RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

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 :

- **Manel MERABET**
- **Maroua MAAREF**

Intitulé

MEMBRANES MODIFIEES

Soutenu le : 04 Juin 2026

Devant le jury composé de :

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

Année Universitaire 2025/2026

Résumé

Dans ce travail, des membranes hydrophiles à base de PVA et de chitosane ont été préparées et modifiées par l'ajout de ZnO, SiO_2, GA et afin d'améliorer leurs propriétés pour la séparation ionique. Des membranes hydrophobes à base de PVDF ont également été élaborées pour le dessalement de l'eau de mer. Les membranes ont été caractérisées par différentes techniques physicochimiques et thermiques. Les résultats montrent que les additifs et la réticulation chimique améliorent les propriétés des membranes PVA/chitosane, tandis que les membranes PVDF présentent une forte hydrophobicité favorable à la distillation membranaire. Ces membranes offrent ainsi un potentiel intéressant pour le dessalement, la séparation ionique et le traitement des eaux.

Mots-clés : PVA, PVDF, chitosane, membranes polymériques, échange ionique, hydrophilie, hydrophobicité.

Abstract

In this work, hydrophilic membranes based on PVA and chitosan were prepared and modified by the addition of ZnO, SiO_2, GA to improve their properties for ionic separation. Hydrophobic membranes based on PVDF have also been developed for seawater desalination. The membranes have been characterized by different physicochemical and thermal techniques. The results show that additives and chemical crosslinking improve the properties of PVA/chitosan membranes, while PVDF membranes have a high hydrophobicity favorable to membrane distillation. These membranes offer an interesting potential for desalination, ionic separation and water treatment.

Key words: PVA, PVDF, chitosan, polymeric membranes, ion exchange, hydrophilicity, hydrophobicity.

ملخص

في هذا العمل، تم تحضير وتعديل الأغشية المحبة للماء المعتمدة على PVAوالشيتوزان بإضافة ZnO و SiO_2 و GA لتحسين خصائصها للفصل الأيوني. كما تم تطوير أغشية كارهة للماء تعتمد على PVDF لتحلية مياه البحر. وقد تميزت الأغشية بتقنيات فيزيائية وكيميائية وحرارية مختلفة. أظهرت النتائج أن المواد المضافة والتشابك الكيميائي تعمل على تحسين خصائص أغشية PVA/الشيتوزان، في حين أن أغشية PVDF لها كراهية عالية للماء مواتية للتقطير الغشائي. توفر هذه الأغشية إمكانات مثيرة للاهتمام لتحلية المياه والفصل الأيوني ومعالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: PVA، PVDF، الكيتوزان، الأغشية البوليمرية، التبادل الأيوني، المحبة للماء، الكارهة للماء.

REMERCIEMENT

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire de **Génie de Procèdes**, 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 Mr. **A. BAHLOUL** pour son aide et ses conseils judicieux ;

Nous exprimons nos sincères remerciements à Mme **H. FAID** 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 d'Électrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes, Université Ferhat Abbas, Sétif1,

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 tous ceux dont la sueur a marqué le chemin de la réussite, et qui m'ont appris que le succès ne s'obtient qu'avec la patience et la persévérance,

À mon père…

À celle dont les prières ont adouci mes épreuves et qui m'a toujours encouragée, à la femme exceptionnelle que j'ai toujours souhaitée rendre fière en ce jour,

À ma mère…

À mon pilier et à la sécurité de mes jours, à mes frères ***Mohammed, Amine,*** *à mes sœurs* ***Zineb, Fulla, Asma, Chaima,*** *ainsi qu'aux filles de ma sœur* ***Hiba, Nada.***

À ma collègue de mémoire ***Maroua*** *avec qui j'ai partagé ce travail, la fatigue, mais aussi les réussites.*

Merci pour ta collaboration et ta patience. Nous avons réussi ensemble.

À ***Hadil, Donia,*** *mes amies de cœur, celles qui a toujours été présentes dans mes moments de doute comme dans mes instants de joie, à* ***Rania et Aya,*** *mes fidèles compagnes de vie et de chemin.*

À Madame « ***H. Zouaoui*** *», mon honorable encadrante, j'adresse mes sincères remerciements pour son expertise, ses précieux conseils et son accompagnement tout au long de la réalisation de ce mémoire. Son soutien a grandement contribué à la réussite de ce travail.*

Je vous dédie ce travail, fruit de mes efforts et de ma réussite.

Manel

DEDICACE

Avant tout, j'adresse mes louanges au Dieu Tout-Puissant pour m'avoir accordé la force et la patience d'accomplir ce travail.

Avec une immense fierté et reconnaissance, je dédie ce modeste fruit de mes efforts :

À ma chère mère : Ma source de force, dont les prières et le cœur aimant ont éclairé mon chemin. Que Dieu la protège et la préserve.

À mon cher père : Mon modèle, mon soutien et ma fierté, qui s'est tant sacrifié pour moi. Que Dieu lui accorde une longue vie pleine de santé.

*À mes frères : **Aymen**, **Khalil** et **Houssam**, mes piliers et ma force tout au long de ce parcours.*

*À ces âmes bienveillantes (**Zina** et **Asma**) : Des bougies qui ont illuminé ma route dans les moments de doute et de fatigue.*

*À notre première petite-fille "**Rahil**" : Notre petite princesse innocente, dont le sourire propage l'allégresse dans nos cœurs.*

À mon fiancé : Merci pour ton soutien constant, tes encouragements et ta précieuse présence qui m'ont donné la force de réussir.

*À ma chère amie "**Dounia**" : « Plus qu'une amie, tu es cette sœur que ma mère n'a pas mise au monde, toujours au premier rang dans les moments de joie comme dans les épreuves. Que Dieu pérennise notre amitié pour la vie. »*

*À mes amies et à ceux qui m'ont soutenue : **Imane, Maroua, Asma, Aicha, Chaima, Chahinez**, et quiconque a prié pour moi en mon absence.*

*À ma binôme "**Manal**" : Qui a partagé avec moi cet effort constant et a été le meilleur des soutiens tout au long de la réalisation de ce travail.*

*À mon honorable encadrante, **Mme Zouaoui**: J'exprime ma profonde gratitude pour ses orientations précieuses et ses conseils avisés qui ont grandement contribué à la réussite de cette recherche.*

Louange à Dieu, par la grâce de qui les bonnes œuvres s'accomplissent et les rêves deviennent réalité.

Maroua

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENT

DEDICACES

TABLE DES MATIERES

LISTE DE FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION 3

I.1. DEFINITION DE LA MEMBRANE 3

I.2. HISTORIQUE DES MEMBRANES 4

I.3. STRUCTURE MEMBRANAIRE 4

I.3.1. Membranes Poreuses 4

I.3.2. Membranes denses 5

I.3.3. Membranes liquides 5

I.4. CLASSIFICATION DES MEMBRANES 6

I.4.1. Membranes symétriques 6

I.4.2. Membranes asymétriques 6

I.4.3. Membranes composites 7

I.5. TYPES DES MEMBRANES 7

I.5.1. Membranes organiques 7

I.5.2. Membranes minérales 8

I.5.3. Membranes composites 8

I.5.4. Membranes chargées électriquement 8

I.6. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES MEMBRANS 9

I.7. SYNTHÈSE DES MEMBRANES 10

I.7.1. Voie chimique 10

I.7.2. Voie radiochimique 11

I.7.3.Voie photochimique 11

I.8. POLYMERES UTILISES DANS LA SYNTHESE DES MEMBRANES 11

I.9. APPLICATION DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES 12

I.9.1.Traitement de l'eau et des eaux usées 13

I.9.2. Industrie alimentaire et des boissons 13

I.9.3. Industrie pharmaceutique et biotechnologie 13

I.9.4. Industrie du recyclage et de l'environnement 13

I.9.5. Industrie chimique 13

I.10. LE CHITOSANE 13

I.10.1. Application et propriétés du chitosane 14

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

II.1. PRODUITS CHIMIQUE 16

II.1.1. Polymère de base 16

II.2. SYNTHESE DE CHITOSANE 17

II.3. PREPARATION DES MEMBRANES HYDROPHILES (PVA) 18

II.4. PREPARATION DES MEMBRANES HYDROPHOBES (PVDF) 19

II.5. CARACTERISATION DES MEMBRANES ELABOREES 20

II.5.1. Taux de gonflement (ηg) 20

II.5.2. Capacité d'échange ionique (CEI) 21

a. Membrane anionique 21

b. Membrane protonique 22

II.5.3. Nombre d'hydratation (λ) 22

II.5.4. Taux d'assèchement (ηa) 23

II.5.5. Angle de contact 23

II.5.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 24

II.5.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 25

II.5.8. Analyse thermogravimétrique (ATG) 26

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION 28

III.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE LA CHITOSANE 28

III.2. CARACTERISATION DE LA MEMBRANE HYDROPHILE (PVA) 29

III.2.1.Taux de gonflement 29

III.2.2. Capacité d'échange ionique (CEI) 30

a. Capacité d'échange anionique 30

b. Capacité d'échange protonique 31

III.2.3.Nombre d'hydratation 32

a. Capacité d'échange anionique 32

b. Capacité d'échange protonique 32

III.2.4. Taux d'assèchement 33

III.2.5 Angle de contact 34

III.2.6. Spectroscopie infrarouge 35

III.2.7. Analyse thermogravimétrique (ATG) 36

III.2.8. Spectroscopie d'impédance électrochimique 38

III.2.9. Test d'électrolyse 40

III.3. CARACTERISATION DE LA MEMBRANE HYDROPHOBE (PVDF) 45

III.3.1. Angle de contact 45

III.3.2. Spectroscopie infrarouge 46

III.3.3. Dessalement de l'eau par la membrane de PVDF 47

CONCLUSION 50

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Membrane sélective 4

Figure I.2 : Structure des membranes poreuses 5

Figure I.3 : Structure des membranes denses 5

Figure I.4 : Structure des membranes liquides 6

Figure I.5: Structure des membranes symétriques 6

Figure I.6: Structure des membranes asymétriques 7

Figure I.7: Structure d'une membrane composite 7

Figure I.8 : Schéma conceptuel simplifié d'une opération de séparation membranaire 9

Figure I.9 : Schéma représentant le spectre de filtration des membranes. (MF) Microfiltration ; (UF) Ultrafiltration ; (NF) Nanofiltration ; (OI) Osmose Inverse 10

Figure I.10 : Sources de chitine et de chitosane 14

Figure II.1 : Echantillon de chitosane 18

Figure II.2 : membrane à base chitosane et PVA. 19

Figure II.3 : membrane à base de PVDF 20

Figure II.4 : Schéma de mesure de l'angle de contact par la technique de la goutte posée 24

Figure II.5 : Représentation schématique du spectromètre Infrarouge 25

Figure II.6 : Courbe d'impédance et circuit de Randles 26

FigureII.7 : Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG) 27

Figure III.1 : Spectre infrarouge de chitosane. 29

Figure III.2 : Membrane hydrophile activée par KOH 30

Figure III.3 : Titrage acido-basique 31

Figure III.4: Taux d'assèchement de la membrane de PVA 33

Figure III.5 : Angle de contact de la membrane de PVA 34

Figure III.6 : Spectre infrarouge de la membrane de PVA 35

Figure III.7 : Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) de la membrane hydrophile 36

Figure III.8: Diagramme d'impédance de la membrane de PVA modifiée 39

Figure III.9 : Cellule d'électrolyse électrodes de Pt,membrane PVA modifiée 40

Figure III.10 : Courbe de voltammétrie cyclique de la cellule d'électrolyse (électrodes de Pt, membrane PVA modifiée), enregistré à v = 20mV/s entre +1V et -1V 41

Figure III.11 : Courbe de voltammétrie linéaire (LSV) de la cellule d'électrolyse (électrodes de Pt, membrane PVA modifiée), enregistré entre +1V et -1V 42

Figure III.12 : Courbes chronopotentiométriques à différents courants de la cellule d'électrolyse (électrodes de Pt, membrane PVA modifiée) 43

Figure III.13 : Diagramme de Nyquist à différents potentiel imposé (OCV et -500mV) de la cellule d'électrolyse (électrodes de Pt, membrane PVA modifiée) 44

Figure III.14 : Angle de contact de la membrane de PVDF 45

Figure III.15 : Spectre infrarouge de la membrane de PVDF 46

Figure III.16 : Montage de distillation membranaire 47

Figure III.17 : Evaluation de la massed'eau produit au cours de temps par distillation mebranaire utilisant la membrane de PVDF élaborée 48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.I : Quelques propriétés et applications des gels de chitosane .....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau II.1 : Produits utilisés pour la préparation des membranes 16

LISTE DES ABREVIATIONS

µm : Micromètre

nm : Nanomètre

ELM : Membrane à émulsion liquide

ILM : Membrane à liquide immobilisée

MEA : Membrane échangeuse d'anions

MEI : Membranes échangeuses d'ions.

MF : Microfiltration.

UF : Ultrafiltration.

NF : Nano filtration.

OI : Osmose inverse.

OD : Osmose directe.

PV : Pervaporation.

DM : Distillation membranaire.

CA : Acétate de cellulose.

PAN : Polyacrylonitrile.

PS : Polystyrène.

PP : Polypropylène.

PES : Polyéthersulfone.

PVDF : Fluorure de polyvinylidène.

PVA : Alcool polyvinylique.

PVP : polyvinylpyrrolidone.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

PE : polyéthylène.

PA : polyamide.

PI : polyimide.

PBI : Polybenzimidazole.

NTC : Nanotubes de carbone.

DDA : Degré de désacétylation.

GA : Gluteraldehyde

η_g: Taux de gonflement.

CEI : Capacité d'échange ionique.

λ : Nombre d'hydratation.

η_a: taux d'assèchement.

ATG : Analyse thermogravimétrique

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des deux dernières décennies, les procédés membranaires ont connu un développement remarquable, tant au niveau de la conception et de la fabrication qu'à travers l'amélioration et l'intensification des procédés, sur la base d'études physiques et chimiques relatives au transfert de matière à travers la membrane. Les procédés de séparation membranaire jouent un rôle de plus en plus important dans divers domaines, tels que le dessalement et le traitement des eaux **[1]**, la séparation des gaz et les industries agroalimentaires, contribuant ainsi à répondre à de nombreux besoins industriels et sociétaux.

Ces dernières années, d'intenses efforts de recherche ont été consacrés au développement de nouveaux types de membranes organiques, notamment les membranes polymériques **[2]**, en raison de leur facilité de préparation et de leur coût relativement faible. Cependant, la durée de vie limitée de ces membranes en fonctionnement ainsi que certaines contraintes liées à leurs performances ont conduit à un besoin croissant de développer des membranes à haute efficacité, présentant une sélectivité et une perméabilité améliorées **[3]**.

La chitosane est aujourd'hui considérée comme l'un des biopolymères les plus prometteurs en raison de ses propriétés exceptionnelles et de son origine renouvelable. Elle suscite un intérêt croissant dans de nombreux domaines tels que la biomédecine **[4]**, la pharmacie, l'agroalimentaire, le traitement des eaux **[5]** et l'agriculture **[6]**. Sa biocompatibilité, sa biodégradabilité, sa faible toxicité ainsi que ses propriétés antimicrobiennes et filmogènes en font un matériau de choix pour le développement de solutions innovantes et respectueuses de l'environnement **[7]**. Dans un contexte mondial marqué par la recherche de matériaux durables et la réduction de l'impact écologique des produits synthétiques, la chitosane apparaît comme une alternative écologique à fort potentiel, contribuant ainsi aux avancées technologiques et aux objectifs du développement durable.

L'efficacité des procédés de séparation membranaire repose essentiellement sur la recherche d'un compromis entre une sélectivité élevée et un flux de transfert important. Dans ce cadre, ce travail vise à fabriquer et à caractériser des membranes à base d'alcool polyvinylique (PVA) et de Poly(vinylidenefluoride) (PVDF), avec l'ajout d'autres matériaux afin d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs performances fonctionnelles.

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

Références :

[1] Lee, A., Elam, J. W., & Darling, S. B. *Membrane Materials for Water Purification: Design, Development, and Application.* Environmental Science: Water Research & Technology, 2(1), 17–42 (2016).

[2] Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications* (3rd ed.). John Wiley & Sons (2012).

[3] Koros, W. J., & Zhang, C. *Materials for Next-Generation Molecularly Selective Synthetic Membranes.* Nature Materials, 16(3), 289–297 (2017).

[4] Ali, M. et al. *Recent Advances in Modifications, Biotechnology, and Biomedical Applications of Chitosan-Based Materials: A Review.* International Journal of Biological Macromolecules, 289, 138772 (2025).

[5] Zhang, Y. et al. *Radiation-Induced Modification of Chitosan and Applications for Water and Wastewater Treatment.* Journal of Cleaner Production, 467, 142924 (2024).

[6] Chishti, S. et al. *Chitosan: A Sustainable Biobased Material for Diverse Applications.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 12(4), 113208 (2024).

[7] Li, Q., Dunn, E. T., Grandmaison, E. W., & Goosen, M. F. A. *Applications and Properties of Chitosan.* Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 7(4), 370–397 (1992).

Chapitre I

Etude bibliographique

INTRODUCTION:

Les membranes sont essentielles dans de nombreux domaines et sont définies comme des barrières semi-perméables séparant deux phases, permettant sélectivement le passage de certaines espèces chimiques tout en bloquant celui d'autres.

Les procédés de séparation membranaire reposent sur cette propriété sélective, ce qui en fait des technologies fondamentales dans plusieurs industries, telles que l'agroalimentaire et la pharmacie. Ces technologies ont connu un développement remarquable ces dernières années, passant de la recherche en laboratoire aux applications industrielles et commerciales, grâce à des avancées technologiques significatives.

Ce chapitre vise à présenter les concepts généraux les plus importants relatifs aux membranes, notamment leur définition, leurs propriétés, leurs types et les mécanismes de séparation associés, afin de comprendre leur rôle et leurs applications dans divers domaines.

I.1.DEFINITION DE LA MEMBRANE:

Une membrane est une barrière permsélective de très mince couche (film polymère, céramique ou, rarement métallique) **[1]** à structure poreuse avec des pores de l'ordre de 0,1 à 10 μm pour la microfiltration, 10 nm à 1 μm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration **[2]**, de matière permettant le passage ou la rétention de certaines espèces ou composants à l'échelle microscopique entre deux milieux qu'elle sépare sous l'action d'une force agissante peut être une différence de pression, de potentiel électrique ou de concentration de part et d'autre de la membrane.

La phase retenue constitue alors le rétentat (ou concentrat) alors que la phase ayant traversé la membrane s'appelle le perméat (ou filtrat) **[3]**.

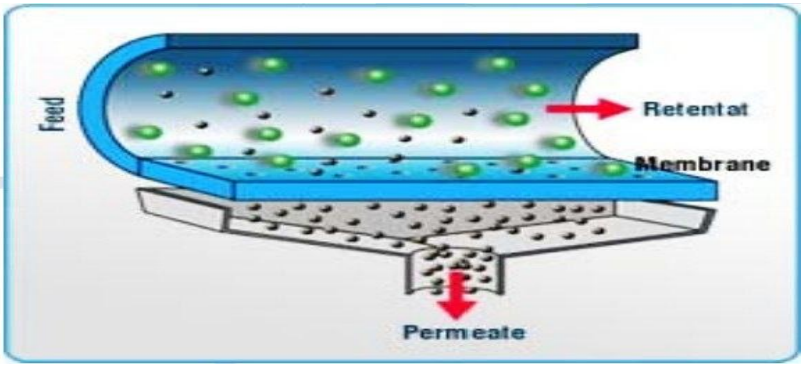


Figure I.1: *Membrane sélective* **[4]**.

I.2.HISTORIQUE DES MEMBRANES:

L'histoire documentée des séparations membranaires remonte au milieu du XVIIIe siècle, lorsque l'abbé Nollet « observa » le phénomène d'osmose.

Cependant, peu de travaux de développement substantiels sur les membranes furent entrepris avant le début du XXe siècle, et les efforts déployés après la fin du XIXe siècle se concentrèrent principalement sur la microfiltration. Ce n'est qu'au milieu du XXe siècle que les membranes et les technologies membranaires commencèrent à se développer.

Au cours des cinquante années qui ont suivi, le développement des membranes synthétiques a donné naissance à de nombreuses membranes, variétés et applications. Ces membranes ont été fabriquées à partir d'une variété de matériaux organiques (polymères) et inorganiques (céramiques) **[5]**.

I.3. STRUCTURE MEMBRANAIRE:

I.3.1. Membranes Poreuses:

Les membranes poreuses sont constituées d'une matrice solide comportant des pores dont le diamètre est compris entre 2 nm et 10 µm. La séparation s'y effectue selon un principe de tamisage analogue à la filtration **[6]**.

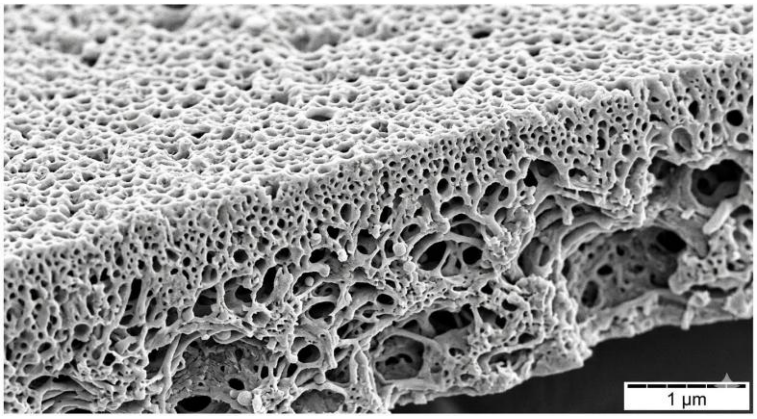


Figure I.2: *Structure des membranes poreuse*.

I.3.2. Membranes denses :

Les membranes denses sont quant à elles des membranes non poreuses. La diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériau membranaire. Leur sélectivité est étroitement liée à l'affinité chimique du matériau qui les constitue vis-à-vis des espèces qui diffusent **[6]**.

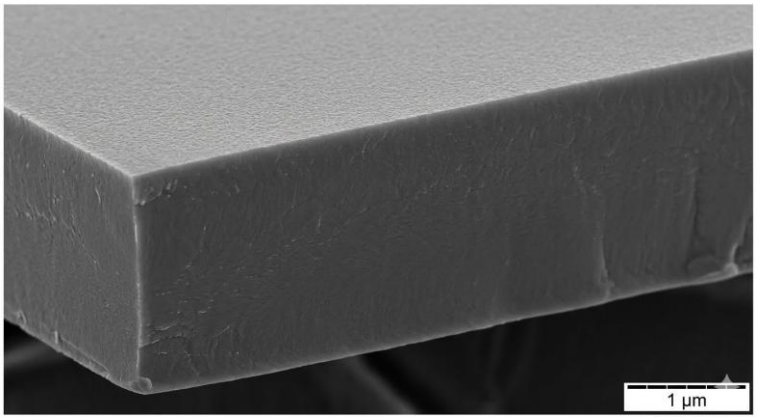


Figure I.3: *Structure des membranes denses*.

I.3.3. Membranes liquides :

Une membrane liquide est constituée d'un matériau non rigide qui sépare deux milieux. Il y a deux types de membranes liquides : Membrane à émulsion liquide (ELM) et membrane à liquide immobilisée (ILM) **[1]**.

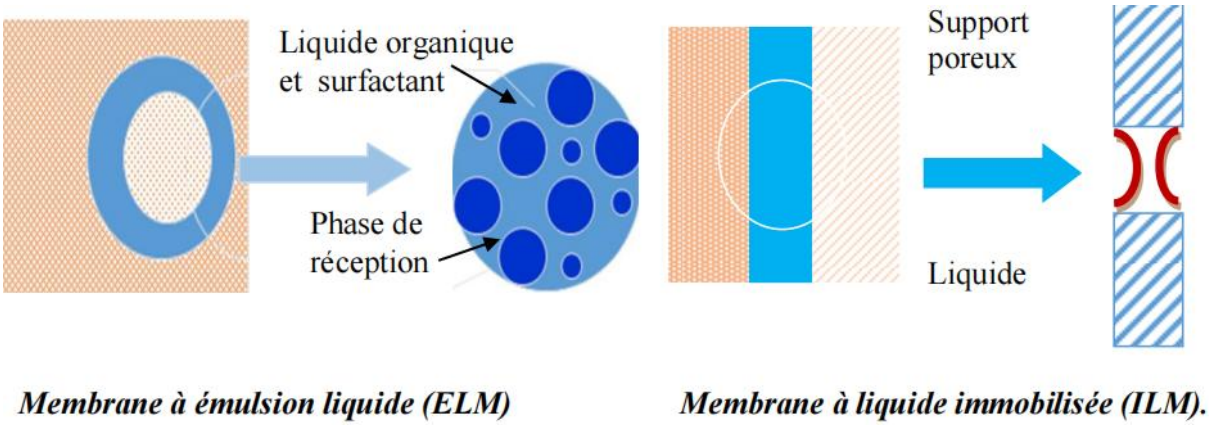


Figure I.4: *Structure des membranes liquides* **[1].**

I.4. CLASSIFICATION DES MEMBRANES :

I.4.1. Membranes symétriques :

Les membranes symétriques sont des membranes ayant la même structure (poreuse ou dense) sur toutes leurs épaisseurs (structure isotrope) **[6].**

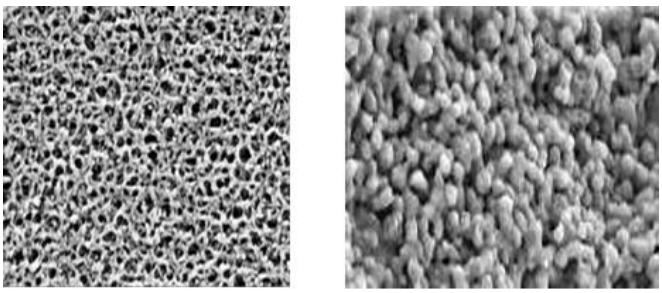


Figure I.5: *Structure des membranes symétriques* **[7].**

I.4.2. Membranes asymétriques :

Les membranes asymétriques possèdent une structure anisotrope dont les caractéristiques varient en allant de la face amont à la face aval. L'avantage des membranes asymétriques est qu'elles permettent de réduire considérablement l'épaisseur de la couche active, ce qui augmente les flux sans pour autant affecter la sélectivité **[6]**.

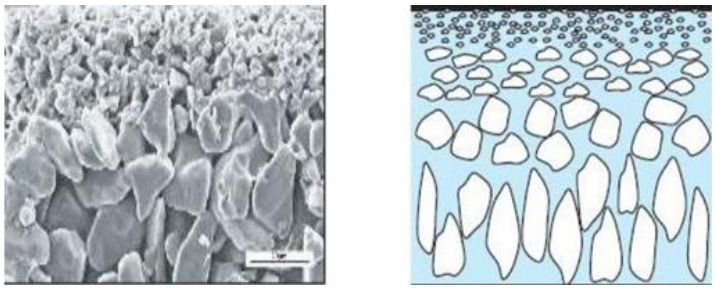


Figure I.6: *Structure des membranes asymétriques* **[7]**.

I.4.3. Membranes composites:

Les membranes composites sont constituées de plusieurs couches de matériaux différents. Chaque matériau utilisé peut posséder différentes propriétés, telles que la sélectivité et la perméabilité. Un matériau avec une faible épaisseur possèdera une très bonne sélectivité mais également une tenue mécanique amoindrie. L'utilisation d'un tel matériau est rendu possible en le couplant à un autre matériau ayant une très bonne résistance mécanique**[8]**.

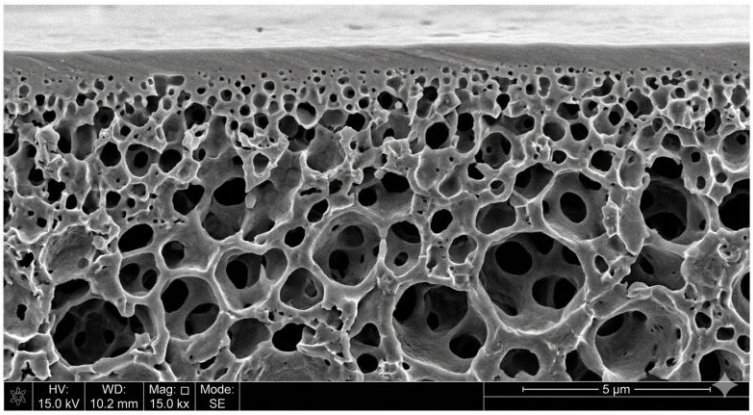


Figure I.7 : *Structure d'une membrane composite*.

I.5. TYPES DES MEMBRANES:

Les membranes sont des matériaux denses ou poreux, constitués de matières organiques ou minérales, pouvant être composites ou membranes chargées électriquement.

I.5.1. Membranes organiques:

Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc.). Elles sont plus ou moins hydrophobes, avec une large gamme de seuil de coupure et une perméabilité importante.

Cependant, elles possèdent beaucoup d'inconvénients parmi lesquels une température de service limitée, une plage de tolérance à l'acidité plus étroite que les membranes inorganiques. Les membranes polymériques sont les plus populaires, et sont utilisées aussi bien dans l'industrie qu'en laboratoires **[9]**.

I.5.2. Membranes minérales :

Constituant les membranes dites de troisième génération, elles sont à base de polyélectrolytes complexes, de silice, de carbone, d'oxyde de graphite, de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé **[10]**.

I.5.3. Membranes composites:

Apparues au début des années 1990, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organo-minérales ou minérales (association de carbone ou d'alumine comme support et de métaux tels le zircone, l'alumine et le titane) **[11]**.

I.5.4. Membranes chargées électriquement:

Les membranes chargées électriquement peuvent être denses ou microporeuses, mais sont le plus souvent microporeuses très fines, les parois des pores portant des ions fixes chargés positivement ou négativement. Une membrane contenant des ions fixes chargés positivement est appelée membrane échangeuse d'anions car elle fixe les anions du fluide environnant. De même, une membrane contenant des ions fixes chargés négativement est appelée membrane échangeuse de cations. La séparation par membranes chargées est principalement obtenue par exclusion des ions de même charge que les ions fixes de la structure de la membrane, et dans une bien moindre mesure par la taille des pores. La séparation est influencée par la charge et la concentration des ions en solution **[12]**.

I.6. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES MEMBRANS:

Une membrane est une barrière physique constituée d'un matériau poreux semi -perméable qui autorise le passage sélectif de certains composes d'un milieu a un autre. Ce transfert s'effectue sous l'action d'une force motrice, qui peut être un gradient de potentiel électrique, de concentration, d'activité ou de pression. Dense dernier cas, les procédés concernés sont regroupés sous le terme « procédés baromembranaires » et la force agissante qui consiste en une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane est appelée pression transmembranaire **[13]**.

Les propriétés ciblées dans la séparation membranaire sont la perméabilité et la sélectivité qui dépendent beaucoup de la porosité des matériaux composant la membrane.

Perméabilité : c'est l'aptitude d'une membrane à se laisser traverser par un fluide.

- Liée à la porosité du matériau (laisse passer les molécules ou particule à travers ces pores).

Sélectivité : c'est l'aptitude d'une membrane à séparer les constituants d'un mélange

- Liée à la porosité du matériau (laisse passer des molécules ou particule de taille inférieure à celui des pores).
- Liée à la nature du matériau (selon les interactions entre les molécules à séparer et le matériau de la membrane **[1]**.

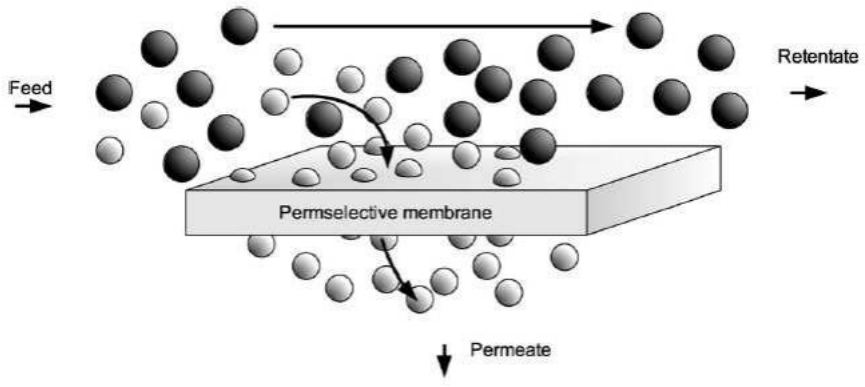


Figure I.4: *Schéma conceptuel simplifié d'une opération de séparation membranaire* **[14]**.

En fonction de la taille des pores de la membrane mise en œuvre, on distingue quatre procédés baromembranaires : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et

l'osmose inverse (OI). A noter que dans le cadre de la production industrielle d'eau potable, ce sont principalement les membranes d'ultrafiltration qui ont sont choisies pour réaliser l'étape de clarification **[13]**.

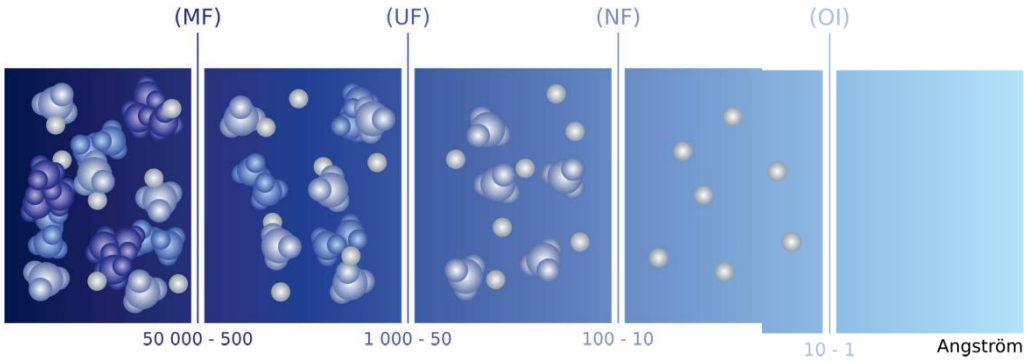


Figure I.5: *Schéma représentant le spectre de filtration des membranes. (MF) Microfiltration ; (UF) Ultrafiltration ; (NF) Nanofiltration ; (OI) Osmose Inverse* **[8]**.

Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions :

- La dimension et la forme des entités à séparer
- La nature chimique
- L'état physique
- La charge électrique, etc.**[1]**

I.7. SYNTHÈSE DES MEMBRANS :

Plusieurs voies sont utilisées pour synthétiser les membranes. Elles sont citées suivant leurs importances :

I.7.1. Voie chimique :

C'est généralement la plus adoptée. Elle consiste à greffer sur des supports polymériques des groupements ionisants par utilisation des réactions classiques de la chimie organique par formation des liaisons. Les groupements désirés sont fixés selon leur réactivité par des réactions radicalaires ou par oxydation thermique ou encore par des réactions de coupure de liaisons homolytiques (oxydes) ou hétérolytiques **[15]**.

I.7.2. Voie radiochimique :

Elle est effectuée en deux étapes :

Des composés aromatiques sont greffés sur des supports inertes comme le polyéthylène, le polypropylène ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE), sous l'influence d'un rayonnement X, électronique ou gamma.

La deuxième étape consiste à fonctionnaliser les noyaux aromatiques par voie chimique.

I.7.3. Voie photochimique :

Elle emploie les rayonnements UV sur des fonctions photosensibles comme les cétones dans une matrice polymère pour la fixation de groupements tel l'acrylonitrile sur le polyvinylcétone **[15]**.

Les fabricants de membranes devraient également spécifier les membranes qu'ils fournissent en fonction de divers paramètres de caractérisation, tels que la taille et la distribution des pores, ainsi que les taux de rejet des solutés et des particules. La connaissance de ces paramètres permet aux utilisateurs de membranes de choisir facilement celles qui répondent à leurs besoins et de déterminer les conditions d'utilisation. Il va de soi que la méthode de caractérisation idéale doit être non destructive, précise, reproductible et rapide, et fournir un maximum de données **[16]**.

I.8. POLYMERES UTILISES DANS LA SYNTHESE DES MEMBRANES :

Les membranes polymères sont privilégiées dans l'industrie de la séparation membranaire grâce à leur rentabilité, leurs performances élevées et leur large éventail d'applications. Fabriquées à partir de polymères, elles bénéficient d'une grande diversité de polymères et de méthodes desynthèse, ce qui permet d'obtenir des membranes aux propriétés variées. Leur affinité pour des composants spécifiques constitue une caractéristique essentielle, les rendant particulièrement adaptées aux procédés deséparation sélective. Ces membranes sont largement utilisées pour la séparation des gaz, la séparation des liquides (notamment pour la purification de l'eau) et la production d'énergie. Les membranes polymères à pression sont classées selon la taille de leurs pores en microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI), tandis que les membranes échangeuses d'ions (MEI) fonctionnent grâce à une force motrice électrique. Parmi les autres procédés membranaires, on peut citer l'osmose directe (OD), la pervaporation (PV) et la distillation membranaire (DM). Les membranes polymères offrent

également un contrôle aisé de la taille des pores lors de leur fabrication, une grande flexibilitéet un encombrement réduit. Le choix du polymère dépend de l'application prévue. Parmi les matériaux couramment utilisés figurent l'acétate de cellulose (CA), le polyacrylonitrile (PAN), le polystyrène (PS), le polypropylène (PP), le polyéthersulfone (PES), le fluorure de polyvinylidène (PVDF), l'alcool polyvinylique (PVA), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyéthylène (PE), le polyamide (PA), le polyimide (PI) et le polybenzimidazole (PBI). En général, les membranes polymères, telles que les membranes d'ultrafiltration en PVDF, sont souvent imprégnées de nanomatériaux comme des métaux, des oxydes métalliques ou des nanotubes de carbone (NTC) afin d'améliorer leurs performances **[17, 18]**.

I.9. APPLICATION DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES:

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 **[19]** les place dans une dynamique d'amélioration et de recherche intensive.

Les grands marchés sont actuellement l'industrie agro-alimentaire (stabilisation, clarification, extraction ou concentration de produits), la pharmacie, les biotechnologies et le traitement de l'eau (potable, de procédé ou ultrapure). Le traitement des effluents et des eaux usées, en particulier par bioréacteur à membrane (réacteur couplé avec un procédé membranaire), est en pleine expansion. La chimie et les industries de traitement de surface (huile de coupe par exemple) sont également utilisateurs de ces techniques.

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux : le procédé est réalisé à température ambiante, le fractionnement peut se faire sans changement de phase, le procédé est physique donc sans ajout de tiers corps et il est souvent peu consommateur d'énergie par rapport à un procédé concurrent **[20]**.

Les séparations membranaires ont de nombreuses applications dans divers secteurs industriels, environnementaux, et même médicaux. Voici quelques exemples d'applications pratiques **[21]** :

I.9.1.Traitement de l'eau et des eaux usées :

Dessalement de l'eau de mer (osmose inverse) : L'osmose inverse est largement utilisée pour transformer l'eau de mer en eau potable en éliminant les sels et autres impuretés.

I.9.2. Industrie alimentaire et des boissons :

Concentration de jus de fruits (ultrafiltration, nanofiltration) Ces procédés permettent d'éliminer l'eau excédentaire des jus de fruits, de concentrer les arômes et de réduire le volume pour le transport sans perdre de nutriments.

I.9.3. Industrie pharmaceutique et biotechnologie :

Dialyse (hémodialyse) : La dialyse est utilisée dans le traitement des insuffisances rénales pour éliminer les déchets métaboliques du sang d'un patient, en utilisant une membrane semi-perméable pour séparer les solutés du sang.

I.9.4. Industrie du recyclage et de l'environnement :

Recyclage des solvants et des produits chimiques (nanofiltration, osmose inverse) : Ces technologies sont utilisées pour purifier des solvants ou d'autres produits chimiques dans les processus industriels pour réutilisation, contribuant ainsi à une gestion plus durable des ressources.

I.9.5. Industrie chimique :

Réactions chimiques en milieu fermé Les membranes peuvent être utilisées pour introduire des réactifs ou extraire des produits sans contaminations externes.

I.10. CHITOSANE :

Le chitosane est un copolymère naturel, non toxique, biodégradable, linéaire et flexible de 2acétamido-2-déoxy-β-D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy-ß-D-glucopyranose, possédant des propriétés antibactériennes. C’est un polysaccharide comme la cellulose. Cette macromolécule est

obtenue par N-déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes **[22]**.

Il est disponible sous forme de solutions, granules, poudre ou fibre. Le chitosane disponible sur le marché a un DDA de 70 à 90 % **[23]**.

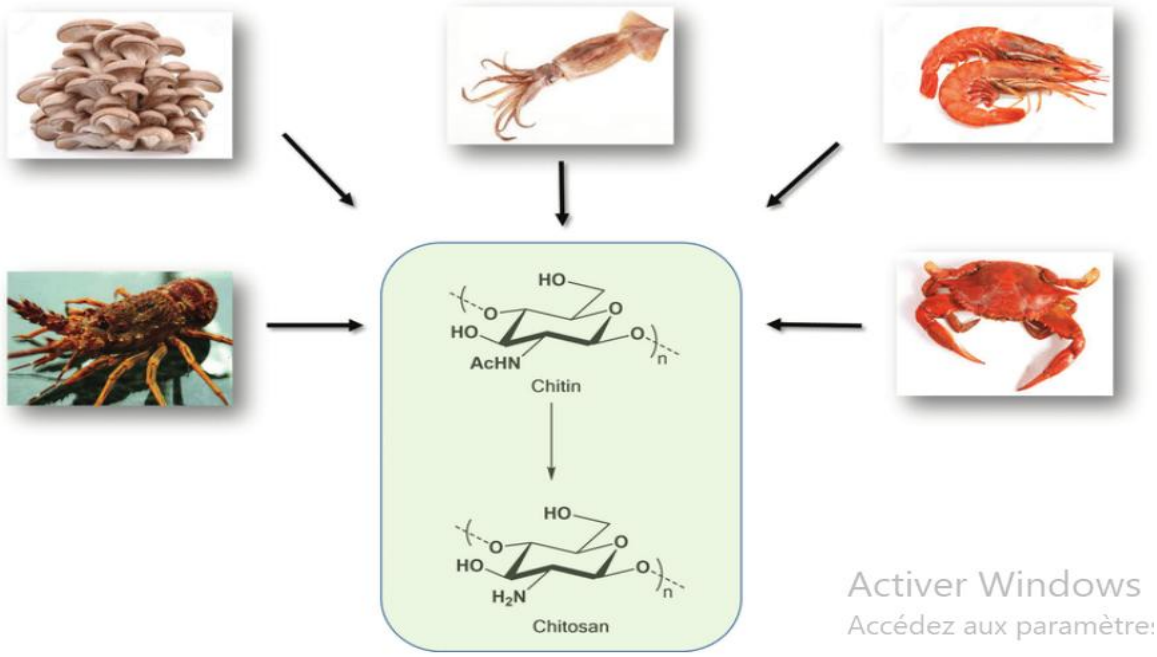


Figure I.6: *Sources de chitine et de chitosane* **[24]**.

I.10.1. Application et propriétés du chitosane :

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier grâce à de ses propriétés physico-chimiques et biologiques. Il est entre autres non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, son coût de fabrication est peu élevé.

A titre d'exemple, quelques propriétés utilisées dans les différents champs d'application du chitosane sont données dans le tableau I.1.

Il est donc d'un grand intérêt en pharmacie, dans l'industrie agro-alimentaire, pour les cosmétiques à cause de ses propriétés viscoélastiques qui peuvent varier de manière très

significative même pour de petites quantités de polymère. Il peut donc être utilisé comme modificateur de texture, stabilisant, etc.**[24]**

Tableau I.1: *Quelques propriétés et applications des gels de chitosane.*

Champ d'application	Applications	Propriétés
Pharmacie	Encapsulation de Médicaments	Matériel absorbable avec possibilité de contrôle de libération de principes actifs (enzyme, médicament)
Clinique	Membrane de dialyse, pansements	Rétention d'eau, d'ions, stimulation de la régénération des tissus
Cosmétiques	Crème, shampooing, Démélant	Rétention de l'humidité, antiélectrostatique, surfactant.
Industrie agro-alimentaire	Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande	Formation de film, épaississant
Traitement des eaux	Agent flocculant de cations	Polyélectrolytes ; chélation de métaux

Chapitre II

Techniques expérimentales

INTRODUCTION :

Durant la phase expérimentale, une méthodologie bien définie a été suivie afin de préparer et développer des membranes polymériques hydrophiles et hydrophobes. Cette démarche repose sur l'élaboration de membranes à base de PVA et de chitosane pour les systèmes hydrophiles, ainsi que de membranes à base de PVDF pour les systèmes hydrophobes. Différentes techniques de mise en forme ont été adoptées, notamment le coulage en solution suivi d'une réticulation chimique pour les membranes hydrophiles, et la technique d'inversion de phase pour les membranes PVDF utilisant le DMF comme solvant. Cette approche expérimentale permet d'étudier l'influence des conditions de préparation et de la composition chimique sur les propriétés physicochimiques des membranes obtenues.

II.1. PRODUITS CHIMIQUE :

II.1.1. Polymère de base:

Les films polymères sont fabriqués à partir de polymères comme matériau de base. La grande variété de ces matériaux et de leurs procédés de fabrication explique la multitude de films aux propriétés et applications diverses.

Le tableau II.1 présente les principaux types utilisés pour la production de films denses ou microporeux. Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser le poly vinyl-alcohol (PVA) et Poly(vinylidene fluoride)PVDFcomme matériau de base.

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

Produit	**Fourni par**	**Propriété**
poly vinyl-alcohol (PVA)	ALDRICH	Poids moléculaires 130000 g/mol Degré d'hydrolyse 99 %
Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)	ALDRICH	Poids moléculaires 530000 g/mol
Polyvinyl pyrrolidone (PVP)	BIOCHEM Chemopharma	

Chitin	SIGMA	
Oxyde de zinc (ZnO)	BDH Limited Poole England	Poids moléculaires 81.38 g/mol
Silicate de sodium	AnalaR NORMAPUR	122.07 g/mol
Hydroxyde de sodium (NaOH)	EDEN-LAB	Poids moléculaires 40.00 g/mol
Hydroxyde de potassium (KOH)	Chem-Lab NV	Poids moléculaires 56.11g/mol
Acide chlorhydrique (HCl)	Honeywell / Fluka	Poids moléculaires 36.46 g/mol
Acide acétique	Honeywell / Fluka	60.05 g/mol
Acétone	Fisher chemical	Poids moléculaires 58.08 g/mol
N, N-Dimethylformamide (DMF)	Supelco	Poids moléculaires 73.09 g/mol
Chlorure de Sodium (NaCl)	Nour Chemical	Poids moléculaires 58.44 g/mol
Glutardialdehyde (GA)	Sigma-Aldrich	

II.2. SYNTHESE DE CHITOSANE:

La préparation du chitosane à partir de la chitine consiste à mélanger la chitine avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (NaOH à 50 %), puis à chauffer le mélange entre 100 et 120 °C sous agitation pendant 3 à 5 heures. Cette étape est appelée désacétylation, au cours de laquelle la chitine se transforme en chitosane. Ensuite, le produit obtenu est séparé par filtration sous vide, puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée chaude jusqu'à obtenir un pH neutre (≈ 7), afin

d'éliminer les résidus de base. Enfin, on obtient du chitosane pur, prêt à être utilisé dans les étapes suivantes de préparation des membranes.



Figure II. I: *Echantillon de chitosane synthétisée.*

II.3. PREPARATION DES MEMBRANES HYDROPHILES (PVA):

La préparation des membranes hydrophiles a été réalisée selon une méthode de mélange suivie d'une étape de réticulation chimique.

Dans un premier temps, une solution de chitosane a été préparée en dissolvant le polymère dans une solution d'acide acétique (1 %). Le mélange a été soumis à une agitation pendant 12 heures à une température comprise entre 100 et 120 °C jusqu'à dissolution complète. En cas de présence d'impuretés ou de particules non dissoutes, la solution a été filtrée.

Parallèlement, une solution de poly vinyl-alcohol (PVA) a été préparée par dissolution dans l'eau distillée sous agitation à 90 °C pendant 2 heures, puis laissée à refroidir à température ambiante.

Ensuite, les solutions de chitosane et de PVA ont été mélangées et maintenues sous agitation pendant 1 heure à 40 °C afin d'assurer une bonne homogénéisation.

Par la suite, des charges inorganiques ont été incorporées au mélange. L'oxyde de zinc (ZnO, 1 %) et le silicate de sodium ont été dispersés dans l'eau distillée à l'aide d'un traitement par ultrasons pendant 30 minutes, afin d'obtenir une dispersion homogène. Cette dispersion a ensuite été ajoutée au mélange polymérique, suivie d'une agitation supplémentaire pendant 2 heures.

L'étape de réticulation a ensuite été réalisée afin d'améliorer la stabilité mécanique et chimique de la membrane. À cet effet, du glutardialdehyde (GA1 %) a été ajouté au mélange, en présence d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M) jouant le rôle de catalyseur. Le système a été agité pendant 30 minutes.

Le mélange final a été coulé sur une plaque de verre propre (méthode de casting) et laissé à sécher pendant 24 heures à température ambiante, suivi d'un traitement thermique de 12 heures à 50 °C.

Enfin, les membranes obtenues ont été soumises à un post-traitement consistant en un lavage dans de l'eau distillée pendant 24 heures afin d'éliminer les résidus non réagis, puis séchées à 40 °C.



Figure II.2 : *membrane à base de PVA et chitosane.*

II.4. PREPARATION DES MEMBRANES HYDROPHOBES (PVDF):

La membrane en PVDF est préparée en dissolvant de PVDF dans un mélange de DMF et d'acétone sous agitation à 60°C pendant 2 h. Ensuite, de PVP est ajouté et le mélange est maintenu sous agitation pendant 6 h afin d'améliorer la porosité. La solution obtenue est ensuite étalée sur une plaque de verre, puis immergée dans l'eau distillée pendant 72 h pour la coagulation. Enfin, la membrane est séchée à l'air pendant 24 h, puis à l'étuve à 60°C pendant 3 h.



Figure II.3 : *membrane à base de PVDF.*

II.5. CARACTERISATION DES MEMBRANES ELABOREES :

Le rendement d'une membrane échangeuse d'anions (MEA) est fortement conditionné tant par les propriétés de la matrice polymère que par les spécificités des groupes fonctionnels anioniques. La stabilité mécanique, structurale et thermique de la membrane est déterminée par la matrice polymère, alors que les caractéristiques chimiques et la densité des groupes anioniques ont un impact direct sur les propriétés ioniques comme la capacité d'échange ionique, le nombre de transport et la conductivité ionique. Il est essentiel d'optimiser simultanément ces deux éléments pour assurer un rendement optimal de la membrane dans ses usages spécifiques.

Les membranes hydrophiles ainsi préparées ont été caractérisées par la mesure des grandeurs suivantes : Taux de gonflement (ηg) ; Taux d'assèchement (ηa) ; Nombre d'hydratation (λ) ; Capacité d'échange ionique (CEI) ; Analyse thermogravimétrique (ATG).

II.5.1. Taux de gonflement (η_g):

Le pourcentage de solvant absorbé par rapport à la masse sèche d'une membrane est ce qui définit son taux de gonflement. La détermination de ce coefficient, noté ηg, s'effectue sur des membranes préalablement déshydratées et présentées sous forme anionique. L'approche implique d'établir le poids de la membrane lorsqu'elle est sèche, puis après l'avoir plongée dans de l'eau distillée à 25°C pendant 24 heures, pour assurer une absorption optimale. Avant la pesée finale, l'excès d'eau de surface est méticuleusement retiré avec un papier absorbant.

On procède ensuite à la détermination du taux de gonflement, qui est ensuite exprimé en pourcentage, afin d'apprécier la capacité de membrane à retenir l'eau. Il est établi expérimentalement en utilisant la relation suivante **[25]**:

$$\eta_g = \frac{m_{hyd} - m_{sec}}{m_{sec}} \times 100$$

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

II.5.2. Capacité d'échange ionique (CEI):

a. Membrane anionique :

La capacité d'échange ionique (CEI) d'une membrane anionique, exprimée en mmol/g de matière sèche, correspond à la quantité des sites actifs capables d'échanger les ions hydroxydes (OH^-).

Dans cette étude, les membranes ont été successivement traitées afin d'activer leurs sites ioniques. Elles ont d'abord été immergées dans une solution de NaCl (1 M) pendant 24 heures, permettant l'échange des ions présents dans la membrane avec les ions Cl^-. Après un rinçage rapide, les membranes ont été plongées dans une solution de NaOH (1 M) pendant 24 heures afin de les convertir en forme basique (OH^-). Ensuite, après un second rinçage, les membranes ont été immergées dans une solution d'HCl (0.01 M) pendant 48 heures pour neutraliser les ions OH^- par les ions H^+.

L'excès d'acide HCl a ensuite été titré par une solution de NaOH (0.01 M) en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré.

La capacité d'échange ionique CEI (meq/g) est déterminée par la relation suivante:

$$CEI = \frac{n_{OH^-}}{m_{sec}}$$

Où, n_{OH^-} : nombre de OH^- échangé; m_{sec} : la masse sèche de l'échantillon de membrane de surface 2 x 2 cm.

b. Membrane protonique :

La capacité d'échange ionique (CEI) d'une membrane protonique est liée à sa capacité à échanger les ions H^+.

Pour sa détermination, la membrane est immergée dans une solution de HCl (1 M) pendant 24 heures afin de la protoner. Après rinçage, elle est placée dans une solution de NaCl (1 M) pendant 48 heures sous agitation, afin de favoriser l'échange des ions H^+ de la membrane avec les ions Na^+ de la solution.

Les protons H^+ libérés dans la solution sont ensuite titrés par une solution de NaOH (0.01 M) en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

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 (meq/g) est déterminée par la relation suivante :

$$CEI = \frac{n_{H^+}}{m_{sec}}$$

Où, n_{H^+} : nombre de H^+ échangé; m_{sec} : la masse sèche de l'échantillon de membrane de surface 2 x 2 cm.

II.5.3. Nombre d'hydratation (λ):

Le nombre d'hydratation des membranes est une caractéristique physico-chimique employée pour déterminer le niveau d'hydrophile d'une membrane. Cette mesure indique le volume d'eau adsorbé ou absorbé à la surface ou à l'intérieur de la structure membranaire, ce qui permet d'évaluer la capacité de la membrane à interagir avec son environnement aqueux.

Cette dernière est dérivée de la valeur du taux de gonflement et de la capacité d'échange ionique en se basant sur la formule ci-dessous **[26]**:

$$\lambda = \frac{10\eta_g}{CEIM_{H_2O}}$$

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

II.5.4. 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

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

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

II.5.5. Angle de contact:

Les mesures d'angle de contact sont un élément clé pour décrire les caractéristiques de surface d'une membrane. Ces méthodes permettent d'évaluer l'équilibre entre les composantes polaires et apolaires de la surface en fonction des interactions établies avec un liquide et l'air. L'angle de contact fournit une indication directe sur la nature hydrophile ou hydrophobe de la membrane : un angle bas suggère une excellente mouillabilité et donc une surface hydrophile, alors qu'un angle haut indique une nature hydrophobe. Ces informations permettent d'évaluer l'énergie de surface, la compatibilité avec l'environnement et la faculté de la membrane à interagir avec l'eau, aspect essentiel pour des applications telles que la séparation, la filtration ou l'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.4 montre le principe de mesure de l'angle de contact par la technique de la goutte posée **[27]**.

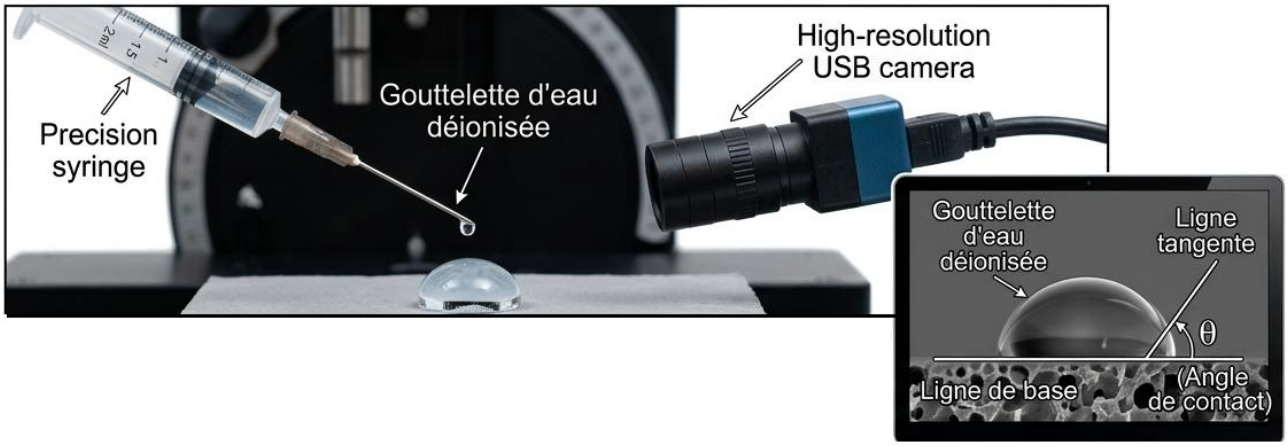


Figure II.4 : *Schéma de mesure de l'angle de contact par la technique de la goutte posée*.

II.5.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qualitative efficace, fréquemment employée pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques. Elle s'appuie sur l'examen des propriétés de vibration des liaisons chimiques, ce qui permet d'identifier les groupes fonctionnels spécifiques 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}.

On distingue principalement deux catégories de spectromètres IR : le spectromètre à balayage, un modèle traditionnel dont le mode d'opération est comparable à celui des spectrophotomètres UV-Visible à réseau de diffraction. De même, le spectromètre à transformée de Fourier (FTIR), qui substitue le système dispersif par un interféromètre de Michelson (figure II.5), avec sa position mobile gérée par un faisceau laser. Cet équipement offre une collecte de spectres rapide, exacte et sensible.

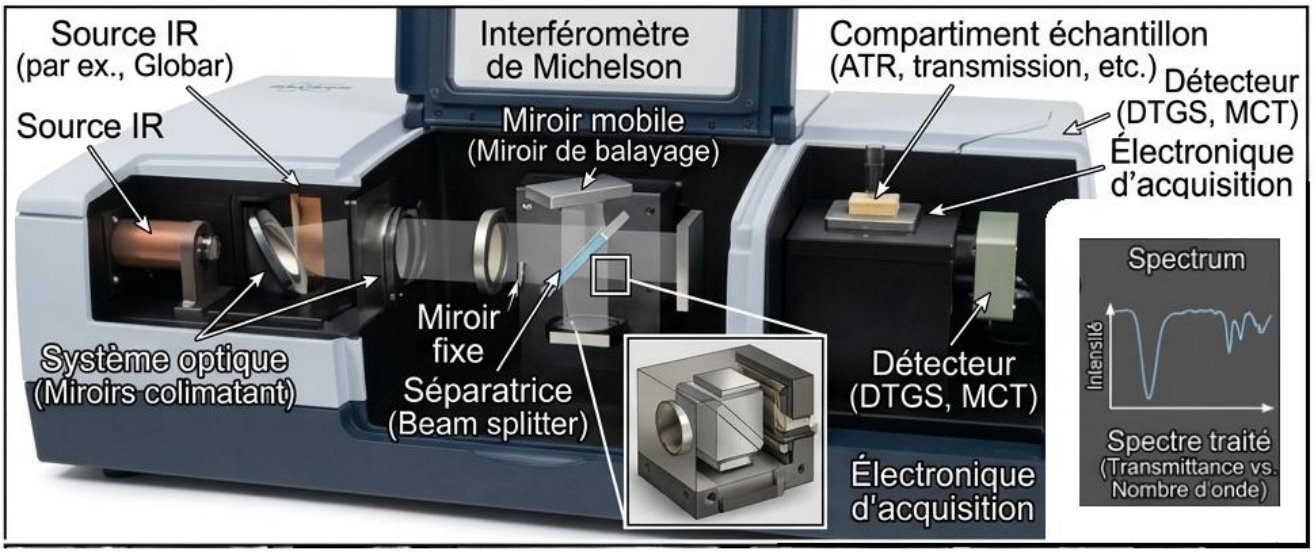


Figure II.5 : *Représentation schématique du spectromètre Infrarouge.*

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour déterminer la structure des membranes, 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 **[28]**.

II.5.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

L'analyse du comportement d'un système électrochimique à travers la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), une méthode puissante, fournit des détails précis sur la dynamique des processus électrochimiques. Elle offre la possibilité de mettre en corrélation les caractéristiques physiques et chimiques du système avec un modèle de circuit électrique équivalent (figure II.6), composé d'éléments comme des résistances, des capacités et des inductances, dans le but de confirmer ou suggérer un processus de réaction.

L'EIS, ou Spectroscopie d'Impédance Électrochimique, quantifie la réaction du système à une perturbation sinusoïdale de tension ou de courant en fonction de la fréquence. Cela permet de décrire des processus comme le transfert de charge, la diffusion ionique ou les phénomènes d'adsorption.

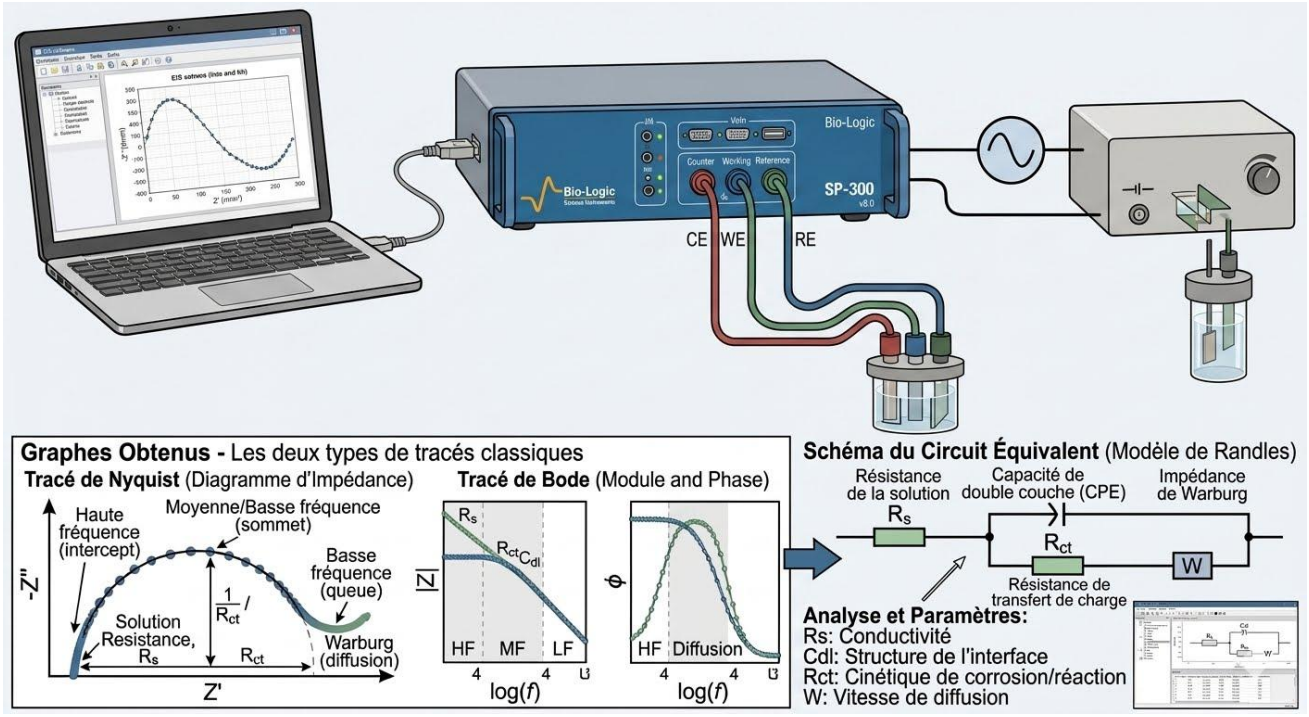


Figure II.6 : *Courbe d'impédance et circuit de Randles*.

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 **[29]**.

II.5.8. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous une atmosphère contrôlée **[30]**.

Le dispositif est constitué principalement d'une microbalance couplée à un système de chauffage. Au cours de l'analyse, les gains ou pertes de masse enregistrés sont suivis par un

système d'acquisition de données. Cette technique permet de déterminer la stabilité thermique des matériaux ainsi que la quantité des composés volatils, organiques ou inorganiques présents dans l'échantillon **[31]**.

L'ATG est largement utilisée pour caractériser différents matériaux tels que les polymères, afin de déterminer leurs températures de dégradation, leur teneur en humidité, les résidus de solvants ainsi que leur comportement thermique **[30]**.

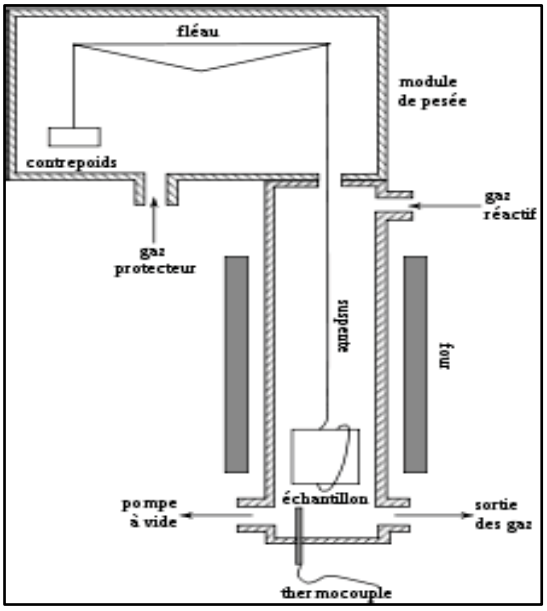


Figure II.7 : *Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG)* **[32]**.

Chapitre III

Résultats 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).

En complément, les performances des membranes ont été évaluées dans une application de dessalement, afin d'examiner leur comportement vis-à-vis de la séparation ionique et leur efficacité dans la réduction de la salinité en milieu aqueux.

III.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE LA CHITOSANE :

La figure III.1 représente le spectre FTIR de la chitosane mettant en évidence les principales bandes caractéristiques de sa structure chimique. La large bande observée entre 3436 et 3261 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupements –OH et –NH, traduisant la nature hydrophile du polymère et sa capacité à former des liaisons hydrogène. Les pics situés à 3107, 2981 et 2888 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C–H aliphatiques.

Les bandes observées à 1617 cm^{-1} et 1557 cm^{-1} confirment la présence des fonctions amines caractéristiques de la chitosane, tandis que celles localisées à 1376, 1305, 1069 et 1017 cm^{-1} sont associées aux vibrations des liaisons C–N, C–O et C–O–C, typiques de la structure polysaccharidique. Par ailleurs, le degré de désacétylation (DDA) déterminé pour la chitosane est de 76 %, indiquant une proportion importante de groupements amines libres dans la structure polymérique. Cette valeur confère à la chitosane une bonne réactivité chimique ainsi qu'un caractère hydrophile favorable à son utilisation dans l'élaboration des membranes fonctionnelles.

Globalement, ces résultats confirment la présence des principaux groupements fonctionnels de la chitosane, responsables de sa réactivité chimique et de ses propriétés physicochimiques intéressantes.

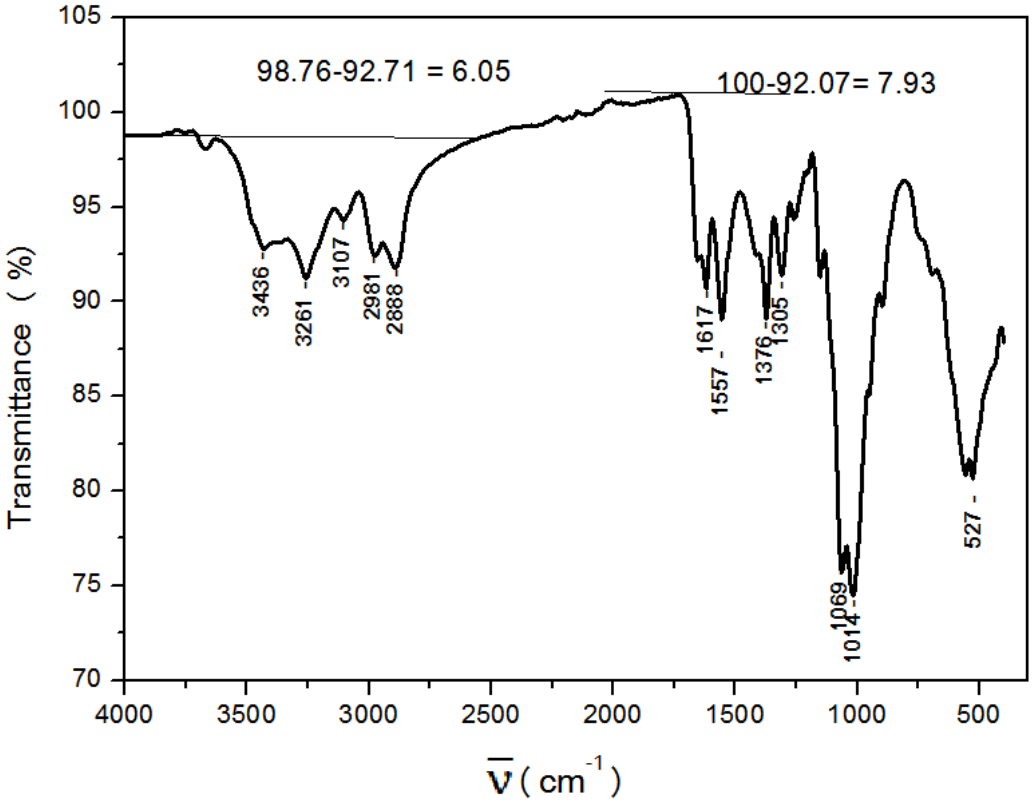


Figure III.1 *: Spectre infrarouge de chitosane.*

III.2. CARACTERISATION DE LA MEMBRANE HYDROPHILE (PVA):

III.2.1.Taux de gonflement:

Après activation de la membrane par une solution de KOH (figure III.2), ses propriétés hydrophiles ont été évaluées à travers le test de gonflement dans l'eau. La membrane présente une capacité modérée d'absorption d'eau avec un taux de gonflement de 37 %, traduisant la présence de groupements hydrophiles au sein de la matrice polymérique, notamment les fonctions hydroxyles (OH^-) du PVA et les groupements amines ($–NH_2$) d'autres constituants, favorisant l'établissement de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.



Figure III.2 : *Membrane hydrophile activée par KOH.*

Le taux de gonflement de 37 % obtenu dans l'eau indique une capacité d'absorption modérée. L'incorporation du ZnO et du silicate de sodium contribue probablement à la réduction du gonflement en augmentant la densité du réseau et en limitant la diffusion de l'eau dans la membrane.

Toutefois, Le taux de gonflement obtenu (37 %) est inférieur à celui de nombreux hydrogels PVA rapportés dans la littérature (souvent >100 %) [33], ce qui peut être attribué à l'existence d'un réseau polymérique réticulé suffisamment dense, réduisant le volume libre disponible pour la diffusion de l'eau au sein de la membrane. Cette valeur traduit un bon compromis entre hydrophilie et stabilité structurelle.

III.2.2. Capacité d'échange ionique (CEI):

a. Capacité d'échange anionique :

Pour préparer, activer et déterminer la forme ionique de la membrane anionique, celle-ci a subi des traitements successifs dans des solutions de chlorure de sodium (NaCl), d'hydroxyde de sodium (NaOH), puis d'acide chlorhydrique (HCl).

Par la suite, la méthode de titrage acido-basique a été mesurée pour déterminer avec précision la capacité d'échange. L'excès d'acide restant a été titré par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,01 M, en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré. L'apparition d'une coloration rose persistante (figure III.3) a permis de déterminer le point d'équivalence.

Les résultats de l'analyse révèlent que la membrane anionique possède une capacité d'échange ionique (CEI) de 0,8 meq/g. Cette valeur, relativement élevée, indique une forte densité de sites ioniques actifs, ce qui favorise et améliore efficacement le processus d'échange ionique au sein de la matrice polymère.

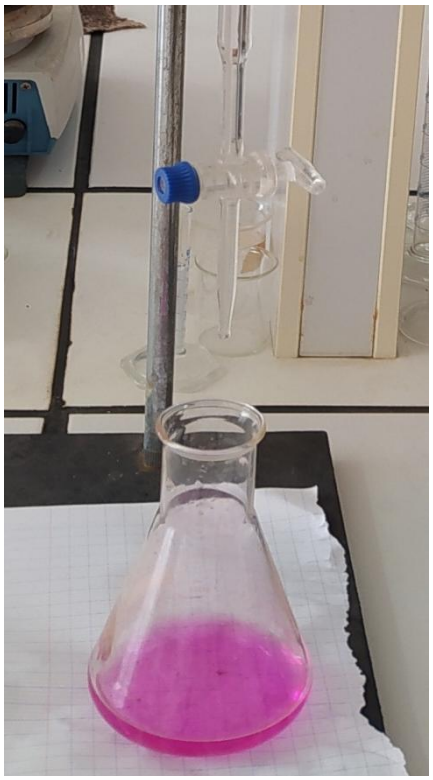


Figure III.3 : *Titrage acido-basique.*

b. Capacité d'échange protonique :

Pour déterminer la capacité d'échange protonique de la membrane, celle-ci a d'abord été traitée avec de l'acide chlorhydrique (HCl) afin de l'activer et de la saturer en protons (forme hydrogène). Ensuite, la membrane a été immergée dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) sous agitation constante pendant 48 heures, une étape qui a permis l'échange ionique et la libération des ions hydrogène (H^+) dans la solution.

Enfin, la méthode de titrage acido-basique a été appliquée pour quantifier les ions libérés. Ces derniers ont été titrés par une solution étalon d'hydroxyde de sodium à 0,01 M en présence de phénolphtaléine, le point d'équivalence ayant été déterminé par l'apparition d'une coloration rose persistante.

Les résultats révèlent que la membrane protonique possède une capacité d'échange ionique (CEI) de 0,6 meq/g.

Bien que cette valeur soit légèrement inférieure à celle de la capacité d'échange anionique, elle reste tout à fait satisfaisante et confirme la présence des groupes fonctionnels actifs nécessaires pour assurer un transport et un échange efficace des protons au sein de la matrice polymère

Ces résultats montrent que la membrane présente de bonnes propriétés d'échange ionique et peuvent être associées pour former une membrane bipolaire.

III.2.3.Nombre d'hydratation:

a. Capacité d'échange anionique :

La membrane sous forme anionique présente un nombre d'hydratation de 25,7, traduisant une capacité modérée de rétention d'eau. Cette hydratation relativement faible peut être attribuée à une organisation plus compacte de la matrice polymérique ainsi qu'à des interactions ioniques fortes entre les groupements fonctionnels et les contre-ions présents dans la membrane.

Ces interactions limitent l'absorption des molécules d'eau et réduisent le gonflement de la structure polymérique. Le degré d'hydratation influence ainsi les propriétés physicochimiques de la membrane, notamment le transport des espèces ioniques et son comportement en milieu aqueux.

b. Capacité d'échange protonique :

La membrane sous forme protonique présente un nombre d'hydratation de 34,2, indiquant une importante capacité d'absorption et de rétention d'eau. Cette propriété est principalement liée à la présence de groupements fonctionnels capables d'établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, augmentant ainsi l'affinité de la membrane pour le milieu aqueux.

Cette hydratation favorise le gonflement de la matrice polymérique et améliore la mobilité des ions à travers la membrane. Par conséquent, la membrane protonique présente des propriétés favorables au transport ionique en milieu aqueux.

Le nombre d'hydratation compris entre 25 et 35 % indique une capacité modérée de rétention d'eau. Cette valeur traduit le caractère hydrophile de la membrane dû aux groupes fonctionnels du PVA, du chitosane et du silicate de sodium. Toutefois, la réticulation par le glutaraldéhyde limite l'absorption excessive d'eau, ce qui permet de maintenir l'intégrité structurale et les propriétés mécaniques du matériau.

III.2.4. Taux d'assèchement:

La courbe représente l'évolution du taux d'assèchement d'une membrane de PVA en fonction du temps (figure III.4).

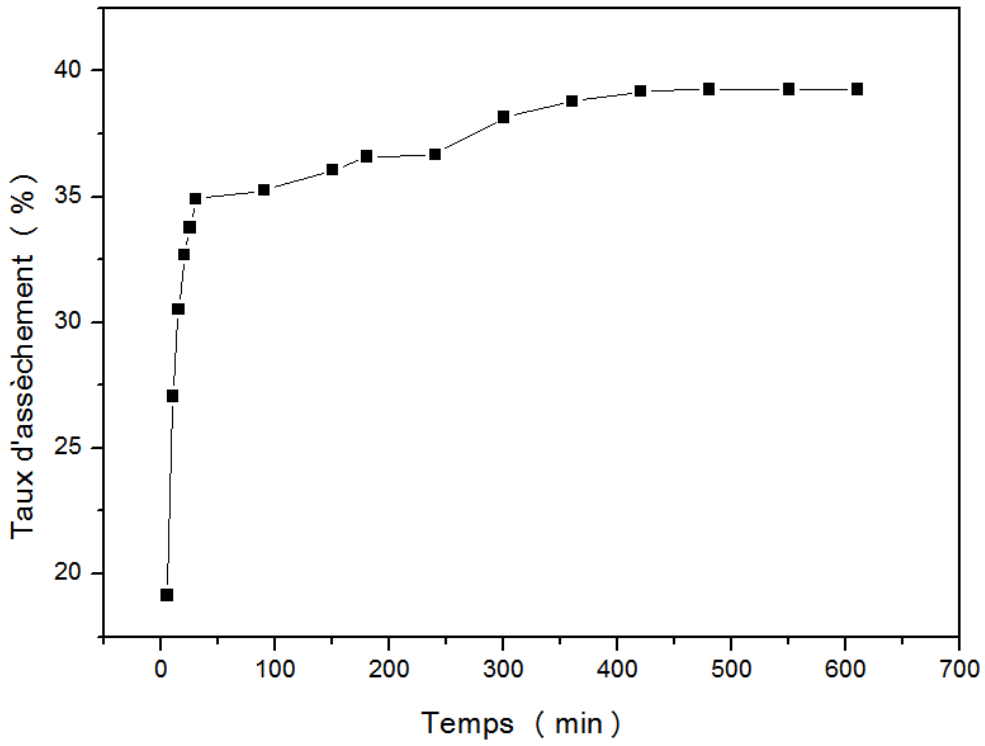


Figure III.4 : *Taux d'assèchement de la membrane de PVA.*

On observe une augmentation progressive des valeurs suivie d'une tendance à la stabilisation autour de 40 %. Ce comportement indique que la perte d'eau est importante au début, puis devient de plus en plus limitée avec le temps, en raison de la présence d'une fraction d'eau fortement retenue au sein de la matrice polymérique, empêchant ainsi une déshydratation complète.

Cette stabilisation est liée à l'incorporation du chitosane dans la membrane. En effet, celui-ci améliore la capacité de la matrice à retenir l'eau en renforçant les interactions entre les chaînes polymériques et les molécules d'eau, ce qui réduit leur mobilité et limite leur évaporation. Il contribue également à la formation d'une structure plus compacte et moins perméable, entravant ainsi la diffusion de l'eau vers l'extérieur. Par conséquent, le chitosane limite l'augmentation du taux d'assèchement et conduit à sa stabilisation autour d'une valeur donnée, traduisant une meilleure stabilité de la membrane en milieu aqueux.

III.2.5 Angle de contact:

La figure III.5 représente l'angle de contact de la membrane de PVA modifiée par la chitosane et les additifs minéraux (ZnO, Na_2SiO_3), réticulée par GA.

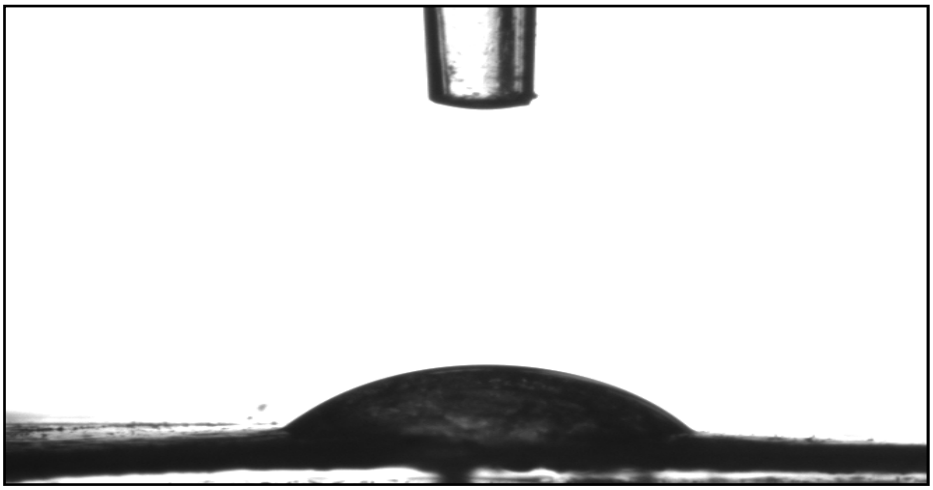


Figure III.5*: Angle de contact de la membrane de PVA.*

La valeur de l'angle de contact obtenue pour la membrane de PVA (51,6°) met en évidence son caractère hydrophile, traduisant une forte affinité avec l'eau et une bonne mouillabilité de sa surface. Cette propriété est principalement liée à la présence de fonctions hydroxyles (–OH), capables d'établir des interactions avec les molécules d'eau. Cette faible valeur d'angle de contact indique ainsi que la membrane de PVA possède une surface favorable à l'hydratation et à l'absorption d'eau.

III.2.6. Spectroscopie infrarouge:

Le spectre infrarouge de la membrane de PVA, représenté sur la (figure III.6) révèle les bandes caractéristiques de sa structure chimique. La large bande observée à 3244 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupements hydroxyles (–OH), traduisant le caractère hydrophile du matériau et sa capacité à former des liaisons hydrogène. Le pic à 2922 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C–H de la chaîne polymérique. La bande à 1647 cm^{-1} indique la présence d'eau adsorbée dans la matrice, confirmant l'affinité du PVA pour l'humidité.

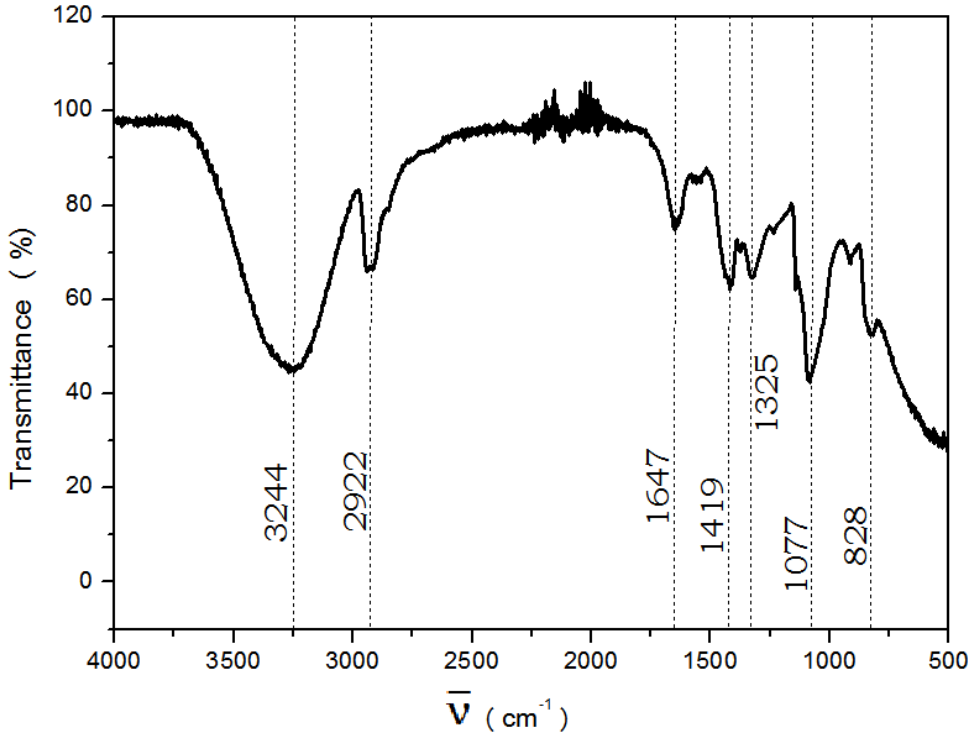


Figure III.6 *: Spectre infrarouge de la membrane de PVA.*

Les bandes observées à 1419, 1325 et 1077 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations caractéristiques du PVA. La bande à 1419 cm^{-1} est associée aux vibrations de déformation du groupement $–CH_2$, tandis que les bandes à 1325 et 1077 cm^{-1} sont liées respectivement aux vibrations de flexion des groupes hydroxyles et à l'élongation de la liaison C–O du squelette du PVA. Ces bandes confirment la présence de la structure caractéristique du PVA.

La présence du silicate de sodium dans la membrane est confirmée par l'apparition d'une bande à 828 cm^{-1}, attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si–O–Si du réseau silicaté. Par ailleurs, une bande observée aux alentours de 500 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de la

liaison Zn–O, confirmant ainsi l'incorporation des particules de ZnO dans la matrice polymérique.

Ces résultats attestent de l'intégration réussie du silicate de sodium et du ZnO au sein de la membrane composite PVA/chitosane réticulée.

III.2.7. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La figure III.7 représente la courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) de la membrane synthétisée à base de PVA et chitosane. Cette courbe décrit l'évolution de la masse du matériau en fonction de la température, depuis la température ambiante jusqu'à 700 °C.

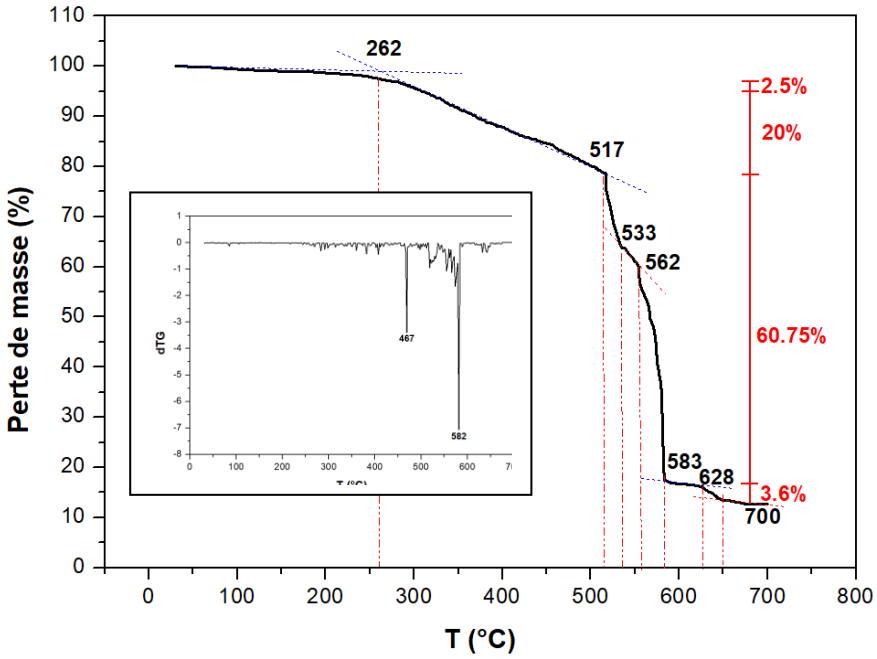


Figure III.7 *: Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) de la membrane hydrophile.*

La première étape de dégradation est observée entre la température ambiante et environ 262 °C. Cette phase est caractérisée par une faible perte de masse d'environ 2,5 %, traduisant principalement l'élimination de l'eau physiquement adsorbée à la surface du matériau, de l'eau de cristallisation ainsi que de certaines impuretés volatiles de faible masse moléculaire. Cette perte limitée indique que la structure du matériau demeure pratiquement intacte dans cette plage de température, ce qui témoigne d'une bonne stabilité thermique initiale.

La deuxième étape s'étend de 262 à 517 °C et se manifeste par une perte de masse progressive d'environ 20 %. Cette diminution est attribuée à la décomposition partielle des

constituants organiques du composite, notamment à l'élimination de certains groupes fonctionnels et à la rupture des premières liaisons des chaînes polymériques du PVA et du chitosane. Cette phase de dégradation reste relativement modérée et se déroule sur une large plage de température, révélant une décomposition graduelle de la matrice polymérique.

La troisième étape correspond à la décomposition principale du matériau et se situe entre 517 et 583 °C. Elle est caractérisée par une perte de masse très importante atteignant environ 60,75%, constituant ainsi l'événement thermique majeur observé sur la courbe ATG. Cette chute brutale de la masse est associée à la destruction du squelette principal des polymères et à la libération massive de produits gazeux issus de la décomposition thermique, tels que le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et d'autres composés organiques volatils. La température d'environ 582 °C correspond vraisemblablement au maximum de vitesse de dégradation thermique, généralement observé sous la forme d'un pic sur la courbe dérivée (dTG).

Au-delà de 583 °C et jusqu'à 700 °C, la courbe atteint progressivement un palier indiquant la stabilisation de la masse résiduelle. La masse finale restante représente environ 3,6 % de la masse initiale. Ce résidu est probablement constitué de composés inorganiques thermiquement stables, principalement issus du silicate de sodium incorporé dans la membrane, ainsi que d'une faible quantité de résidus carbonés formés au cours de la pyrolyse des constituants organiques.

Ces résultats démontrent que la membrane élaborée possède une bonne stabilité thermique jusqu'à environ 250 °C, avec une perte de masse très limitée avant cette température. Cette caractéristique suggère que le matériau peut être utilisé dans des applications fonctionnant à des températures inférieures à 250 °C sans altération significative de ses propriétés. En revanche, au-delà de 500 °C, la structure polymérique subit une dégradation sévère entraînant une perte de masse supérieure à 60 %, ce qui indique une destruction importante de son intégrité mécanique. La présence d'un résidu final de 3,6 % confirme également l'existence d'une fraction inorganique stable attribuée au silicate de sodium.

La comparaison des résultats obtenus avec ceux rapportés dans la littérature montre que la membrane élaborée à base de PVA modifiée par le chitosane et le silicate de sodium présente une stabilité thermique améliorée. En effet, la température de décomposition principale observée aux alentours de 467°C est nettement supérieure à celle généralement rapportée pour le chitosane pur, dont la dégradation thermique intervient habituellement entre 280 et 295°C [34]. Cette augmentation significative de la température de dégradation suggère un effet stabilisant du silicate de sodium, qui agit comme une phase inorganique renforçant les interactions au sein de la matrice

polymérique et retardant ainsi sa décomposition thermique. Par ailleurs, le profil ATG met en évidence trois étapes principales de dégradation, un comportement similaire à celui observé pour d'autres composites à base de PVA et de chitosane décrits dans la littérature [35]. La masse résiduelle finale de 3,6 % est également comparable à celle rapportée pour certains composites polymériques renforcés par des nanomatériaux ou des charges inorganiques [36], confirmant la présence d'une fraction thermiquement stable dans le matériau. En outre, le profil de décomposition obtenu se distingue par une faible perte de masse aux basses températures, traduisant une quantité limitée d'eau adsorbée ou de composés volatils, tandis qu'une dégradation plus importante est observée à haute température par rapport aux composites PVA conventionnels.

Ce comportement indique que la structure du matériau reste stable sur une large plage de température avant de subir une décomposition rapide du réseau polymérique, ce qui constitue un avantage pour les applications nécessitant une bonne résistance thermique.

III.2.8. Spectroscopie d'impédance électrochimique:

Après imprégnation de la membrane dans une solution d'HCl, celle-ci a été placée entre les deux électrodes de la cellule électrochimique. Lors de l'application d'un signal de courant alternatif, les protons H^+ contenus dans la membrane migrent d'une électrode à l'autre à travers la matrice polymérique. La spectroscopie d'impédance indique alors la résistance associée à ce transport ionique. La figure III.8 présente le diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique de la membrane de PVA modifiée.

Le diagramme met en évidence, dans le domaine des basses fréquences, une droite inclinée d'environ 45°, caractéristique d'un phénomène de diffusion ionique au voisinage de l'électrode de travail. La résistance électrolytique mesurée, R_e = 982 $\Omega \cdot cm^2$, indique que la membrane possède une conductivité protonique satisfaisante. En effet, une faible valeur de résistance traduit une plus grande facilité de déplacement des ions H^+ à travers la membrane, favorisant ainsi le transport protonique au sein du matériau.

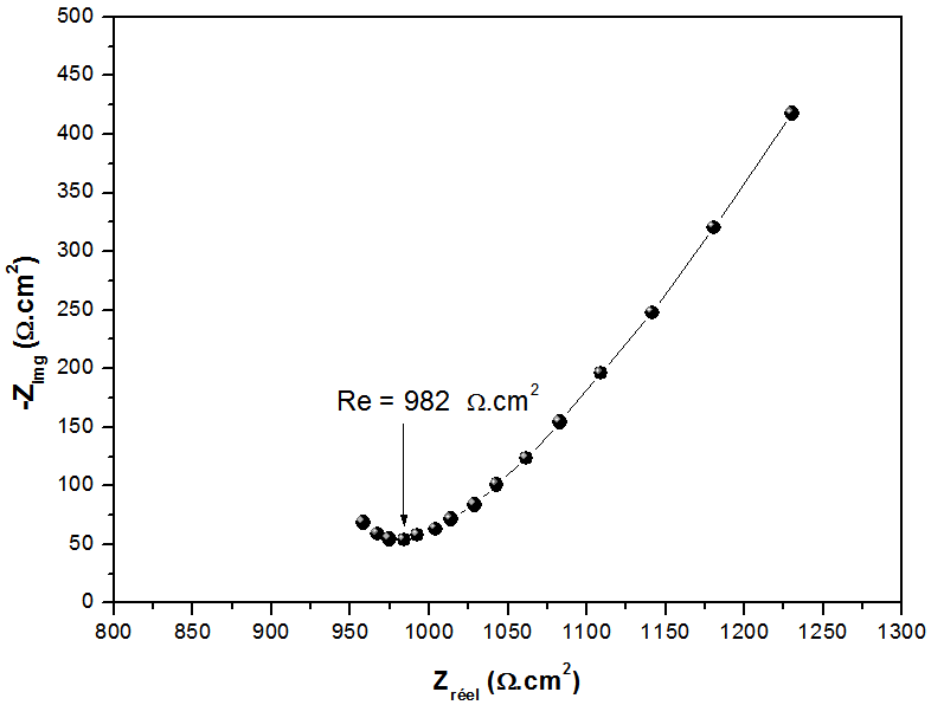


Figure III.8 *: Diagramme d'impédance de la membrane de PVA modifiée.*

La valeur de la conductivité ionique, estimée à $\sigma = 4 \times 10^{-5}$ S/cm, confirme cette capacité de transport protonique à travers la membrane. Cette conductivité traduit la mobilité effective des ions H^+ dans le réseau polymérique et met en évidence le rôle de la structure hydrophile du PVA dans la facilitation du transfert ionique.

Cette valeur reste significativement inférieure à celle des membranes commerciales de référence, notamment le Nafion®, dont la conductivité protonique à l'état hydraté est généralement de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} S·cm^{-1}. Cette différence s'explique par la structure fortement perfluorée et la présence de groupements sulfonés fortement acides dans le Nafion®, qui favorisent un transport protonique efficace via des canaux hydrophiles bien organisés. Ainsi, bien que la membrane étudiée présente une conduction protonique mesurable, son optimisation reste nécessaire pour atteindre des performances comparables aux membranes échangeuses de protons de référence.

Ainsi, cette analyse confirme que la membrane possède une capacité de conduction protonique, assurée par le transport des ions H^+ entre les deux électrodes sous l'effet du champ électrique appliqué.

III.2.9. Test d'électrolyse :

Tous les tests d'électrolyse ont été effectués dans une cellule à deux compartiments séparés par une membrane à base de PVA modifiée, configurée selon le montage suivant (figure III.9):

Pt | H_2SO_4 0,5 M | Membrane PVA modifiée | H_2SO_4 0,5 M | Pt

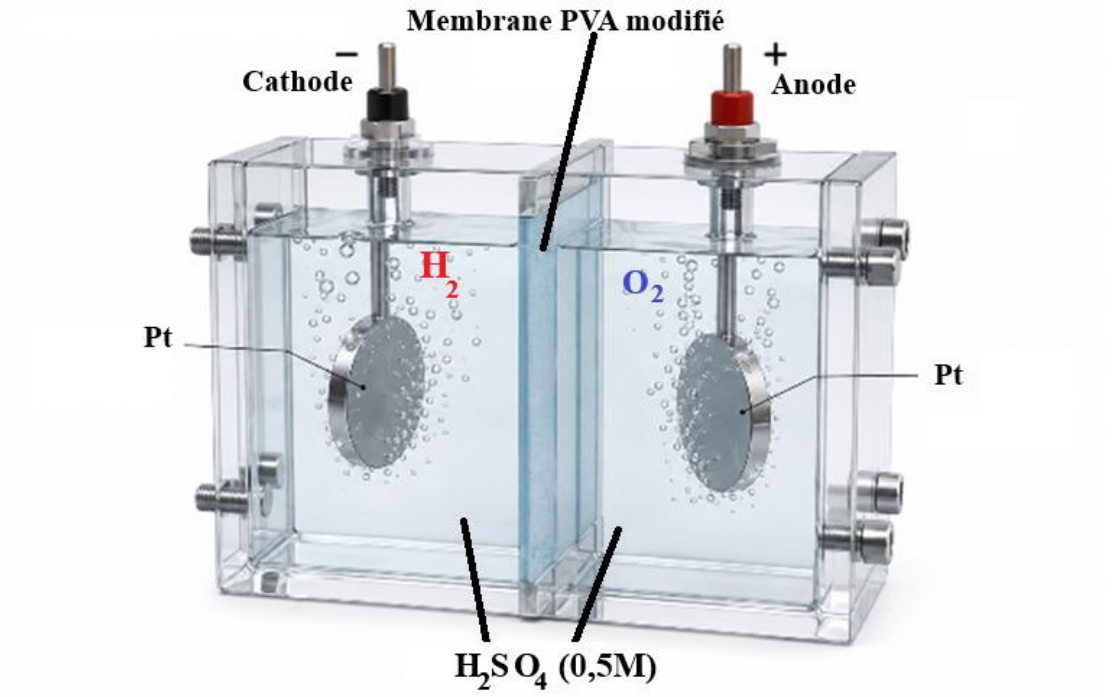


Figure III.9 : *Cellule d'électrolyse électrodes de Pt, membrane PVA modifiée.*

Chaque compartiment contient une électrode de platine immergée dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M, assurant ainsi une concentration constante en protons. Cette configuration symétrique permet d'évaluer spécifiquement le comportement électrochimique de la membrane, indépendamment des effets d'asymétrie de concentration ou de matériau d'électrode. L'ensemble des techniques électrochimiques employées « voltammétrie cyclique (VC), voltammétrie linéaire (LSV), chronopotentiométrie, impédance à différents potentiels et tracé de Tafel » a été appliqué dans cette cellule afin de caractériser la conduction protonique, la stabilité et l'activité électrocatalytique de l'interface membrane/électrodes. Ce montage permet ainsi de distinguer la contribution de la membrane (transport ionique, résistance ohmique) des phénomènes faradiques propres aux électrodes de platine (réduction de H^+ en H_2, oxydation de l'eau).

La figure III.10 montre l'analyse voltammétrique cyclique du montage de la cellule d'électrolyse présentant une activité électrochimique. Lors du balayage cathodique, on observe un épaulement entre les potentiels de -0,4 V et -0,8 V, traduisant l'amorçage de la réduction électrochimique des protons selon le mécanisme de l'évolution d'hydrogène (Hydrogen Evolution Reaction, HER). Ce processus, correspondant à la transformation

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

qui se manifeste par une densité de courant remarquablement faible, se limitant à une intensité de l'ordre de ≈ -0,025 mA.cm^{-2}.

Une telle amplitude réduite suggère l'existence de contraintes cinétiques sévères à l'interface, où la disponibilité des porteurs de charge protoniques apparaît fortement restreinte par rapport à un système en solution aqueuse libre. L'absence de pic d'oxydation symétrique lors du balayage de retour vers les potentiels anodiques confirme que l'hydrogène moléculaire formé ne s'accumule pas à la surface de l'électrode de platine sous forme adsorbée, mais s'échappe préférentiellement en phase gazeuse ou diffuse rapidement dans le compartiment electrolytique, empêchant ainsi la réaction inverse d'oxydation.

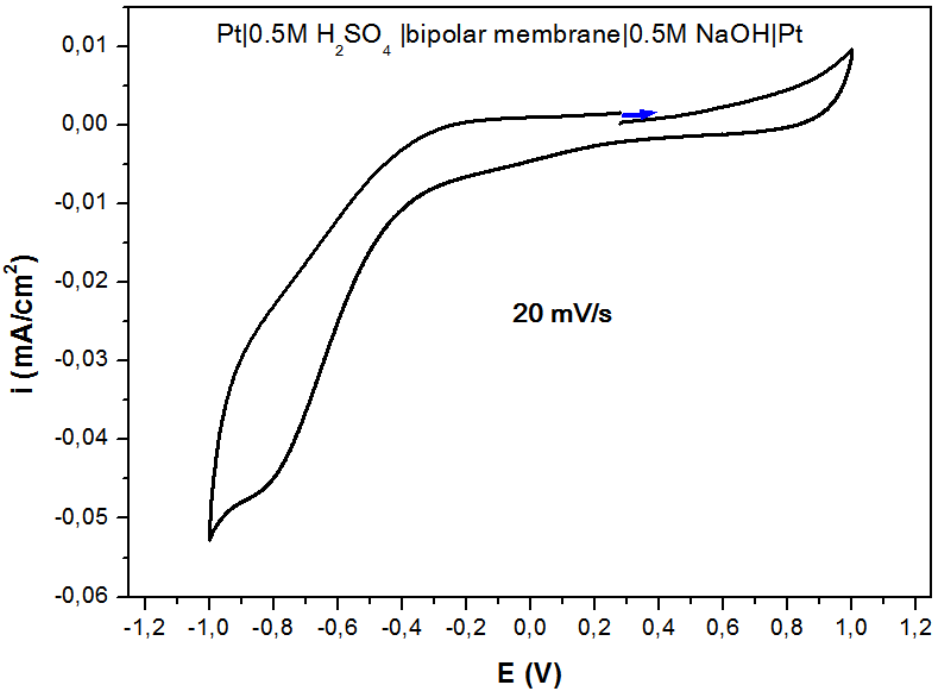


***Figure III.10** : Courbe de voltammétrie cyclique de la cellule d'électrolyse (électrodes de Pt, membrane PVA modifiée), enregistré à v = 20mV/s entre +1V et -1V.*

La voltammétrie à balayage linéaire (LSV) (Figure III.11) confirme les observations obtenues par analyse par voltammétrie cyclique. La courbe de balayage linéaire LSV présente effectivement un épaulement similaire, légèrement décalé vers les potentiels négatifs de - 0,5 V jusqu'à - 0,9 V, avant d'atteindre un pseudo-plateau de densité de courant n'excédant pas la valeur - 0,03 mA•cm-2 même à −1,2 V. Ce décalage relatif peut être attribué à la surcharge ohmique résultant de la résistance ionique de la membrane de PVA modifiée et de la résistance de contact à l'interface. La concordance entre les deux techniques électrochimiques établit de manière robuste que le phénomène observé est intrinsèque à la réduction protonique.

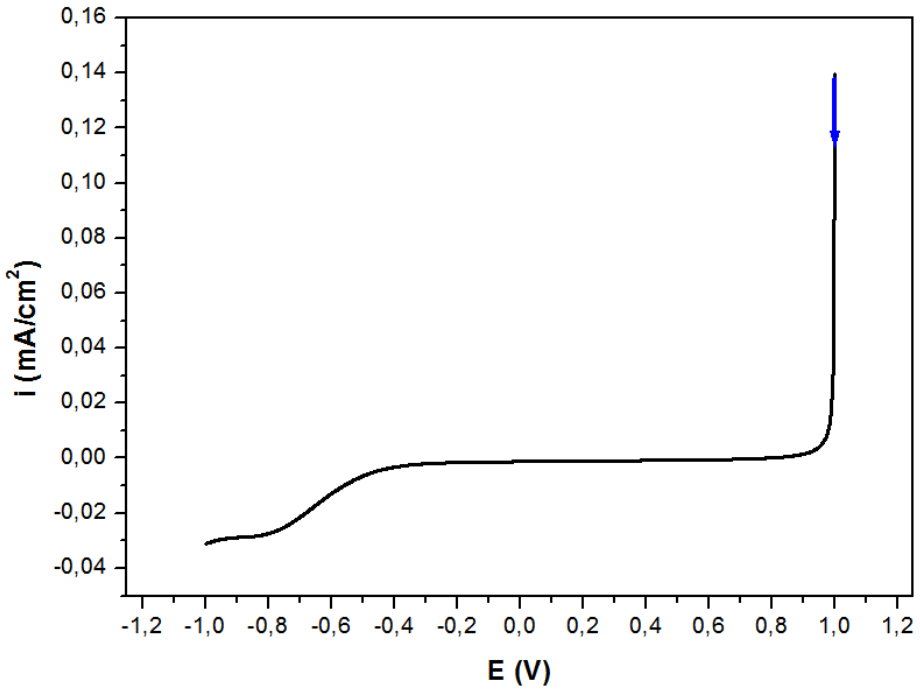


Figure III.11 *: Courbe de voltammétrie linéaire (LSV) de la cellule d'électrolyse (électrodes de Pt, membrane PVA modifiée), enregistré entre +1V et -1V.*

Les résultats obtenus permettent de conclure que la membrane à base de PVA modifiée n'est pas totalement bloquante, il existe un transport ionique à travers celle-ci dans la zone cathodique, attribué à la réduction des protons H^+ en hydrogène H_2. Ce phénomène se manifeste par un épaulement caractéristique observé aussi bien en voltammétrie cyclique (VC) qu'en voltammétrie linéaire (LSV). La membrane assure bien une fonction de conduction protonique minimale.

Les courbes chronopotentiométriques indiquées sur la figure III.12, ont été réalisées sur la cellule symétrique Pt | H_2SO_4 0,5 M | Membrane PVA modifiée | H_2SO_4 0,5 M | Pt, met en évidence une réponse caractéristique en deux étapes. Dans les premières secondes, une chute rapide du potentiel est observée après l'application du courant cathodique, traduisant la chute ohmique instantanée (iR) associée à la résistance de la membrane et de l'électrolyte, ainsi que l'établissement de la surtension d'activation nécessaire à la réaction de réduction des protons en hydrogène

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Pour un courant de -0,005 mA, le potentiel se stabilise autour de -0,40 V, tandis qu'un courant de -0,01 mA conduit à un plateau plus négatif voisin de −0,55 V. La stabilité de ces plateaux indique que la membrane PVA modifiée assure un transport protonique continu permettant le maintien de la réaction d'évolution de l'hydrogène sans épuisement significatif des protons à l'interface [37, 38].

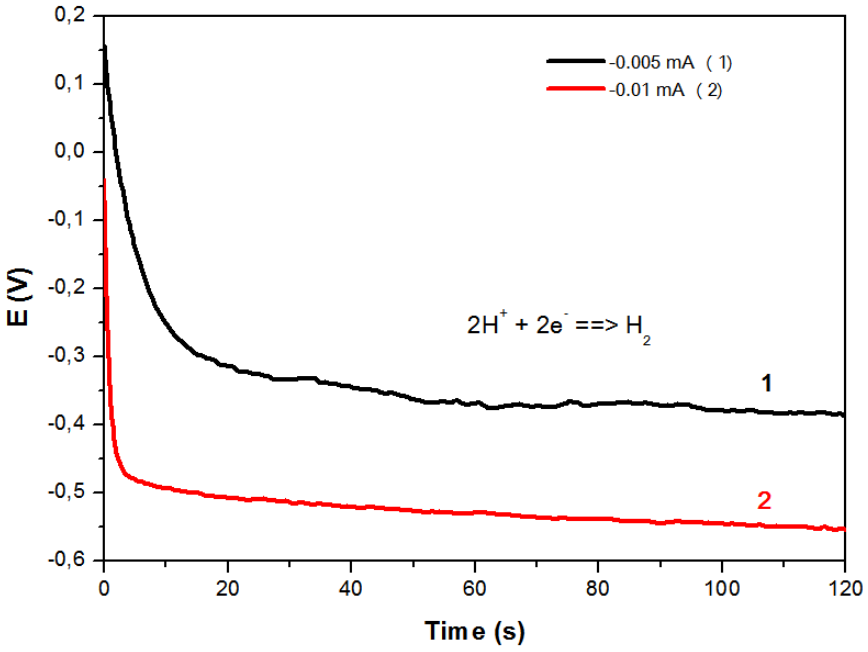


Figure III.12 *: Courbes chronopotentiométriques à différents courants de la cellule d'électrolyse (électrodes de Pt, membrane PVA modifiée).*

La figure III.13 montre les diagrammes de Nyquist obtenus à potentiel de circuit ouvert (OCV) et sous une polarisation cathodique de -500 mV. À l'OCV, la courbe présente un large demi-cercle à hautes fréquences, caractéristique d'une résistance de transfert de charge très élevée, suivi d'une droite linéaire à basses fréquences traduisant des phénomènes de diffusion.

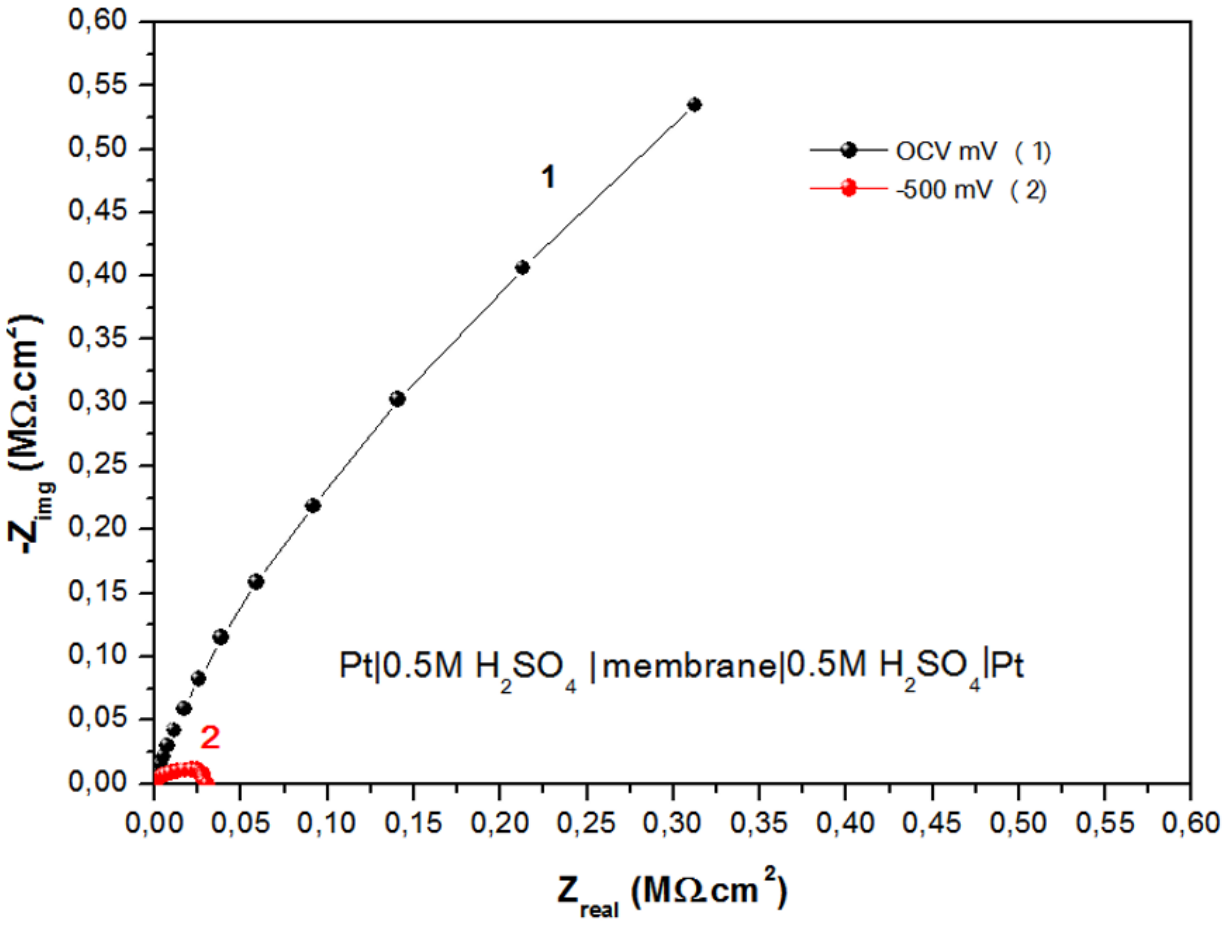


Figure III.13 *: Diagramme de Nyquist à différents potentiel imposé (OCV et -500mV) de la cellule d'électrolyse (électrodes de Pt, membrane PVA modifiée).*

On observe à un potentiel imposé de -500 mV, les mesures d'impédance révèlent une diminution remarquable de la résistance de transfert de charge R_{tc}, qui chute de 1,435 MΩ jusqu'à 466 Ω, soit une réduction d'un facteur 3000 fois. Cette forte baisse confirme l'activation du mécanisme de réduction des protons H^+ en hydrogène H_2 à la cathode selon la réaction :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2.$$

III.3. CARACTERISATION DE LA MEMBRANE HYDROPHOBE (PVDF) :

III.3.1. Angle de contact:

La figure **III.14** représente l'angle de contact de la membrane de PVDF modifiée par PVP.

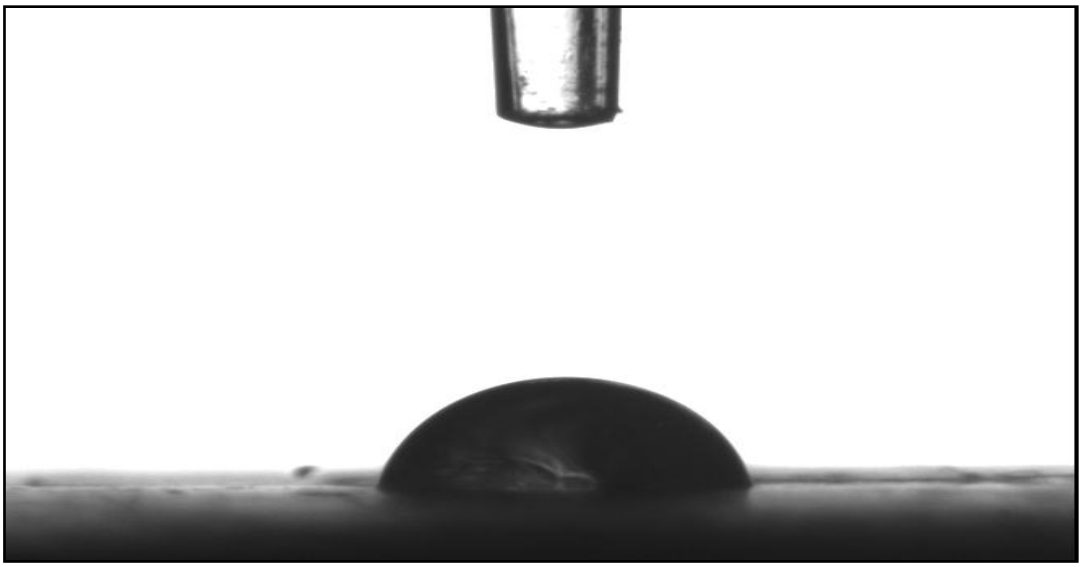


***Figure III.14** : Angle de contact de la membrane de PVDF.*

La membrane de PVDF présente un angle de contact relativement élevé (82,8°), révélant un caractère hydrophobe et une faible affinité avec l'eau. Cette hydrophobicité est principalement due à la nature fluorée de sa structure chimique, qui limite les interactions entre la surface de la membrane et les molécules d'eau.

L'ajout de PVP, un agent hydrophilisant, peut moduler cette propriété en augmentant la mouillabilité de la membrane [39]. En effet, le PVP, grâce à ses groupes polaires lactame, favorise l'interaction avec l'eau et crée des sites hydrophiles à la surface de la membrane, réduisant ainsi l'angle de contact et améliorant l'hydratation de la surface par rapport à une membrane de PVDF pure. Cette modification traduit une surface plus favorable à l'eau et peut améliorer la performance de filtration ou la résistance au colmatage.

III.3.2. Spectroscopie infrarouge :

La figure **III.15** illustre le spectre infrarouge de la membrane en PVDF. Une bande à 1404 cm^{-1} correspond aux vibrations de flexion des groupes CH_2.

Les bandes situées à 1165 et 1072 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'étirement des liaisons C–F, caractéristiques du polymère PVDF. De plus, les bandes à 880 et 828 cm^{-1} sont attribuées à la phase cristalline β, indiquant une structure organisée au sein de la membrane.

Le pic observé à 1673 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation du groupe carbonyle (C=O) du cycle lactame caractéristique du PVP. La présence de cette bande confirme l'incorporation du PVP dans la membrane. Cette fonction carbonyle, de nature polaire, contribue à l'amélioration de l'hydrophilie du matériau en favorisant les interactions avec les molécules d'eau.

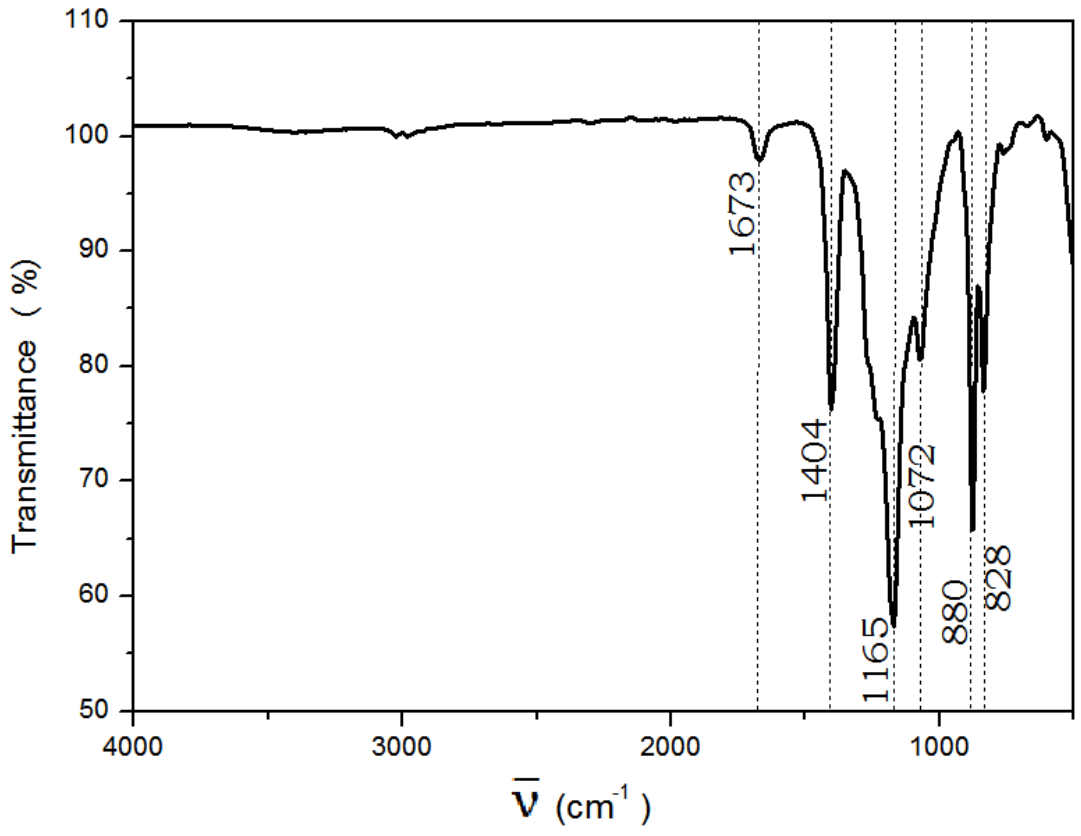


***Figure III.15** : Spectre infrarouge de la membrane de PVDF.*

Ces résultats confirment la structure typique du PVDF, connu pour son caractère hydrophobe dû à la dominance des liaisons C–F, ce qui explique sa faible affinité pour l'eau par rapport aux polymères hydrophiles.

III.3.3. Dessalement de l'eau par la membrane de PVDF :

La membrane PVDF synthétisé a été utilisée dans le montage de distillation membranaire (Figure III.16) qui est constitué de deux réservoirs, un réservoir contenant la saumure chaude et un autre contenant l'eau distillée froide. Deux pompes péristaltiques assurent la circulation continue des fluides dans les circuits d'alimentation et de récupération. Au centre du système se trouve le module de distillation membranaire contenant une membrane hydrophobe en PVDF.

Le fonctionnement repose sur une différence de température entre les deux côtés de la membrane, la saumure chaude génère de la vapeur d'eau qui traverse les pores de la membrane sans laisser passer les sels ni les impuretés. Cette vapeur se condense ensuite du côté froid pour produire de l'eau distillée. Ainsi, le système permet de séparer efficacement l'eau pure de la saumure concentrée grâce au transfert de vapeur à travers la membrane.

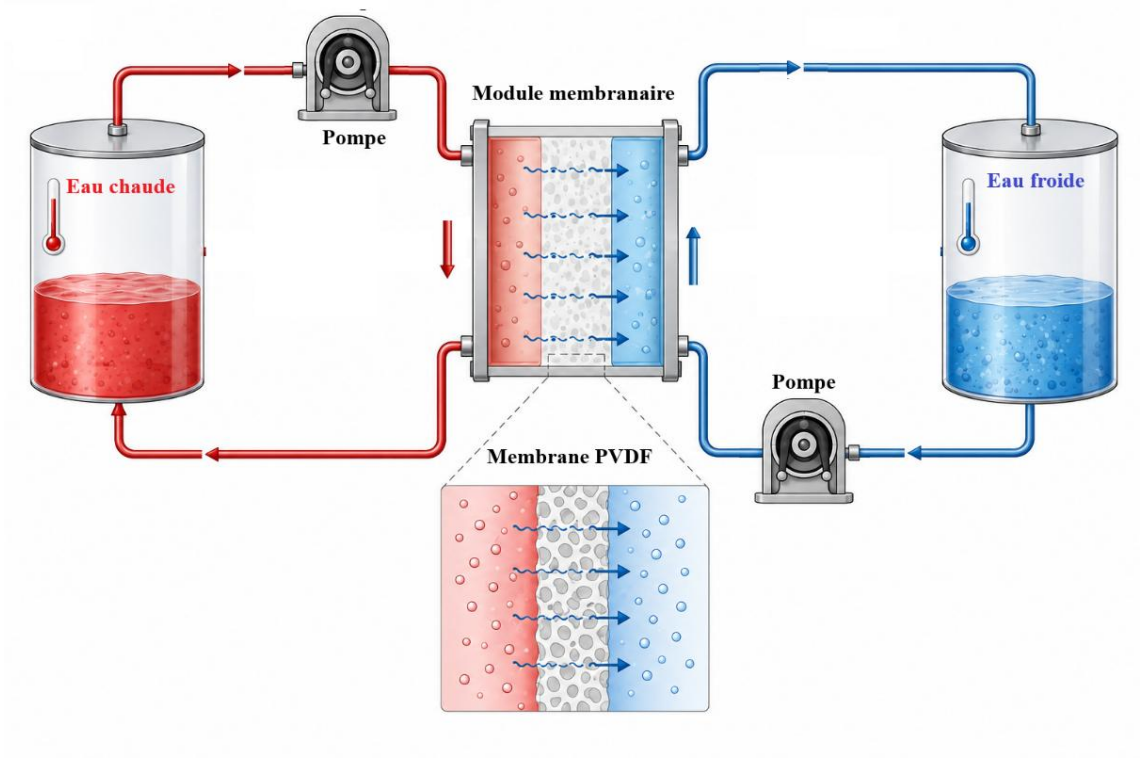


Figure III.16 *: Montage de distillation membranaire.*

La figure **III.17** présente l'évolution de la masse d'eau produite en fonction du temps lors du procédé de distillation membranaire utilisant la membrane de PVDF élaborée. Les résultats montrent une augmentation progressive de la masse d'eau récupérée avec le temps, traduisant le

bon fonctionnement du procédé et la capacité de la membrane à assurer le transfert de vapeur d'eau à travers sa structure poreuse hydrophobe.

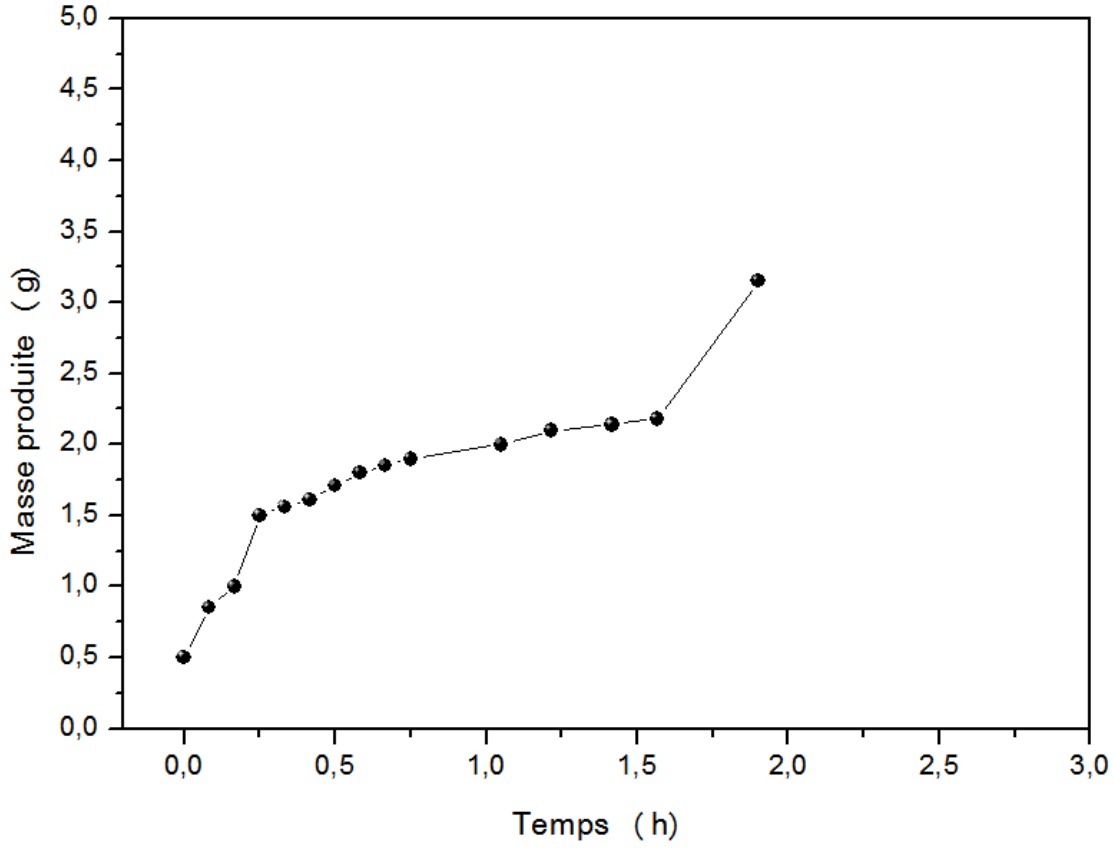


Figure III.17 *: Evolution de la masse d'eau produite au cours de temps par distillation membranaire utilisant la membrane de PVDF élaborée.*

Au début de l'expérience, une augmentation rapide de la masse produite est observée, indiquant un flux de perméat élevé durant les premières étapes du procédé. Ce comportement peut être attribué à l'existence d'un gradient thermique important entre les deux compartiments, favorisant le transport de la vapeur d'eau à travers les pores de la membrane. De plus, les propriétés hydrophobes du PVDF limitent le mouillage des pores et permettent uniquement le passage de la phase vapeur, ce qui améliore les performances de séparation.

Par ailleurs, une augmentation plus marquée de la masse est observée vers la fin de l'essai, conduisant à une masse finale d'environ 3,1 g après 2 h de fonctionnement pour une membrane de surface égale à 8 cm^2. En extrapolant ces résultats à une membrane de 1 m^2, le flux obtenu est estimé à environ 1,93 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$.

Ces résultats confirment que la membrane en PVDF possède une structure adaptée au procédé de distillation membranaire et présente une bonne stabilité opérationnelle. Les performances obtenues mettent en évidence le potentiel de cette membrane pour les applications de dessalement et de traitement des eaux, grâce à sa nature hydrophobe, sa résistance chimique et sa capacité à maintenir un transport sélectif de la vapeur d'eau.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude constitue une contribution scientifique importante dans le domaine du développement et de la caractérisation des membranes polymériques destinées aux procédés de séparation et de filtration.

Les travaux réalisés ont porté sur la synthèse et l'évaluation de différents types de membranes, notamment des membranes composites à base de poly(alcool vinylique) (PVA) incorporant de la chitosane, ainsi que des membranes de polyfluorure de vinylidène (PVDF). L'ajout de la chitosane au sein de la matrice de PVA a permis d'exploiter les propriétés remarquables de ce biopolymère, telles que sa biocompatibilité, son hydrophilie et son potentiel de séparation.

Afin d'améliorer la stabilité structurale et les propriétés mécaniques de ces membranes, une réticulation chimique a été effectuée à l'aide du glutaraldéhyde (GA), conduisant à la formation d'un réseau polymérique plus stable et plus performant.

Par ailleurs, la synthèse des membranes de PVDF a permis d'obtenir des structures présentant une excellente résistance chimique, thermique et mécanique, répondant aux exigences de nombreuses applications membranaires.

L'étude a été menée selon une approche combinant des aspects théoriques et expérimentaux, permettant d'établir des corrélations entre la composition des membranes, leur structure et leurs propriétés physicochimiques.

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 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 et l'activation en milieu alcalin

(KOH). Dans ce chapitre, nous présentons également les principales techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des membranes élaborées et modifiées.

Ces méthodes d'analyse ont permis d'évaluer leurs propriétés structurales, morphologiques, chimiques et physicochimiques, ainsi que de mieux comprendre l'influence des différents constituants et traitements appliqués sur leurs 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 obtenus ont mis en évidence l'influence de la chitosane, de la réticulation par le GA et des paramètres de synthèse sur les performances des membranes.

Les membranes développées dans cette étude ont démontré leur potentiel dans des applications pratiques. Les membranes PVA modifiées par l'incorporation de chitosane ont été testées dans une cellule d'électrolyse, où elles ont montré une conductivité et une stabilité suffisantes pour un fonctionnement efficace, traduisant des résultats satisfaisants pour ce type de dispositif.

Parallèlement, les membranes de PVDF synthétisées ont été évaluées pour le dessalement de l'eau, révélant une perméabilité et une sélectivité adaptées aux exigences du traitement de l'eau.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux, jugés acceptables, confirme que les membranes étudiées présentent des performances encourageantes pour des applications électrochimiques et de purification de l'eau, tout en soulignant l'importance de la composition, de la modification chimique et de la structure morphologique dans l'optimisation de leurs propriétés.

En conclusion, cette étude constitue une avancée significative dans le développement de membranes polymériques performantes, présentant une flexibilité structurale et chimique capable de répondre aux besoins des applications actuelles, dans un contexte marqué par la demande croissante de matériaux durables et fonctionnels pour le traitement de l'eau et les technologies énergétiques.

Références bibliographiques

REFERENCES

[1] A. Cheraitia, Membranes et procédés membranaires, 2015.

[2]P. Bacchin, «Principes de base des technologies à membranes»Tunisia, 2005.

[3] P.-J. Remize, « Etude des rétro lavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel : application a la production d'eau potable en filtration frontale »,Thése de doctorat, université de Toulouse, 2006.

[4] A. Arzate, «Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire. revue de littérature,» Saint-Norbert d'Arthabaska, ACER, 2008.

[5] J. Kucera, «"Membrane Materials and Module Development, Historical Perspective," in Encyclopedia of Membrane Science and Technology,» Wiley, 2013.

[6] H. BenSoltane, «Approche compréhensive de la perméation en nanofiltration organique par des membranes denses de type polyuréthane et polydiméthylsiloxane : Application au fractionnement de solutions diluées», Thèse de doctorat, Université DE Lorraine, 2014.

[7] M. Boussemghoune, Procédés membranaires et traitement des eaux, Thèse de doctorat, Université Salah Boubnider Constantine 3, 2021.

[8] K. W. LI, «Membranes polymères pour le traitement d'eau de production sur plateforme offshore. Génie des procédés,» Université Montpellier , Français, 2018.

[9] Y. Sedkaoui, « Procédés membranaires de la synthèse à l'application », Thèse de doctorat Ecole Nationale Polytechnique, 2017.

[10] R. Barbar, «Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : étude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthylcellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation.» Français, 2006.

[11] J.-M. Berland, «Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau,» Document technique fndae, 2002, p. 15.

[12] R. Baker, «Membrane technology and applications » 2004, p. 5.

[13] A. Benhamou, Procédés de séparation membranaire, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.

[14] H. Dache, « Comparaison des opérations de nanofiltration et d'osmose inverse pour le dessalement sélectif des eaux saumâtres : de l'échelle du laboratoire au pilote industriel », Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2008.

[15] M. Amara, « échangeurs d'ions : Sélectivité et spécificité. Application à la séparation des ions », Thèse de doctorat, Université Houari Boumédiène, 2003.

[16] K. Khulbe, «Membrane Characterization,» University of Ottawa, Canada.

[17] «https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/polymeric-membrane,» [En ligne].

[18] S. Jiang, "Green synthesis of polymeric membranes: recent advances and future prospects,", London: Green Chemistry, 2017.

[19] S. Bourdon, «F. Filtration membranaire (OI, NF,UF) –Applications diverses,» Techniques de l'ingenieur, 2006.

[20] A. Dabee, Les techniques membranaires à gradient de pression, ADEME/DAEE Département Industrie et Agriculture, 2006.

[21] L. Mbataka, "Membrane Separation ", Cameroun: Université de Maroua, 2025.

[22] A. Zeroual, «Transformation de la chitine en chitosane : caracterisation et etude de la solubilite,» Mostghanem, 2019.

[23] M. Rex, «Degree of acetylation of heteropolysaccharides,» Elsevier, 2000, pp. 156-162.

[24] S. BOUFAS, «Etude des Fluides à Rhéologie Complexe : Cas des Biopolymères à base de Chitosane/ Cellulose/ Alginate,» Thése de doctorat, Guelma, 2021.

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

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

[27] W. D. Ndeye, «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 laitiére» Doctoral dissertation, Université Rennes 1, 2013.

[28] L. Mitiche, «Extraction et transport des ions Cu (II), Zn (II) et Cd (II) par membrane iquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée (MPP) contenant la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one» Doctoral dissertation, Universite Mouloud MAMMERI TiziOuzou, 2010.

[29] A. Lasia, «electrochemical impedance spectroscopy—A tutorial. ACS Measurement Science,» 2022. [En ligne]. Available : https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.1c00007.

[30] Abderrahim, "Analyse Thermogravimétrique (ATG)," Scribd, Dec. 13, 2021. [En ligne]. Available: https://www.scribd.com/.

[31] https://www.scribd.com/presentation/468606300/ATG2-0

[32] M. Habib , «Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères.» Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2013.

[33] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, A. A. P. Mansur, "FTIR Spectroscopy Characterization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogel with Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde." Materials Science and Engineering C, 28(4), 539–548, 2008.

[34] R. Jamre, M. Maheshwarkar, K. K. Gadgey, "Thermogravimetric Analysis of Chitosan: A Conceptual Review". International Journal of Multidisciplinary Educational Research, 6(2), 61–70 (2019).

[35] T. M. P. Pique, C. J. Pérez, V. A. Alvarez, A. Vázquez, "Water soluble nanocomposite films based on poly(vinyl alcohol) and chemically modified montmorillonites" (2014).

[36] X. Liu, Y. Wu, X. Zhang, Y. Zuo, "Study on the Effect of Organic Additives and Inorganic Fillers on Properties of Sodium Silicate Wood Adhesive Modified by Polyvinyl Alcohol". BioResources, 10(1), 1528–1540 (2015).

[37] A. J. Bard, & L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications". (2^{nd} ed.). Wiley (2001).

[38] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, & M. Schuste, "Transport in proton conductors for fuel-cell applications". Chemical Reviews, 104(10), 4637-4678 (2004).

[39] W. Jin, N. Xu, "Preparation and characterization of PVDF/PVP blend membranes for ultrafiltration". Journal of Membrane Science, 191(1), 45–58 (2001).