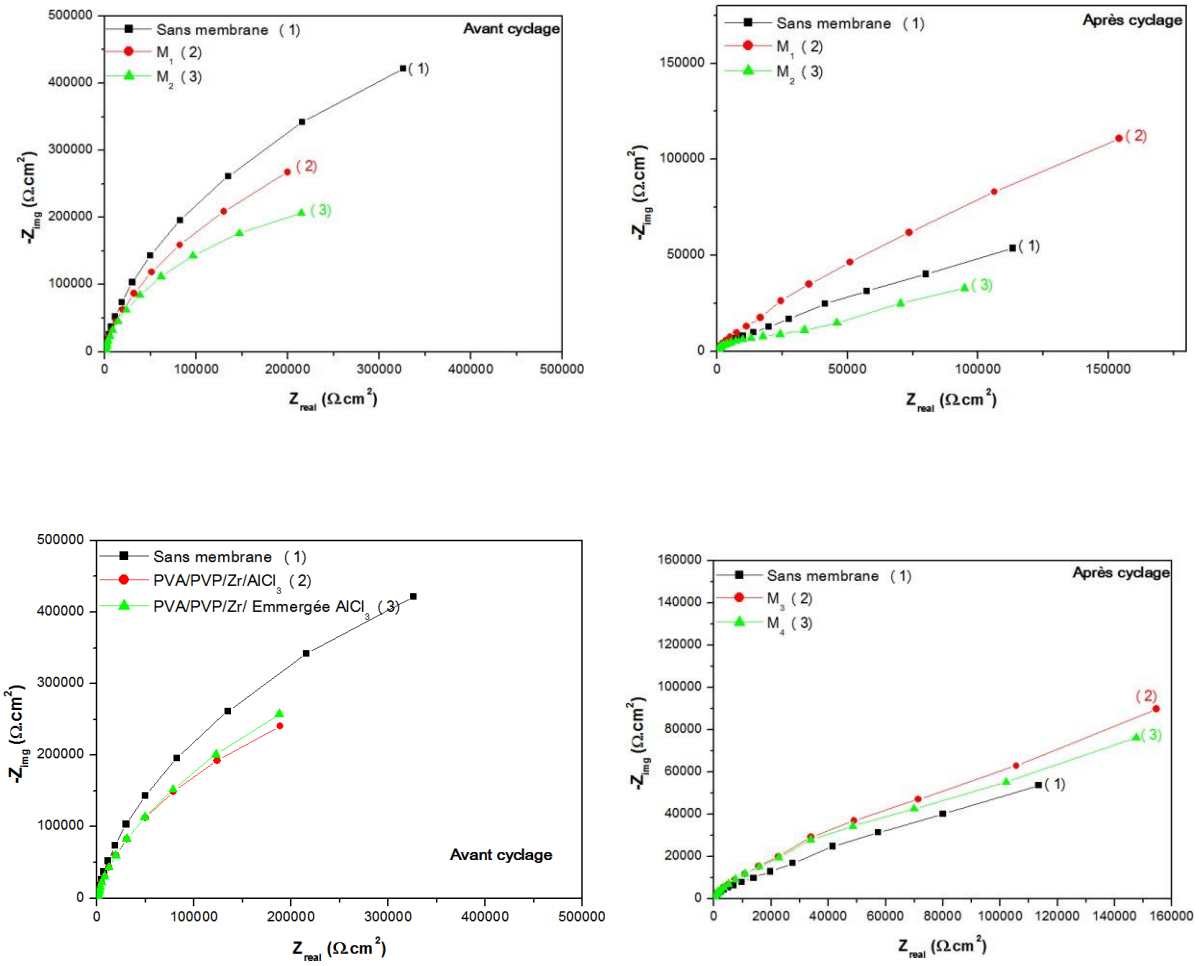


Figure III.9 : *Diagrammes d'impédance d'une cellule électrochimique sans et avec les différentes membranes composites M_1, M_2, M_3, et M_4.*

Le spectre diagramme de Nyquist présente un arc semi-circulaire aux hautes fréquences suivi d'une droite aux faibles fréquences, caractéristique d'un processus de transfert de charge suivi d'un phénomène de diffusion ionique.

Les spectres d'impédance présentés sous forme de diagramme de Nyquist montrent des arcs caractéristiques correspondant aux différentes configurations membranaires, traduisant leurs propriétés de conduction ionique et leurs résistances interfaciales.

***Tableau III.6** : Valeurs des résistances électrolytiques sans et avec les différentes membranes*

Membrane	**Résistance électrolytique (R_e) Ω .cm²**	
	Avant cyclage	Après cyclage
Sans membrane	14,9	15,7
M_1	18,6	18,6
M_2	17,4	17,6
M_3	18,03	18,06
M_4	17,4	17,6

On observe, aux hautes fréquences, la réponse de la résistance ohmique du système (R_e), tandis qu'aux basses fréquences apparaissent les effets liés aux phénomènes interfaciaux, tels que la formation de la double couche et la diffusion ionique. La configuration sans membrane présente la plus faible résistance ohmique (R_e = 14,9 Ω·cm² avant cyclage et R_e = 15,7 Ω·cm² après cyclage), traduisant une bonne conductivité en l'absence de barrière membranaire.

Les membranes M_1 et M_3 offrent les meilleures performances, avec des valeurs de R_e quasi constantes (18,6 Ω·cm² pour M_1 et 18,03 → 18,06 Ω·cm² pour M_3), témoignant d'une excellente stabilité structurale. Quant aux membranes M_2 et M_4, bien qu'ayant une résistance ohmique initialement légèrement inférieure (17,4 Ω·cm²), elles n'affichent qu'une faible augmentation

après cyclage (17,6 Ω·cm²), confirmant ainsi leur robustesse. Cette stabilité différenciée peut s'expliquer par :

- ✓ la densité de réticulation plus élevée dans les membranes M_1 et M_3, limitant la dégradation structurale ;
- ✓ un équilibre optimal entre porosité et conductivité ionique dans M_2 et M_4 ;
- ✓ une protection active contre les phénomènes de décomposition de l'électrolyte.

Ces résultats, en cohérence avec les analyses d'impédance, confirment l'efficacité de ces membranes dans des applications exigeant une durabilité électrochimique, tout en maintenant des propriétés de transport ionique bien maîtrisées.

REFERENCES :

[1] : Po-Ya Hsu, "Swelling-Resistant, Crosslinked Polyvinyl Alcohol Membranes with High ZIF-8 Nanofiller Loadings as Effective Solid Electrolytes for Alkaline Fuel Cells"; **J.** Nanomaterials; Volume 12; Issue 5; (2022) 10.3390/nano12050865.

[2] : Gomaa et al. "Crosslinked PVA/SSA proton exchange membranes: correlation between physiochemical properties and free volume determined by positron annihilation spectroscopy"; **J.** Phys. Chem. Chem. Phys. Issue 44 ; (2018), DOI https://doi.org/10.1039/C8CP05301D

[3] : K.Boussu, Influence of membrane characteristics on flux decline and retention in nanofiltration, Université Leuven, Belgium, (2007).

[4] : A. Selim **"**Development of WO_3–Nafion Based Membranes for Enabling Higher Water Retention at Low Humidity and Enhancing PEMFC Performance at Intermediate Temperature Operation", **J.** Polymers, volume 14, issue 12; (2022), 10.3390/polym14122492.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude constitue une contribution scientifique significative dans le domaine du développement et de la caractérisation des membranes polymères composites, en se concentrant sur des membranes à base de poly(alcool vinylique) (PVA), modifiées par l'ajout de matériaux inorganiques tels que ZnO, $ZrSiO_4$, ainsi que par l'utilisation d'un agent de réticulation chimique, le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$). Le travail a été structuré en volets théorique et expérimental interconnectés, chaque étape complétant la précédente, menant à des résultats approfondis qui enrichissent la compréhension du comportement de ces membranes et ouvrent la voie à diverses applications.

Dans un premier temps, l'introduction et le premier chapitre ont présenté le cadre général des technologies membranaires, en abordant les principes fondamentaux des procédés de séparation par membrane, les différents types de membranes (organiques et inorganiques) et leurs propriétés, ainsi que leurs applications industrielles, médicales et environnementales, constituant ainsi une base théorique solide pour la partie expérimentale.

Le deuxième chapitre a porté sur la préparation des membranes via des méthodes de synthèse précises, notamment le coulage par évaporation lente, la réticulation chimique par $AlCl_3$, et l'activation en milieu alcalin (KOH). L'étude s'est distinguée par la réalisation de plusieurs formulations (de M_0 à M_4), variant selon les composants et les méthodes de traitement, ce qui a permis une comparaison systématique des propriétés et des performances.

Le troisième chapitre a traité en profondeur les résultats expérimentaux, incluant l'étude des propriétés physico-chimiques (taux de gonflement, nombre d'hydratation, capacité d'échange ionique, angle de contact), les analyses structurales (FTIR), ainsi que la stabilité électrochimique à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique

(EIS). Les résultats ont mis en évidence des différences notables entre les différentes formulations :

- Les membranes réticulées directement avec $AlCl_3$ (comme M_1) ont montré un bon équilibre entre gonflement et stabilité, avec une capacité d'échange ionique élevée.
- L'ajout de ZnO et $ZrSiO_4$ a permis d'améliorer les propriétés structurelles, en particulier par la réduction de la porosité et une meilleure homogénéité du réseau polymère.
- Les mesures d'angle de contact et les spectres FTIR ont révélé des modifications marquées des interactions de surface, notamment avec l'introduction du PVP.
- L'analyse EIS a démontré que certaines membranes, comme M_1 et M_3, maintiennent une stabilité électrique notable après plusieurs cycles, ce qui renforce leur potentiel pour des applications électrochimiques.

Ces résultats montrent que la combinaison de matériaux inorganiques avec des polymères hydrosolubles, sous des conditions maîtrisées de réticulation et d'activation, permet d'obtenir des membranes aux propriétés améliorées et adaptées à diverses applications, telles que les piles à combustible, l'électrolyse, le traitement de l'eau ou encore les capteurs chimiques.

À la lumière de ces résultats, l'étude propose plusieurs recommandations :

- Renforcer l'architecture des membranes par l'incorporation de nanomatériaux comme le graphène ou les oxydes métalliques, afin d'améliorer la conductivité mécanique et électrique.
- Étendre les analyses aux tests mécaniques et thermiques (comme la résistance à la traction ou la dégradation thermique), pour une meilleure compréhension du comportement des membranes dans des conditions réelles.

- Tester ces membranes dans des environnements réels, tels que les eaux industrielles ou l'eau de mer, pour évaluer leur efficacité en situation pratique.
- Enfin, envisager le développement de membranes multicouches, offrant davantage de possibilités en termes de sélectivité et d'efficacité.

En conclusion, ce travail représente une avancée prometteuse vers la conception de membranes polymères à haute performance, dotées d'une adaptabilité structurelle et chimique répondant aux exigences des applications modernes, dans un contexte de demande croissante en matériaux intelligents et durables pour le traitement de l'eau et de l'énergie