

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR 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

➤ **BENOSMANE DOUNIA**

➤ **TIET WIEM**

Intitulé

Synthèse et caractérisation d'une membrane à base de PVA

Soutenu le : 22 juin 2024

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Établissement</i>
<i>Mme. N. Maghraoui</i>	<i>MAA</i>	<i>Présidente</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme. H. Zouaoui</i>	<i>MAB</i>	<i>Encadrant</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme. H. Faid</i>	<i>MCA</i>	<i>Examinatrice</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2023/2024

Résumé

Notre travail concerne la mise au point des membranes à base de polyvinylalcool (PVA) modifiée par l'ajout de l'oxyde de zinc, silicate de zirconium et le chlorure d'aluminium dans le but d'améliorer les propriétés et la structure des membranes suivi par une caractérisation des différentes techniques. Les résultats obtenus montrent l'amélioration des membranes modifiées, les spectres FTIR montrent la présence des matériaux incorporés ce qui est confirmé par MEB et EDX. L'angle de contact montre l'hydrophilicité de la membrane, et la mesure de sorption a révélé une augmentation de la capacité de sorption jusqu'à 203 % dans l'eau. L'étude de stabilité par spectroscopie d'impédance électrochimique a montré que la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ conserve une stabilité électrochimique satisfaisante, avec une résistance électrolytique de 1428 Ω.cm².

Mots clés : membrane, PVA, ZnO, ZrSiO₄, AlCl₃, FTIR, impédance.

ملخص

عملنا يتناول تطوير الأغشية المعتمدة على بولي فينيل الكحول (PVA) المعدلة بإضافة أكسيد الزنك وسيليكات الزركونيوم وكبريتات الألومنيوم بمهده فتحسين خصائصها هيكلية، ليذلت وصيفوا اسطقت تقنيات مختلقة. النتائج التي تم الحصول عليها تظهر تحسینا للأغشية المعدلة، حيث أظهرت أطياف FTIR وجود المواد المدمجة، وتم تأكيد ذلك بواسطة MEB وEDX. زاوية الاتصال أظهرت الطبيعة المحبة للماء للغشاء، وكشفت قياسات الامتصاص عن زيادة في قدرة الامتصاص حتى 203% في الماء. أظهرت دراسة الاستقرار باستخدام مطياف المقاومة الكهربية أن غشاء PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ يحافظ على استقرار كهربي مرمي، مع مقاومة كهربية قدرها 1428 Ω.cm².

Abstract

Our work involves the development of membranes based on polyvinyl alcohol (PVA) modified by the addition of zinc oxide, zirconium silicate, and aluminum chloride to improve the properties and structure of the membranes, followed by characterization using various techniques. The obtained results show the improvement of the modified membranes, with FTIR spectra indicating the presence of incorporated materials, which is confirmed by SEM and EDX. The contact angle shows the hydrophilicity of the membrane, and sorption measurements revealed an increase in sorption capacity up to 203% in water. Stability studies using electrochemical impedance spectroscopy showed that the PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ membrane maintains satisfactory electrochemical stability, with an electrolyte resistance of 1428 Ω.cm².

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire de **Génie de Procédés**, 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 **N. Maghraoui** pour l'honneur qu'il nous fait en président le jury de ce mémoire.

Nous tenons également à remercier Mme **H. Faïd** 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 dédie ce mémoire à ma famille **"MON PÈRE, MA MÈRE**, mes sœurs **"AMANI WISSEM SIRIN"**, et mon frère **"MOUHAMED"**, et mon beau-frère **"SOFIANE"**, pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leur patience infinie tout au long de ce parcours académique. Vos encouragements m'ont donné la force de poursuivre mes études et d'accomplir ce travail, merci beaucoup mon père je te souhaite de tout mon cœur que Dieu te protège et te garde auprès de moi. J'espère sincèrement que tu pourras me pardonner.

À madame **"H. ZOUAOUI"**, pour son expertise, ses conseils avisés et son dévouement tout au long de la réalisation de ce mémoire. Votre mentorat précieux a été une source d'inspiration et a grandement contribué à mon développement académique et professionnel.

À mes amis et collègues **"WIEM, WIDED, LINA, SALSABIL, MELISSA, RAID, ZINOÛ"**, pour leur soutien, leurs encouragements et leur camaraderie tout au long de cette aventure. Votre présence a rendu ce voyage plus enrichissant et mémorable.

À mon frère d'amour et mon cousin **"MOHAMED"** Je tiens à te dire merci pour tout le soutien que tu m'as apporté t'es spécial et chère à mon cœur. Et mon cousin **"SOHAIB"** Je te souhaite de tout mon cœur que Dieu te protège, te guérisse et te donne une longue vie pour que tu puisses continuer à vivre parmi nous. Je te remercie pour les moments heureux que nous ayons passés ensemble.

À mon oncle **"NADJIB"** Je t'aime beaucoup et je voudrais exprimer ma sincère gratitude et mon profond remerciement pour tout le soutien que j'ai reçu au cours de cette aventure. Vous avez été une source d'inspiration et de force à chaque étape, et sans votre soutien et vos encouragements, ce travail n'aurait pas été possible.

Ce mémoire est dédié à toutes les personnes qui m'ont soutenu, encouragé et inspiré. Merci pour votre présence et votre soutien constants.

DOUNIA

DEDICACE

Je dédie ce mémoire à mes parents“ **MON PÈRE ET MA MÈRE** “et mes sœurs, pour leur soutien indéfectible, leur amour inconditionnel, et leurs encouragements constants. Votre confiance en moi a été ma plus grande source de motivation.

À mes enseignants et professeurs, dont la passion pour l'enseignement et la générosité dans le partage de leurs connaissances m'ont profondément inspiré(e). Ce travail est le fruit de votre dévouement et de votre guidance.

Je dédie ce mémoire à ma famille et mes amis, pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ce parcours académique. Votre présence et votre soutien ont été essentiels pour la réalisation de ce projet.

À mon directeur de mémoire, madame **H. ZOÛAOUI**, pour son expertise, ses conseils précieux et son soutien constant. Merci pour votre patience et pour m'avoir guidé(e) tout au long de ce travail.

À tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce mémoire, je vous exprime ma plus profonde gratitude. Ce travail est le reflet de votre soutien et de votre encouragement.

Je souhaite dédier ce mémoire à mes collègues et amis, pour leur camaraderie, leur soutien moral et leur aide précieuse durant ces années d'études. Merci pour avoir partagé cette aventure avec moi.

WIEM

TABLE DES MATIERES :

Remerciement	
Dédicace	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE	01
Chapitre I : Recherche Bibliographique	
I.1. DEFINITION	02
I.2. HISTORIQUE DES MEMBRANES	02
I.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES MEMBRANES	03
I.4. TYPE DE MEMBRANES	03
I.4.1. Membranes organiques	04
I.4.2. Membranes minérales ou inorganiques	04
I.4.3. Membranes composites	04
I.4.4. Membranes échangeuses d'ions	05
a. Membranes monopolaires	05
b. Membranes bipolaires	05
I.5. APPLICATION DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES	06
I.6. STRUCTURE MEMBRANAIRE	07
I.6.1. Membrane à matériau unique	08
I.6.2. Membrane composite	08
I.7. SYNTHÈSE DES MEMBRANES	09
I.7.1. Choix du polymère	09
I.7.2. Préparation du polymère	09
I.7.3. Mélange avec d'autres polymères	09
I.7.4. Traitement par un solvant sélectif	10
I.7.5. Caractérisation	10
I.8. POLYMERES UTILISES DANS LA SYNTHÈSE DES MEMBRANES	10
I.8.1. Membranes à base de PVA	11
Chapitre II : Techniques Expérimentales	
II.1. PRODUITS UTILISES	12
II.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)	12
II.3. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	13

II.4. ANGLE DE CONTACT	14
II.5. MESURE DE SORPTION	15
II.6. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)	15
Chapitre III : Résultats et Discussion	
III.1. PREPARATION DES MEMBRANES	17
III.2. CARACTERISATION DES MEMBRANES	18
III.2.1. Spectroscopie infrarouge	18
III.2.2. Microscope électronique a balayage	20
III.2.3. Spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX)	22
III.2.4. Angle de contact	23
III.2.5. Mesure de sorption	25
III.2.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique	27
III.3. ETUDE DE STABILITE DE LA MEMBRANE	28
CONCLUSION	31
Références bibliographiques	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma représentant le spectre de filtration des membranes. (MF) 03 Microfiltration; (UF) Ultrafiltration; (NF) Nanofiltration; (OI) Osmose Inverse	
Figure I.2 : Schéma d'une Membrane organique	04
Figure I.3 : Schéma d'une membrane composite	04
Figure I.4 : Schéma d'une membrane monopolaire	05
Figure I.5 : Schéma d'une Membrane bipolaire	06
Figure I.6. : Schéma de la structure d'une membrane asymétrique	08
Figure I.7 : Schéma de la structure d'une membrane symétrique poreuse (a) et d'une membrane dense (b)	08
Figure I.8 - Schéma de la structure d'une membrane composite	09
Figure I.9 : Obtention du poly (alcool vinylique) par hydrolyse du poly (acétate de vinyle)	11
Figure II.1 : Spectrophotomètre IRAFFINITY-1S Shimadzu.	13
Figure II.2 : Image de Micrographies au microscope électronique à balayage	14
Figure II.3 : Explication de l'angle de contact	14
Figure II.4 : Courbe d'impédance et circuit de Randles.	16
Figure III.1 : Etapes de préparation des membranes	18
Figure III.2 : Spectre infrarouge des différentes membranes synthétisées	19
Figure III.3 : Images MEB de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO ₄ /AlCl ₃	21
Figure III.4 : Spectre EDX de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO ₄ /AlCl ₃	22
Figure III.5 : Angle de contact eau/membrane a : PVA/AlCl ₃ , b : PVA/ZnO/ZrSiO ₄ /AlCl ₃	24
Figure III.6 : Diagramme spectroscopie d'impédance d'une cellule électrochimique sans (1) et avec (2) membrane PVA/ZnO/ZrSiO ₄ /AlCl ₃	27
Figure III.7 : a : Courbes de charge/décharge par voltampérométrie cyclique avec la membrane PVA/ZnO/ZrSiO ₄ /AlCl ₃ b : diagramme spectroscopie d'impédance d'une cellule électrochimique avec la membrane PVA/ZnO/ZrSiO ₄ /AlCl ₃ c : agrandissement des courbes d'impédance.	29

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Liste des produits utilisés	12
Tableau III.1 : Composition élémentaire de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO ₄ /AlCl ₃	23
Tableau III.2 : Résultats des mesures de sorption	25
Tableau III.3 : Résultats de simulation des diagrammes des impédances	28

INTRODUCTION GENERALE

Les membranes chimiques, en tant que matériaux sélectifs permettant le passage de certaines molécules tout en retenant d'autres, sont devenues indispensables dans de nombreuses applications technologiques et industrielles. Leur capacité à faciliter des processus tels que la purification de l'eau, la séparation des gaz, et la récupération de produits dans les industries pharmaceutiques et alimentaires a transformé des secteurs entiers. La sélectivité et l'efficacité énergétique des membranes en font des outils essentiels pour répondre aux défis contemporains liés à la durabilité et à la conservation des ressources.

L'étude des membranes chimiques n'est pas seulement d'importance technologique, mais elle est également d'une grande pertinence scientifique. La compréhension des mécanismes par lesquels les membranes discriminent entre différentes molécules implique une connaissance approfondie de la chimie des matériaux, de la physique des interfaces, et des principes thermodynamiques et cinétiques. De plus, le développement de nouvelles membranes nécessite une approche multidisciplinaire, combinant la chimie des polymères, la science des matériaux, l'ingénierie chimique, et la biotechnologie.

Notre travail a pour but de synthétiser et caractériser des membranes à base de polyvinyl alcool (PVA) modifié par incorporation d'autres matériaux (ZnO , $ZrSiO_4$, $AlCl_3$), nous avons organisé notre mémoire en trois chapitres principaux :

Après une introduction générale, un premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble, les informations essentielles sur les membranes et leurs propriétés ainsi leurs applications.

Le second chapitre expose les outils et les méthodes utilisés pour la synthèse des membranes et les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation.

Enfin, dans le dernier chapitre, les principaux résultats obtenus et leur discussion seront présentés suivi d'une conclusion qui résume l'essentiel du présent travail.

Chapitre I

Recherche Bibliographique

Les membranes chimiques jouent un rôle crucial dans de nombreuses applications industrielles et environnementales. Elles sont utilisées dans des processus variés tels que la purification de l'eau, la séparation des gaz, et les systèmes de dialyse. Leur capacité à permettre le passage sélectif de certaines molécules tout en bloquant d'autres est essentielle pour améliorer l'efficacité des procédés et minimiser les coûts énergétiques.

Avec l'augmentation des préoccupations environnementales et la demande croissante de ressources propres et durables, les membranes chimiques offrent des solutions innovantes pour relever ces défis. Leur développement et optimisation sont donc des sujets de recherche d'une grande pertinence et d'un intérêt mondial.

I.1.DEFINITION :

Une membrane [1] est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, permselective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare.

La force de transfert peut être un gradient de pression, d'activité, de potentiel électrique ou de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification.

I.2. HISTORIQUE DES MEMBRANES :

Le concept de membrane date du XVIIIe siècle [2], mais n'a été utilisé, pour les membranes synthétiques, massivement en dehors des laboratoires qu'à partir de la seconde guerre mondiale. Une première application à cette époque a été l'utilisation d'un type de membrane permettant des tests sur la potabilité de l'eau. À l'époque cependant le procédé était trop lent, pas assez fiable et trop cher, et a été relativement peu exploité. Les premiers usages pérennes ont été la microfiltration et l'ultrafiltration. Depuis les années 1980, ces procédés sont utilisés avec l'électrodialyse dans de grandes centrales de traitement des eaux. L'industrie autour de ces technologies est très active. Les membranes biologiques quant à elles existent depuis beaucoup plus longtemps, probablement depuis l'apparition de la vie.

I.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES MEMBRANES :

Une membrane est une barrière physique de faible épaisseur, semi-perméable, séparant deux milieux et permettant un transfert sélectif entre les deux (figure I.1). Ce transfert s'effectue sous l'effet d'une force motrice (gradient de potentiel chimique, gradient de pression, champ électrique ...) [3,4]. L'objectif de la séparation membranaire est de purifier, concentrer ou fractionner des espèces dans le milieu traité [5,6]

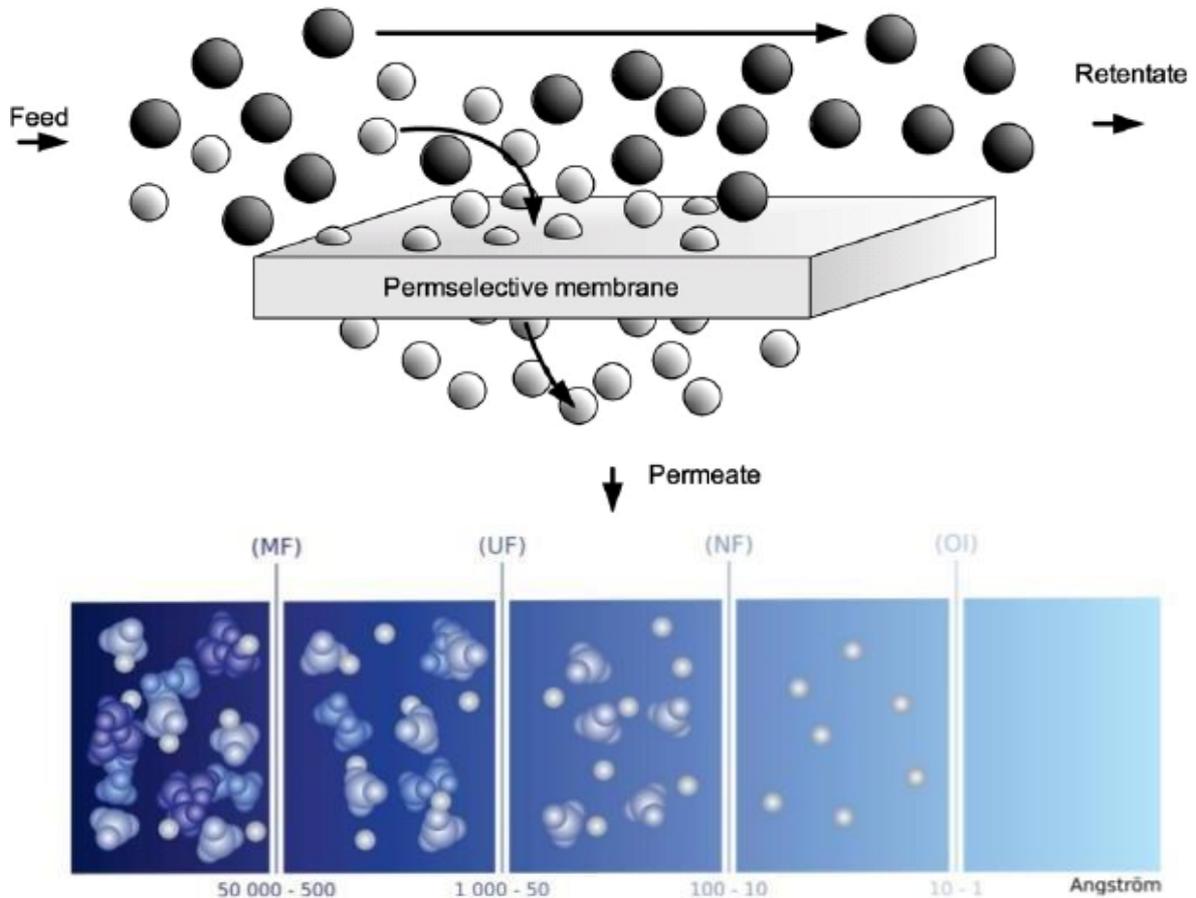


Figure I.1 : Schéma représentant le spectre de filtration des membranes. (MF) Microfiltration; (UF) Ultrafiltration; (NF) Nanofiltration; (OI) Osmose Inverse

Les caractéristiques d'une membrane déterminent sa gamme d'utilisation. Les membranes sont classées selon différents critères tels que leur structure, le matériau, le procédé d'élaboration, leur géométrie, ou encore leurs propriétés d'usage (sélectivité / perméabilité) [7].

I.4. TYPE DE MEMBRANES :

Selon la nature des matériaux [8] constitutifs des membranes on parle également de :

I.4.1. Membranes organiques :

Principalement fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polystyrène, polyamides, polytétrafluoroéthène ...) dont les qualités leur confèrent une grande adaptabilité géométrique. La grande majorité des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration est constituée de membranes organiques.

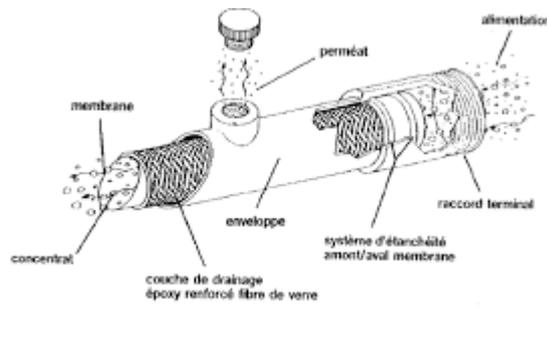


Figure I.2 : Schéma d'une membrane organique

I.4.2. Membranes minérales ou inorganiques :

Composées de corps entièrement minéraux, principalement de céramiques, de métal fritté ou de verre, elles permettent de travailler dans des conditions extrêmes de température, de pression et d'agression chimique.

I.4.3. Membranes composites :

Caractérisées par une structure asymétrique dont « la peau » est beaucoup plus fine que les membranes classiques.

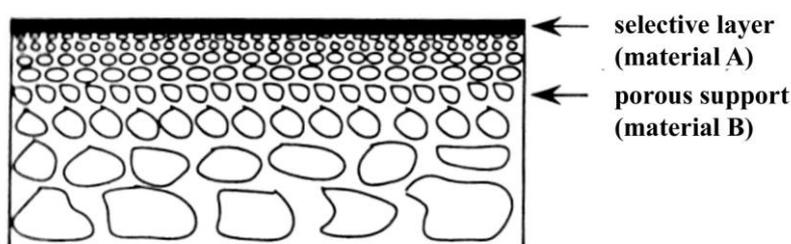


Figure I.3 : Schéma d'une membrane composite

I.4.4. Membranes échangeuses d'ions :

Introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe d'exclusion de certains ions en fonction de leur charge, appelées aussi membranes ioniques. Elles sont utilisées dans les techniques de dialyse, d'électrodialyse et d'électro-désionisation.

On distingue deux grandes catégories de membranes ioniques, selon la structure et les méthodes de fabrication [9,10] :

a. Membranes monopolaires :

Les membranes monopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions; elles peuvent être anioniques contenant des groupements échangeurs cationiques ($-CHNH^+$, $-NRH^+$, $-NH^+$, ...) ou cationiques possédant des groupements échangeurs anioniques ($-SO^-$, $-CO^-$, $-PO^{2-}$, $-HPO^-$, ...).

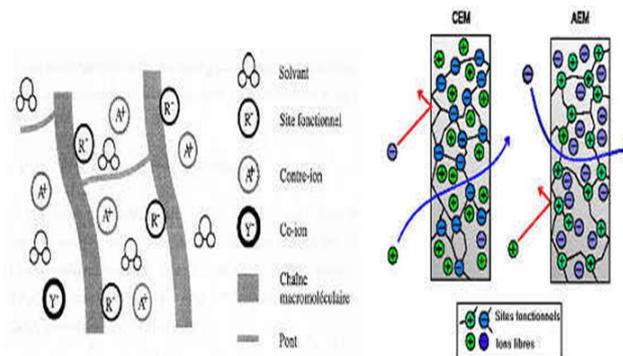


Figure I.4 : Schéma d'une membrane monopolaire

b. Membranes bipolaires :

Les membranes bipolaires sont une classe spéciale de membranes échangeuses d'ions. Elles ont pour caractéristiques de porter des charges fixes de signes opposés, distribuées de telle sorte que la membrane est échangeuse d'anions sur une première demi-épaisseur et échangeuse de cations sur la seconde. Sous l'action d'un champ électrique, elles permettent la dissociation de l'eau, la séparation des ions salins et leur concentration en acide et en base [11]. Ces membranes sont généralement composées d'un assemblage de deux couches : une couche échangeuse de cations et une couche échangeuses d'anions [12,13], ou d'une seule couche dans laquelle une ou deux faces sont convenablement modifiées [14].

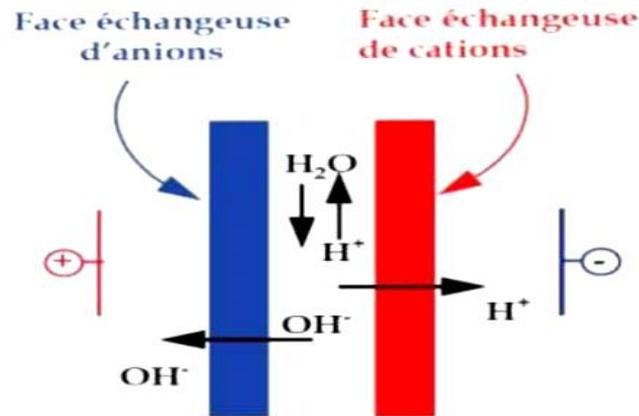


Figure I.5 : Schéma d'une Membrane bipolaire [15].

Le seul transfert désiré est celui des molécules d'eau en vue d'une réaction dans la jonction bipolaire de la membrane dans laquelle l'eau est séparée en ions hydroxyles et en protons. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau pénètre dans la zone interfaciale de la membrane et se dissocie en ion H^+ et OH^- . Ceux-ci sont alors respectivement extraits par les faces échangeuses de cations et d'anions tel qu'illustré à la figure I.5.

I.5. 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 [16] les place dans une dynamique d'amélioration et de recherche intensive.

Le marché mondial des technologies membranaires a dépassé à ce jour les 20 milliards d'euros par an et ce chiffre continue d'augmenter de 10% chaque année [17]. Une membrane possède plusieurs avantages, le premier étant sa compacité. Il est possible d'obtenir une grande surface de filtration pour un faible encombrement (en géométrie fibre creuse par exemple), permettant au procédé membranaire de s'imposer dans des procédés d'extractions et de purification avec des contraintes spécifiques. Les membranes possèdent également une très grande gamme de sélectivité et des conditions d'utilisation douces (contrainte de cisaillement,

température, absence de changement d'état) permettant l'application du procédé sur des systèmes sensibles [18].

Enfin, les membranes présentent un gain économique [19,20]: certaines matières premières nécessaires à la fabrication des membranes polymères sont bon marché et permettent de limiter le coût de production. La faible consommation énergétique des procédés membranaires contribue aussi à la diminution du coût d'utilisation.

Les critères énoncés rendent les membranes particulièrement attractives pour une application industrielle. Les technologies membranaires offrent une flexibilité indéniable dans le domaine industriel. Par exemple, dans l'industrie agro-alimentaire, les membranes sont utilisées afin de concentrer et purifier les liquides tels que les jus de fruit, mais également à contrôler et réguler la quantité de bactéries en production laitière. Selon G. Daufin [21], dans un futur proche, chaque procédé agro-alimentaire possèdera au moins une étape faisant intervenir la filtration membranaire. Cette technologie assure une bonne qualité des produits et une faible quantité de déchets.

Les membranes sont également utilisées dans des procédés de traitement des eaux [22,23], tels que le dessalement d'eau de mer, le traitement des eaux usées ou encore la production d'eau potable. Les méthodes de distillation membranaire et d'osmose inverse peuvent produire une quantité d'eau de $500 - 200\,000 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ pour une consommation énergétique de $1 - 17 \text{ kWh.m}^{-3}$ [24,25]. La filtration membranaire pourra, dans un futur proche, être utilisée dans les procédés d'extraction du pétrole, notamment dans la purification des eaux de production. Chaque baril de pétrole produit s'accompagne, au niveau mondial (92.15 millions de barils par jour en 2016 [26]), de la production de 3 à 5 barils d'eau [27]. Cela représente une quantité colossale d'eau contaminée à traiter par jour.

Cependant, la nécessité d'un entretien constant lié au phénomène de colmatage représente une limitation aux procédés membranaires. La membrane se trouvant obstruée par un dépôt durant son utilisation finit par perdre son efficacité. Il est alors nécessaire de les laver ou de les remplacer afin de garantir un bon fonctionnement du procédé.

I.6. STRUCTURE MEMBRANAIRE :

Une membrane peut être composée d'un ou plusieurs matériaux (membranes composites). Les membranes élaborées à partir d'un même matériau peuvent avoir une structure

symétrique, une structure asymétrique ou une structure hybride avec une partie symétrique et une partie asymétrique.

I.6.1. Membrane à matériau unique :

Les membranes asymétriques [7] possèdent une porosité différente sur l'épaisseur. La porosité est généralement composée d'une couche dense ou sélective et d'une couche poreuse aidant à la tenue mécanique de la membrane (figure I.6). La couche sélective représente une faible portion de l'épaisseur, favorisant une haute perméabilité et une haute sélectivité. La couche poreuse n'intervient pas dans la sélectivité de la membrane.

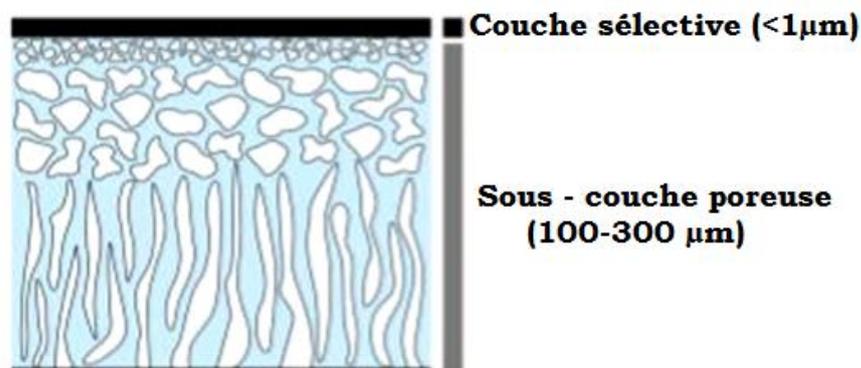


Figure I.6 : Schéma de la structure d'une membrane asymétrique [7].

Les membranes symétriques [7] possèdent une porosité uniforme au niveau de l'épaisseur. La couche sélective est constituée de l'ensemble de la membrane avec une épaisseur de ~ 150 pm. Cette dernière peut avoir une structure poreuse ou dense en fonction de la méthode d'élaboration (figure I.7).

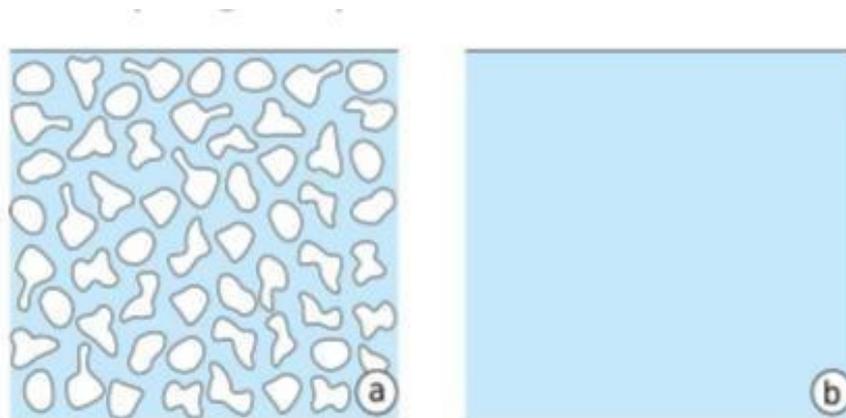


Figure I.7 : Schéma de la structure d'une membrane symétrique poreuse (a) et d'une membrane dense (b) [7].

I.6.2. Membrane composite :

Les membranes composites sont constituées de plusieurs couches de matériaux différents. Chaque matériau utilisé peut posséder différentes propriétés (figure I.8), 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.

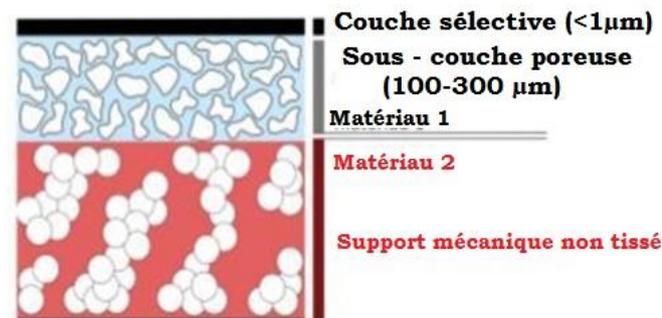


Figure I.8 : Schéma de la structure d'une membrane composite [7].

I.7. SYNTHÈSE DES MEMBRANES:

La synthèse d'une membrane à base d'un polymère implique généralement plusieurs étapes. Voici un résumé des principaux processus :

I.7.1. Choix du polymère:

Les polymères peuvent être choisis en fonction de leurs propriétés, telles que leur masse molaire, leur solubilité, et leur stabilité mécanique. Par exemple, le polyhydroxybutyrate (PHB) a été utilisé pour la synthèse de membranes d'ultrafiltration [28].

I.7.2. Préparation du polymère :

Le polymère peut être préparé par des méthodes telles que la polymérisation radicalaire ou la réaction de condensation. Par exemple, le polystyrène synthétisé par polymérisation radicalaire a été utilisé comme agent porogène pour la synthèse de membranes d'ultrafiltration [28].

I.7.3. Mélange avec d'autres polymères :

Pour améliorer les propriétés des membranes, des polymères peuvent être mélangés. Par exemple, un mélange de PHB et de polystyrène a été utilisé pour la synthèse de membranes d'ultrafiltration [28].

I.7.4. Traitement par un solvant sélectif :

Le polymère peut être traité par un solvant sélectif pour créer des pores. Par exemple, un solvant sélectif a été utilisé pour traiter la membrane obtenue par mélange de PHB et de polystyrène, ce qui a permis d'obtenir des membranes semi-perméables [28].

I.7.5. Caractérisation :

Les membranes synthétisées sont ensuite caractérisées par des méthodes telles que l'analyse calorimétrique différentielle à balayage et différentiel (DSC), la résonance magnétique nucléaire protonique (RMN ^1H), et la transformée de Fourier infrarouge (IRTF) [28].

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

Les membranes à base de polymères sont le premier choix de l'industrie de la séparation membranaire, car elles sont très économiques et offrent de bonnes applications. L'affinité envers un composant particulier est la caractéristique la plus importante requise dans les membranes polymères.

Dans les membranes polymères, il est également facile de contrôler la taille des pores de la membrane pendant la formation. Une grande flexibilité et un espace réduit sont requis pour l'installation. Il faut à chaque fois choisir un polymère en fonction de la tâche. L'acétate de cellulose (CA), le polyacrylonitrile (PAN), le polyimide, le polycarbonate (PC), le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont des exemples courants de membranes polymères. Généralement, les polymères comme les membranes d'ultrafiltration en polyfluorure de vinylidène (PVDF) sont incorporés à des nanomatériaux comme le métal/oxyde métallique ou les NTC pour améliorer les performances de la membrane polymère [29].

I.8.1. Membranes à base de PVA :

Le poly (alcool vinylique)(PVA) est un polymère vinylique, semi-cristallin à l'état solide. Il est obtenu par hydrolyse alcaline du poly (acétate de vinyle) (figure I.6). Les utilisations du PVA dépendent à la fois de la masse molaire du polymère de départ, le poly(acétate de vinyle), et de son taux d'hydrolyse, c'est-à-dire du nombre de groupements « acétyl » contenus dans la molécule. La présence de groupements hydroxyles dans sa structure ((CH₂-CH-OH)_n) lui confère un caractère hydrophile et lui assure une bonne solubilité dans l'eau, d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes et une mise en forme facile[30].

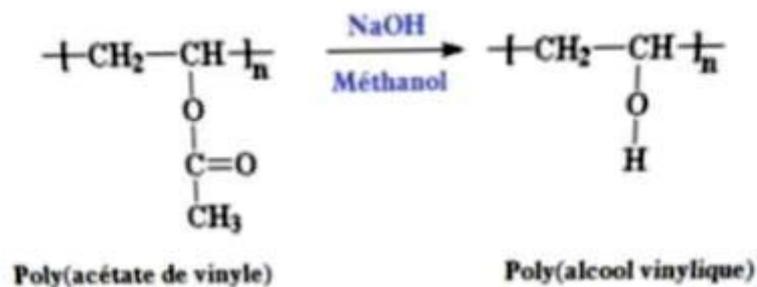


Figure I.9 : Obtention du poly (alcool vinylique) par hydrolyse du poly (acétate de vinyle) [30].

Le PVA est mauvais conducteur; sa conductivité, à sec, est évaluée entre 10⁻¹⁰ et 10⁻¹⁴ S/cm[31,32]. Les propriétés électriques du PVA peuvent être améliorées convenablement par l'addition de dopants (acides, bases, plastifiant ou sel). De nombreuses études ont été montrées que les électrolytes solides à base de polymère dopés aux acides inorganiques (H₂SO₄, H₃PO₄ ...) présentent des propriétés électriques, à température ambiante, relativement élevée (de l'ordre de 10⁻² S/cm) [33,34].

Son caractère hydrophile fait du PVA, une bonne barrière aux huiles, aux graisses et aux solvants organiques. Ils possèdent également d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes. Il est caractérisé par une faible perméabilité aux gaz comme à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Malgré son origine pétrolière, la présence des groupements hydroxyles rend le polyvinyle alcool biodégradable [35,36].

Le PVA réticulé a une bonne stabilité chimique, thermique et mécanique. Il devient alors approprié pour les membranes destinées à être utilisées sous un gradient de pression, et ceux pour être utilisées dans les procédés de traitement des eaux, telles que la microfiltration (MF),

pour éliminer un matériau particulier, les résidus de cellules microbiennes et la turbidité, en ultrafiltration (UF) pour la séparation de grandes molécules organiques, nanofiltration (NF) pour l'élimination de petites molécules organiques, et en osmose inverse (RO) pour le dessalement.

Chapitre II

Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrirons également les techniques expérimentales et les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées.

II.1. PRODUITS UTILISES :

Dans cette étude, nous avons utilisé divers produits chimiques spécifiques en raison de leurs propriétés uniques et de leur pertinence pour nos expériences (Tableau II.1). L'alcool polyvinylique (PVA), fourni par ALDRICH, a été sélectionné en raison de son poids moléculaire élevé de 130 000 g/mol et de son degré d'hydrolyse de 99 %, ce qui en fait un polymère idéal pour l'électrolyse en raison de sa stabilité et de ses propriétés mécaniques. L'oxyde de zinc (ZnO), de la marque BDH Limited Poole England, a également été incorporé, connu pour ses excellentes propriétés catalytiques et mécaniques, bien que ses caractéristiques spécifiques n'aient pas été détaillées dans cette section. Nous avons utilisé du silicate de zirconium ($ZrSiO_4$) de KANTO CHEMICAL CO., pour ses propriétés thermiques et chimiques robustes, essentielles à nos expériences à haute température. Enfin, le chlorure d'aluminium hexahydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), fourni par BIOCHEM Chemopharma, a été utilisé pour ses propriétés hygroscopiques et sa masse molaire de 241,43 g/mol, contribuant à diverses réactions dans notre étude. Ces produits ont été choisis et manipulés selon des protocoles rigoureux afin d'assurer la fiabilité et la reproductibilité de nos résultats expérimentaux.

II.1 : Liste des produits utilisés.

Produits	Fourni par	Propriétés
Alcool polyvinylique (PVA)	ALDRICH	Poids moléculaires 130000 g/mol Degré d'hydrolyse 99 %
Oxyde de zinc (ZnO)	BDH Limited Poole England	
Silicate de zirconium ($ZrSiO_4$)	KANTO CHEMICAL CO.	
Chlorure d'aluminium ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)	BIOCHEM Chemopharma	Poids moléculaires 241,43 g/mol

II.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement

infrarouge par le matériau analysé. Lorsque l'énergie associée à la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbera le rayonnement pour marquer une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration fondamentale des molécules.

Les spectres IR des membranes synthétisées sont enregistrés à l'état solide à l'aide d'un Spectrophotomètre (IRAFFINITY-1S Shimadzu) (figure II.1).



Figure II.1 : Spectrophotomètre IRAFFINITY-1S Shimadzu.

II.3. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante qui permet l'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont céder leur énergie suite aux collisions multiples avec les atomes du matériau donnant naissance ainsi à de nombreux phénomènes secondaires tels la réflexion d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation de température locale ou encore la vibration du réseau. L'équipement dont nous avons disposé est du type NeoScope, JEOL, JCM-6701F (figure II.2).



Figure II.2 :Image de Micrographies au microscope électronique à balayage

II.4. ANGLE DE CONTACT :

L'angle de contact est une mesure de la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. La forme que prend une goutte sur une surface dépend de la tension superficielle du fluide et de la nature de la surface[37]. À la frontière entre les gouttelettes et l'environnement gazeux, la tension superficielle provoque un contour courbe. Au bord de la goutte, là où le contour se confond avec la surface d'appui, l'angle de contact entre l'interface liquide / solide et la tangente à l'interface liquide / gazeux se forme (figure II.3).

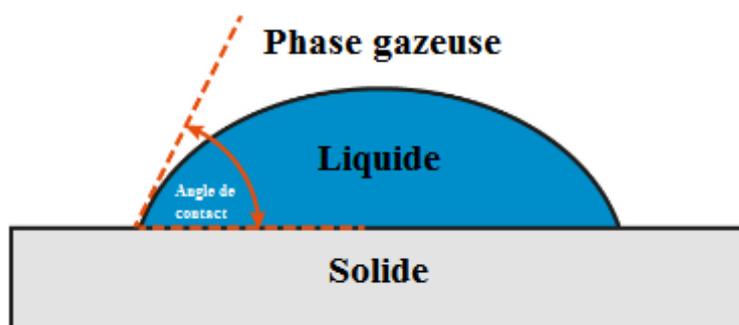


Figure II.3 : Explication de l'angle de contact [1]

Si le liquide s'écoule uniformément sur la surface solide, il y a mouillage complet avec un angle de contact de 0° . Si l'angle est compris entre 0° et 90° , la surface est mouillable. La surface est dite hydrophile, par contre, un angle entre 90° et 180° signifie que la surface n'est pas mouillable. Elle est hydrophobe[37].

II.5. MESURE DE SORPTION :

Les expériences de mesure de sorption des différentes membranes synthétisées à base de PVA ont été réalisées dans l'eau et le cyclohexane. Tout d'abord, les membranes séchées ont été pesées et trempées dans les solutions susmentionnées à température ambiante. Ensuite, elles ont été retirées, séchées avec un papier essuie-tout et pesées avec une balance analytique. Le taux de gonflement exprimé en pourcentage de sorption a été calculé par l'équation :

$$S \% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

D'où m_0 et m_t sont respectivement les masses des échantillons de membrane à l'état sec et à l'état gonflé.

II.6. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'analyser un système électrochimique et de recueillir des informations sur la cinétique des phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système peuvent être corrélées à un ou plusieurs éléments (résistances, capacités et inductances) d'un circuit électrique équivalent pour valider un mécanisme électrochimique. Plus spécifiquement, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de la fréquence. Selon la loi d'Ohm, l'impédance (Z), exprimée en Ohms (Ω), représente la résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance est appelée impédance et peut être décomposée en plusieurs facteurs. Dans le contexte de la cellule électrochimique, on peut en déduire que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces électrodes, ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode, constituent des phénomènes résistifs mineurs influençant l'impédance totale du système. Le modèle de Randles est utilisé pour décrire ces phénomènes (Figure II.4).

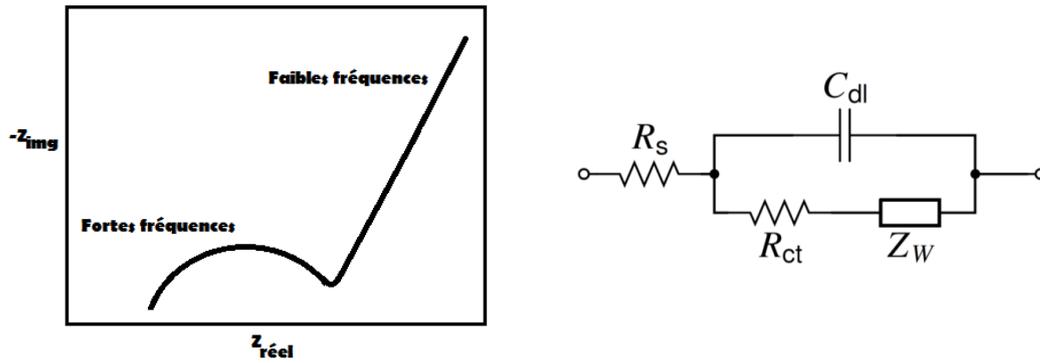


Figure II.4 : Courbe d'impédance et circuit de Randles.

Le circuit comprend :

R_s : résistance électrolytique.

R_{ct} : résistance de transfert de charge.

C_{dl} : capacité de la double couche.

Z_w : impédance de diffusion de Warburg

La technique a pour objet la détermination de la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, la valeur du potentiel est fixée à celle correspondant au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence en est variée. La courbe de Nyquist représentée en la figure II.4, montre la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Ainsi, la spectroscopie d'impédance présente l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique. Elle est par conséquent largement utilisée pour évaluer la contribution des membranes et des électrolytes solides dans les systèmes électrochimiques. En effet, ceci est possible surtout lorsque le système est formé d'électrodes dites bloquantes.

Chapitre III

Résultats et Discussion

L'objectif principal est de préparer des membranes à base de poly(vinyl alcool) (PVA) modifié et de les caractériser en profondeur afin d'évaluer leurs propriétés et leur potentiel d'application. Le PVA est un matériau polymère largement étudié et utilisé en raison de ses propriétés intéressantes telles que sa solubilité dans l'eau, sa biocompatibilité et sa facilité de transformation en membranes pour diverses applications. Une caractérisation approfondie a été effectuée en utilisant plusieurs techniques analytiques complémentaires.

La spectroscopie infrarouge (IRTF) permet d'analyser la structure chimique et les interactions moléculaires à la surface et à l'intérieur des membranes. Le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) nous fournissent des informations sur la morphologie et la composition élémentaire des membranes, cruciales pour comprendre leur structure et leur stabilité. En parallèle, l'angle de contact est mesuré pour évaluer l'hydrophilicité des membranes, influençant ainsi leurs propriétés de perméabilité et d'adsorption. Enfin, la spectroscopie d'impédance électrochimique constitue une méthode puissante pour évaluer la conductivité ionique des membranes,

III.1. PREPARATION DES MEMBRANES :

- Peser 5 g de PVA et les placer dans un bécher, ajouter 100 ml d'eau distillée.
- Agiter la solution à l'aide de l'agitateur magnétique à température ambiante jusqu'à dissolution complète du PVA.
- Réfrigérer la solution pendant 12 heures pour éliminer les bulles d'air.
- Peser 2 g de ZnO et les disperser dans 50 ml d'eau distillée.
- Agiter vigoureusement la suspension jusqu'à obtention d'une dispersion homogène.
- Peser 1 g de ZrSiO₄ et les disperser dans 30 ml d'eau distillée.
- Agiter vigoureusement la suspension jusqu'à obtention d'une dispersion homogène.
- Préparer une solution à 5% (p/v) d'AlCl₃ (en dissolvant 5 g d'AlCl₃ dans 100 ml d'eau distillée).
- Mélanger la solution de PVA, la suspension de ZnO et la suspension de ZrSiO₄ dans un rapport de 5:2:1 respectivement.
- Agiter vigoureusement le mélange jusqu'à obtenir une solution homogène

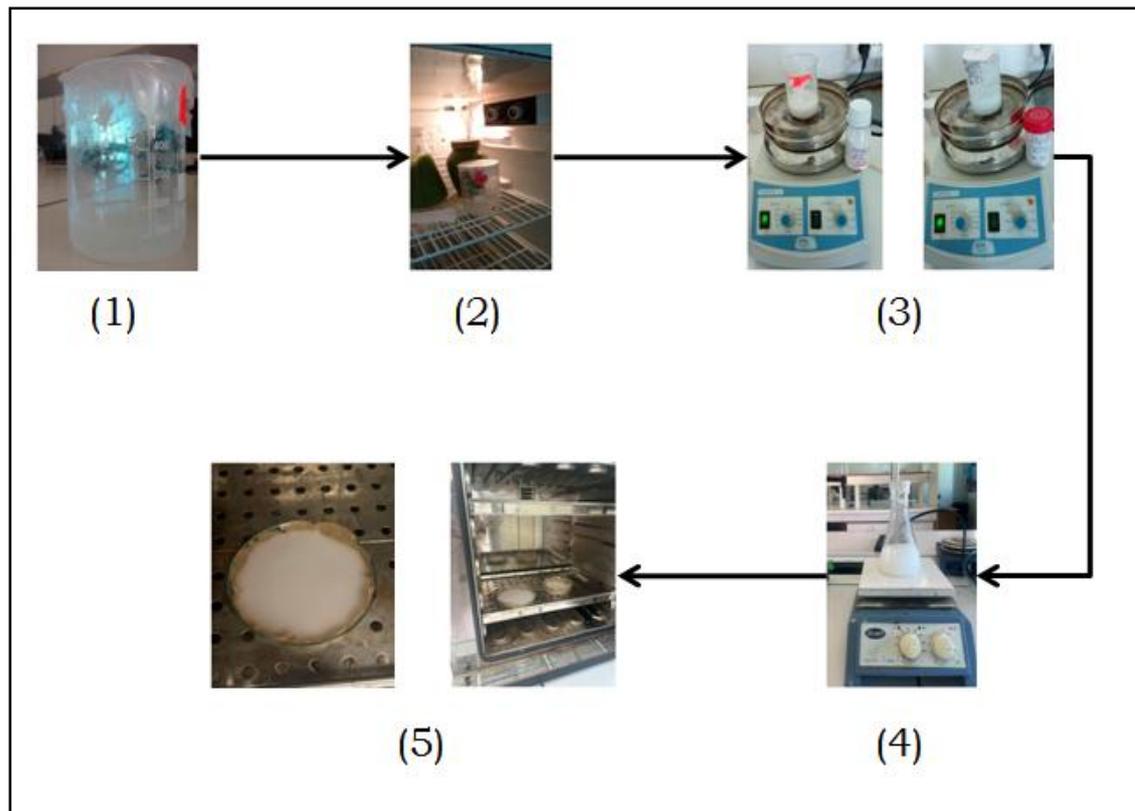


Figure III.1 : Etapes de préparation des membranes

- Ajouter lentement la solution de chlorure d'aluminium (AlCl_3) tout en continuant à agiter jusqu'à obtention d'un mélange uniforme.
- Verser le mélange sur une plaque en verre recouverte de papier sulfurisé, l'étaler uniformément à l'aide d'une spatule.
- Sécher la membrane dans une étuve à 60°C pendant 24 heures.

III.2. CARACTERISATION DES MEMBRANES :

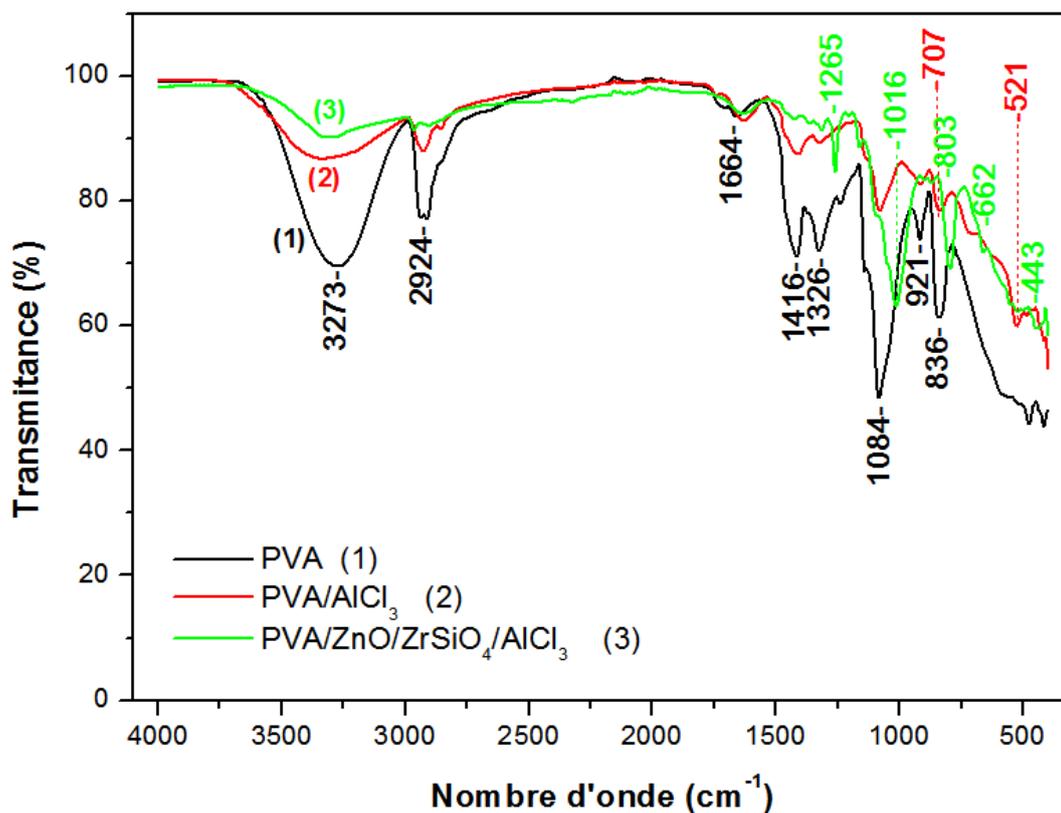
III.2.1. Spectroscopie infrarouge :

La figure III.2 montre les spectres infrarouges de différentes membranes synthétisées à base de PVA :

- ✓ PVA
- ✓ PVA/ AlCl_3
- ✓ PVA/ $\text{ZnO}/\text{ZrSiO}_4/\text{AlCl}_3$

Les bandes de transmittance des trois membranes synthétisé centrée à 3273 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation du groupement hydroxyle du polyvinyl alcool, on observe l'intensité de cette bande diminue avec l'incorporation des aditifs AlCl_3 , ZnO et ZrSiO_4 , ce qui indique l'interaction de ces éléments avec la liaison $-\text{OH}$. Les bandes observées à 2924 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H.

Les pics observés à 1664 cm^{-1} indiquent clairement l'existence d'un étirement due aux groupements $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ formé lors de la réaction de réticulation du PVA, qui entraîne la formation d'un ester insaturé par réticulation intermoléculaire ou intramoléculaire. Une telle structure a également été observée par Huang et al. Et Y. Abou El-Reash et al. [38,39].



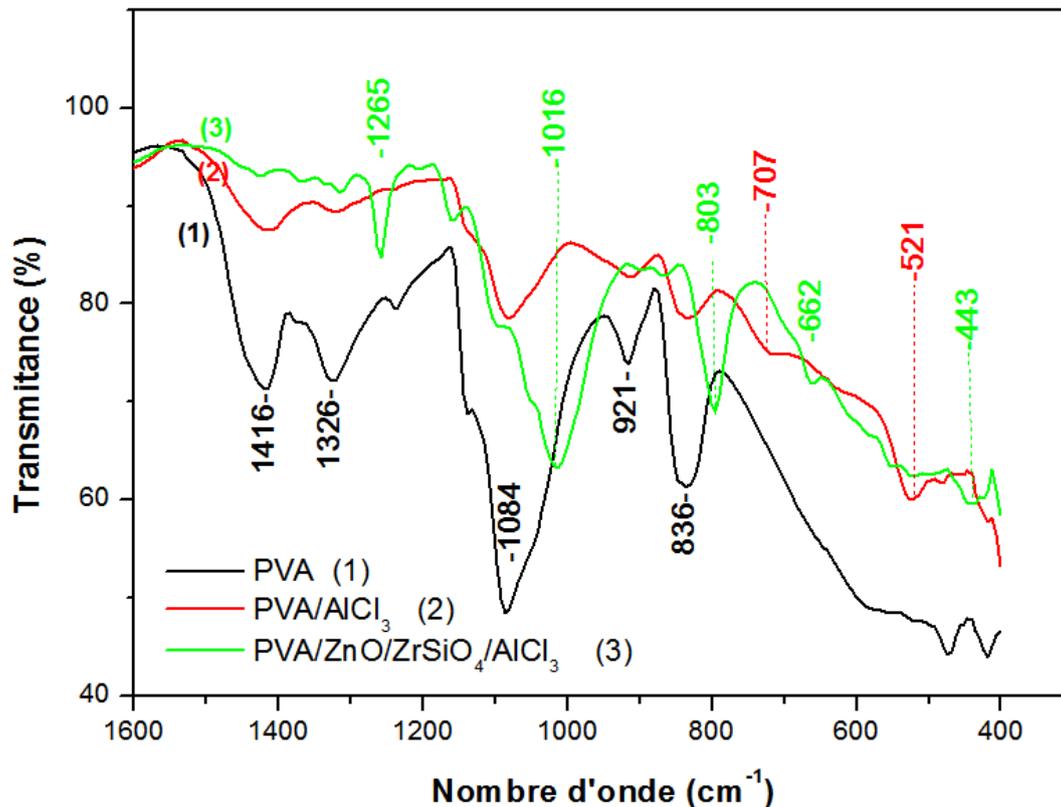


Figure III.2 : Spectre infrarouge des différentes membranes synthétisées

Une bande d'absorption à 1016 cm^{-1} correspondant à l'étirement de la liaison Si-O est également observée. Quant à la bande à 521 cm^{-1} elle est à l'élongation de la liaison Al-O. D'autres bandes caractéristiques sont observées, celle à 1416 cm^{-1} dues aux vibrations de flexion de la liaison O-H, celles à 1084 cm^{-1} et 836 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H et C-O, respectivement, ces bandes d'absorption dans les membranes modifiées se déplacent légèrement vers de faibles longueurs d'onde à 1075 et 803 cm^{-1} en raison de la modification de la structure de la membrane [40].

III.2.2. Microscope électronique a balayage :

Les images MEB représentées dans la figure III .3 révèlent une surface de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ présentant une texture globalement rugueuse et poreuse. Les pores visibles sur cette échelle indiquent une structure hétérogène, caractéristique des membranes composées de matériaux mixtes. La rugosité observée est due à l'incorporation des particules de ZnO et de ZrSiO₄, qui contribuent à la formation de ces microstructures. Ces particules apparaissent sous forme de grains dispersés de manière inégale à travers la surface de la membrane, influençant ses propriétés mécaniques et optiques.

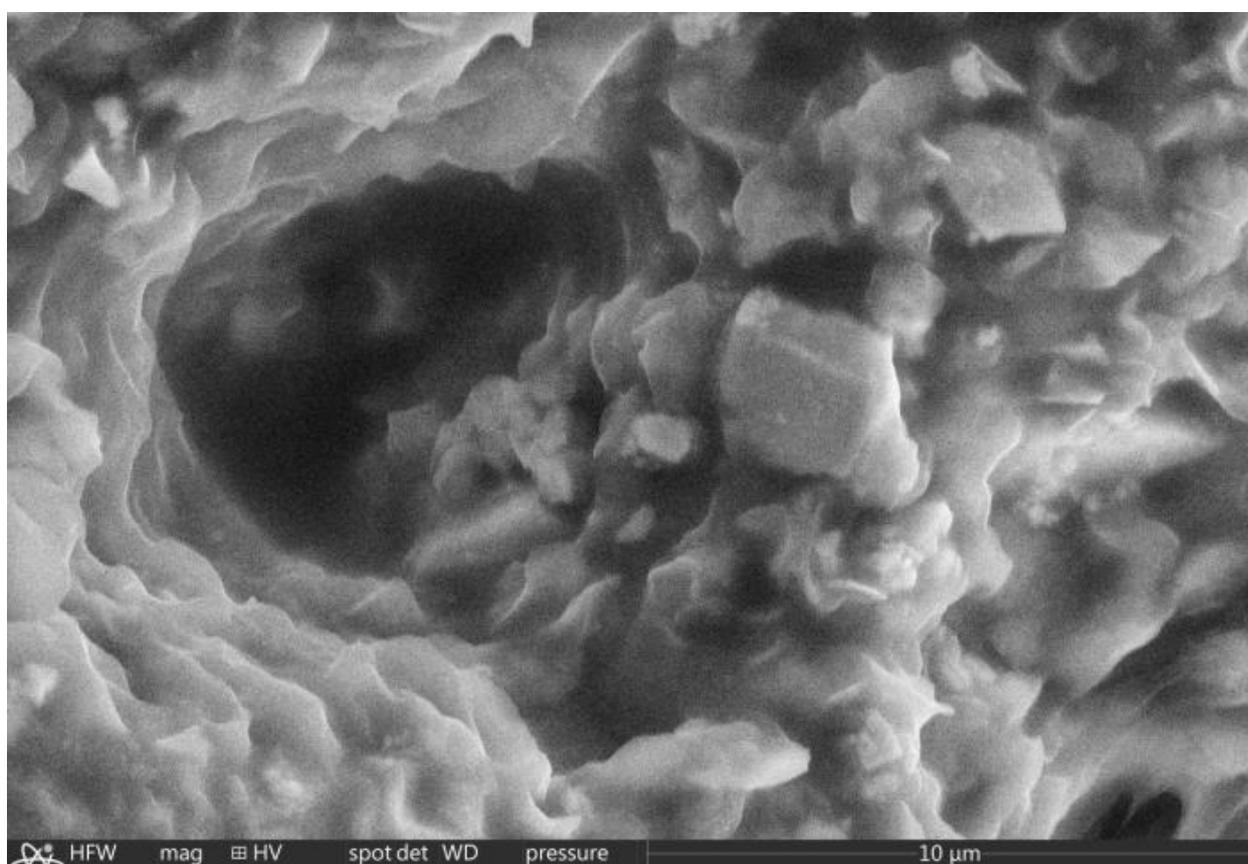
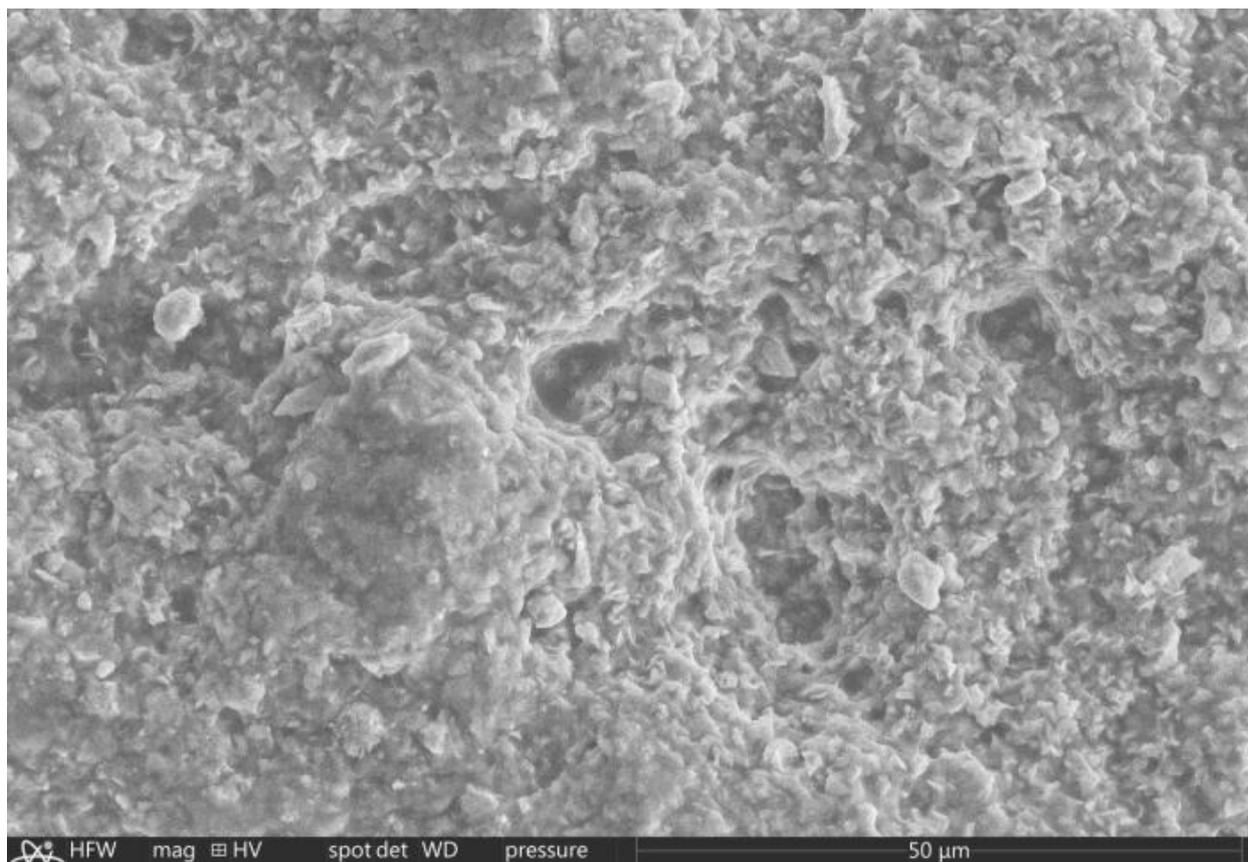


Figure III.3 : Images MEB de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃

En se rapprochant à une échelle de 10 μm , l'image MEB offre une vue plus détaillée de la membrane. À cette échelle, on observe clairement les particules cristallines de ZnO et de ZrSiO₄ incrustées dans la matrice de PVA. Les particules de ZnO, bien que plus petites, montrent une dispersion relativement non uniforme, tandis que les particules de ZrSiO₄, généralement plus grandes, sont distribuées de manière aléatoire. Ces particules confèrent à la membrane une structure cristalline distincte, augmentant sa rigidité et sa stabilité thermique.

Les études de membranes composites similaires montrent des tendances cohérentes [41] sur les membranes PVA/ZnO indique que l'incorporation de ZnO augmente la porosité et améliore les propriétés antibactériennes de la membrane.

III.2.3. Spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX):

L'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) a fourni la composition élémentaire de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ (Tableau III.1).

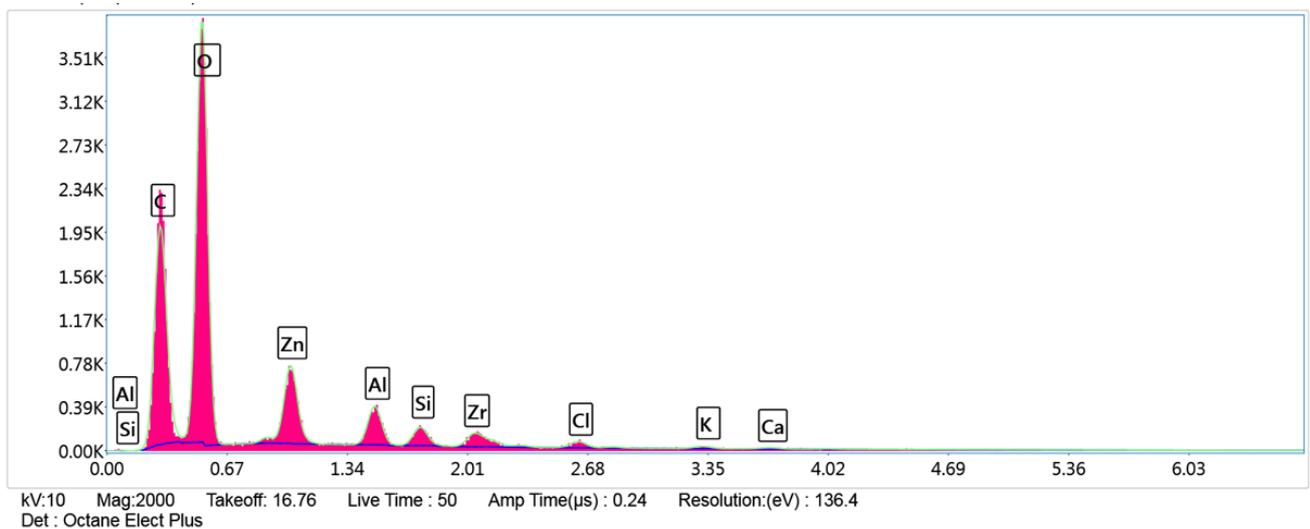


Figure III.4 : Spectre EDX de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃

Les résultats EDX montrent une composition riche en oxygène (48,37 % massique) et en carbone (34,12 % massique), reflétant la matrice de PVA. La présence significative de zinc (8,88 % massique) et de zirconium (2,59 % massique) confirme l'incorporation des particules de ZnO et de ZrSiO₄ dans la membrane. L'aluminium (2,80 % massique) et le chlore (0,93 % massique) indiquent l'ajout d'AlCl₃, contribuant à la stabilité chimique et mécanique de la membrane.

Tableau III.1 : Composition élémentaire de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃

Eléments	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	34,12	45,60
O	48,37	48,51
Al	2,80	1,67
Si	1,38	0,79
Cl	0,93	0,42
K	0,53	0,22
Ca	0,39	0,16
Zn	8,88	2,18
Zr	2,59	0,46

En comparaison, notre membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ présente une structure et des propriétés similaires à celles observées dans d'autres travaux [42], confirmant que la combinaison de ZnO et de ZrSiO₄ dans une matrice de PVA produit la même chose une membrane robuste avec une surface poreuse et rugueuse, adaptée à diverses applications industrielles et environnementales.

III.2.4. Angle de contact :

L'angle de contact permet d'identifier le caractère hydrophobe ou hydrophile des matériaux. Plus la valeur est grande (en général > 90°) le matériau est hydrophobe ; et plus la valeur de l'angle de contact est petite (< 90°) le matériau est hydrophile [43]. La (figure III.5) illustre les mesures de l'angle de contact membrane/eau des différentes membranes.

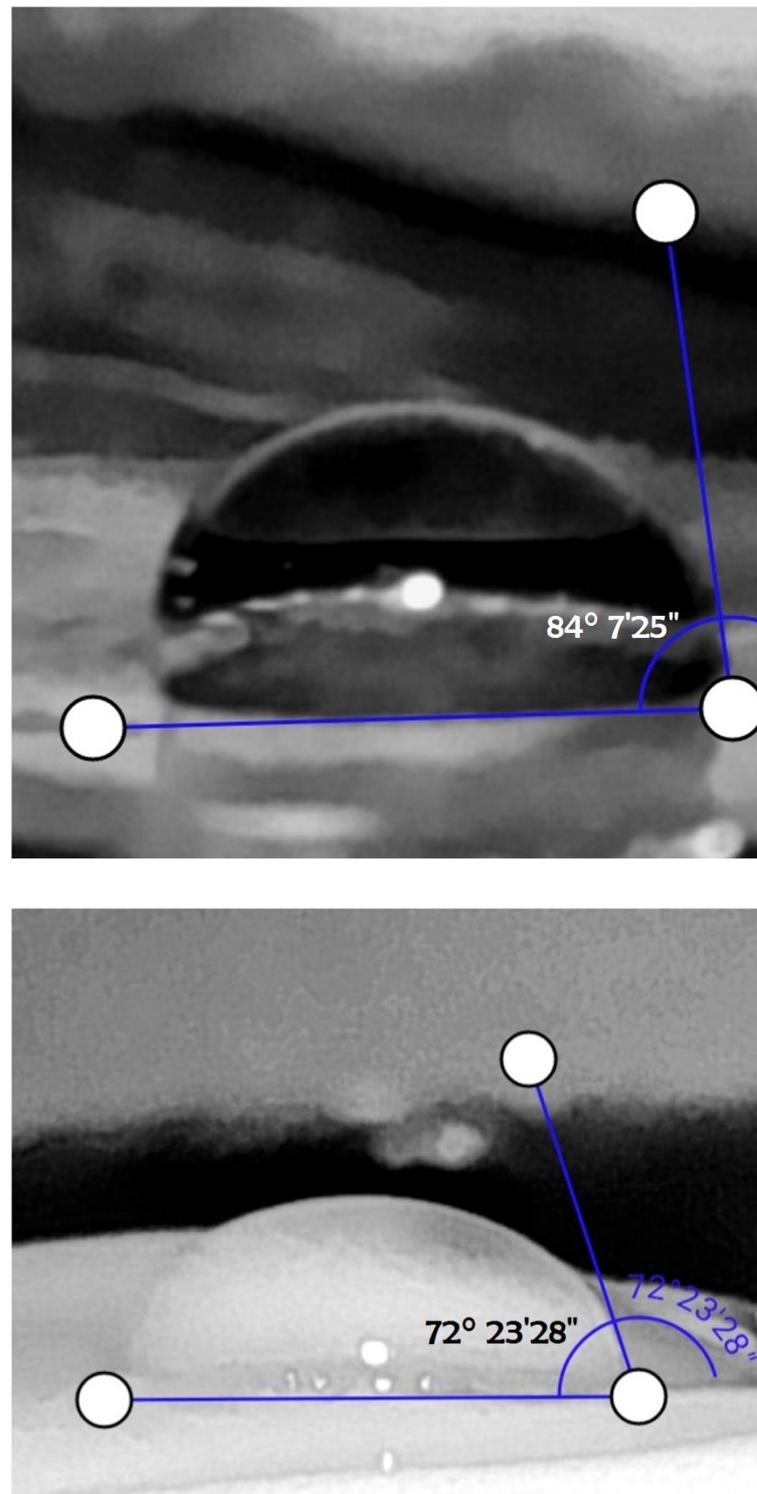


Figure III.5 : Angle de contact eau/membrane a : PVA/AlCl₃, b : PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃

Les mesures ont révélé des angles de contact de 84° 7' 25" pour la membrane PVA/AlCl₃ et de 72° 23' 28" pour la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃. Ces valeurs indiquent que la membrane PVA/AlCl₃ est modérément hydrophile, tandis que l'incorporation de ZnO et de ZrSiO₄ dans la membrane PVA/AlCl₃ augmente son hydrophilicité, bien que de manière limitée. En comparaison, le Nafion, un ionomère largement utilisé dans les applications d'électrolyse,

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

En conséquence, bien que les membranes PVA/AlCl₃ et PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ présentent des améliorations notables, elles restent moins performantes que le Nafion pour des applications nécessitant une forte hydrophilicité et une interaction substantielle avec des solutions aqueuses. L'augmentation de l'hydrophilicité de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ peut améliorer la perméabilité à l'eau, la capacité de flux, et l'efficacité de filtration. La membrane est mieux adaptée aux applications nécessitant une forte interaction avec des solutions aqueuses, telles que la filtration, la purification de l'eau, et les capteurs biologiques.

III.2.5. Mesure de sorption :

On observe que Les expériences de mesure de sorption des différentes membranes synthétisées à base de PVA dans l'eau et le cyclohexane révèlent des différences notables en termes de capacité de gonflement (tableau III.2).

Tableau III.2 :Résultats des mesures de sorption :

Membrane	S%	
	Eau	cyclohexane
PVA	37,24	soluble
PVA/AlCl ₃	180	0,45
PVA/ZnO/ZrSiO ₄ /AlCl ₃	203,71	2,21

Dans l'eau, le PVA pur affiche un taux de gonflement de 37,24 %, ce qui est attendu étant donné la nature hydrophile du PVA. Lorsque le PVA est combiné avec du chlorure d'aluminium (PVA/AlCl₃), la capacité de sorption augmente drastiquement à 180 %, suggérant une interaction significative entre les ions Al³⁺ et les groupes hydroxyles du PVA, ce qui renforce son affinité pour l'eau. L'incorporation supplémentaire de ZnO et ZrSiO₄ dans la matrice PVA/AlCl₃ (PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃) élève encore d'avantage le taux de sorption à 203,71 %. Cette augmentation peut être attribuée aux sites supplémentaires d'adsorption d'eau introduits par les nanoparticules de ZnO et ZrSiO₄, combinés avec l'effet d'AlCl₃.

En comparaison, dans le cyclohexane, le PVA pur se dissout complètement, ce qui indique une forte interaction entre le polymère et le solvant. Cependant, l'ajout de AlCl_3 rend le PVA insoluble et réduit son taux de gonflement à seulement 0,45 %. Cette modification structurale, induite par AlCl_3 , semble diminuer l'interaction du PVA avec le cyclohexane. De plus, la combinaison de ZnO , ZrSiO_4 et AlCl_3 dans le PVA maintient le polymère insoluble, mais permet un léger gonflement (2,21 %), suggérant une structure plus rigide et moins interactive avec le cyclohexane comparée au PVA pur.

Ces résultats sont cohérents avec d'autres travaux de recherche qui montrent que la modification des polymères avec des nanoparticules et des sels métalliques peut augmenter leur capacité de sorption dans des environnements aqueux tout en réduisant leur solubilité et leur gonflement dans les solvants organiques. Par exemple, des études sur des membranes de PVA modifiées[44] confirmant l'efficacité de ces modifications pour ajuster les propriétés des membranes pour des applications spécifiques.

III.2.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer la résistance de la membrane $\text{PVA}/\text{ZnO}/\text{ZrSiO}_4/\text{AlCl}_3$ dans une cellule à deux électrodes et d'un électrolyte de H_2SO_4 (0,15M). La figure III.6 montre des spectres typiques enregistrés au potentiel d'abandon en utilisant une électrode de travail inattaquable en platine et une contre électrode en platine de même surface (\varnothing : 1 cm). On observe un arc de cercle aux fortes fréquences qui traduit l'impédance de la membrane solide et une droite diffusionnel. L'intersection du spectre avec l'axe des réels à haute fréquence donne la résistance de l'électrolyte (H_2SO_4) et la membrane.

Etant donné que l'acide sulfurique est un acide fort et concentré, la valeur tirée de cette intersection peut être confondue avec la résistance de la membrane $\text{PVA}/\text{ZnO}/\text{ZrSiO}_4/\text{AlCl}_3$ - H_2SO_4 . On observe que la résistance de l'électrolyte H_2SO_4 0,15M sans membrane est de l'ordre de $1323\Omega\cdot\text{cm}^2$, ainsi que la résistance de l'électrolyte avec la membrane $\text{PVA}/\text{ZnO}/\text{ZrSiO}_4/\text{AlCl}_3$ membrane est de l'ordre de $1428\Omega\cdot\text{cm}^2$ (tableau III.2).

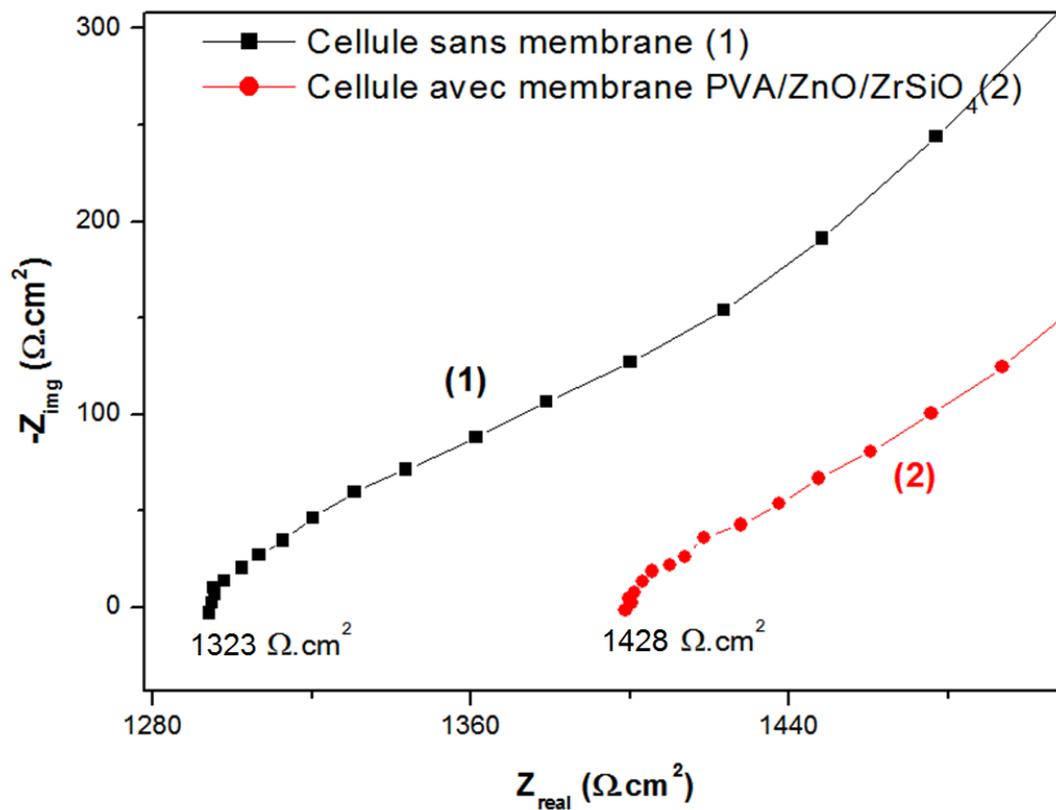
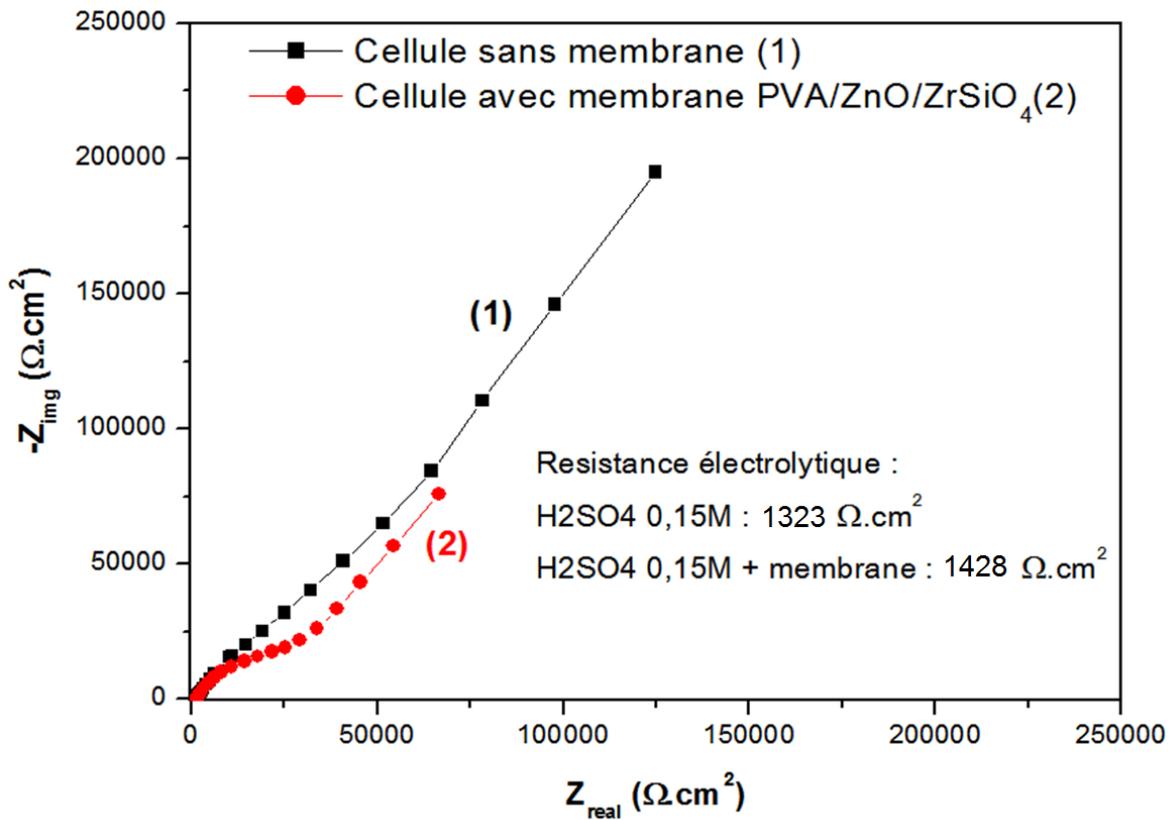


Figure III.6 : Diagramme spectroscopie d'impédance d'une cellule électrochimique sans (1) et avec (2) membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃

Tableau III.3 : Résultats de simulation des diagrammes des impédances.

	Sans membrane	Avec membrane
R électrolytique (Ohm.cm²)	1323	1428
R transfert de charge (KOhm.cm²)	95,45	33,66
Q μF.s^(a - 1)	20,67	21,1
n	0,73	0.76

III.3. ETUDE DE STABILITE DE LA MEMBRANE :

L'étude de stabilité de la membrane par la spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée en utilisant la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ dans une cellule à deux électrodes et d'un électrolyte de H₂SO₄ (0,15M). Les mesures d'impédances ont été effectuées après chaque cycle de charge/décharge par voltampérométrie cyclique (figure III.7a) dans un domaine de balayage compris entre 0 et 0,8V à une vitesse de balayage 50 mV/s dans le même électrolyte.

Les spectres d'impédance (figure III.7b) enregistrés au potentiel d'abandon indique un arc de cercle aux fortes fréquences qui traduit l'impédance de la membrane solide et une droite diffusionnel, les trois courbes enregistrées sont presque similaires, sauf on observe une diminution de la résistance de l'électrolyte support de 1,4 KΩ.cm² après le premier cycle de charge/décharge jusqu'à 1,36 KΩ.cm² après le deuxième cycle de charge/décharge et 1,33 KΩ.cm² après le troisième cycle de charge/décharge. Cette réduction progressive de la résistance de l'électrolyte support indique une amélioration de la conductivité ionique de la membrane après chaque cycle de charge/décharge. Cela peut être attribué à une meilleure imprégnation de l'électrolyte dans la membrane ou à des changements structurels mineurs qui favorisent le transport ionique. Les résultats suggèrent que la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ conserve une stabilité électrochimique satisfaisante, avec une légère amélioration de la conductivité après plusieurs cycles de charge/décharge.

Comparé à d'autres membranes rapportées dans la littérature, telles que celles à base de Nafion, la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ démontre une performance stable et potentiellement compétitive pour des applications électrochimiques. Toutefois, une comparaison directe avec les résultats obtenus pour le Nafion, souvent considérée comme une référence,

révélerait des différences significatives en termes de conductivité ionique et de stabilité à long terme.

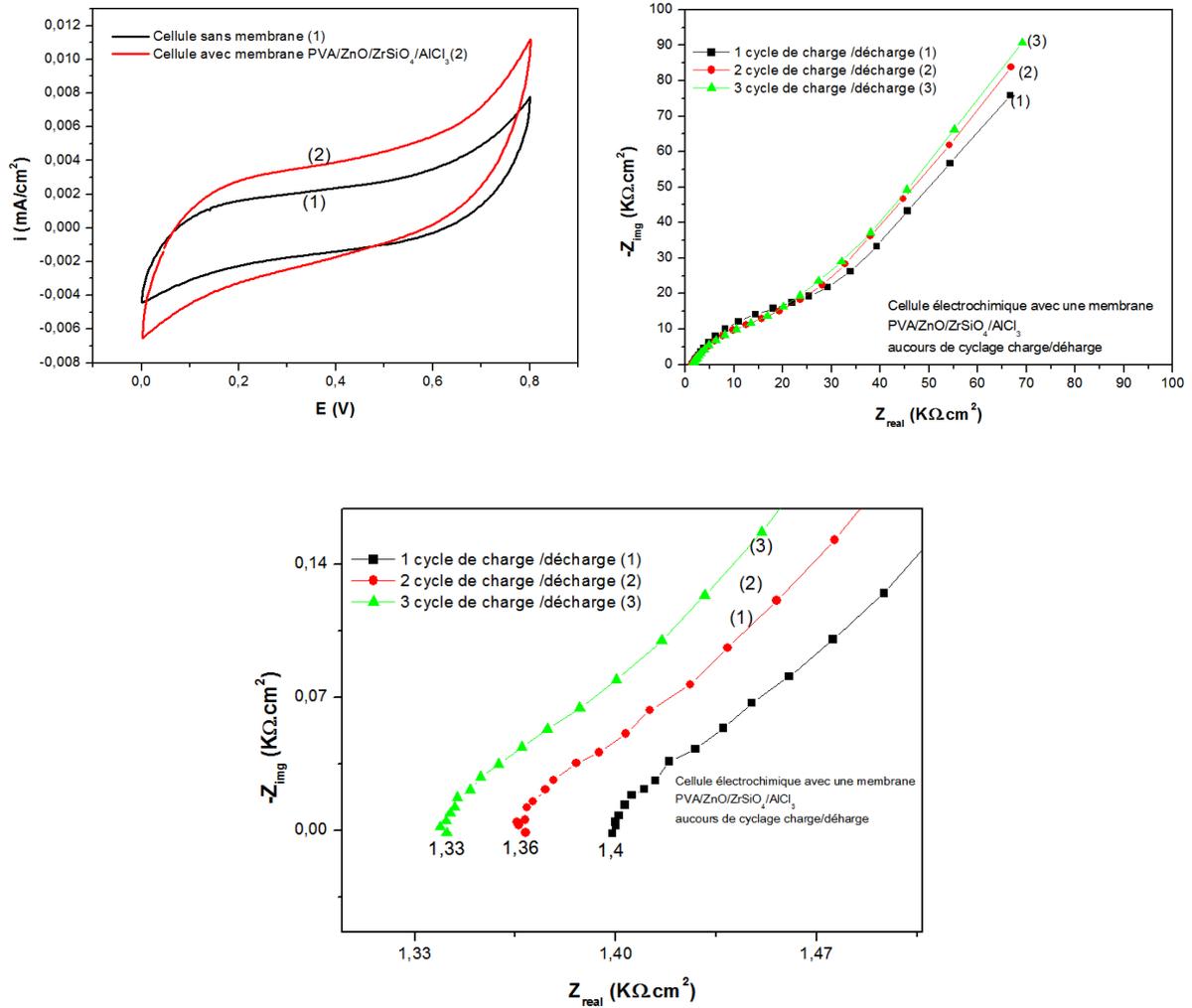


Figure III.7 : a : Courbes de charge/décharge par voltampérométrie cyclique avec la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ b : diagramme spectroscopie d'impédance d'une cellule électrochimique avec la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ c : agrandissement des courbes d'impédance.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a porté sur la synthèse et la caractérisation de trois types de membranes différentes : PVA, PVA/AlCl₃ et PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃. À travers une série de techniques analytiques avancées, nous avons pu explorer en profondeur les propriétés physico-chimiques de ces membranes et évaluer leur potentiel pour diverses applications.

La spectroscopie infrarouge a confirmé la présence des matériaux tels que le ZnO et le ZrSiO₄ dans la matrice de PVA, grâce aux bandes caractéristiques à 1016 cm⁻¹ pour Si-O, 521 cm⁻¹ pour Al-O, et 500 cm⁻¹ pour ZnO. Les images obtenues par microscope électronique à balayage ont clairement montré la distribution des particules de ZnO et ZrSiO₄, mettant en évidence une dispersion relativement non uniforme pour ZnO mais une incorporation plus uniforme pour ZrSiO₄.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) ont confirmé la présence des éléments constitutifs, validant ainsi la composition des membranes PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃. L'angle de contact a révélé une augmentation de l'hydrophilicité de la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ par rapport à PVA/AlCl₃, suggérant des modifications significatives dans les propriétés de surface après l'incorporation de ZnO et ZrSiO₄.

Les mesures de sorption ont démontré une amélioration marquée de la capacité de sorption, passant à 203,71 % pour la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃, ce qui souligne l'efficacité accrue de ces membranes pour l'adsorption d'eau et d'autres liquides, crucial pour des applications comme la purification de l'eau.

Enfin, l'étude de stabilité par spectroscopie d'impédance électrochimique a montré que la membrane PVA/ZnO/ZrSiO₄/AlCl₃ conserve une stabilité électrochimique satisfaisante, avec une légère amélioration de la conductivité après plusieurs cycles de charge/décharge, ouvrant ainsi la voie à des applications potentielles dans des dispositifs électrochimiques avancés.

En perspective, pour approfondir cette recherche, plusieurs perspectives sont envisageables. Premièrement, il est nécessaire d'explorer des méthodes visant à améliorer la dispersion et l'uniformité des particules de ZnO et ZrSiO₄ dans la matrice de PVA, afin d'optimiser l'efficacité de sorption et les propriétés de perméabilité. Deuxièmement, il est crucial de tester ces membranes dans des environnements réels pour évaluer leur performance dans des applications telles que la purification de l'eau, la séparation de gaz et les dispositifs biomédicaux.

Troisièmement, il convient d'effectuer des études de durabilité à long terme, en particulier dans des conditions extrêmes ou lors de cycles de charge/décharge prolongés. Enfin, il serait bénéfique d'explorer l'incorporation d'autres nanomatériaux ou agents de renforcement pour continuer à améliorer les propriétés spécifiques de ces membranes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Définition de l'UPAC (<http://www.iupac.org>)
- [2][https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Membrane_\(chimie\)#:~:text=Le%20concept%20de%20membrane%20date,la%20potabilit%C3%A9%20de%20l'eau](https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Membrane_(chimie)#:~:text=Le%20concept%20de%20membrane%20date,la%20potabilit%C3%A9%20de%20l'eau). le 28/03/2022
- [3]M.Ulbricht. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, (47 : 22172262),2006.
- [4] R. Audinos. Membranes semi-permeables - Generalites. Techniques de l'ingenieur,(K360), 1999.
- [5]C.Causserand.Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Caracterisation des membranes. Techniques de l'ingenieur, (J2792), 2015.
- [6] J. Mulder. Basic principles of membrane technology. Springer Science and Business Media - Edition 2 : 2012 - 940091766X. 9789400917668.
- [7] J.C. Remigy and S. Desclaux. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Presentation des membranes et modules. Techniques de l'ingenieur, (W4090 V1), 2007.
- [8] lobna chaaban-Dammak 2007 Etude des propriétés physico-chimique et de la microstrucure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non , en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et a différentes températures (thèse de doctorat)
- [9] T. Xu, J. Membr. Sci., 263 (2005) 1.
- [10] K. Hideo, K. Tsuzura, H. Shimizu, Ion exchange membranes, in: K. Dorfner (Ed.), Ion Exchangers, Walter de Gruyter, Berlin, 1991.
- [11] L. Lebrun, E.D. Silva et M. Métayer, Rev. Roum. Chim, 52(2007) 403.
- [12] H. Strathmann, B. Bauer, H.J. Rapp, Chem. Tech., 78 (1993) 17.
- [13] L. Lebrun, E.D. Silva, G. Pourcelly, M. Métayer, J. Membr. Sci., 227 (2003) 95.
- [14] Y. Yokoyama, A. Tanioka, K.J. Miyasaka, J. Membr. Sci., 43 (1989) 165.
- [15] Ch. Mustapha, Thèse de PhD., Université de Toulouse, France (2009).
- [16] S. Bourdon and A. Baudot. Filtration membranaire (OI, NF,UF) –Applications diverses. Techniques de l'ingenieur, (J2796 : V2), 2006.
- [17] G.M. Rios. Introduction aux enjeux des procedes membranaires. Techniques del'ingenieur, (J2842 : V1), 2012.
- [18] P. Aimar. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Mise en oeuvre et performances. Techniques de l'ingenieur, (W4110 : V1), 2006.
- [19] H. Strathmann and K. Kock. Formation mechanism of phase inversion membranes.Desalination,(21,241255:[https://doi.org/10.1016/S00119164\(00\)88244-2](https://doi.org/10.1016/S00119164(00)88244-2)), 1977.

- [20] G. George, N. Bhoria, S. AlHallaq, A. Abdala, and V. Mittal. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. *Separation and purification technology*, (158 :333-356), 2016.
- [21] G. Daufin, J-P Escudier, H. Carrere, S. Berot, L. Fillaudeau, and M. Decloux. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. *Institution of Chemical Engineers*, (79C : 89), 2001.
- [22] B.V. Bruggen, C. Vandecasteele, T.V. Gestel, W. Doyen, and R. Leysen. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environnemental Progress*, (22 : 1), 2003.
- [23] X. Shi, K.Y. Leong, and H.Y. Ng. Anaerobic treatment of pharmaceutical wastewater : A critical review. *Bioresource Technology*. (245 : 1238-1244 <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.150>),2017.13
- [24] J.C. Cicile. Distillation. absorption - Etude pratique. *Techniques de l'ingenieur*.(J2610 : V2), 2001.
- [25] F. Macedonio and E. Drioli. Membrane engineering for green process engineering. *Engineering*,(3:290298 :<http://dx.doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.026>), 2017.
- [26] Bp. BP statistical review of world energy. BP, (66), 2017
- [27]L.NabzarandJ.L.Duplan.Panorama2011.IFPEnergiesNouvelles,(www.ifpenenergiesnouvelles.com), 2011.
- [28]<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305791902138>
- [29]<https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/polymeric-membrane> 03/05/2024
- [30] M. J. Salar-Garcia, V. M. Ortiz-Martinez, A. P. de los Rios, and F. J. Hernandez-
- [31] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, L. Zerroual, S. Walter, *Solid State Ionics*, 337 (2019)
- [32] S.S. Zhu, L.H. Tang, B. Yue, B.F. Lin, *Acta Chem. Sin.*, 57 (1999) 533.
- [33] C. Justin Raj, K.B.R. Varma, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 649.
- [34] E. Sheha, M.K. El-Mansy, *J. Power Sources*, 185 (2008) 1509.
- [35]https://www.mdpi.com/journal/polymers/special_issues/synthesis_polym_membranes_medical_appli 03/05/2024
- [36][https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Infrarouge#:~:text=Le%20rayonnement%20infrarouge%20\(IR\)%20est,en%20utilisant%20une%20cam%C3%A9ra%20thermique.](https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Infrarouge#:~:text=Le%20rayonnement%20infrarouge%20(IR)%20est,en%20utilisant%20une%20cam%C3%A9ra%20thermique.) 15/05/2024
- [37]<https://www.linseis.com/fr/grandeurs-mesurees/angle-de-contact/>

[38] Huang RYM, Rhim JW. Modification of Poly (viny1 alcohol) using maleic acidand its application to the separation of acetic acid-water mixtures by thepervaporation technique. Polym Int. 1993;30:129–35.

[39]Abou El-Reash YG, Abdelghany AM, Elrazak AA. Removal and separation ofCu(II) from aqueous solutions using nano-silver chitosan/polyacrylamidemembranes. Int J BiolMacromol. 2016;86:789–98.

[40] Qingmei Zhu, Xianghui Wang, Xiuqiong Chen, Changjiang Yu, Qi Yin, Huiqiong Yan, Qiang Lin, “Fabrication and evaluation of melamine-formaldehyde resin crosslinked PVA composite coating membranes with enhanced oxygen barrier properties for food packaging” Royal Society of Chemistry, 11 (2021) 14295.

[41]Rong Zhang, Yihao Wang, Donghui Ma, Saeed Ahmed, Wen Qin, Yaowen Liu, “Effects of ultrasonication duration and graphene oxide and nano-zinc oxide contents on the properties of polyvinyl alcohol nanocomposites”, UltrasonicsSonochemistry, 59 (2019) 104731

[42] BuzuayehuAbebe, H C Anand Murthy, Enyew Amare Zereffa, YeshanehAdimasu, “Synthesis and characterization of ZnO/PVA nanocomposites for antibacterial, Inorganic And Nano-Metal Chemistry and electrochemical applications”, (2020) 1-12, <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1814338>

[43] K.Boussu, Influence of membrane characteristics on flux decline and retentioninnanofiltration, Université Leuven, Belgium, (2007).

[44] A. Allel, « *Synthèse et caractérisation d'une membrane polymérique sélective à base d'un polymère organique* », thèse doctorat, UNIV. SAAD DAHLAB BLIDA 1, 2021.