REBUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Recherche Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

## Présentation

**En vue de l'obtention du**

## Diplôme de Master

***Filière : Chimie***

***Option : Chimie physique et analytique***

**Présentée par :**

Mademoiselle **DINEDANE Imen**

# Thème

# Etude d'une membrane composite en montmorillonite et polymère par spectrométrie

**Soutenu le 02/07/2017 devant les membres de jury :**

| | | |
|---|---|---|
| **Président : SELLES Chaouki** | **Docteur** | **UAB de Tlemcen** |
| **Examinateur : NEGADI Amina** | **Professeur** | **UAB de Tlemcen** |
| **Encadreur : DAHMANI Benamar** | **professeur** | **UAB de Tlemcen** |

**2016-2017**

# *DEDICACES*

*Je dédie ce travail*

*À mon père*

*À ma mère*

*À mes frères*

*Et à tous ceux qui me sont chers*

# Remerciements

*Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour m'avoir donné beaucoup de patiences et de courages.*

*J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur Pr Benamar DAHMANI, responsable de master chimie physique et analytique pour m'avoir constamment guidé tout au long de mon projet et pour ces précieux conseils qu'il ma donnés, et sa serviabilité, disponibilité et ces conseils constructifs.*

*Sans pour autant oublier monsieur le Dr Moustapha CHABAANE.*

*Aussi, Je tiens à remercier, le président de jury, Dr Selles chaouki , et l'examinateur, Pr Amina NEGADI , pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce ²travail.*

*Je remercie également tout les membres du laboratoire de Recherche Spectrochimie et pharmacologique structurale, où j'ai accompli ce travail, pour leurs aides et leurs conseils.*

*Ainsi, j'attache mes sincères remercîments à tous mes camarades qui m'ont soutenue.*

# Liste des figures

**Figure I.1:** Membrane sélective

**Figure I.2:** structure de la montmorillonite

**Figure I.3 :** Méthode d'inversion de phase

**Figure II.1:** Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif

**Figure II.2 :** Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier.

**Figure II.3 :** Principe de la loi de Bragg

**Figure II.4 :**Schema d'une téte de mesure

**Figure II.5 :**les différents formes de l'analyse thermique

**Figure III.1:** photo de membrane

**Figure III.2:** Appareil de l'infrarouge

**Figure III.3:** photos des étapes utilisées

**Figure III.4:** appareil de diffraction des rayons X (DRX)

**Figure III.5 :** (a) coupelle, (b) passeur automatique

**Figure III.6 :** appareil d'Analyse thermogravimétrie

**Figure IV.1 :** Spectre IR de la membrane sans argile (M1)

**Figure IV.2 :** Spectre IR de PVDF

**Figure IV.3 :** spectre IR de PVP

**Figure IV.4 :** Spectre IR de la membrane avec 0.125g d'argile (M2)

**Figure IV.5 :** Spectre IR de la montmorillonite

**Figure IV.6 :** Spectre IR de la membrane avec 0.25g d'argile (M3)

**Figure IV.7 :** Spectre IR de la membrane avec 0.50g d'argile (M4)

**Figure IV.8:** Diffractogramme RX de membrane pure M1

**Figure IV.9:** Diffractogramme RX de PVDF

**Figure IV.10:** Diffractogramme RX de PVP

**Figure IV.11:** Diffractogramme RX de membrane M2 avec 0.125g d'argile et
MMT=Montmorillonite,Q=Quartz

**Figure IV.12 :** Diffractogramme RX de l'argile brute

**Figure IV.13 :**Diffractogramme RX de membrane M3 avec 0.25 d'argile

**Figure IV.14:** Diffractogramme RX de membrane M4 avec 0.5 d'argile

**Figure IV.15:** Courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) de la membrane-argile M3

# Liste des tableaux

**Tableau I.1:** Procédés de séparation membranaire et leurs applications

**Tableau II.1 :** Exemple de techniques d'analyse thermique

**Tableau IV.1 :** Principales bandes IR et leurs type de vibration (membrane M1)

**Tableau IV.2:**Principales bandes IR et leurs type de vibration (PVDF)

**Tableau IV.3:**Principales bandes I.R et leurs type de vibration (PVP)

**Tableau IV.4:** Principales bandes IR et leurs type de vibration (membrane M2)

**Tableau IV.5:** Principales bandes I.R et leurs type de vibration (montmorillonite)

**Tableau IV.6 :** Principales bandes IR et leurs type de vibration (membrane M3)

**Tableau IV.7 :** Principales bandes IR et leurs type de vibration (membrane M4)

**Tableau IV.8 :** Liste des pics DRX de Membrane M1

**Tableau IV.9:** liste des pics DRX de membrane M2

**Tableau IV.10:** listes des pics DRX de membrane M3

**Tableau IV.11:** liste des pics DRX de membraneM4

# Liste des abréviations

**A** Perméabilité

**ATD** Analyse thermique différentielle

**ATG** Analyse thermogravimétrique

**DRX** Diffraction des rayons X

**DMF** Diméthylformamide

**Da** Dalton

**E** Energie

**JP** Flux de Përmet

**IR** Spectroscopie infrarouge

**IRTF** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

**MF** Microfiltration

**$M_f$** Miroir fixe

**$M_m$** Miroir mobile

**MIR** Moyenne infrarouge

**NF** Nanofiltration

**PVDF** Poly vinylidene fluorine

**PVP** Polyvinylpyrrolidone

**p** Pression

**PET** Polyéthylène terephthalate

**$R_m$** Résistivité

**RO** Osmose inverse

**SC** Seuil de coupure

**TR** Taux de rétention

**UF** Ultrafiltration

# Sommaire

**INTRODUCTION GENERALE…….1**

**CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE……....1**

**I.1.GENERALITE……3**

**I.2.DEFINITION DE LA MEMBRANE……4**

**I.2.1.Classification d'après la porosité……...……4**

**I.2.2.Classification d'après la morphologie…… 4**

**I.3. Caractéristiques des membranes…….……...……..... 5**

**I.4.DIFFERENTS TYPES DE PROCEDE MEMBRANAIRES…….……...…..7**

**I.5.LES MEMBRANES MIXTES……..…….... 8**

**I.5.1.les argiles …….8**

**I.5.2.les polymères……...12**

**I.6. Méthode utilisée pour la synthèse des membranes.....….14**

**CHAPITRE II :LES METHODES SPECTROSCOPIQUE ..... 15**

**II.1.INTRODUCTION..... 16**

**II.2.LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR) ..... 16**

**II.3.DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) ..... 24**

**II.4.ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) ..... 27**

**CHAPITRE III :PARTIE EXPERIMENTALE ..... 29**

**III.1.PRODUITS CHIMIQUES ET MATIERES PREMIERES UTILISEES ..... 30**

**III.2.PREPARATION DES MEMBRANES……..…… 30**

**III.3.LES METHODES DE CARACTERISATION DES MEMBRANES ..... 30**

**CHAPITRE IV :RESULTATS ET DISCUSSION ..... 35**

**IV.1.CARACTERISATION DES MEMBRANES..... 37**

**CONCLUSION GENERALE ..... 49**

**REFERENCE……. 50**

## Introduction générale

**L**es méthodes de séparation membranaire sont utilisées dans divers opérations telles que la clarification, la concentration, la purification, la séparation de sels et le recyclage dans l'industrie agro-alimentaire, en pharmaceutique et la déminéralisation des eaux.

**L**a nature des membranes utilisées dans plusieurs types de procédés est constituée de polymère vu la facilité de synthèse et le coût relativement bas. Cependant, l'inconvénient majeur des membranes polymériques est relativement lié à leur durée de vie limitée, leur faible résistance aux variations de température et de pH et leurs efficacités de séparation vis-à-vis aux différents solutés qui se trouvent dans les effluents liquides. De récents travaux de recherches depuis 1990 ont montré la possibilité d'utiliser les mélanges polymère/argile afin de synthétiser des membranes mixtes performantes à de faibles coûts.

**L**'objectif du mémoire est l'étude spectroscopique par différentes méthodes telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la diffractométrie aux rayons X (DRX) en poudre et l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) des échantillons de membranes mixtes synthétisées dont la matière première est un mélange d'argile de montmorillonite et de polymères (PVDF et PVP). En vue de mettre en évidence ces membranes composites des différents travaux de synthèse ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche en spectrochimie et pharmacologie structurale. Les résultats des analyses spectroscopiques vont nous permettre d'élucider les différentes structures de membranes synthétisées et de comprendre la réactivité de l'argile utilisée avec les polymères PVDF et PVP.

**L**e mémoire est réparti comme suit :

- **Chapitre I :** Un aperçu général sur les membranes et les compositions physicochimiques.
- **Chapitre II :** Les différentes méthodes de caractérisation et d'identification des structures membranaires
- **Chapitre III :** Partie expérimentale dont laquelle nous évoquons les différentes manipulations d'analyse spectroscopique des échantillons membranaires.
- **Chapitre IV :** Résultats et discussions
- **Conclusion**

# Chapitre I

# Recherche bibliographique

## I.2. Généralités

La synthèse des membranes a éprouvé un vrai développement depuis leur première apparition en 1960, mais c'est seulement à partir des années 1980 que la recherche a été intensifiée après plusieurs problèmes comme le remplissage de surfaces de membrane par des composants biologiques (organiques) et minéraux divers causant une réduction de la perméabilité d'eau produite destinée aux secteurs divers. Malgré cela, les membranes biologiques (organiques) ont eté utilisées au début à cause de leur faible prix, bien qu'ils soient moins résistants à la chimie et la microbiologie. De nos jours, l'optimisation des méthodes de synthèse et l'utilisation de matières moins chères a encouragé l'utilisation de membranes contenant l'argile naturelle. En effet, offrant une meilleure stabilité chimique pour des solutions acides ou basiques, pour des oxydants et des solvants organiques.

Les composés de membranes mixtes son constitués de supports membranaires qui sont caractérisés par une structure asymétrique dont la couche active est beaucoup meilleure que celle des membranes classiques non composées et par une superposition de plusieurs couches différenciées par leur nature chimique, ou par leurs propriétés physiques. Ils peuvent être biologiques (organiques), polymériques, organo-mineral ou minéral. La nature et les caractéristiques de polymères utilisés pendant la synthèse et les conditions de fonctionnement déterminent les paramètres pour obtenir le type de membranes utilisées. Au cours des dernières années, plusieurs recherches ont été développées sur l'utilisation des mélanges polymère/l'argile et particulièrement l'utilisation Poly Vinylidene Fluorite (PVDF) comme support polymère à cause de sa stabilité, son caractère hydrophobe et sa résistance à se remplir.

## I.3. Définition de la membrane et propriétés

Une membrane est une barrière sélective formée d'une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non. **[1]**

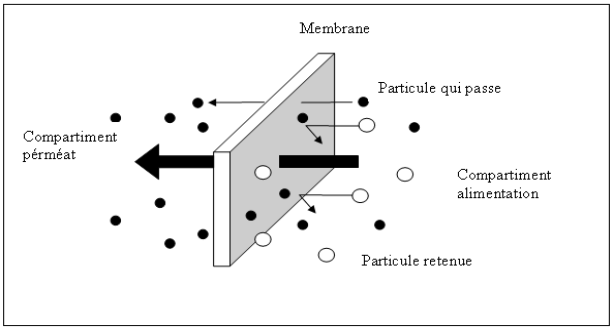



**Fig I.1: Membrane sélective [2]**

### I.2.1. Classification d'après la porosité

❖ **Membranes poreuses**

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores pourrait osciller du nanomètre allant à quelques dizaines de micromètres. Trois catégories de pores seront observées : **[3]**

- ✓ Micropores pour des diamètres inférieurs à 2 nm
- ✓ Mésopores pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- ✓ Macropores pour des diamètres supérieurs à 50 nm

❖ **Membranes denses**

La consistance de cette membrane en un film dense par lequel le perméat est véhiculé par diffusion sous l'action d'une force de pression, de gradient concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère. **[4]**

### I.2.2. Classification d'après la morphologie

❖ **Membranes asymétriques (ou anisotrope)**

Membranes composées d'une couche fine qui assure la sélectivité et d'un support qui assure la résistance mécanique (membranes composites, membranes hétérogènes). Les membranes symétriques n'ont pas cette caractéristique. **[5]**

❖ **Membranes à structure symétrique**

La densité ou porosité de ces dites membranes possèdant la même structure sur leur épaisseur (structure isotrope). **[6]**

❖ **Membranes à charge électrique**

Les membranes chargées électriquement peuvent être denses ou microporeuses, mais elles sont le plus souvent très finement microporeux, les parois de pores étant positivement fixées ou des ions chargés négativement. Une membrane à ions fixés à charge positive est appelée membrane échangeuse d'anions car elle lie les anions dans les environs fluide. De même, une membrane contenant des ions chargés négativement est appelée membrane échangeuse de cations. La séparation avec les membranes chargées est obtenue principalement par l'exclusion des ions de la même charge que les ions fixes de la structure de la membrane, et dans une moindre mesure par la taille des pores. La séparation est affectée par la charge et la concentration des ions en solution. **[7]**

## I.4. Caractéristiques des membranes

➢ **Seuil de coupure (SC) [8] [9]**

En pratique, les membranes sont exprimées par le seuil de coupure. L'unité de mesure s'exprime en Daltons (1Da = 1 g/mol). Plus le seuil de coupure est faible, plus la membrane retient autant de petites molécules ou de substances colloïdales.

➢ **Sélectivité [10] [2]**

En général, la sélectivité d'une membrane définie par le rejet ou le taux de rétention de l'espèce dont la membrane doit conserver, il est exprimé par le taux de rétention ou le facteur de sélectivité $T_R$.

$$TR = 1 - \frac{Cp}{Co} \qquad \textbf{(1)}$$

Co: correspond à la concentration de l'espèce conservée dans la solution (concentrat)
Cp: correspond à la concentration de la même espèce dans le perméat.
Quand $T_R$ est nul, la solution aqueuse n'est pas conservée et quand $T_R$ = 100, la solution aqueuse est entièrement conservée.

- **Perméabilité (A) [11]**

La perméabilité (A) est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. La perméabilité peut être définie en pratique comme étant la relation entre le flux de perméat ($J_P$) et la différence dans la pression transmembrane effective (efficace) ($\Delta P_m$) :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad \textbf{(2)}$$

La densité du flux de perméat (est aussi appelée la pénétration) est un flux d'unité de pénétration, c'est-à-dire, la relation entre le flux volumétrique de pénétration ($Q_P$) et la surface effective (efficace) de la membrane (S) :

$$J_p = \frac{Q_P}{S} \quad \textbf{(3)}$$

- **Résistivité ($R_m$) [12]**

La résistance hydraulique ($R_m$) d'une membrane peut se définir comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta P}{Q_P} \quad \textbf{(4)}$$

En admettant que les pores d'une membrane sont cylindriques et rectilignes, la résistance de la membrane s'exprime selon la loi de Poiseuille comme suit :

$$R_m = \frac{8e_m}{n_P \pi r_P^4} \quad \textbf{(5)}$$

Où $e_m$, $n_p$ et $r_P$ correspondent respectivement à l'épaisseur de la couche active de la membrane, le nombre de pores par unité de surface et est le rayon des pores, respectivement.

## I.5. Différents types de procédés membranaires

Les différentes techniques de séparation membranaires ainsi que quelques-unes de leurs applications sont données dans le tableau I. **[5]**

**Tableau I.1: Procédés de séparation membranaire et leurs applications**

| Procédé | Caractéristiques de la membrane | Espèces retenues | Pression (p) Débit ($D_V$) (si pertinent) | Quelques applications |
|---|---|---|---|---|
| Microfiltration (MF) | Microporeuse Capillaire $10^2$ à $10^4$nm | Particules, colloïdes | Δp : 0,2 à 2 bar $D_V$ : 150 à 1500 $L.h^{-1}.m^{-1}$ Gradient de pression | Epuration bactérienne du lait. Purification d'eau de process. Traitement des émulsions huile/eau. |
| Ultrafiltration | Microporeuse capillaire 1 à 100 nm | Macromolécules , colloïdes | Δp : 2 à 10 bar $D_V$ : 50 à 300 $L.h^{-1}.m^{-1}$ Gradient de pression | Clarification et stabilisation de moûts, jus. Traitement des eaux blanches. Traitement des effluents. |
| Nanofiltration | Microporeuse Solubilisation/ diffusion + capillaire 1 à 10 nm | Petites molécules (M≥ 300 g/mole) Ions | Δp : 7 à 40 bar $D_V$ : 50 à 100 $L.h^{-1}.m^{-1}$ Gradient de pression | Séparation et concentration d'antibiotiques. Adoucissement d'eau potable. |
| Osmose inverse | Dense Solubilisation / diffusion<0,5nm | Sels | Δp : 30 à 80 bar $D_V$ : 10 à 60 $L.h^{-1}.m^{-1}$ Gradient de pression | Concentration de lactosérum, de sang, de blanc d'œuf, de sirop d'érable. Dessalement des eaux. |
| Electrodialyse | Dense et chargées Solubilisation-diffusion Exclusion ionique | Ions ou substances neutres | | Déminéralisation de lactosérum, des jus de sucreries. Désacidification des jus d'agrumes. |
| Pervaporation | Dense Absorption/ diffusion Désorption/ évaporation | Substance non volatiles | Δp : <1 bar Gradient de pression partielle | Extraction d'arômes Extraction d'huiles essentielles |
| Perméation gazeuse | Microporeuses Diffusion/ absorption | Gaz lents | Δp : 40 à 80 bar Gradient de pression | Production d'azote sur site de conservation des fruits (inertage) |

## I.6. Les membranes mixtes

Les recherches se sont poursuivit durant ces dernières années afin de concevoir de nouvelle génération de membranes telle que les membranes à base d'argile et cela dans le but d'améliorer l'efficacité de séparation des solutés, mais aussi d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques en relation avec la résistance de la membrane et les propriétés d'échange ionique.

Les matériaux utilisés pour la synthèse de membrane mixte à base d'argile sont formés d'argile et de polymère.

Dans ce qui suit, nous donnons quelques rappels théoriques sur les argiles et les polymères afin de comprendre leurs propriétés d'interactions lors de la synthèse.

### I.5.1. Les argiles

- **Définition**

Les argiles sont des aluminosilicates à structure formée d'empilement de feuillets de granulométrie qui varie 2 ou 4 microns selon les cas. **[13] [14]**

Généralement, On distingue deux grandes classes d'argiles : les argiles cationiques **[15]**, les argiles anioniques **[16, 17, 18]**

- **Structure des argiles**

Les particules d'argile sont faites d'un entassement des couches qui sont consistituées d'association de deux unités structurelles de base, ces couches sont formées par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (la silice) et octaédriques (l'aluminium). Les couches structurales sont à leur tour formées par des unités structurales de base par entassement d'ions ou les hydroxydes de disposition hexagonale ou compacte. **[19]**

- **Propriétés des argiles**

Quatre propriétés principales caractérisent les minéraux argileux : **[19]**

- ✓ formes et surfaces spécifiques.
- ✓ capacités d'adsorption d'eau et de gonflement.
- ✓ multiples possibilités d'échanges cationiques.
- ✓ activité des argiles.

- **Les divers types d'argiles [20]**

Les minéraux argileux sont des silicates fins cristallisés. Ils possèdent un réseau cristallin parfaitement organisé. Les éléments oxygène, aluminium, magnésium, potassium sont présents à l'état ionique. Chaque type d'association représente un groupe de minéraux. Sachant en outre que le silicium, l'aluminium et le fer peuvent s'inter changer, sans modifier la construction, on a donc plusieurs espèces minérales. On distingue donc sept grands groupes d'argiles et 50 espèces. Les six premiers groupes sont consistitués des minéraux dans des couches sont de phyllo silicates (phyllon grec, "la feuille").

- ✓ Les kaolinites
- ✓ Les illites
- ✓ Les sméctites dont il y a les montmorillonites
- ✓ Le groupe des chlorites
- ✓ Les vermiculites.
- ✓ Les sépiolites et attapulgites.

- **La montmorillonite**

Montmorillonite découverte en Camelote de Salve D'amour en 1847 dans la région de Montmorillon (France). On connaît ces minéraux argileux avec le nom commercial "Bentonite" qui provient d'une roche trouvée dans Benton Fort au Wyoming (USA) en 1883 **[21].**

- **Définition [22]**

Les montmorillonites sont des minéraux voisins des micas, elle est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédriques et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique de formule :

$$Si_2\ O_{10}\ (Al_{(2-x)}R^{++}_x)\ (OH)_2\ CE_x\ nH_2O$$

R : cation divalent (Mg, Fe) se loge dans la couche octaédrique.

CE : cations échangeables.

x : le nombre de cations compensateurs qui varie entre 0.5 et 0.85

Les paramètres cristallins dépendent en addition à la nature de l'octaèdre cations:

a= 5,18Å et b= 8,95Å

Les feuillets sont suffisamment étalés, Les angles caractéristiques à 120°.

❖ **Structure de la montmorillonite**

Sa structure a fait l'objet de plusieurs hypothèses dont les plus importantes sont de Hoffman **[23],** Marchall **[24],** Hendricks **[25].**

Selon ces hypothèses la montmorillonite consiste en un plan de cation $Al^{3+}$ se trouvan entre deux plans de cation $Si^{4+}$, le cation d'$Al^{3+}$se plaçant (localisant) dans un octaèdre composé de 4 atomes d'oxygène et 2 groupes d'hydroxyles et le cation $Si^{4+}$ à charge dans un tétraèdre formé par 4 atomes d'oxygènes.

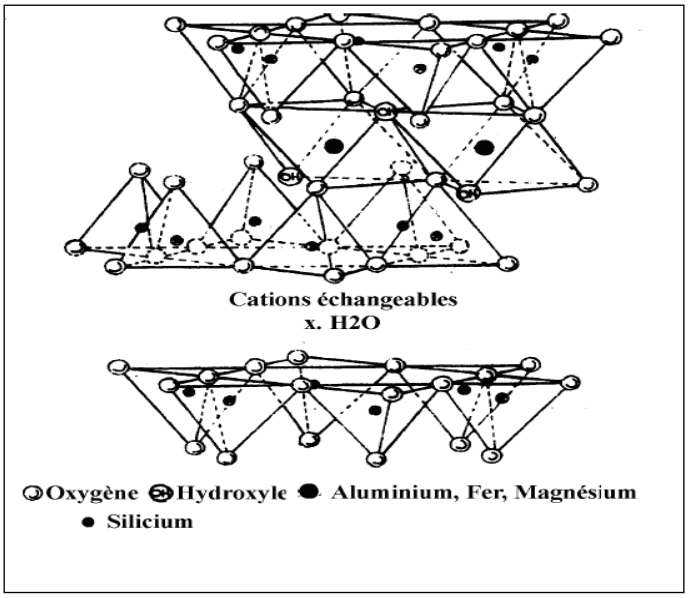



**Fig I.2: structure de la montmorillonite [22]**

❖ **Domaine d'utilisation de la montmorillonite**

Puisque la montmorillonite possède un gonflement important et une grande capacité d'échange elle est connue dans un domaine d'application très varié et couramment employées en **[25]** :

- ✓ Fabrication des boues de forage.
- ✓ Travaux publics (aménagement des barrages, routes).
- ✓ Peinture et vernis (émulsionnant).
- ✓ Pharmacie (pour certaines préparations).
- ✓ Industrie du pétrole (catalyseur).
- ✓ Epuration des eaux usées.
- ✓ Industrie alimentaire (terre décolorante)
- ✓ Céramique
- ✓ Fabrication des graisses bentonites

❖ **Les caractéristiques de la montmorillonite [26]**

La montmorillonite possède des propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllo silicates, car sa structure en feuillets lui confère une importante capacité d'échange cationique.

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est de l'ordre de 1 mole/Kg de cations univalents, permettant à cette argile d'inclure un grand nombre de molécules organiques dans des espaces interfoliaires. Ces propriétés, associées à une surface spécifique élèvée de 500m²/g, rendent la montmorillonite particulièrement intéressante en tant que catalyseur et support de réaction.

En raison de ses propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles connaissent un vaste champ d'application :

- ✓ la purification des huiles alimentaires et industrielles.
- ✓ la fabrication de produits cosmétiques et pharmaceutiques.

## I.5.2.Les polymères

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son ascension pendant les années quarante, parce que pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériels (matières) qui ont manqué alors. Avant 1940, il y avait déjà eu des démarrages. Les premiers démarrages soudains de la chimie de polymères ont apparu à partir des années 1900. À ce moment-là, on a distingué les molécules biologiques (organiques) dans deux catégories :

crystalloides et colloïdes. En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes carboniques connectés l'un à l'autre par des liaisons covalentes. Avec le temps, la théorie de chimie moléculaire c'est développée Au début des années 1950, Carothers et Flory admettent et montrent que les constructions covalentes de masse molaire plus haute que 100 000 atomes existent. C'est la base de la théorie de polymères. Dès cette époque, on a établi la notion de polymères **[27].**

- **Définition**

Les polymères, aussi appelés des plastiques, sont des matières organiques principalement composées des atomes de carbone et l'hydrogène [28]. Ils consistent en molécules dont la taille est plus grande que celui de la majorité de l'espèce moléculaire. Ils existent dans la nature ou peuvent être synthétisés, là est devenu impossible de contourner aujourd'hui dans beaucoup de demandes d'applications à cause de :

- ✓ leur simplicité de mise en œuvre pour obtenir des produits finis.
- ✓ leurs coûts faible, leur propriété thermique, mécanique, électrique. **[29]**

- **Structure d'un polymère**

❖ **Macromolécule 'et unité constitutive' (ou « mère »)**

Le mot polymère est tiré du mot grec signifiant "plusieurs parties". Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères seuls **[30][31].**

❖ **Dimensions et masses des macromolécules**

La taille de la macromolécule d'un polymère est caractérisée par sa masse molaire, ou par son degré de polymérisation **[32].**

- ✓ **Masse molaire d'une macromolécule**

Dans la famille de polymères, les propriétés dépendent fortement de la taille des chaînes de macromolécule; aussi il est essentiel de caractériser leurs dimensions.
On appelle la masse molaire d'un polymère, la masse d'une mole de polymère. Il est exprimé dans Kg/mol **[32].**

- ✓ **Degré de polymérisation**

Le degré de polymérisation est le nombre (numéro) "n" de molécule de monomère formant la macromolécule polymérique **[33].**

On appelle oligomére, dont une macromolécule le degré de polymérisation est petit (2 à 20 monomères). On distingue les homopolymères (le départ formé d'un seul type de résidu à la répétition) et des copolymères (le départ formé de plusieurs types de résidus à la répétition) **[29].**

- ➢ **Synthèse des polymères**

On distingue d'habitude deux grandes méthodes de synthèse de polymères:

- ✓ La polymérisation de chaîne, pour produire par exemple à cela (le Polyéthylène, le polystyrène, Polypropylène).
- ✓ La polycondensation (la polymérisation par des étapes, pour produire par exemple le PET (le Polyéthylène Terephthalate) **[34].**

- ➢ **Classification des polymères**

On peut classer des matériels (matières) polymères selon divers critères. Le point de vue thermique a mené au classement de matériels, polymères biologiques (organiques), thermoplastiques et thermodurcissables. Le point de vue mécanique présente les concepts d'aliments solides viscoélastiques et des élastomères. On peut aussi examiner le matériel en s'intéressant à sa structure physique ou sa structure chimique : dans le premier cas, les concepts de cristallins du dit matériels, semi matériels (substantiels) et amorphes sont présentés; dans le deuxième cas, c'est la structure moléculaire dans la chaîne d'atome qui doit être pris en compte **[35].**

## I.6. Méthode utilisée pour la synthèse des membranes

### ➢ L'inversion de phases pour fabriquer des membranes

L'inversion de phases est historiquement la technique de référence pour la fabrication de membranes organiques d'acétate. Toujours de nos jours, c'est la méthode choisie par les industriels pour fabriquer la majorité des membranes planes et de fibres creuses parce qu'il permet de mettre au point les membranes qui couvrent toute la gamme de filtration. La sortie de l'inversion de phases est incitée par un changement de l'état thermodynamique de collodion. Le polymère est dans un moyen bas dans le solvant. On observe alors une séparation des phases qui inciteront avec la formation d'une membrane. La phase riche en polymère formera la partie dense de la membrane.

La partie riche en solvant formera les pores de cette membrane. Les paramètres de composition de collodion et les paramètres opérationnel influenceront la thermodynamique et la cinétique liée à l'inversion de phases. Ils définiront ainsi les caractéristiques finales de la membrane.

Les échanges entre le solvant et le non solvant pendant l'arrangement dans le contact avec le non solvant de collodion sont représentés schématiquement. **[36]**

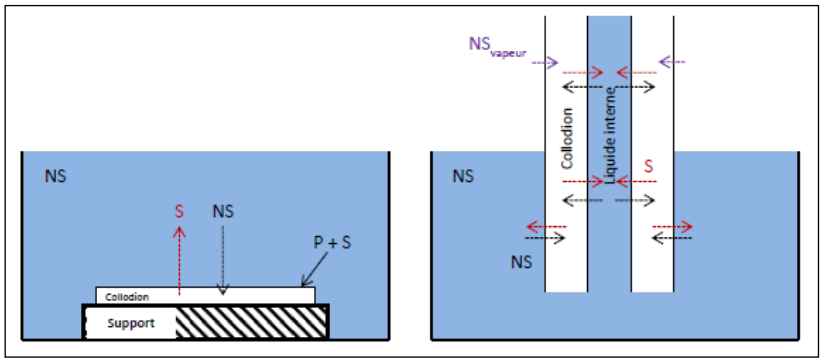



**Fig I.3 : Méthode d'inversion de phase [36]**

# Chapitre II

# Méthodes spectroscopiques

## II.1.Introduction

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques basées sur l'interaction entre un rayonnement de photons et un atome ou plus généralement une molécule. L'énergie du photon est absorbée par la molécule qui est trouvée alors dans un état excité. Selon l'énergie du photon, plusieurs types des processus sont engagés d'excitation. Selon La mécanique quantique les particules diverses du monde microscopique suivent des règles très précises :

- les sauts d'énergie sont quantifiés.
- Les particules sont au repos dans un niveau fondamental d'énergie $E_1$
- la contribution d'une énergie $\Delta E$ dans un niveau $E_2$ excité, avec $\Delta E = E_2 - E_1$, selon lequel on représente l'utilisation des diagrammes **[37].**




Ce mémoire est basé principalement sur ces techniques spectroscopiques

- ✓ La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)
- ✓ La Diffraction des Rayons X (DRX)
- ✓ Analyse thermogravimétrique (ATG)

## II.2. La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode physicochimique d'analyse. Cela mesure simplement l'absorption de fréquences I.R par les composés chimiques organiques et biologiques.

La gamme infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisée en trois zones selon les longueurs d'ondes :

- L'intervalle lointain IR entre 25 µm et 1000 µm (4000 - 13000 $cm^{-1}$),
- En moyen IR entre 2,5 et 25 µm (400 - 4000 $cm^{-1}$) et
- En proche IR entre 0,75 et 2,5 µm (10 - 400 $cm^{-1}$).

Selon ces domaines, des phénomènes différents sont observés dans la spectroscopie IR. Dans l'intervalle lointain IR, sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et des vibrations de rotation) et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons. Le domaine du moyen infrarouge est par contre, plus riche en informations sur les structures des composés examinés. De ce fait, il est très utilisé comme procédé non destructif pour identifier les composés moléculaires organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte.

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourieé, qui complète la méthode dispersive initiale, offre de nombreuses possibilités de traitement des spectres et permet des applications dans l'analyse de micro-échantillons structurés.

Pour modéliser les vibrations des liaisons, on se réfère à l'oscillateur harmonique, ensemble formé par deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan et réunies par un ressort. Si on écarte les deux masses d'une valeur $x_0$ par rapport à la distance d'équilibre $R_e$, et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort $k$ ($N \cdot m^{-1}$) et des masses en présence. La fréquence approchée est donnée par la loi de Hooke (formule 1) dans laquelle $\mu$ (kg) représente la masse réduite du système.

$$\nu_{\text{Vib.}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{1}$$

Avec

$$\mu = \frac{m_1\, m_2}{m_1 + m_2} \tag{2}$$

L'énergie mécanique de vibration de ce modèle simple Evib., peut varier de manière continue. Après une élongation $\Delta x_0$ faible (mais quelconque), par rapport à la distance d'équilibre *Re*, elle vaut :

$$E_{\text{Vib.}} = \frac{1}{2}\, k\, \Delta x_0^2 \tag{3}$$

Pour une liaison :

$$\overline{\nu} = \frac{1}{2\,\pi\, c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{4}$$

Avec :

$$\overline{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \tag{5}$$

Le modèle précédent est applicable à la liaison chimique qui relie deux atomes, à condition de faire intervenir l'aspect quantique qui régit les espèces aux dimensions atomiques.
Une liaison, dont la fréquence de vibration est **ν**, pourra absorber une radiation lumineuse à condition que sa fréquence soit identique. Son énergie s'accroîtra du quantum $\Delta E = h\nu$.
Selon cette théorie, l'expression simplifiée donne les valeurs possibles de $E$Vib :

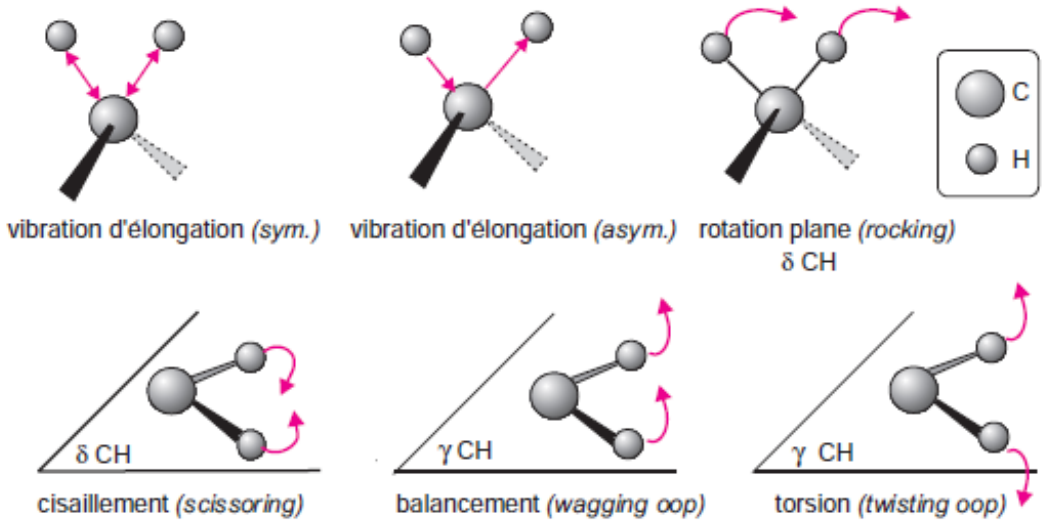
$$E = h\nu\,(V + 1/2) \qquad (6)$$

$V$ = 0, 1, 2, ..., est appelé nombre quantique de vibration. Il ne peut varier que d'une unité ($\Delta V = +1$, transition dite de « simple quantum »). Les différentes valeurs de l'expression sont séparées par un même intervalle $\Delta E\text{Vib} = h\nu$.

Pour caractériser les structures moléculaires de nos produits, nous explorerons les vibrations des molécules et travaillerons dans l'intervalle moyen IR (400 - 4000 $cm^{-1}$) **[38].**

L'extension des notions d'infrarouge à toutes sortes de composés a été mise à profit pour utiliser le moyen infrarouge comme méthode d'analyse structurale.
Empiriquement, on a remarqué qu'il y avait une corrélation entre les positions des maxima d'absorption de certaines bandes et la présence de fonctions organiques ou de particularités de squelette dans les espèces examinées. Cette propriété provient du fait que chaque fonction organique correspondant à un ensemble type de quelques atomes, on retrouve des caractéristiques spectrales communes à toutes les molécules dans laquelle cette fonction est présente.

Pour une liaison donnée, la constante de force $k$ varie peu d'une molécule à une autre. De plus, le calcul montre que la masse réduite tend vers une valeur limite, propre à la fonction dès que les masses moléculaires deviennent grandes.
Les mouvements moléculaires les plus connus sont les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaires. En revanche, dans la partie du spectre en dessous de 1 500 $cm^{-1}$, les bandes d'absorption sont nombreuses et diffèrent avec chaque composé. Ce sont les vibrations de déformation des liaisons et de squelette qu'il est rare de pouvoir toutes interpréter.




Vibrations moléculaires du $CH_2$.
Vibrations caractéristiques d'élongation et de déformation, dans le plan et hors du plan (*oop, « out of plane »)*. Dans l'infrarouge, la position et l'intensité des bandes sont modifiées par les associations entre molécules, la polarité des solvants, etc.

Pour des raisons instrumentales, la bande spectrale qui s'étend de 1 à 2,5 µm (bien qu'il n'y ait pas de limites formelles) est longtemps restée ignorée. Ce sont les progrès conjugués des détecteurs et des fibres optiques transparentes dans le proche infrarouge alliés au développement des méthodes chemiométriques qui ont permis son développement.

Les spectres se présentent souvent comme des courbes sans pics nets. Néanmoins chaque enregistrement est représentatif de l'échantillon, donc utilisable comme une empreinte. Pour les composés organiques, les bandes d'absorption du proche infrarouge ont pour origines soit les bandes harmoniques soit les bandes de combinaison des vibrations fondamentales des liaisons CH, OH et NH (qui se situent vers 3 000 – 3 600 $cm^{-1}$). Ainsi pour les composés carbonylés, les deux premiers harmoniques de la vibration fondamentale du C=O (1 700 $cm^{-1}$) apparaissent vers 3 400 et 5 100 $cm^{-1}$. Les bandes de combinaison, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration pour un même groupe fonctionnel, se superposent aux précédentes. L'énergie de la transition est approximativement la somme de celles qui lui ont donné naissance.

➢ **Types de spectromètre IR**

Il existe deux types de spectromètre IR:

Le spectromètre a balayage et le spectromètre à transformée de Fourier

❖ **Spectromètre IR à balayage**

Un spectromètre IR à balayage est composé des éléments suivants :

- ✓ une source.
- ✓ l'échantillon.
- ✓ système dispersif.
- ✓ un détecteur.

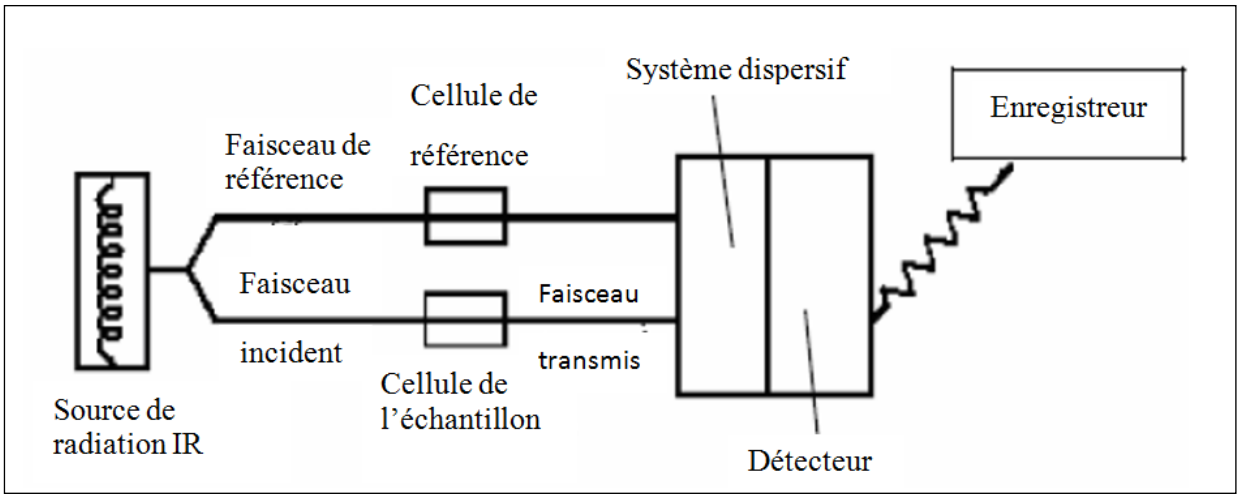



**Fig II.1: Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif. [39]**

❖ **Spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectrométrie IR dans le mode dispersif est une technique fortement utilisée dans les laboratoires de synthèses pour identifier facilement les fonctions des structures obtenues. Dans les années quatre-vingt, la contribution du transformée de Fourier (TF) couplé avec les outils informatiques a donné une deuxième jeunesse à cette technique. En réalité le développement des spectromètres à transformée de Fourier construit autour d'un interféromètre du type de Michelson et d'un calculateur lié au progrès de technologie dans le domaine des détecteurs, l'optique, l'électronique et de micro traitement, lui a permis de devenir une méthode d'analyse la plus répondue.

Les radiations issues de la source polychromatique viennent frapper une *séparatrice*, constituée d'un film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr. Ce dispositif permet de générer deux faisceaux dont l'un se dirige vers un miroir fixe et l'autre

vers un miroir mobile dont on fait varier la distance à la séparatrice. Ces deux faisceaux, recombinés ensuite sur le même trajet, traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale. C'est un procédé de multiplexage appliqué ici au domaine des signaux optiques. Le cœur de l'interféromètre de Michelson est le miroir mobile, seule pièce en mouvement, qui oscille au cours du temps entre deux positions extrêmes.

Lorsque sa position est telle que les chemins empruntés par les deux faisceaux ont même longueur, la composition de la lumière sortant de l'interféromètre est identique à la lumière qui y entre. Par contre, lorsque le miroir mobile quitte cette position particulière, la lumière sortante a une composition spectrale qui dépend du déphasage entre les deux voies : le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'un interférogramme, (Int. totale) = $f(\delta)$, $\delta$ représentant la différence de trajet optique entre les deux voies (voir figure ci-dessous). La gestion du blanc optique et l'acquisition des données est réalisée par une interface électronique spécifique. Pendant le déplacement du miroir, un convertisseur ADC échantillonne l'interférogramme sous forme de milliers de points. Chacune de ces valeurs correspond à une position du miroir et représente l'intensité globale qui a traversé l'échantillon. Il s'agit formellement du second membre d'une formidable équation linéaire dont les termes correspondent aux intensités des *n* différentes longueurs d'onde (choisies en nombre fini) pour la position considérée du miroir et après absorption par l'échantillon. À partir de ces milliers de valeurs, un microprocesseur spécialisé exécute, en moins de temps, le calcul d'une matrice en suivant un algorithme particulier de transformée de Fourier rapide, dû à Cooley, pour conduire aux amplitudes de chaque longueur d'onde de la bande spectrale étudiée. Compte tenu d'un facteur de résolution imposé par la méthode de calcul, on obtient la représentation classique du spectre $I = f(\lambda)$ ou $I = f(\nu)$. Selon le théorème de Nyquist, il faut au moins deux points par période pour retrouver, par calcul, une longueur d'onde donnée du spectre. Pour obtenir le spectre d'un échantillon, équivalent à celui obtenu avec un appareil double faisceau, on enregistre deux spectres des intensités transmises : le premier, sans échantillon (fond d'absorption, *background* en anglais) et le second, avec l'échantillon. Le spectre traditionnel, en % de $T$ , est issu de la comparaison des deux spectres précédents.

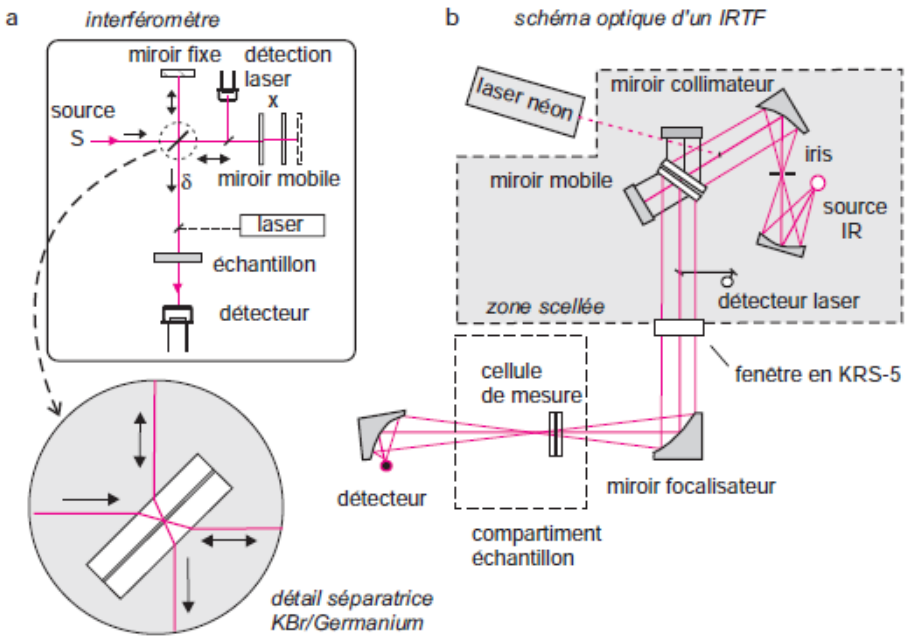



**Fig II.2 :** Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier.

a) Interféromètre de Michelson 90◦ avec, en cartouche, quelques détails au niveau dela séparatrice

b) diagramme optique d'un spectrophotomètre à simple faisceau (dessin du modèle 8 300 de la société Shimadzu).

Un laser He/Ne de faible puissance est utilisé comme étalon interne (632, 8 nm) afin de repérer avec précision la position du miroir mobile par une méthode interférentielle (ce second interférogramme sinusoïdal suit le même trajet optique).

D'une manière générale, une transformée est une opération mathématique qui permet de passer d'un domaine de mesure à un autre (par exemple du temps, à la longueur d'onde).

Cette méthode d'obtention des spectres, également adaptée au proche IR, a été mise en œuvre par tous les constructeurs de spectromètres (fig. 10.10) ; elle présente plusieurs avantages :

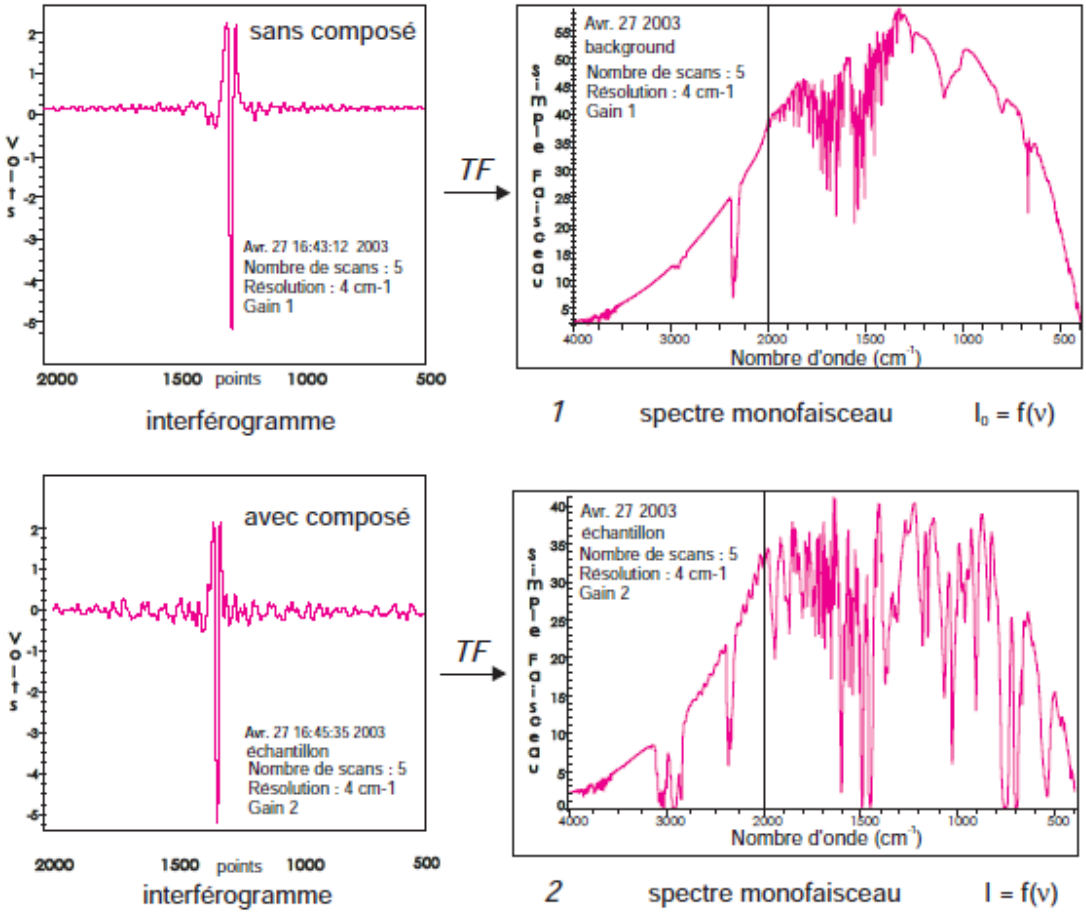
➤ La fente d'entrée est remplacée par un iris ce qui fournit un meilleur signal au détecteur qui reçoit *plus d'énergie* (avantage du multiplexage) ;

➤ Le rapport signal final/bruit de fond est bien supérieur à celui de la méthode séquentielle puisqu'il peut être amélioré par accumulation des signaux des balayages successifs (« avantage de Fellgett ») ;

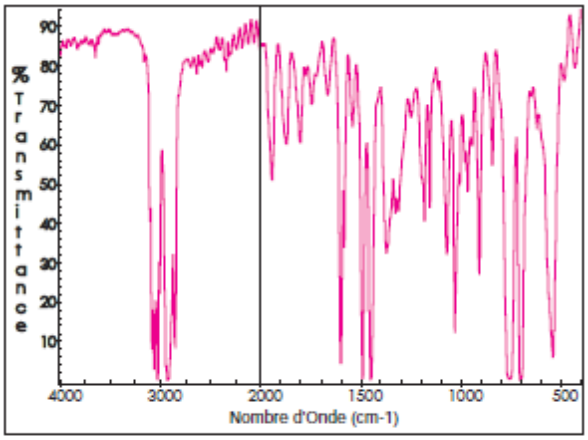
➤ Les longueurs d'onde sont calculées avec une grande précision ce qui permet des comparaisons de spectres;

➤ La résolution est meilleure et constante sur tout le domaine étudié.

Il existe une autre façon de créer un retard sur un des chemins optiques pour obtenir un interférogramme. Le principe repose sur le passage de la lumière à travers un cristal biréfringent, pour constituer un interféromètre à polarisation , (*Francis Rouessac et al*).




Le principe de cet enregistrement correspond à une méthode simultanée en ce sens qu'elle traite le signal de manière globale. Chaque point du spectre a été calculé à partir de toutes les données.




Spectre après calcul du rapport des émittances de (2) et de (1).

Séquence d'obtention d'un spectre pseudo double-faisceau avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

L'appareil enregistre et met en mémoire deux spectres qui représentent les variations de $I_0$ (le blanc) et de $I$ (l'échantillon) en fonction du nombre d'onde (ce sont les spectres en émittance 1 et 2) ; puis il calcule le spectre conventionnel, identique à celui que donne u*n* appareil de type double faisceau, en effectuant le rapport $T = I/I_0$, pour chaque nombre d'onde. L'absorption atmosphérique ($CO_2$ et $H_2O$) se trouve ainsi éliminée. Les illustrations correspondent à la réalisation d'un spectre d'un film de polystyrène.

### II. 3. Diffraction des Rayons X (DRX) [42]

La diffraction de rayon X (DRX) est une technique essentielle pour la détermination de la structure atomique est l'étude du cristallinité des phases solides. Cette méthode reste jusqu'à présent la plus utilisée et la plus précise, il est basé sur le fait que chaque structure cristalline est caractérisée par son propre spectre de diffraction. Le principe de cette méthode (DRX) est basé sur la loi de Bragg.

$$\mathbf{n\lambda = 2d\sin\theta}$$

**θ** : est la moitié de la déviation.

**n** : est un nombre entier appelé «ordre de diffraction».

**λ** : est la longueur d'onde du rayonnement.

$\mathbf{d_{hkl}}$ : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en A.

Il consiste à l'enregistrement en intensité des raies (rayons) diffractées par un échantillon selon l'angle entre les raies (rayons) incidents et l'échantillon sur le support. Selon cette loi, on

peut ainsi associer chaque sommet avec un plan atomique imaginaire. Ces plans peuvent être indiqués par les indices de Miller (hkl). On peut ainsi de la même façon associer ces indices (hkl) avec les sommets de diffraction. C'est l'indexation des sommets.

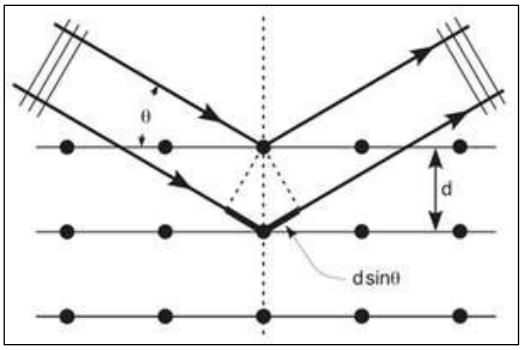



**Fig II.3 : Principe de la loi de Bragg [42]**

Ces spectromètres, connus pour leur très bonne résolution spectrale, le rayonnement de fluorescence de l'échantillon, traverse un collimateur constitué par de longs feuillets métalliques (fentes de Sollers), puis vient frapper un cristal taillé de telle façon que les atomes constitutifs forment des plans parallèles à la surface.

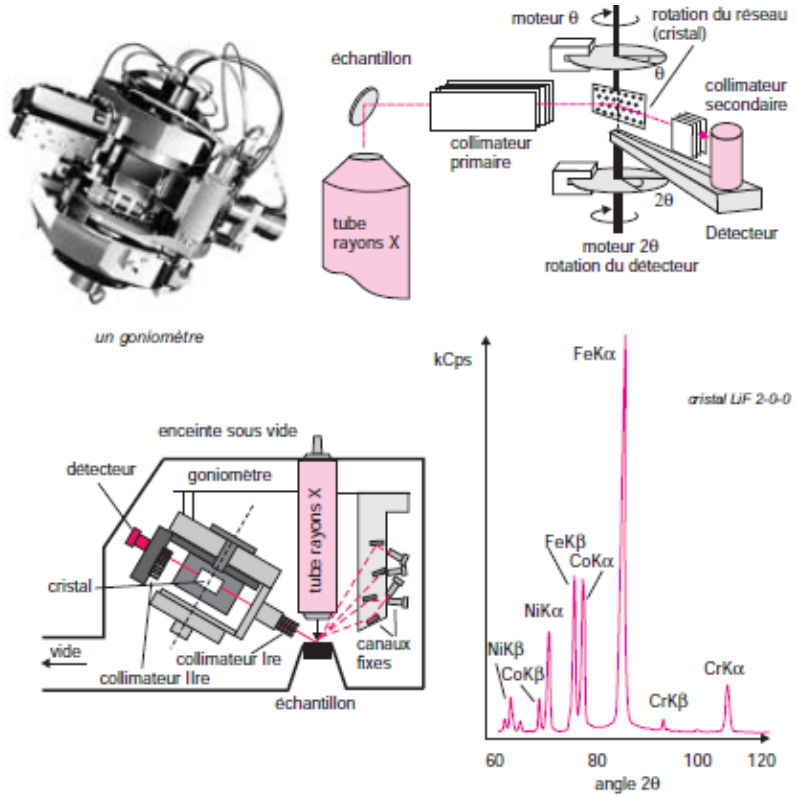
Ces plans distants entre eux de *d*, se comportent comme une succession de miroirs parallèles dont chacun permet d'atteindre presque 100% de réflexion si l'angle d'incidence **θ** est le même que l'angle d'observation de la lumière réfléchie. La combinaison de ces miroirs décalés de la distance *d* a le même effet qu'un réseau : seules seront observées les radiations dont la longueur d'onde satisfait à la condition de Bragg (*n* étant un entier appelé ordre de diffraction) (*Francis Rouessac et al*) .

Pour des raisons de construction, **θ** peut varier en général de 5° à 80°. Une valeur élevée de *d* permet d'observer de plus grandes longueurs d'ondes, mais cependant la résolution de l'instrument est liée au pouvoir dispersif $d\,\theta/d\lambda$, que l'on calcule en différentiant l'expression de Bragg. Celui-ci est inversement proportionnel à *d* :

| *cristal* | *plan (indice de Miller)* | *d(Å)* |
|---|---|---|
| topaze | 303 | 1,356 |
| fluorure de lithium | 200 | 2,01 |
| silicium | 111 | 3,14 |
| graphite | 001 | 6,69 |
| ac. oxalique | 001 | 5,85 |
| mica | 002 | 9,96 |
| stéarate de plomb | | 51 |

Parmi les spectromètres de ce type on distingue :

➢ **Les *analyseurs séquentiels*** qui comportent un montage goniométrique permettant au détecteur et au cristal d'effectuer des rotations synchronisées 2 **θ** et **θ**, au 1/1 000 de degré d'angle (figure ci-dessous).




Deux modèles de spectromètre séquentiels à cristal.

En haut, dessin inspiré de l'appareil SR300 de la société Siemens. Le collimateur primaire canalise le faisceau de rayons X, produits par une source puissante. Le collimateur secondaire sert à éliminer toute la lumière diffractée qui ne serait pas parallèle à la direction 2 **u** dans laquelle se trouve le détecteur. Ces pièces sont constituées de feuillets métalliques parallèles.

En bas, dessin inspiré du modèle ARL 9800, réunissant à la fois un montage goniométrique et des canaux fixes formés d'un couple cristal/détecteur pour doser des éléments prédéfinis ;

à droite aspect d'un spectre enregistré en fonction de l'angle 2 **θ**. Les détecteurs sont des compteurs à flux gazeux.

## II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) [43]

La Thermogravimétrie est la mesure des variations de masse d'un échantillon quand celui-ci subit une transformation pendant un traitement ou un mode thermique. C'est une mesure totale qui dépend de l'échantillon initial et aussi de l'environnement. La mesure de variation de masse est faite en utilisant un mécanisme avec la balance de très grande précision fonctionnant et commençant par une méthode avec le zéro. Les variations de masse qui peuvent être observée vont au microgramme à cent milligrammes.

L'analyse thermogravimétrie (TGA) est utilisée pour les expériences de décomposition de produits et des matériaux, les études de solide/gaz de réactions (l'oxydation, la réduction) et même des expériences de catalyse ou l'adsorption/désorption. Pour les études de corrosion à la température élevée l'analyse des courbes de thermogravimétrie est aussi très répandue. L'analyse cinétique permet d'établir les mécanismes réactionnels préoccupés pendant la corrosion. Plusieurs approches permettent d'interpréter les courbes cinétiques. **[44] [45]**

Pour établir les lois cinétiques et comprendre les mécanismes réactionnels, il est intéressant d'avoir des informations supplémentaires avec les courbes des prises de masse. Plusieurs accouplements existent, quant à l'exemple de l'accouplement avec l'analyse thermique différentielle (DTA) ou celui avec la spectrométrie de masse.

L'ATG-TAL d'accouplement permet d'avoir des informations sur les températures des changements de phase, même de fusion de certains métaux. Le couplage avec la spectrométrie de masse permet d'analyser en sortie de thermo balance les consommations de gaz et parfois les dégagements des gaz produits par la réaction.

**Tableau II.1 :** Exemple de techniques d'analyse thermique

| Technique | Paramètre mesuré | Instrument utilisé |
|---|---|---|
| Thermogravimétrie (TG) | Masse | Thermo balance |
| Analyse Thermique Différentielle (DTA) | Différence de températures | Appareil DTA |
| Calorimétrie Différentielle Programmée (DSC) | Différence de flux de chaleur | Calorimètre DSC |
| Analyse Thermomécanique (TMA) | Volume ou longueur | Dilatomètre |
| Thermoluminescence (TL) | Emission de la lumière | Photo détectrice |

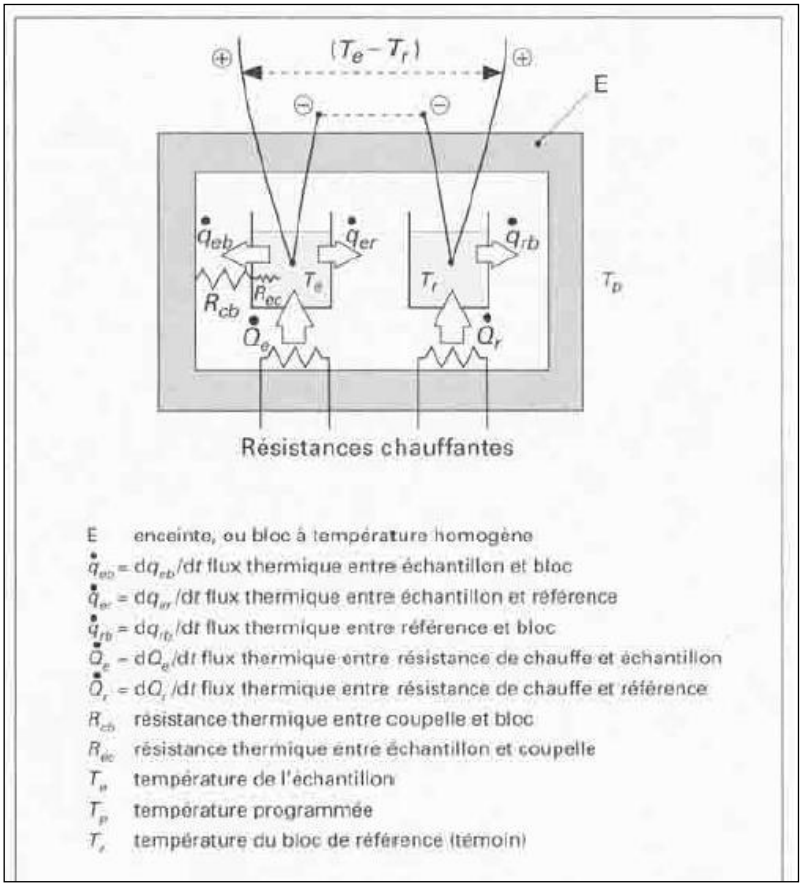



**Fig II.4 :**Schema d'une téte de mesure

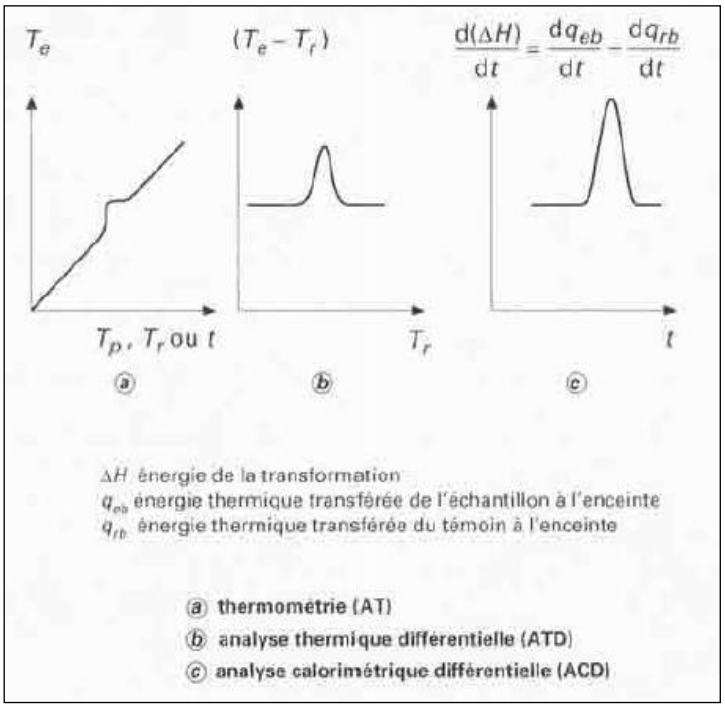



**Fig II.5 :**les différents formes de l'analyse thermique

# Chapitre III

# Partie expérimentale

## III.1 Produits chimiques et matières premières utilisées

L'argile utilisée comme matière première est une montmorillonite de forage de Maghnia (Ouest d'Algérie) .Les produits chimiques utilisés sont :

- le solvant choisis le DMF (Diméthylformamide)
- Les polymères sont le PVDF **(**Poly vinylidene fluorine) et PVP (Polyvinylpyrrolidone) comme additif
- Le non solvant : l'eau

## III.2.Préparation des membranes

Le protocole de réalisation de la membrane est établi et concrétisé après plusieurs essais expérimentaux.

La méthode utilisée : méthode d'inversion de phase.



**Fig III.1: photo de membrane**

## III. 3. Les méthodes de caractérisation des membranes

- **Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type « Perkin Elmer » piloté par un micro-ordinateur.



**Fig III.2: Appareil de l'infrarouge**

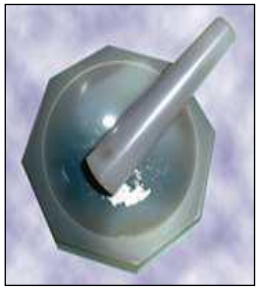
Il faut préparer un disque ne contenant pas un échantillon pour vérifier le signal de fonds (Background).

En entamant la préparation par l'utilisation de 10% de l'échantillon (membrane) et 90% de KBr dans le mortier qui sera écrasé à l'aide du pilon pour l'obtention d'une poudre. Ensuite il faut s'assurer que toutes les pièces de l'ensemble de moulage soient propres et ce, avant de préparer les disques. Faire l'assemblage (base-cylindre).

Mettre une des pastilles inox dans le cylindre de façon à ce que la surface polie soit vers le haut, puis mettre la totalité de la poudre de KBr dans le cylindre.

Repartir la poudre en secouant légèrement en faisant tourner le piston, laisser tomber la pastille inox supérieur dans le cylindre (surface polie vers le bas) en émettant une légère pression vers le bas, mettre le moule sous la presse à pastille, puis lancer la pompe à piston et actionner la poignée pour l'obtention d'une pression de 10 tonnes, et en la faisant diminuer lentement jusqu'à atteindre « zéro ». Couper la pompe à piston, retirer le moule de la presse, ôter aussi lentement la base et retourner, soutenir le tout sur le piston. Enfin sur une table, appliquer lentement une pression sur le piston jusqu'à ce qu'il pénètre dans le cylindre, soulevant ainsi la pastille à l'aide d'une spatule et le disque du cylindre, puis la mettre sur le support pour procéder à l'analyse.

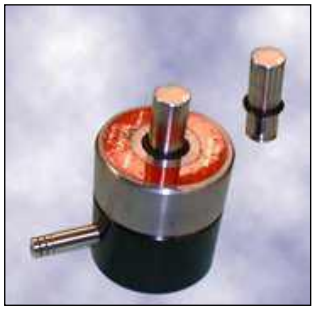
La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\upsilon=1/\lambda$) compris entre 400 $cm^{-1}$ et 4000 $cm^{-1}$.



# Mortier en agathe





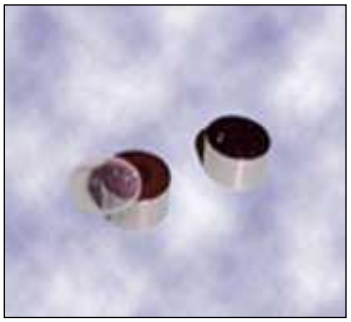



## Mélange : dans un moule ou pastilleuse



## Moule sous la presse





## Pastille



**Support**



**Fig III.3:** photos des étapes utilisées

- **Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)**

La préparation consiste de mettre l'échantillon dans les coupelles, et de le placer sous un passeur automatique contenant 6 positions. Ainsi lancer l'opération d'analyse à partir du logiciel.

Remarque : Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (angle incident des rayons X, pas d'acquisition).

Il faut atteindre la fin d'analyse pour faire le traitement sur un autre logiciel contenant une base de données. Après récupération du fichier on arrive à la réalisation du spectre.

L'analyse par diffraction des rayon X est faite au niveau de département de chimie, faculté des sciences.

L'appareil utilisé est « Miniflex 600, Rigaku ».




**Fig III.4: appareil de diffraction des rayons X (DRX)**



(a)



(b)

**Fig III.5 : (a) coupelle, (b) passeur automatique**

- **Analyse thermogravimétrique**

La Thermogravimétrie (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon selon la température. Cette technique est d'habitude utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique de matériaux, mais aussi étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique.

L'équipement utilisé est SDT Q600, est composé typiquement d'une pièce jointe serrée permettant pour contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant pour gérer la température, d'un module de pesé, d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant pour contrôler l'unité et enregistrer les données.

Les analyses thermiques par gravimétrie est faite au niveau de laboratoire Macromolécules. Le test a été effectué entre 50 et 900°C à la vitesse de 10°C/min.



**Fig III.6 : appareil d'Analyse thermogravimétrique**

# Chapitre IV

# Résultats et discussion

## IV. 1. Caractérisation des membranes

### ➢ Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infra Rouge à été utilisée pour compléter l'analyse de l'échantillon de la membrane.

### ❖ Interprétation du spectre membrane pur

Les résultats obtenus sont donnés par les figures suivantes :

**Membrane M1**

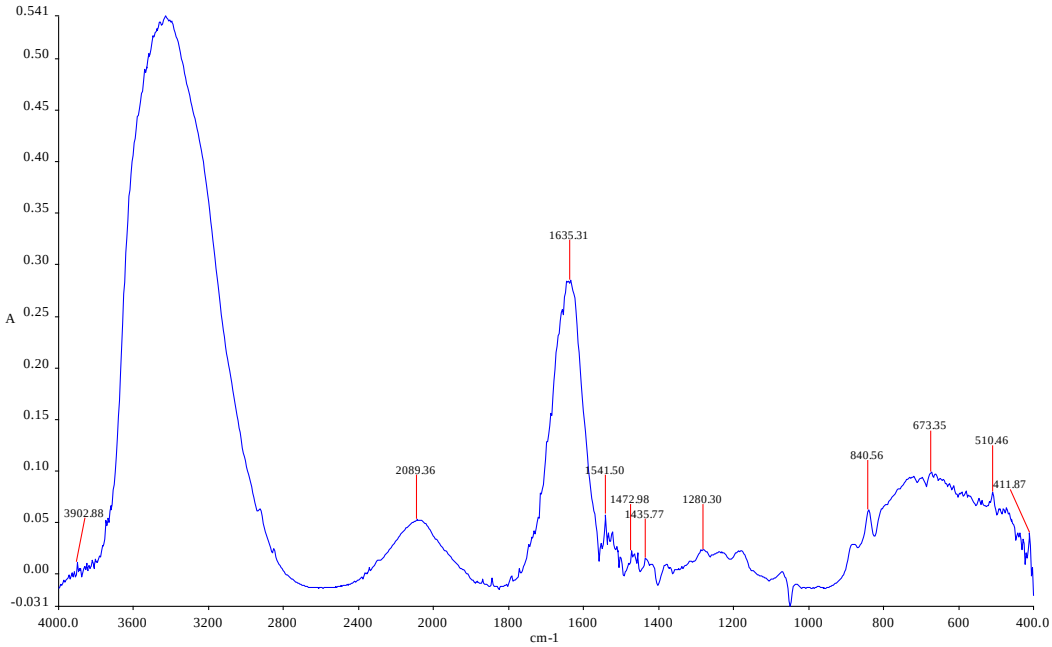



**Fig IV.1 : Spectre IRTF de la membrane sans argile (M1)**

**Tableau IV.1 : Principales bandes IR et leurs type de vibration (membrane M1) [46]**

| Nombre d'onde (cm-1) | Type de vibration |
|---|---|
| 3902 | O-H |
| 2089 | C-H |
| 1635 | C=O |
| 1541 | CH2 |
| 1472 | CH2 |
| 1435 | CH2 |
| 1280 | C-N |
| 840 | C-H |

| | |
|---|---|
| 673 | CF2 |

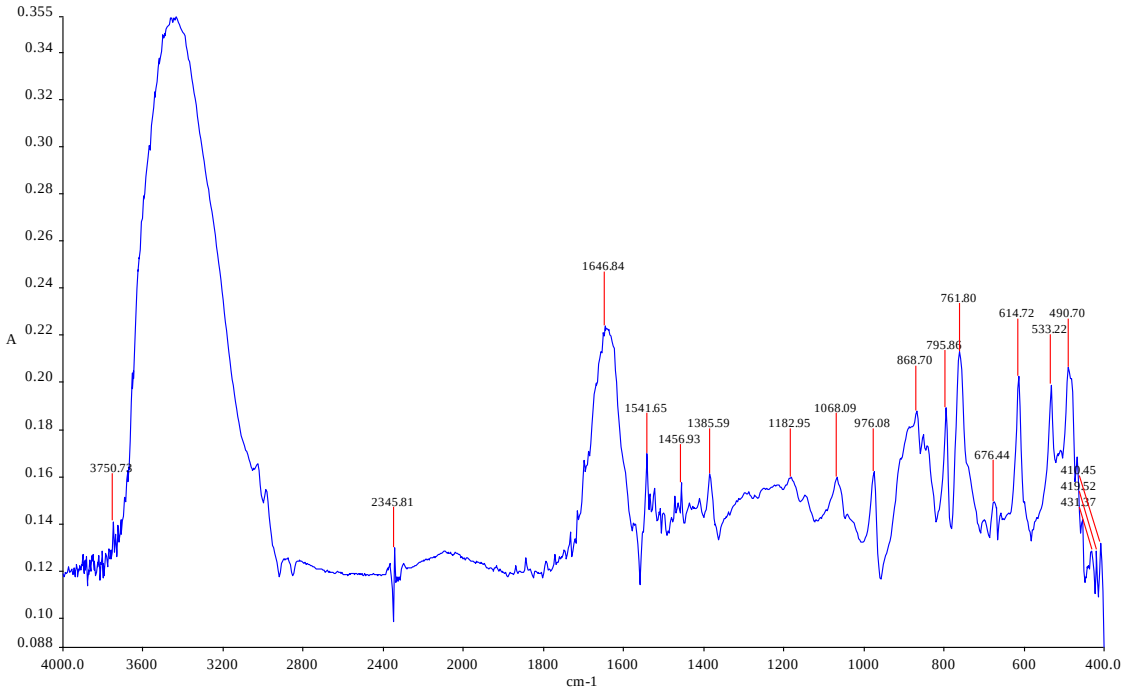



**Fig IV.2 : Spectre IRTF de PVDF**

**Tableau IV.2:Principales bandes IR et leurs type de vibration (PVDF)**

| Nombre d'onde (cm-1) | Type de vibration |
|---|---|
| 976 | C-H déformation hors du plan |
| 868 | C-H balancement |
| 795 | CH2 cisaillement |
| 761 | CF2 |
| 614 | CF2 |
| 533 | CF2 |

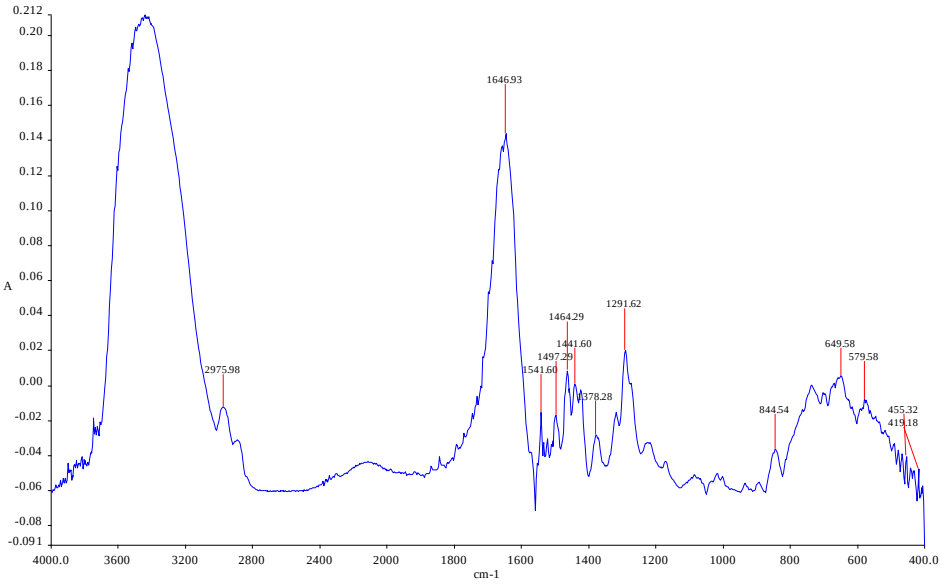



**Fig IV.3 : Spectre IRTF de PVP**

**Tableau IV.3:Principales bandes I.R et leurs type de vibration (PVP)**

| Nombre d'onde (cm-1) | Type de vibration |
|---|---|
| 3444 | O-H |
| 2975 | C-H |
| 1646 | C=O |
| 1441 | CH2 |
| 1291 | C-N |

- ✓ Une bande large de 3902 $Cm^{-1}$ représente la bande de vibration d'élongation d'OH de l'eau.
- ✓ Une bande à 2089 $cm^{-1}$ représente la bande de vibration de valence C-H de la matière organique à faible pourcentage et qui disparait (PVP).
- ✓ Une bande à 1635 cm-1 caractérise la bande de valence C=O de la matière organique de polymère PVP.
- ✓ Trois bandes à 1541cm-1, 1472cm-1, 1435cm-1, sont attribuées aux vibrations des élongations de CH2 de la matière organique PVP.
- ✓ Une bande à 1280 cm-1 caractérise la bande de valence C-N de la matière organique PVP.
- ✓ Une bande à 840 cm-1 caractérise la bande de valence C-H de la matière organique de polymère PVDF.

- ✓ Trois bandes à 673cm-1, 510cm-1, 411cm-1, sont attribuées aux vibrations de déformations angulaires CF2 de la matière organique PVDF.

❖ **Interprétation des spectres des membranes à base d'argile**

**Membrane M2**

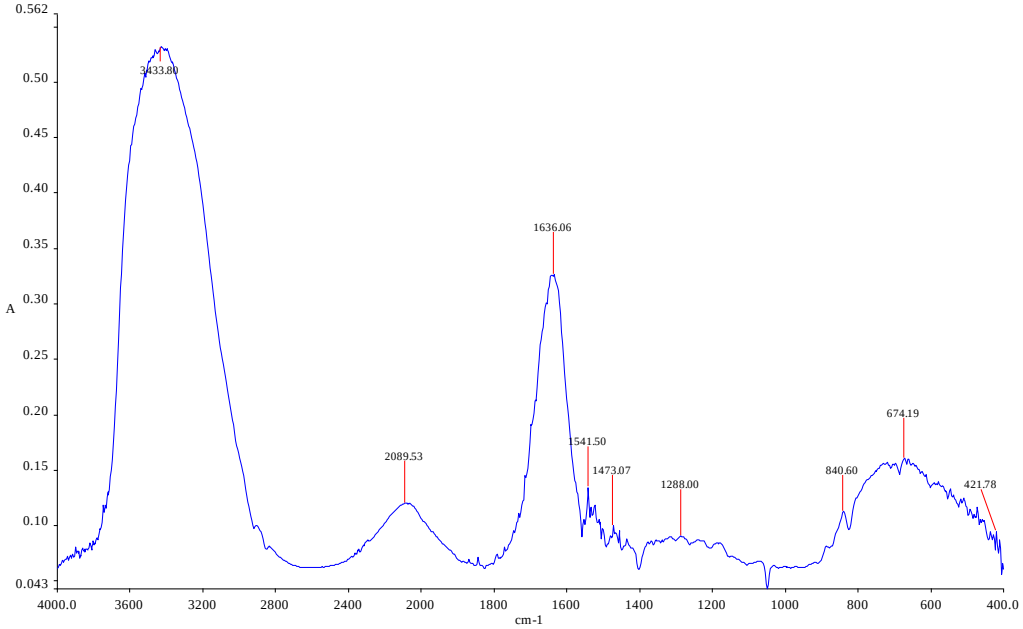



**Fig IV.4 : Spectre IR de la membrane avec 0.125g d' argile (M2)**

**Tableau IV.4: Principales bandes IR et leurs type de vibration (membrane M2)**

| Nombre d'onde (cm-1) | Type de vibration |
|---|---|
| 3433 | O-H |
| 2089 | C-H |
| 1636 | C=O , H-O-H |
| 1541 | C=O, H-O-H |
| 1473 | CH2 |
| 1288 | C-N |
| 840 | C-H |
| 674 | CF2 |
| 421 | Si-O-Si |

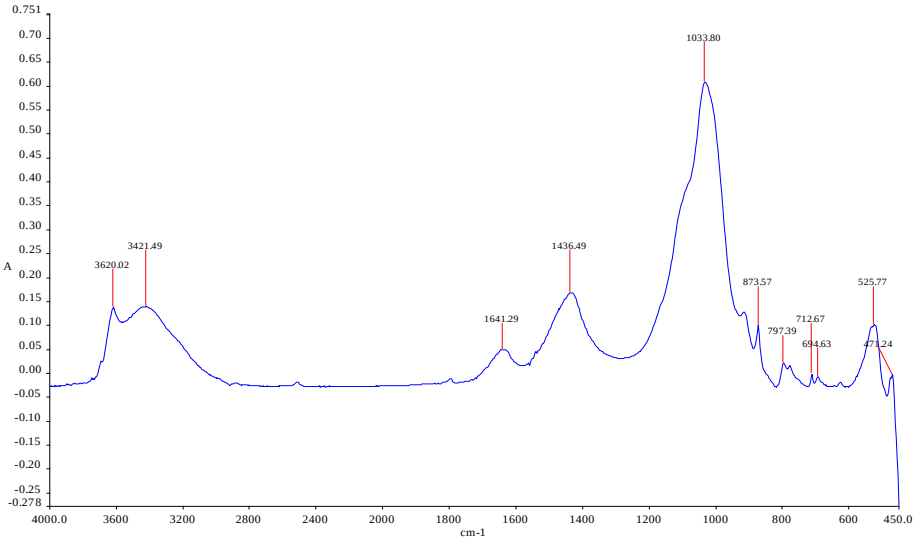



**Fig IV.5: Spectre IRTF de l'argile brute**

**Tableau IV.5: Principales bandes I.R et leurs type de vibration (argile brute )**

| Nombre d'onde ( cm-1 ) | Type de vibration |
|---|---|
| 3620 | O-H |
| 3421 | O-H |
| 1641 | H-O-H |
| 1033 | Si-O |
| 873 | Al-OH |
| 797 | Si-O-Al |
| 525 | Si-O-Al |
| 471 | Si-O-Si |

- ✓ Une bande large de 3433 $Cm^{-1}$ représente la bande de vibration d'élongation d'OH de l'eau.
- ✓ Une bande à 2089 $cm^{-1}$représente la bande de vibration de valence C-H de la matière organique à faible pourcentage et qui disparait (PVP).
- ✓ Deux bandes à 1636 $cm^{-1}$, 1541cm-1 sont attribuées aux vibrations de C=O de la matière organique du polymère PVP à faible pourcentage et de carbonate .
- ✓ Une bande à 1473 $cm^{-1}$ est attribuée à vibration d'élongation de CH2 de la matière organique PVP.
- ✓ Une bande à 1288 $cm^{-1}$ est caractérisée par la bande de valence C-N de la matière organique PVP.
- ✓ Une bande à 840 $cm^{-1}$ est caractérisée par la bande de valence C-H de la matière organique de polymère PVDF.

- ✓ -une bande à 674cm$^{-1}$ est attribuée à la vibration de déformation angulaires CF2 de la matière organique PVDF.
- ✓ une bande à 421cm$^{-1}$, subit une déformation de Si-O-Si à la position octaédrique.

**MembraneM3**

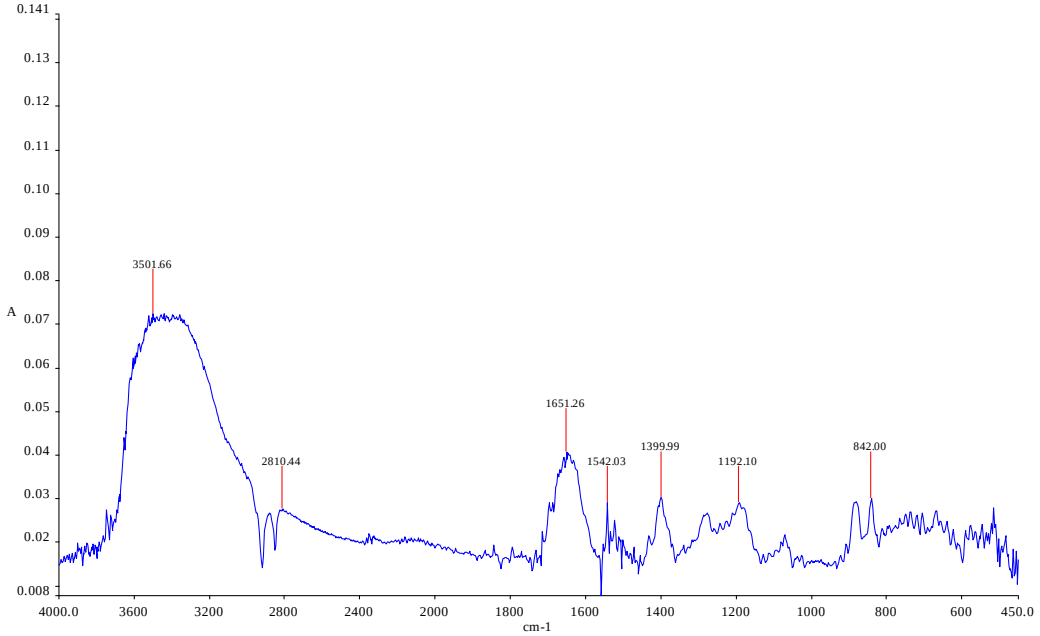



**Fig IV.6 :Spectre IRTF de la membrane avec 0.25g d' argile (M3)**

**Tableau IV.6 : Principales bandes IR et leurs type de vibration (membrane M3)**

| Nombre d'onde (cm-1) | Type de vibration |
|---|---|
| 3501 | O-H |
| 2810 | C-H |
| 1651 | C=O, H-O-H |
| 1542 | C=O ,H-O-H |
| 1472 | CH2 |
| 1192 | Al-O ,Si-O |
| 842 | C-H |

- ✓ Une bande large de 3501 Cm$^{-1}$ représente la bande de vibration d'élongation d'OH de l'eau.
- ✓ Une bande à 2810 cm$^{-1}$ représente la bande de vibration de valence C-H de la matière organique à faible pourcentage et qui disparait (PVP).
- ✓ Deux bandes à 1651 cm-1, 1542cm-1 sont attribuées aux vibrations C=O de la matière organique du polymère PVP à faible pourcentage et de carbonate .

- ✓ Une bande à 1472 $cm^{-1}$ est attribuée à vibration d'élongation CH2 de la matière organique PVP.
- ✓ Une bande à 1192 $cm^{-1}$ , la forte absorption est attribuée pour l'allongement de Si-O et Al-O.
- ✓ Une bande à 842 cm-1 est caractérisée par la bande de valence C-H de la matière organique de polymère PVDF.

**Membrane M4**

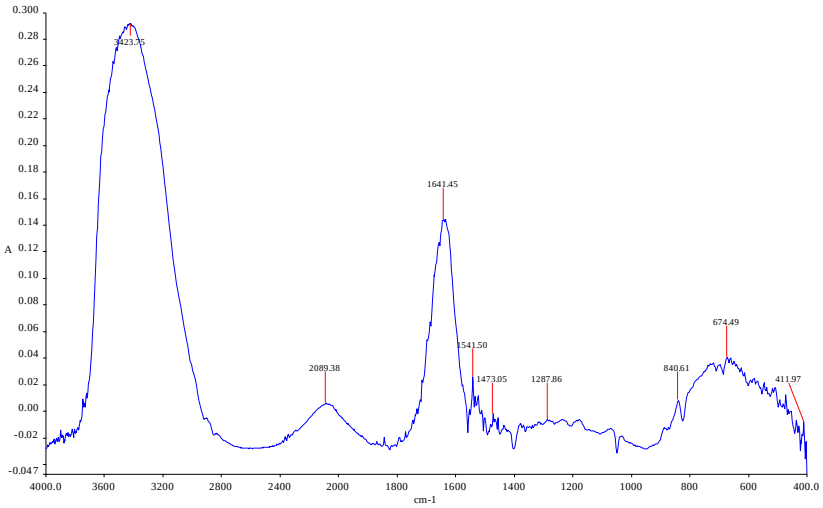



**Fig IV.7 : Spectre IR de la membrane avec 0.50g d' argile (M4)**

**Tableau IV.7 : Principales bandes IR et leurs type de vibration (membrane M4)**

| Nombre d'onde (cm-1) | Type de vibration |
|---|---|
| 3903 | O-H |
| 3434 | O-H |
| 2089 | C-H |
| 1635 | H-O-H , C=O |
| 1541 | H-O-H , C=O |
| 1473 | CH2 |
| 1287 | C-N |
| 840 | C-H |
| 673 | CF2 |
| 418 | Si-O-Si |

- ✓ bande d'adsorption 3903cm$^{-1}$ dûe à la vibration d'allongement de groupement O-H de la bentonite.
- ✓ une bande à 3434cm$^{-1}$ correspond à la vibration de déformation de l'eau.
- ✓ Une bande à 2089cm$^{-1}$ représente une bande de vibration de valence C-H de la matière organique à faible pourcentage et qui disparait (PVP).
- ✓ Deux bandes à 1635 cm$^{-1}$, 1541cm-1 sont attribuées aux vibrations de C=O de la matière organique du polymère PVP à faible pourcentage et de carbonate .
- ✓ Une bande à 1473 cm$^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation de CH2 de la matière organique PVP.
- ✓ Une bande à 1287 cm$^{-1}$ est caractérisée par la bande de valence C-N de la matière organique PVP.
- ✓ Une bande à 840 cm-1 est caractérisée par la bande de valence C-H de la matière organique du polymère PVDF.
- ✓ une bande à 673 cm$^{-1}$est attribuée à la vibration de déformation angulaire CF2 de la matière organique PVDF.
- ✓ une bande à 418cm$^{-1}$, subit une déformation de Si-O-Si à la position octaédrique.

➢ **Diffraction des rayons X (DRX)**

❖ Le diagramme des RX de la membrane pure est illustré par la figure suivante :

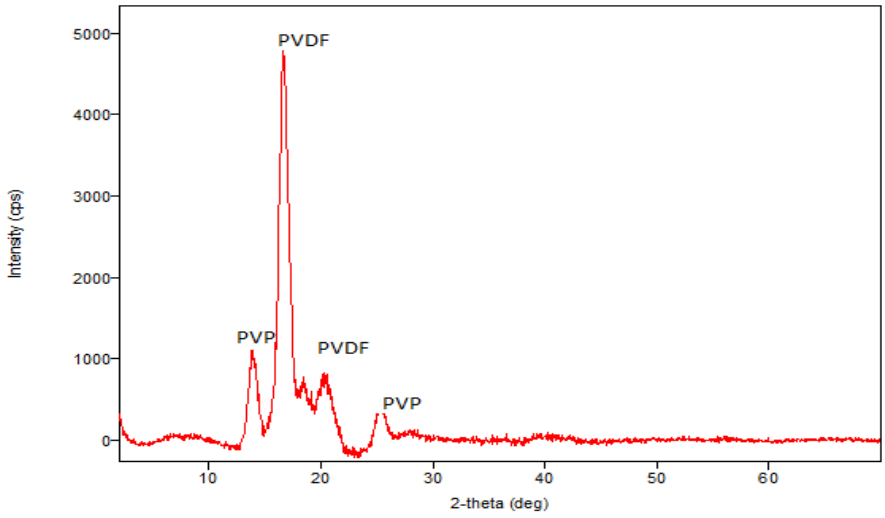


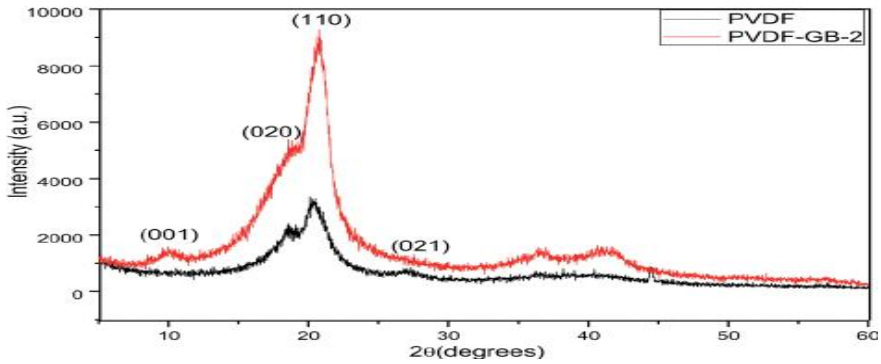

**Fig IV.8: Diffractogramme RX de membrane pure M1**

Le principe de cette méthode (DRX) est basé sur la loi de Bragg :

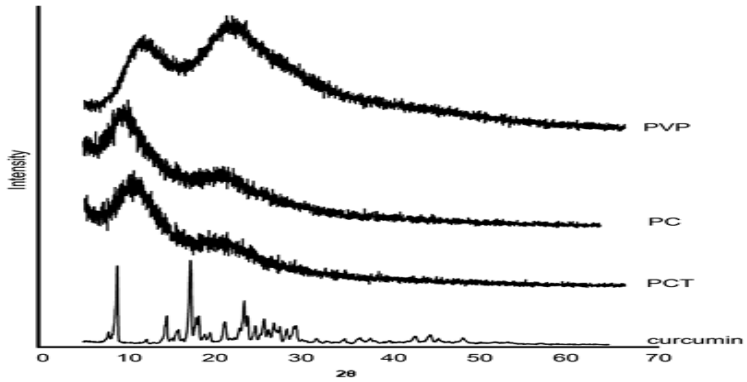
**$n\lambda = 2d\sin\theta$ avec : n=1 et $\lambda$=1.45 A (Cu)**

**Tableau IV.8. Liste des pics DRX de Membrane M1**

| No | 2-thétha(deg) | d (A°) | Height (cps) |
|---|---|---|---|
| 1 | 13.87(6) | 6.38(3) | 618(48) |
| 2 | 16.658(16) | 5.318(5) | 3040(107) |
| 3 | 20.44(5) | 4.342(11) | 312(34) |
| 4 | 25.17(16) | 3.54(2) | 181(26) |




**FigIV.9: Diffractogramme RX de PVDF [48]**

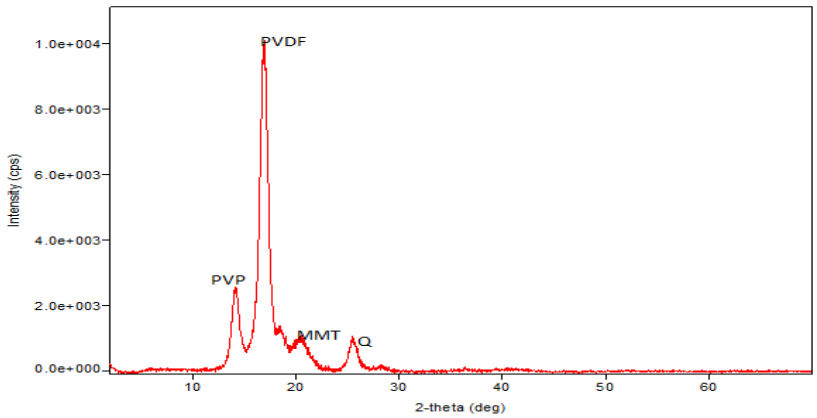



**FigIV.10: Diffractogramme RX de PVP [49]**

- ✓ Les spectre de M1 représenté dans la figure ci-dessus, on constate que cette échantillon se compose d'un mélange de polymères (PVDF et PVP) dont les pics indiquant la position d'un atome appartenant à PVP correspondant à 2Θ=13.87 (deg) et 25.17(deg),et ceux des PVDF oscille entre 2Θ = 18(deg) et 2Θ = 20.44 (deg). En comparaison par rapport aux spectres de PVDF et PVP théoriques.

❖ Les spectres de diffraction des rayons X des membranes à base d'argile sont donnés par les figures suivant :

**Membrane M2 :**




**FigIV.11: Diffractogramme RX de membrane M2 avec 0.125g d'argile et MMT=Montmorillonite, Q=Quartz.**

**Tableau IV.9: liste des pics DRX de membrane M2**

| No | 2-thétha(deg) | d(A°) | Height(cps) |
|---|---|---|---|
| 1 | 14.101(13) | 6.27(6) | 1566(77) |
| 2 | 16.942(7) | 5.229(2) | 6417(155) |
| 3 | 20.67(5) | 4.293(10) | 518(44) |
| 4 | 25.59(3) | 3.478(4) | 593(47) |
| 5 | 40.6(3) | 2.220(15) | 32(11) |

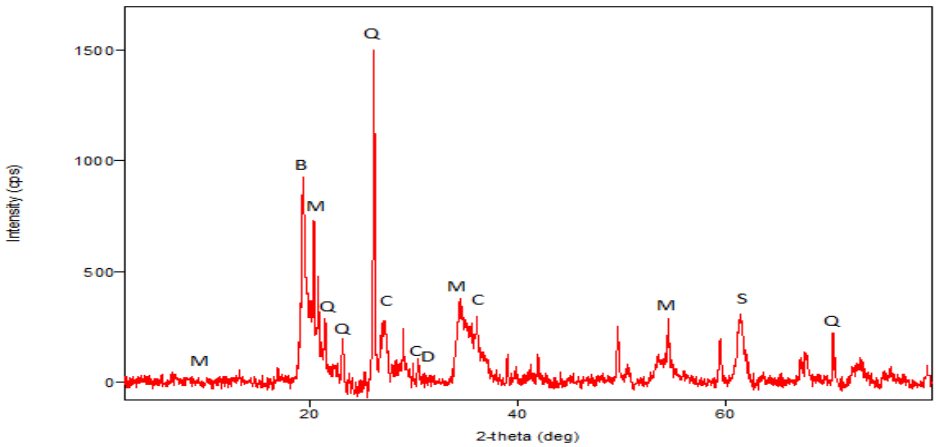
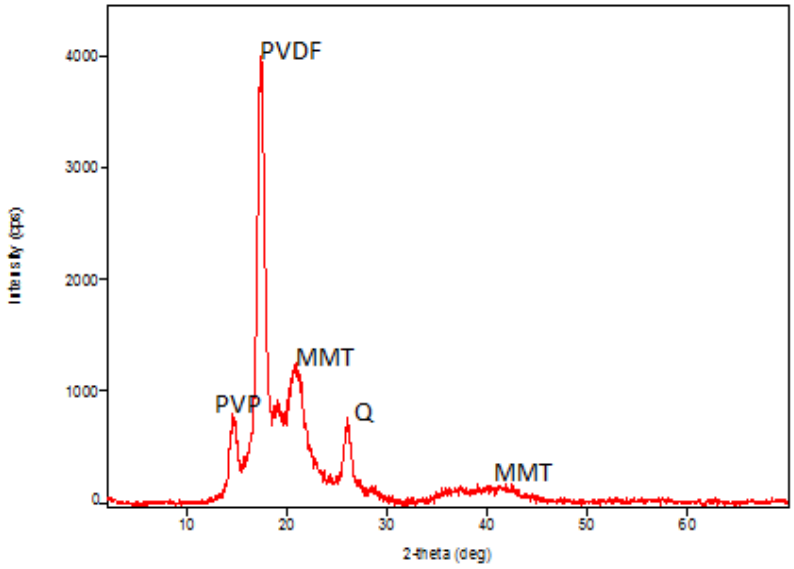



**Fig IV.12 : Diffractogramme RX de l'argile brute**

- ✓ L'échantillon M2 consiste à la présence d'une quantité de 0.125g d'argile ajoutée au mélange PVDF et PVP, on arrive à l'apparition de nouveaux pics :
  - 2Θ =20(deg) signifiant la présence d'un pic spécifique qui appartient à la montmorillonite déjà réalisé par le spectre DRX de la dite montmorillonite
  - 2Θ =25 (deg) correspondant au pic du Quartz.

**Membrane M3 :**



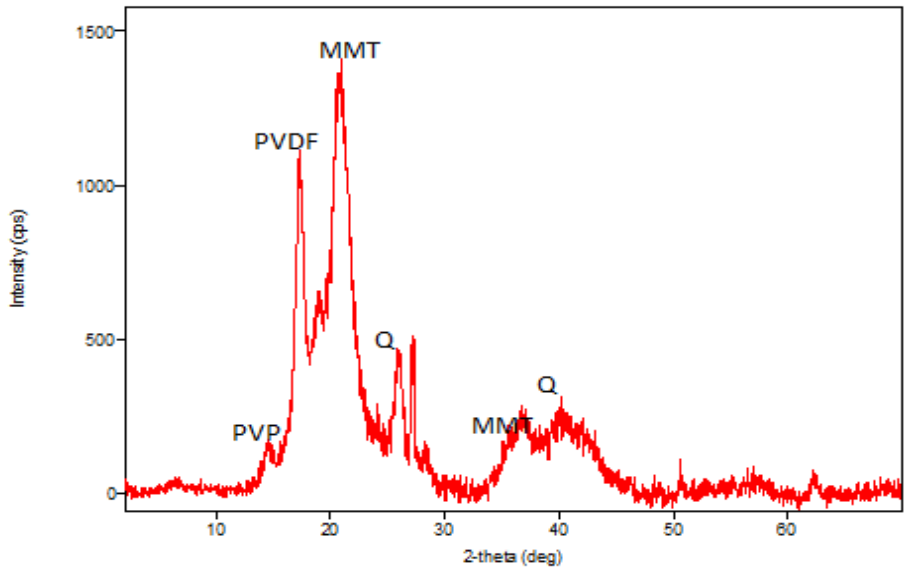

**FigIV.13 :Diffractogramme RX de membrane M3 avec 0.25 d'argile**

**Tableau IV.10: listes des pics DRX de membrane M3**

| No | 2-théthа(deg) | d(A°) | Height(cps) |
|---|---|---|---|
| 1 | 14.69(4) | 6.026(16) | 311(34) |
| 2 | 17.442(11) | 5.080(3) | 2416(95) |
| 3 | 21.05(5) | 4.217(9) | 608(48) |
| 4 | 36.02(4) | 2.48(2) | 36(12) |
| 5 | 40.7(5) | 2.21(2) | 66(16) |

- ✓ Pour ce qui est de la membrane M3 les deux pics (2 Θ= 20 (deg) et 2 Θ=27(deg) ) on remarque que leurs intensité sont élevées par rapport à M2. Avec une nouvelle apparition d'un minime pic (montmorillonite) à 2 Θ= 40 (deg).

**Membrane M4 :**




**FigIV.14:Diffractogramme RX de membrane M4 avec 0.5 d'argile**

**Tableau IV.11: liste des pics DRX de membraneM4**

| No | 2-thétha(deg) | d(A°) | Height(cps) |
|---|---|---|---|
| 1 | 14.17(11) | 6.25 | 39(12) |
| 2 | 17.170(17) | 5.160 | 630(49) |
| 3 | 20.72(3) | 4.283 | 887(58) |
| 4 | 26.87(8) | 3.316 | 146(23) |
| 5 | 36.55(13) | 2.457 | 138(23) |
| 6 | 40.56(15) | 2.223 | 145(23) |

✓ En ce qui concerne le spectre M4, l'intesité des pics variant à 2 Θ=20.72(deg) , 2 Θ=26.87(deg) , 2 Θ=36.55 (deg) ; augmente inversement proportionnelle par rapport à M2 et M3 avec l'apparition d'un nouveau pic Quartz à 2 Θ=40.56(deg).

On remarque que l'intensité des pics des polymères PVDF et PVP diminue lorsqu'on augmente la quantité d'argile.

➢ **L'analyse thermogravimétrique (ATG)**

La courbe thermogravimétrique Fig IV.15.montre que l'évolution de la perte en masse de la membrane à base d'argile durant le traitement thermique peut être divisée en trois zones :

- ✓ la première zone (100-300°C) perte de masse due à la libration de l'eau adsorbé dans les structures cristallines de la membrane avec disparition des liaisons hydroxyles.
- ✓ la 2éme zone 500°C perte de masse de 36% correspond à la présence de la matière organique des composés PVDF et PVP présent dans la structure de la membrane M3 avec une légère augmentation de température
- ✓ La 3eme zone : Au delà de 500°C, nous avons remarqué que l'allure de la courbe reste constante, ce qui est due à la matière minérale de l'argile (les oxydes de siliciums et d'aluminium).

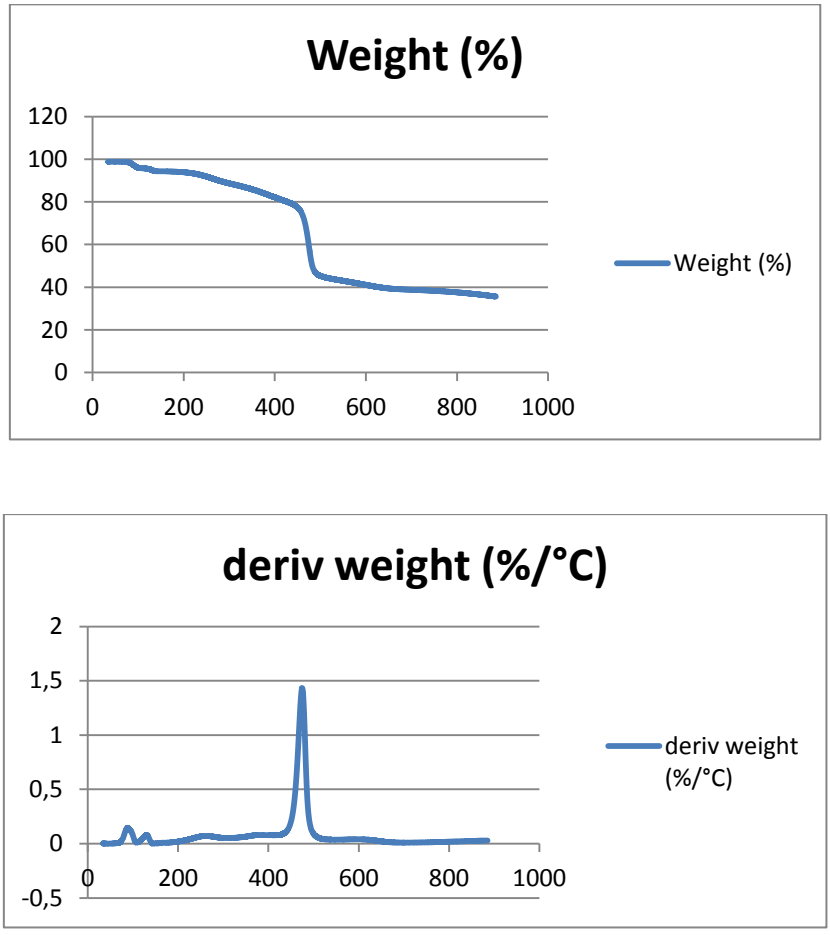



**Fig IV.15: Courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) de la membrane-argile M3**

## Conclusion

**L**'étude spectroscopique des différentes membranes mixtes à base de montmorillonite synthétisées au niveau du laboratoire de recherche de Spectrochimie et Phamacologie Structurale, à partir d'un mélange de polymères PVDF ,PVP et de montmorillonite montre la possibilité de réactivité entre les polymères organiques et la matière argileuse formée principalement d'aluminosilicate.

Ceci à été prouvé pour les tests de caractérisation de spectroscopie infrarouge des membrane mixtes en présence et en absence de la matière argileuse ;suite à la comparaison entre les spectres des polymères PVDF, PVP et de la montmorillonite et en nette conformité avec les données bibliographiques. les analyses montrent que de plus en plus la quantité d'argile se combine avec la matrice polymérique, il y a apparition des bandes spécifiques des laissons Si-O,Al-O, mais avec une certaine différence aux environs de 1100 $cm^{-1}$ et cela en comparaison avec le spectre infrarouge de la montmorillonite.

Ce qui à été justifié par les analyses de l'étude des positions des atomes par diffractomètre à rayon X, une nouvelle apparition d'un minime pic (montmorillonite) à $2\Theta = 40°$ attribué aux atomes de Quartz, ce pic augmente d'intensité avec l'augmentation de la quantité d'argile dans le mélange.

L'étude thermogravimétrique de l'échantillon de la membrane mixte à base d'argile confirme la présence d'un mélange de matière organique et minérale.

## Perspectives

Les trois méthodes utilisées pour la caractérisation des échantillons peuvent être complétées à d'autres méthodes tels que la MEB, XRF afin d'avoir autant d'informations sur les membranes formées.

# Références

[1] Audinos R, Isoard P. Glossaire des termes techniques des procédés à membrane. Société française de filtration.1986 : p 142.
[2] Nechad A. Élaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggaaia. Magister, université Hassiba Benbouali, 2008.
[3] Crini G, Badot M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté.2007 : p70-75.
[4]Arzate A.Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire. Revue de littérature, ACER.2008
[5] Daufin G,Aimar P. Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire. Technique de l'ingenieure.2004 :F3250.
[6] Tamas A.Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface. Mémoire, Faculté des Sciences et de Génie, Université Laval, 2004.
[7] Richard W, Baker. Membrane technology and applications. Second edition, Copyright,John Wiley & Sons, Ltd.2004.
[8] Kerdjoudj H. Les Technologies Membranaires : Aspects Théoriques et Pratiques. Alger,2006.
[9] Bio Techno.Les techniques membranaires de séparation : une technique d'avenir .2004 :volume 3, numéro 4.
[10] Berland M, JUERY C. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Fonds National pour le Développement des Adductions d'eau.2002.
**[11]** Gésan-Guiziou G,Daufin G,René F,Aimar P.Transfert de matière à l'interface: polarisation de concentration et colmatage. Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. France.1998:. p 31.
**[12]** Khemakhem M,Khemakhem S, Ayedi S, Ben Amar R. Study of ceramic ultrafiltration membrane support based on phosphate industry subproduct: Application for the cuttlefish conditioning effluents treatment. Ceramics International. 2011 :3617-3625.
[13] Holtz W. Gibbs G. Introduction à la géotechnique.Traduit par Lafleur, J, édition de l'école de polytechnique de Montréal, Canada.1991 : p794.
[14] Tucker M. Sedimentary petrology.1981: p11-13.
[15] Caillere S, Henin S,Rautreau M. Minéralogie des argiles, Toms l , Ed.Masson. paris.1982.
[16] Allmann R. Crystal structure of pyroaurite. Acta Crist.1986: p972-977.
[17] Miyata S. physical-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. Clays Clay Miner. 1980:p50-55.
[18] Brown G, Gastuche M. Mixed magnesium-Aluminium hydroxides.I structure and structural chemistry of synthetic hydroxyl carbonates and related minerals and compounds. Clays Minerals. 1967 :p193.
[19] Harrat M. Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt. Mémoire, Université Kasdi Merbah,Ouargla.2007.
[20] Daniel Kmiecick. Un magnifique article, bien plus riche, de Georges Millot dans Pour la Science .1978 : N°20, p61.
[21] Caillere S,.Henin S.Rautureau M. Minéralogie des argiles structure et propriétés physico chimiques. 2emeédition Masson, Paris.1963.
[22] Mansour N. Préparation des membranes composites à base d'Argile pontée au Titane, Fer, Chrome. Pour la séparation des mélanges aromatique aliphatique. Mémoire, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf,Oran.2014.
[23] Offman H,Emedell K,wilm D. Kristall structure and quellieng von montmorillonite,Z.Krist. 1933.
[24] Marshall E.layer lattices and base exchange clays.Z.Krist.1935: 91,433-449.
[25] Hendrikis S. lattice structure of clay minerals and some proprties of clays.J.Geol.1942: 50,276.
[26] Belhadgji D.Synthese et caracterisations de composites polyethyleneDioxyde Thiophene/maghnite.Université oran-es seni.2010.
[27] Garrega M. Rappel sur l'histoire et les propriétés particulières des polymères.Rubrique : matériau adaptatif pp [173-175].
[28] Dekiouk R. Etude et relation de l'influence de la vitesse de déformation sur la dimension fractale et sur la ténacité dans le cas d'un Polycarbonate. Thèse de Doctorat, Université de Metz, France.1997.

[29] Mesplede J. Thermodynamique Matériau PC. Bréal.2004.
[30] Ram A. Fundamentals of polymer engineering. Plenum Press; Chapter 1 ; 1-3.1997.
[31] Miran P, Bovey F, Jelinsky L. Encyclopedia of physical science and technology.Third Ed. Polymers, 857-901.
[32] Combette P. Physique des polymères ; structure fabrication emploi.Tome 1.Hermann Edition.2005.
[33] Mercier J, Godard P. Chimie organique: une initiation.2eme Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.2001.
[34] polymères.(2005). Microsoft® Encarta® 2006 [CD]. Microsoft Corporation.
[35] Garrega M. Les polyméres de la molécule à l'objet. EDP.Grenoble.1999.
[36] Thibaut S. Conception et realisation de fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en poly(fluorure vinylidene)(PVDF) contenant des copolymère a blocs .Thése. Université de toulouse .2013.
[37] Glasser L. Fourier Transforms for Chemists. Part I. Introduction to the Fourier Transform - J. Chem. Ed., 64,1987: p. A228-A233.
[38] Daher C. Thèse de Doctorat, Université de Pièrre et Marie Curie, France.2012.
**[39]** Douadi N. Etude comparative de la synthèse des molécules susceptibles d'intérêt pharmacologique catalysée par les hétéropolyacides.Master.Univesité Akli Mohand Oulhadj,Bouira.2014.
[40] Chikhoune A. Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie.2011.
[41] Camut A. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy I.2009.
[42] Kaba L. Elaboration de membrane de nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite. Mémoire,Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.2014.
[43] Grosjean F, Kittel G, Ropital F, Serris E, Peres V.Couplage analyse thermogravimetrique et emission acoustique pour l'etude de la corrosion haute temperature. Spectra Analyse, Paris : PCI.2011:pp.35-44.
[44] Soustelle M. Handbook of heterogeneous kinetics.ISTE - Wiley, London .2010.
[45] Huntz A, Pierragi B. Oxydation des matériaux métalliques. Lavoisier Editions, Paris.2003.
[46] Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.2000.
[47] Kallum M,Skrabalak E. Polyvinylpyrrolidone(PVP) in nanoparticle synthesis.2015.
[48] Tengfei W, Baoming Z, Ting Z, Jie S, Zhiwei X.Facile and low-cost approach towards a PVDF ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity and antifouling performance via graphene oxide/water-bath coagulation. The Royal Society of Chemistry. 2005:5, 7880–7889.
[49] Rahma A,Miftahul M,Anton P. Intermolecular interactions and the release pattern of electrospun curcumin-Poluvinyl(pyrrolidone) Fiber. Biological and Pharmaceutical Bulletin.2016:volume39.163.

# Résumé

**Ce** mémoire s'intéresse à une est étude spectroscopique par différents techniques telle que la spectroscopie infrarouge, la diffractométrie à poudre DRX et l'analyse thermique gravimétrique ATG des échantillons de membranes mixtes synthétisé dont la matière première un mélange de montmorillonite es et de polymères (PVDF et PVP) en vue de mettre en évidence les différents travaux de synthèse ont étaient réalisés au niveau du laboratoire de recherche en spectrochimie et pharmacologie structurale. Les résultats des analyses spectroscopique vont permettre de mettre en évidence les différentes structures des échantillons de membranes synthétisé et de comprendre la réactivité de l'argile utilisé avec les polymères PVDF et PVP.

**Mots Clés** : Membrane, Argile, DRX, ATG, PVDF, PVP

# Abstract

**T**he aim of this work is to study the membrane structure synthesized using various spectroscopic methods such as infrared spectroscopy, powder diffractometry and gravimetric thermal analysis of ATG , the raw material of membranes is a mixture of montmorillonite and polymers ( PVDF and PVP).

The work were carried out at the level of the research laboratory in spectrochemistry and structural pharmacology. The results of the spectroscopic analyzes will make it possible to understand the reactivity of the clay used with the polymers PVDF and PVP.

**Key words :** Membrane, Clay, DRX, ATG, PVDF, PVP

# ملخص

**الهدف من هذا المشروع هو دراسة بنية الغشاء المركبة باستخدام أساليب طيفية مختلفة مثل التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء, مسحوق الانكسار و التحليل الحراري الجاذبي من ATG.**

**المواد الخام لهذه الأغشية هي خليط من مونتموريلونيت والبوليمرات (PVDF and PVP)**

**تم تنفيذ هذا المشروع على مستوى مختبر الأبحاث في الكيمياء الطيفية وعلم الأدوية الهيكلي. نتائج التحليلات الطيفية سوف تتيح فهم تفاعل الطين المستخدم مع البوليمرات PVP و PVDF**