

*La République Algérienne Populaire Et Démocratique*  
*Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique*  
*Université Saad Dahleb Blida -1-*



*Faculté des Sciences*  
*Département de Chimie*  
*Mémoire de Master*  
*Spécialité : Chimie organique*  
*Thème :*

*Elaboration des Membranes composites à base de poly (méthacrylate de méthyle)*

**Présenté par :**

- M<sup>lle</sup> ZENIKHRI SAMEH
- M<sup>lle</sup> BOUABBAS WEAME

Soutenu publiquement le 12 juillet 2023, devant le jury composé de :

<b>M<sup>me</sup>. T. BENKACEM</b>	Maitre de conférences	USD Blida	<b>Présidente</b>
<b>M<sup>me</sup>. N. BENSEMMANE</b>	Maitre de conférences	USD Blida	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>r</sup>. A. OURADI</b>	Maitre de conférences	USD Blida	<b>Encadreur</b>
<b>M<sup>me</sup>. N. CHERIFI</b>	Maitre de Recherche -HDR	CRAPC	<b>Co-encadreur</b>

*Promotion : 2022/2023*

## **Résumé :**

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des membranes composites à base du poly méthacrylate de méthyle PMMA avec ou sans ajout de charges minérales.

Dans une première étape, la voie de synthèse in situ par voie radicalaire simple a été appliquée, dans le but de synthétiser les matrices à base du PMMA avec ou sans ajout de zéolite comme charge minérale, utilisant l'AIBN comme amorceur de polymérisation. Les matériaux obtenus ont été par la suite purifiés puis caractérisés par différentes techniques.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'élaboration de membranes simple et composites par la méthode d'inversion de phase, utilisant les matrices polymériques initialement synthétisées. Ces membranes ont été par la suite caractérisées afin de mettre en évidence l'effet de charges sur les propriétés de ces membranes.

**Mots clé :** poly (méthacrylate de méthyle), polymérisation in situ, composites, membranes, zéolite, hémodialyse, technique d'inversion de phase.

## **Abstract:**

In this work, we focused on the development and characterization of composite membranes based on polymethyl methacrylate in presence or not of mineral fillers.

Indeed, free In situ radical polymerization technique was firstly applied in synthesis of poly methyl methacrylate polymer in presence or not of zeolite as mineral filler, using AIBN as a polymerization initiator. The materials obtained were subsequently purified and characterized by different techniques.

The second part of this work was devoted to the development of simple and composite membranes by the phase inversion method, using the PMMA polymeric matrices initially synthesized. These membranes were subsequently characterized to highlight fillers effects on the properties of these elaborate membranes.

**Keywords:** poly (methyl methacrylate), in situ polymerization, composite membranes, zeolite, hemodialysis, phase inversion technique.

## ملخص:

في إطار هذا المشروع، ركزنا على توصيف وتطوير متماترات عضوية بولي ميثيل ميثاكريلات مع إضافة حشوات المعدنية في هذا الصدد، تم أولاً تطبيق تقنية البلمرة الجذرية الحرة في الموقع من أجل الحصول على المتماتر بولي ميثيل ميثاكريلات في وجود أو عدم وجود الزيوليت. كمرحلة ثانية، تمت تنقية المواد المحصل وتطبيق تقنيات مختلفة لتحديد خصائصها تم تخصيص القسم الثاني من هذا العمل لتطوير أغشية بسيطة ومركبة بطريقة انعكاس الطور، وذلك باستخدام المصفوفات البوليميرية التي تم تصنيعها في البداية. تم تمييز هذه الأغشية بتقنيات سمحت بتسليط الضوء على تأثير نسبة الحشو المستعملة على خصائص هذه الأغشية.

**الكلمات الرئيسية:** بولي (ميثيل ميثاكريلات)، الأغشية المركبة، الزيوليت، غسيل الكلى، تقنية انعكاس الطور، البلمرة في الموقع.

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire physico-chimie moléculaire et macromoléculaire L.C.P.M.M, département de chimie, faculté des sciences, université Saad Dahleb Blida 1.*

*Nous voudrions d'abord remercier Dieu de nous avoir donné la force et la patience pour réaliser ce travail.*

*Nous exprimons nos remerciements à nos deux encadreurs M<sup>me</sup> Nabila Chérifi et M<sup>r</sup> Adel Ouradi, pour avoir dirigé ce travail et pour leur disponibilité et nombreux et précieux conseils le long de la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions vivement M<sup>me</sup> T. Benkacem d'avoir accepté de présider ce jury et de juger ce travail.*

*Nous adressons nos sincères remerciements au M<sup>m</sup> N. Bensemmane d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude à toute l'équipe du laboratoire de département de chimie et laboratoire L.C.P.M.M de la faculté de sciences USD Blida 01 pour leur accueil bienveillant et leur conseils avisés, et pour nous avoir fourni avec tous les produits et matériels nécessaires.*

*Nos remerciements vont à l'égard de tous les enseignants de la Faculté de Chimie de l'U.S.D.B pour leur aide et sympathie.*

*Nos remerciements à la doctorante GUERZIZ SOUMIA pour son aide et pour l'encouragement durant toutes les étapes de ce travail.*

*Enfin, un grand merci à nos amis pour leur soutien et à tous ceux qui ont collaboré ou participé à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire :*

*A ce que j'ai de plus précieux, mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur soutien, leur patience. Auxquels je dois ce que je suis. Que le dieu les protèges et leur accord santé, longue vie et bonheur.*

*A mon cher frère ANES pour sa compréhension et son soutien.*

*A mon cher grand-père et ma chère grand-mère, à ma chère tante FATIMA, à mes oncles maternels SALEH, SAMIR et SIDALI et à mon cher oncle paternel ABD ELKADER pour ses encouragements constants, ses soutien et leur présence à mes côtés.*

*A mes chers collègues BEN ABDELHAMID ALAEDINE, RAYANE BELMOKHTAR, OULD REBAI MERJEM, DARMONI CHAIMA, BESSAAD NOURELHOUDA, MOKADEM IMEN pour ses encouragements et ses soutien, et à tous mes collègues proches pour leur aider et pour les agréables moments que nous avons passés ensemble.*

*A mes chers amis FERJEL, AMEL, MEROUA, DJOUMANA.*

*A toute ma famille.*

*A tout ce que j'aime.*

*SAMEH...*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire:*

*A ce que j'ai de plus précieux, mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur soutien, leur patience, auxquels je dois ce que je suis. Que Dieu les protège et leur accorde santé, longue vie et bonheur.*

*A ma mère, pour ses prières, sa tendresse et sa joie pour ma réussite.*

*A mon père, pour ses encouragements constants et son soutien pour que je progresse pour le mieux,*

*A mes très chers sœurs SRORE, Wafa, KHADIDJA, surtout AMINA pour leurs encouragements et leur présence à mes côtés durant toutes les étapes de ce travail.*

*A mes deux frères.*

*A mes plus proches amis KARIMA et ROKIA, pour leurs encouragements et leur présence à mes côtés, pour les agréables moments que nous avons passés ensemble.*

*A toute ma famille.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Weame...*

# *Sommaire*

Liste des Figures

Liste des tableaux

Liste des schémas

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>Chapitre I : Recherche bibliographique.....</b>	<b>3</b>
I.1 Les zéolites : notions générales, synthèses et domaines d'applications .....	3
I.1.2. Constitution des Zéolites .....	4
I.1.3. Les Type des Zéolites .....	4
I.1.4. Propriétés Physico-chimiques des zéolites .....	5
I.1.5. La Zéolite Y: notions générales, propriétés et domaines d'applications .....	6
I.2 Le PMMA et PMMA Composites : notions générales et domaines d'applications .....	8
I.2.1. Aperçu Historique .....	8
I.2.2. Propriétés du PMMA.....	9
I.2.3. Domaines d'applications du PMMA .....	11
I.2.4. Avantages et limites .....	12
I.3 Les matériaux composites à base de PMMA.....	13
I.3.1. Définition d'un Matériau Composite.....	13
I.3.2. Les matériaux (nano) composites à base de polymères.....	14
I.3.3 Polymérisation in situ .....	14
I.3.4. Matériaux Composites à base de PMMA : Elaboration Et Domaines D'applications .....	15
I.3.5. Les Composites PMMA/Zéolite : Domaines D'applications .....	16
I.4 Membranes et membranes composite PMMA/Zéolite.....	17
I.4.1. Notions générales .....	17
I.4.2. Classification des Membranes.....	17
I.4.2.1. Selon leur nature chimique .....	18
I.4.2.2. Selon leur morphologie.....	18
I.4.3. Les module des Membranes.....	18

I.4.4. Elaboration des membranes par la technique d'inversion de phase .....	19
I.4.5. Les caractéristiques de membrane.....	20
I.4.6. Facteurs à l'origine de la structure de la membrane .....	21
I.4.7. Procédés de séparation membranaire .....	22
I.4.8. Principe de l'hémodialyse.....	23
I.4.8.1. La diffusion (convection).....	24
I.4.8.2. L'ultrafiltration.....	24
I.4.9. Les Membrane Composites à base du PMMA/Zéolite.....	25
<b>Chapitre II : Matériels et Méthode Expérimentale.....</b>	<b>26</b>
II.1 Produits Chimiques .....	26
II.2 Synthèses des matériaux.....	26
II.3 Elaboration des membranes.....	28
II.4 Techniques de Caractérisation du PMMA pur et chargé .....	29
II.5 Caractérisation spécifique des membranes.....	30
<b>Chapitre III : Résultats- Discussion.....</b>	<b>33</b>
III.1 Caractérisation de la charge minérale zéolite.....	33
III.2 Caractérisation des matériaux polymère PMMA, PMMA/Zéolite.....	35
III.2.1. Analyse par 1H-RMN .....	35
III.2.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge FTIR-ATR.....	36
III.2.3. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique .....	37
III.3 Analyse des Membranes élaborées.....	39
III.3.1. Etude du flux d'électrolyte (NaCl) .....	39
III.3.2. Caractérisation par mesure du flux de perméat .....	40
Conclusion Générale .....	42
Références bibliographique .....	43

## *Liste des Abréviations*

AIBN	2,2'-azo-bis-(isobutyronitrile)
CDCl <sub>3</sub>	chloroforme deutéré
DMF	N, N-diméthylformamide
FAU	faujasite
FCC	catalyseur de craquage fluide
FTIR	spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier
HA	hydroxyapatite
J <sub>w</sub>	flux d'eau pure
J <sub>x</sub>	flux d'électrolyte
MC	méthylcellulose
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique à transmission
MF	microfiltration
MMA	méthacrylate de méthyle
NF	nanofiltration
NIPS	précipitations par immersion
NPs	nanoparticules
OI	osmose inverse
P0	membrane à base de PMMA avec 0% de zéolite
PMMA	poly (méthacrylate de méthyle)
PZ	membrane composite à base de PMMA modifié
PZ1%	membrane composite à base de PMMA avec 1% de zéolite
PZ2%	membrane composite à base de PMMA avec 2% de zéolite
PZ3%	membrane composite à base de PMMA avec 3% de zéolite
RMN	Resonance Magnétique Nucléaire
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Scanning Electron Microscopy
T <sub>f</sub>	Température de fusion

Tg	Température de transition vitreuse
TiO <sub>2</sub>	oxyde de titane
TIPS	séparation de phase induite par la chaleur
TMOPMA	3-(triméthoxysilyl) propylméthacrylate
TMP	pression transmembranaire
TMS	Tétraméthylsilane
UF	ultrafiltration
UV	Ultraviolette
VIPS	précipitation en phase vapeur
ZnO	oxyde de zinc

## *Liste des Figures*

<b>Figure 1.</b>	Une cavité montrant les Cristaux de Zéolite de Cronstedt	<b>03</b>
<b>Figure 2.</b>	Zéolite Naturelle du gisement Yagodnisky de la région du Kamchatka	<b>04</b>
<b>Figure 3.</b>	Zéolite synthétique poudre fine et granulat	<b>05</b>
<b>Figure 4.</b>	Structure cristalline de Zéolite Y	<b>07</b>
<b>Figure 5.</b>	Processus de la synthèse du PMMA	<b>08</b>
<b>Figure 6.</b>	Poudre de PMMA	<b>09</b>
<b>Figure 7.</b>	Dépolymérisation du PMMA en monomère	<b>11</b>
<b>Figure 8.</b>	Les Constitutions d'un matériau composite	<b>13</b>
<b>Figure 9.</b>	Principe du procédé de séparation membranaire	<b>17</b>
<b>Figure 10.</b>	Etapes de fabrication de la membrane par le procédé d'inversion de phase (NIPS)	<b>20</b>
<b>Figure 11.</b>	Principe de l'hémodialyse	<b>23</b>
<b>Figure 12.</b>	Principe de diffusion	<b>24</b>
<b>Figure 13.</b>	Principe de l'ultrafiltration	<b>24</b>
<b>Figure 14.</b>	schéma illustratif représente les étapes de synthèse du PMMA	<b>27</b>
<b>Figure 15.</b>	Schéma illustratif de la méthode de préparation d'une membrane composite par la technique d'inversion de phase	<b>28</b>
<b>Figure 16.</b>	Représentation de la cellule de transfert de matière	<b>30</b>
<b>Figure 17.</b>	Représentation de la cellule d'ultrafiltration « Amicon »	<b>31</b>
<b>Figure 18.</b>	Diffractogramme DRX de la zéolite	<b>33</b>
<b>Figure 19.</b>	Estimation de la taille des pores de la Zéolite par la technique MEB	<b>33</b>
<b>Figure 20.</b>	Spectre FTIR-ATR de la Zéolite	<b>34</b>
<b>Figure 21.</b>	Spectre H-RMN du PMMA	<b>35</b>
<b>Figure 22.</b>	Spectre H-RMN du PMMA/Zéolite	<b>35</b>
<b>Figure 23.</b>	Spectres FTIR-ATR du PMMA, PMMA/Zéolite	<b>36</b>
<b>Figure 24.</b>	Bandes FTIR-ATR caractéristiques de la zéolite dans le PMMA/Zéolite	<b>37</b>
<b>Figure 25.</b>	thermogramme ATG du PMMA et PMMA/Zéolite	<b>37</b>
<b>Figure 26.</b>	Courbes d'TG du PMMA et PMMA/Zéolite	<b>38</b>
<b>Figure 27.</b>	Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de zéolite dans les membranes PMMA et PMMA/Zéolite	<b>40</b>
<b>Figure 28.</b>	Variation du flux d'eau en fonction du pourcentage de zéolite dans les membranes PMMA et PMMA/Zéolite	<b>40</b>

## *Liste des Tableaux*

<b>Tableau 1.</b>	Caractéristiques mécaniques du PMMA.	<b>10</b>
<b>Tableau 2.</b>	Caractéristiques thermiques du PMMA	<b>10</b>
<b>Tableau 3.</b>	Membranes préparées avec les différents pourcentages de la charge	<b>29</b>
<b>Tableau 4.</b>	Paramètres caractéristiques de la dégradation des deux matériaux PMMA, PMMA zéolite	<b>39</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

De nos jours, l'importance des polymères dans notre vie quotidienne n'est plus à prouver. En effet, ces matériaux interviennent dans plusieurs domaines grâce à leurs propriétés entre autres leur rigidité, ténacité, ductilité, et leurs rapports coût/efficacité.

Le poly méthacrylate de méthyle PMMA est considéré comme l'un des matériaux polymères les plus employés à l'échelle industrielle. C'est un polymère synthétique, thermoplastique, connu pour sa haute transparence à la lumière visible, une excellente résistance, ses propriétés mécaniques, la stabilité chimique et sa stabilité environnementale unique par rapport aux autres polymères. C'est aussi un polymère peu coûteux et hydrophobe, adapté au contact avec les aliments et les boissons [1].

Connu sous le nom commercial de Plexiglas, le PMMA est souvent utilisé comme une alternative au verre. Aussi, dans la technologie médicale et les implants, dans les matériaux optiques, les automobiles, l'électronique, les écrans et d'autres industries [2, 3].

Au cours de ces dernières décennies, un grand intérêt a été dédié à l'amélioration des propriétés physico-chimiques des matrices polymériques telles que les propriétés optiques (opacité, couleur) et mécaniques (résistance aux chocs, à l'abrasion), à travers l'incorporation de charges minérales bien ciblées dans ces phases organiques, définissant ainsi une nouvelle famille de matériaux dits matériaux (nano) composites, dépendante de la taille des charges employées.

Pour ce qui est du PMMA, plusieurs travaux ont été cités dans la bibliographie rapportant justement le choix de certaines charges pour l'amélioration des propriétés de cette matrice comme l'argile, l'oxyde de titane, et l'oxydes de zinc [4, 5].

Que ce soit dans l'état pur ou composite, ces matrices PMMA ont été employées dans plusieurs secteurs particulièrement dans le domaine des membranes [6, 7] pour diverses applications comme en hémodialyse, ou dans la séparation des gaz, ou encore pour la purification des eaux. La technique d'inversion de phases est parmi les méthodes employées dans l'élaboration de ces membranes [8-10].

Dans le cadre de notre projet de fin d'études, nous nous sommes justement intéressées à l'élaboration de membranes pure et composites à base de PMMA par application de cette méthode d'inversion de phases, en vue de les employer dans le domaine membranaire. Deux volets principaux constituent la partie pratique de notre travail : le premier consistait à synthétiser le poly (méthacrylate de méthyle) par voie in situ, avec ou sans ajout de charges minérales. En nous concernant, nous avons opté pour l'emploi de la zéolite comme charge.

Le deuxième volet a été plutôt consacré à l'élaboration de membrane et de membrane composite à base de PMMA avec ou sans ajout de la même charge zéolite.

Plusieurs techniques ont été choisies pour la caractérisation de tous les matériaux pur et composite élaborés, entre autres citons la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et la spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier FTIR.

Ce manuscrit est composé de trois (03) chapitres principaux :

Le premier chapitre donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans ce mémoire, traitant des notions générales sur :

- Les zéolites et leurs utilisations ;
- Le PMMA : propriétés et ses domaines d'applications ;
- Les matériaux composites, propriétés et application, particulièrement les PMMA/Zéolites ;
- Les membranes : notions générales et synthèses, tout en parlant des membranes à bases du PMMA/Zéolite.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes de synthèse des matériaux, la technique de préparation des membranes, ainsi que la description des différentes techniques de caractérisation employées dans ce travail.

Enfin, le dernier chapitre traite les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse des matériaux et de l'analyse des membranes élaborées, tout en nous référant à chaque fois aux travaux déjà réalisés comme rapportés dans la bibliographie.

Nous finirons bien évidemment le manuscrit par une conclusion générale.

# Chapitre

# I

Recherche  
Bibliographique

# *Chapitre I : Recherche bibliographique*

## **I.1 Les zéolites : notions générales, synthèses et domaines d'applications**

Le terme « zéolite » est très ancien, vient du Grec zéo : « bouillir » et lithos : « la pierre » [11]. L'histoire des zéolites a commencé en 1756, lorsque le minéralogiste suédois Cronstedt a découvert la première zéolite minérale naturelle, le Stilbite (Figure 1); il observa que le minéral perdait de l'eau lorsqu'il était chauffé [12]. En 1862, la première synthèse d'une zéolite (la levynite) en laboratoire par voie hydrothermale a été rapportée par le chimiste français Henri Sainte-Claire Deville [11]. En 1840, Damour a observé que les cristaux de zéolites pouvaient être réversiblement déshydratés sans aucun changement apparent dans leur transparence ou leur morphologie [11].

Au milieu des années 1930 à 1940, le chimiste Richard Maling Barrer a commencé son travail pionnier dans l'adsorption et la synthèse de la zéolite. Puis, il a présenté la première classification des zéolites alors connus sur la base de considérations de taille moléculaire en 1945 [11].

Entre 1949 et 1954 R. M. Milton et son collègue D. W. Breck ont découvert un certain nombre de zéolite commercialement significatives, les types A, X et Y. En 1954, l'Union Carbide Corporation commercialise les zéolites synthétiques comme une nouvelle classe de matériaux industriels pour la séparation et la purification, et en 1959 comme catalyseurs de conversion d'hydrocarbures [11].



**Figure 1.** Une cavité montrant les Cristaux de Zéolite de Cronstedt ( $\times 20$ ) [13].

### **I.1.1. Constitution des zéolites :**

Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés, de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium. D'une manière générale, ils sont représentés par la formule chimique :  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] wH_2O$  où  $n$  est la valence du cation  $M$ ,  $w$  est le nombre de molécules d'eau par unité de cellule,  $x$  et  $y$  sont le nombre total de tétraèdres par cellule d'unité, et le rapport  $y/x$  a généralement des valeurs de 1-5. Dans le cas des zéolites de silicium élevé,  $y/x$  est de 10 à 100 [11].

Aujourd'hui, le mot zéolite est employé pour désigner tous les solides microporeux (taille des pores inférieure à 2 nm), cristallins, à base de silice, dans lesquels une partie du silicium peut être remplacée par des éléments trivalents (aluminium, fer, bore, gallium...) ou tétravalents (titane, germanium) [12].

### **I.1.2. Les type des zéolites :**

On distingue deux (02) types de zéolites :

#### **a. Zéolites naturelles :**

Les zéolites naturels, minéraux abondants, sont d'origine volcanique (hautes températures et fortes pressions) [12] ; Ceux qui ont été commercialisés pour les applications adsorbants comprennent chabazite, erionite, mordenite et clinoptilolite [11]. Les zéolites naturelles ont également trouvé une utilisation dans des applications en vrac comme charges dans le papier, dans les ciments et bétons pouzzolanique, dans les engrais et les amendements du sol et comme compléments alimentaires dans l'élevage [11]. La Figure 2 représente un exemple d'une zéolite naturelle.



**Figure 2.** Zéolite Naturelle du gisement Yagodnisky de la région du Kamchatka (Russie) [14].

## **b. Zéolites synthétiques :**

Des dizaines d'autres zéolites synthétiques artificielles (environ 150) ont été conçues à des utilisations spécifiques, dont les plus connues sont la zéolite A (couramment utilisée comme détergent à lessive), les zéolites X et Y (deux types différents de faujasites, utilisées pour le craquage catalytique), et le catalyseur pétrolier ZSM-5 (un nom de marque pour pentasil-zéolite) [15]. (La Figure 3 représente un exemple zéolite synthétique)

Ces zéolites possèdent une capacité d'échange plus élevée par unité de poids que les zéolites naturels [15].



**Figure 3.** Zéolite synthétique poudre fine et granulat [16].

### **I.1.3. Propriétés physico-chimiques des zéolites :**

- Les zéolites sont des solides très stables qui résistent aux types de conditions environnementales qui défient de nombreux autres matériaux. Ils présentent un point de fusion relativement élevé (plus de 1000 °C) et elles ne brûlent pas. Ils résistent aussi aux hautes pressions, ne se dissolvent pas dans l'eau ou d'autres solvants inorganiques et ne s'oxydent pas dans l'air.
- L'aspect le plus intéressant des zéolites est leur structure ouverte, en forme de cage, "cadre" et la façon dont elle peut piéger d'autres molécules à l'intérieur.
- Les zéolites peuvent échanger d'autres ions chargés positivement contre les ions métalliques piégés à l'origine à l'intérieur d'elles (techniquement c'est l'échange de cations).
- Les zéolites synthétiques sont fabriquées dans des tailles très précises et uniformes (généralement d'environ 1µm à 1mm) pour des applications spécifiques [15].

- Les zéolites peuvent adsorber sélectivement de petites molécules qui pénètrent dans les pores et se mélangent avec des molécules d'hydrocarbures trop grosses pour être insérées à l'intérieur.

#### **I.1.4. La Zéolite Y: notions générales, propriétés et domaines d'applications**

Historiquement, les travaux expérimentaux sur les zéolites de type **FAU** (faujasite) a commencé lorsque Damour (1848) a publié une analyse chimique de la faujasite.

Les zéolites synthétiques désignées par X et Y ont été produits par Milton (1959) et Breck (1964) [17].

La zéolite faujasite est constituée d'unités de « sodalite » ou « cage  $\beta$  » reliées par les 6 anneaux. Dans ce cas, ils sont disposés de la même manière que les atomes de carbone dans le diamant, et sont joints les uns aux autres par l'intermédiaire de doubles 6 anneaux. Cela crée ce qu'on appelle la « supercage » ou « cage  $\alpha$  » (espace vide formé par les cavités) avec quatre ouvertures de pores à 12 anneaux orientés vers le tétraèdre et un système de canaux tridimensionnels [18].

Trois sites ont été identifiés pour les cations dans la faujasite. Le  $S_I$  site est à l'intérieur des prismes hexagonaux qui relient les cuboctaèdres; le  $S_I'$  est adjacent aux hexagones de liaison, mais dans la cage de sodalite. Le  $S_{II}$  site est au centre des 6 anneaux qui se projettent vers l'extérieur dans le supercage [19].

Si le rapport Si/Al est compris entre 1 et 1,5, on l'appelle zéolite X ;

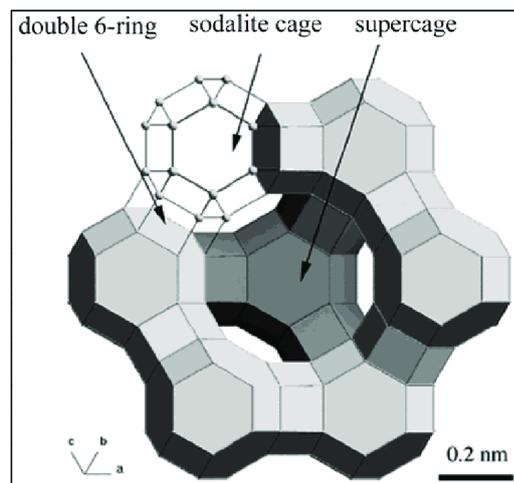
Si le rapport Si/Al est compris entre 1.5 et 3, on parle de zéolite Y [19] ;

La teneur plus élevée en silice confère à la zéolite Y une stabilité thermique plus élevée. Les unités tétraédriques 24-tétraèdres cubiques (cages de sodalite) dans le type de cadre FAU sont disposées de la même manière que les atomes de carbone dans le diamant. Ils sont reliés par des prismes hexagonaux (doubles anneaux 6) formant une structure de canal poreux tridimensionnelle le long du plan [110], caractérisée par des ouvertures de fenêtre en anneau à 12 oxygènes avec une ouverture de 8 Å et des supercages d'environ 12 Å [20].

Dans le cadre de notre travail, nous avons justement utilisé une zéolite de type Y. Sa formule de base est  $(Ca, Mg, Na_2)_{29} (H_2O)_{240} (Al_{58} Si_{134} O_{384})$  [20].

La zéolite Y est utilisée dans plusieurs applications entre autres citons son emploi:

- comme catalyseur de craquage fluide (FCC) des distillats de pétrole lourd pour augmenter le rendement de l'essence et des carburants diesel à partir du pétrole brut.
- pour augmenter la teneur aromatique des produits de raffinage dans les hydrocraqueurs lorsqu'il est combiné avec des espèces de platine ou de palladium déposées par imprégnation ou échange d'ions.
- pour la désalcoolisation de la bière, l'élimination des conservateurs toxiques dans la fabrication pharmaceutique de l'insuline, la libération contrôlée de médicaments et l'encapsulation de certains ions pour des applications électro-catalytiques, en plus de la simple séparation en phase gazeuse ou liquide et du traitement impliquant des membranes [20].



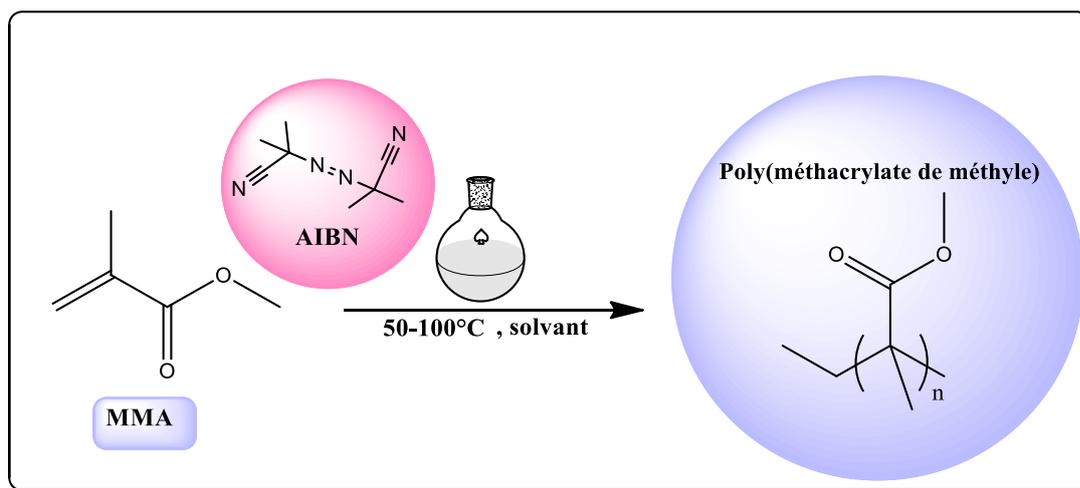
**Figure 4.** Structure cristalline de Zéolite Y [21].

## I.2 Le PMMA et PMMA composites : notions générales et domaines d'applications

### I.2.1. Aperçu historique :

Le processus de transformation du MMA en PMMA a été initialement découvert par les chimistes allemands Fittig et Paul en 1877 [22]. En 1901, Dr Röhm a lancé les premières études sur le PMMA [2]. En 1933, le PMMA a été produit industriellement en Allemagne, par inclusion du Plexiglas dans le marché [23]. Au cours des années 50, le PMMA remplace le verre pour les phares de voiture [2].

Connu sous les noms commerciaux de plexiglas, altuglas, lucite, Crystalite, Perspex ou Nudac, ce matériau est un thermoplastique polyvalent [22], employé souvent pour remplacer le verre. Il est connu pour ses propriétés modérées, sa facilité de manipulation et de traitement, et de son faible coût [22]. Cet acrylate a une haute résistance à l'exposition à la lumière solaire et de bonnes propriétés optiques, largement utilisées pour remplacer et améliorer les performances du verre [24]. Ce polymère PMMA est généralement synthétisé par polymérisation radicalaire du MMA, Figure 5, ou par polymérisation en émulsion [1]. Comme montré sur la figure 6, il est thermoplastique, transparent [24], rigide à température ambiante, et présente une structure amorphe, facile à mouler dans une variété de formes [22].



**Figure 5.** Processus de la synthèse du PMMA.



**Figure 6.** Poudre de PMMA.

### **I.2.2. Propriétés du PMMA :**

Le PMMA est connu pour ses propriétés physiques :

- Sa très grande transparence, très limpide avec un aspect brillant.
- Ses propriétés optiques exceptionnelles (transmission lumineuse supérieure à celle du verre juste dans le proche UV).
- Son excellente résistance aux agents atmosphériques [25].

Les propriétés chimiques se résument comme suit :

- Le PMMA est insipide et sans odeur et reconnu pour ses qualités alimentaires.
- Jusqu'à 60 °C, le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants comme : l'acétone, l'alcool, le pétrole, le phénol, le carburant d'avion.
- Le PMMA peut être exposé à l'extérieur sans problème.
- Le PMMA est stable [3] et très résistant aux intempéries.
- Le PMMA est plutôt hygroscopique et peut absorber environ 2 % en poids d'eau [1, 26, 27].

Le PMMA est aussi connu pour ses propriétés mécaniques. Sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) varie entre 50 °C à 130 °C en fonction de leur stéréorégularité. A température ambiante, il est dur, rigide avec un faible allongement.

- Dureté : le PMMA se raye, caractérisé par une très haute dureté de surface, avec un aspect lisse et brillant [2] mais les entretiens répétés peuvent altérer la qualité de surface. Il présente une excellente tenue aux ultra-violets d'où une bonne résistance au vieillissement.

- Fluage : son fluage est assez limité. Au-delà des contraintes critiques, le PMMA est sujet au fendillement. Ce phénomène est même accentué en présence d'agents agressifs (alcools, essences, etc.) [1, 26, 27].

- Choc : la résistance au choc est relativement faible et le polymère est cassant [26].

Le tableau 1 regroupe certaines caractéristiques mécaniques du PMMA.

**Tableau 1.** Caractéristiques mécaniques du PMMA.

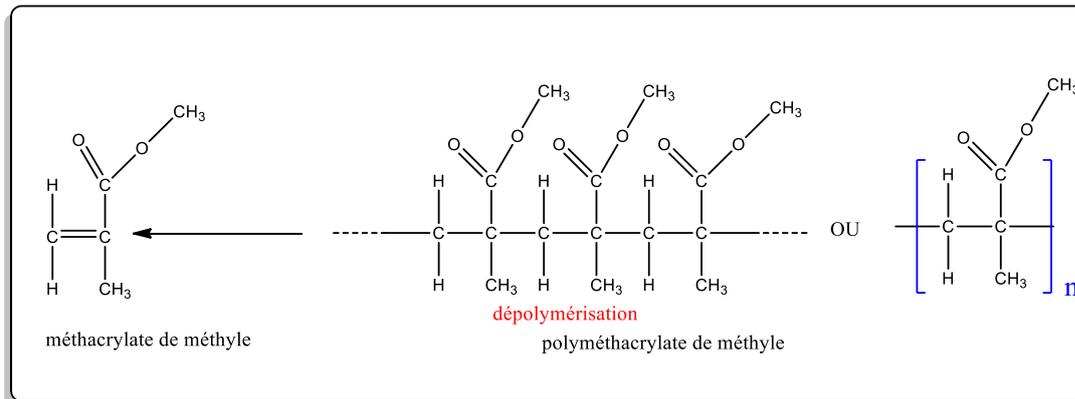
<i>Caractéristiques</i>	
<i>Module d'élasticité en traction</i>	7, 7 à 13 GPa [26, 27]
<i>Contrainte de rupture en traction</i>	65 à 77 MPa [26]
<i>Module de flexion</i>	2, 28 à 3, 32 GPa [26]
<i>Contrainte de rupture en flexion</i>	84 à 110 MPa [26]
<i>Module d'Young</i>	$E=2,4 - 3,3$ GPa [2]
<i>Elongation à la rupture</i>	2,5-4 % [2]

Les propriétés thermiques du PMMA sont aussi rapportées dans la bibliographie. En effet, le PMMA est combustible et brule lentement sans fumée excessive [26, 27]. Le moulage à chaud du PMMA est possible et généralement effectué à plus de 190 °C [1]. Le tableau 2 regroupe certaines caractéristiques thermiques du PMMA.

**Tableau 2.** Caractéristiques thermiques du PMMA.

<i>Caractéristiques</i>	
<i>Température de fusion (<math>T_f</math>)</i>	110 à 240 °C [26, 27]
<i>Température de transition vitreuse (<math>T_g</math>)</i>	110 à 135 °C [26, 27]
<i>Température de résistance continue</i>	85 °C [26, 27]
<i>Conductivité thermique</i>	0, 19W/m.K [26, 27]
<i>Coefficient de dilatation thermique</i>	0, 7 - 0, 8 $\times 10^{-4}$ K <sup>-1</sup> [26, 27]

Le PMMA est en théorie 100 % recyclable, il se décompose en ses éléments constitutifs en utilisant un procédé thermique spécial ou par retraitement direct. Le traitement thermique du PMMA s'effectue par chauffage communément de 400 °C à 450 °C jusqu'à 550 °C (l'augmentation de la température au-delà a un impact négatif sur le taux de monomère récupéré), pour obtenir le méthacrylate de méthyle, Figure 7. L'ajout de charge dans un PMMA diminue assez fortement la récupération de monomère [2].



**Figure 7.** Dépolymérisation du PMMA en monomère.

### I.2.3. Domaines d'applications du PMMA:

Le PMMA se retrouve dans de nombreuses applications :

- **Maisons et architecture** (meublerie design, objets courants, électroménager, cabines de douches, verrières et menuiseries, luminaires, agencement de magasin, aquariums [2], réalisation de toitures, vérandas, parois de locaux industriels, pour lesquels on utilise le PMMA extrudé) [26, 27], décoration et ameublement, art (luminaires, globes, enseignes, agencement magasin, vitrage, signalétique urbaine, porte-affiches) [2].
- **Application médicales** : dans la formation des membranes pour hémodialyseurs [2], et dentaires en raison de la bonne compatibilité avec les tissus humains [1, 2].
- **Dans les loisirs** : Articles de publicité : enseignes, présentoirs, affiches [26, 27].
- **Dans l'optique et l'électronique** : les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour les lentilles, les épiscopes [1, 26, 27].
- **L'électrotechnique** : pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports divers [26, 27].

- **Les applications industrielles** (Cadrans, et capots de machines à laver, chaînes Hi-fi, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel, les synoptiques de contrôle du trafic routier et ferroviaire) [26, 27], dans l'aéronautique est utilisé dans les verrières, les hublots ainsi que les capots d'avions, dans les domaines du sport et des accessoires de sécurité (visières de casque) [2].
  - L'émulsion de PMMA dans l'eau est utilisée comme peinture acrylique aqueuse et adhésifs [1].
  - Le PMMA est aussi utilisé pour l'électrolyse, la conductivité des polymères, les mesures de viscosité [3].

#### **I.2.4. Avantages et limites :**

Le PMMA est un matériau polymère souvent employé dans la séparation analytique, les applications biomédicales et médicales en raison de sa biocompatibilité [3].

Dans la pratique, les propriétés de surface du PMMA peuvent être adaptées par une modification de surface par copolymérisation, par incorporation d'un agent tensioactif dans la matrice polymère [3]. Ce matériau peut être facilement mis en œuvre (thermoformage, usinage, coloration, métallisation, collage), avec une bonne recyclabilité [2].

Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être plus vulnérable à l'action des décharges de surface qui provoquent sa dégradation [26, 27].

Le PMMA présente certaines limites, à titre d'exemple sa température maximale d'application (environ 80 °C). Aussi, c'est un matériau facilement combustible, relativement fragile, qui possède une faible tenue aux hydrocarbures et nécessite des précautions de mise en œuvre (recuit pour supprimer les tensions internes du polymère et éviter le fendillement) [2]. Il présente une faible résistance aux chocs [26].

Plusieurs tentatives ont été développées pour jouer sur les propriétés du PMMA et élargir son domaine d'application, comme l'élaboration de matériaux composites à base de cette matrice.

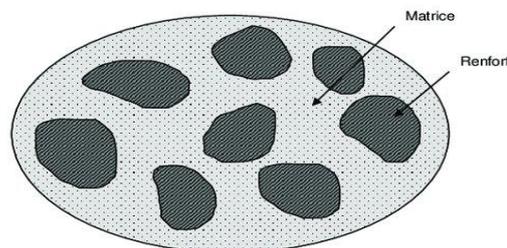
## I.3 Les matériaux composites à base de PMMA

### I.3.1. Définition d'un matériau composite :

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de nature ou d'origines différentes [28]. L'approche la plus traditionnelle des matériaux composites consiste à mélanger les composants organiques et inorganiques, soit au niveau moléculaire, soit sous leur forme partiellement condensée, dont les propriétés mécaniques sont supérieures à celles des matériaux entrant dans sa composition [29].

Plus particulièrement, on appelle un nano-composite, si l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre [30]. Ces matériaux composites présentent de nombreux avantages. Les plus importants sont la résistance à la corrosion, la flexibilité de conception, la durabilité, la légèreté [31].

Comme illustré sur la figure 8, généralement, le matériau composite comprend une ou plusieurs phases discontinues incorporé dans une phase continue. La phase continue est appelée « matrice », et la phase discontinue est appelée « renfort » [32].



**Figure 8.** Les Constituants d'un matériau composite [33].

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles selon la nature de la matrice [31] :

- Les composites à matrice polymère
- Les composites à matrice céramique
- Les composites à matrice métallique

En réalité, la majorité des matériaux de matrice qui existent sur le marché des composites sont en polymère [31], particulièrement avec les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Le renfort contribue à améliorer la résistance mécanique (résistance à la traction et la rigidité) des matériaux composites et ils est de nature filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques) [34].

Les renforts des composites peuvent être classés en fonction de leur géométrie, les nanoparticules, nanotubes ou nanofibres et nano-feuillets [35]. Chacune de ces particules a ses propres propriétés qui peuvent être apportées aux composites, et donc, chacun a son propre domaine d'application [31]. Un renfort est considéré comme une nanocharge si au moins une de ses dimensions morphologiques est inférieure à 100 nm [35].

### **I.3.2. Les matériaux (nano) composites à base de polymères :**

Les matériaux composites à base de polymères présentent la classe la plus importante de ce nouveau type de matériaux car ces matrices organiques offrent de nombreux avantages tels que la facilité de mise en œuvre, leur faible coût, leur résistance à la corrosion [35]. Ces composites sont formés en ajoutant des charges, généralement inorganiques aux matrices polymériques de base afin d'améliorer leurs performances comme la rigidité.

L'efficacité des performances attendues par l'ajout de ces charges dépend du type de la charge employée, sa concentration, l'interface polymère/charge et la voie d'incorporation charge/polymère employé (Synthèse *in situ* ou par mélangeage à l'état fondu ou encore par mélange en solution). Ainsi, de nouvelles charges aux dimensions nanométriques sont apparues sur le marché depuis deux décennies pour atteindre le même niveau de performance avec des taux de charges bien inférieurs [35]. En effet, leurs faibles dimensions permettent d'augmenter les interfaces polymères-charges, et d'obtenir de nouveaux matériaux avec des propriétés mécaniques, thermiques, électriques et/ou magnétiques bien améliorées, ce qui permet d'élargir leur domaine d'application.

### **I.3.3. Polymérisation *in situ* :**

Les techniques de polymérisation *in situ* ont été largement utilisées au cours des dernières décennies pour la préparation de matériaux (nano)composites avec une excellente dispersion et distribution des nanoparticules dans la matrice polymère [36].

Pour ce qui est du procédé expérimental pour la formation des (nano) composites, les nanoparticules sont d'abord dispersées dans un monomère ou une solution du monomère, puis la synthèse se lance via des techniques standard.

L'avantage de cette voie est qu'elle empêche l'agglomération des particules tout en maintenant une bonne distribution spatiale dans la matrice polymère [37].

### **I.3.4. Matériaux composites à base de PMMA : élaboration et domaines d'applications**

Le poly méthacrylate de méthyle est souvent mélangé à d'autres produits pour former des composites à propriétés mécaniques améliorées. Huang et Brittain ont été les premiers à rapporter la synthèse de nanocomposites PMMA/montmorillonite par polymérisation en suspension [38]. Par ailleurs, parmi les nombreuses références traitant des nanocomposites à matrice PMMA, une moitié portent sur ceux chargés en argile et l'autre moitié est consacrée aux silices, oxydes de zinc [30]. En effet, différents matériaux nanocomposites a été élaboré par polymérisation *in situ* par Patrick Amarelis, à base du polyméthacrylate de méthyle. Les charges choisies sont deux argiles smectites, la laponite et la cloisite, ainsi qu'un silicate de calcium hybride [30]. Aussi, des films PMMA/MC (PMMA renforcé avec de la méthylcellulose), pour utilisation comme produits durables, mais avec une résistance à la traction supérieure au papier d'impression largement utilisé, afin qu'ils puissent être appliqués dans le domaine des matériaux d'emballage [39].

Shirdar et al ont préparé du composite PMMA hydroxyapatite (PMMA-HA), par modification du PMMA par des nanofibres d'HA et des nanoplaquettes de phosphate de magnésium 2D, accélérant ainsi la guérison osseuse et l'ostéointégration. Le composite PMMA hydroxyapatite (PMMA-HA) est utilisé pour préparer des matériaux d'implants pour la cranioplastie grâce à l'effet d'ostéoconductivité de l'HA et à la résistance mécanique et la facilité de manipulation du PMMA.

Le film nanocomposite PMMA/Ag empêche ou inhibe la croissance des microbes, suggérant son utilisation comme agent antimicrobien ou antibactérien dans la purification de l'eau.

N. A. El-Zaher et al ont rapporté dans leur étude la synthèse et la caractérisation des composites de poly (méthacrylate de méthyle) / nanoparticules d'oxyde de titane (PMMA/TiO<sub>2</sub>) pour être utilisés comme matériaux bioéquivalents. En raison de leurs applications pratiques diverses, notamment dans le domaine médical, les résultats ont montré que la poudre de nano-TiO<sub>2</sub> mélangé avec le PMMA peut améliorer la stabilité thermique de l'homopolymère [5].

Des nanocomposite PMMA/ZnO ont été synthétisés, un candidat prometteur pour des applications photocatalytiques et, en particulier, pour un nouveau traitement de l'eau [4].

### **I.3.5. Les composites PMMA/Zéolite : domaines d'applications**

En 1998, K. Moller, T. Bein, et R.X. Fischer ont été les premiers à rapporter la synthèse de composites hôtes-invités constitués de brins piégés de poly (méthyl méthacrylate) (PMMA) dans les pores des hôtes inorganiques comme la zéolite NaY, le mordenite, le bêta et le ZSM-5 [29].

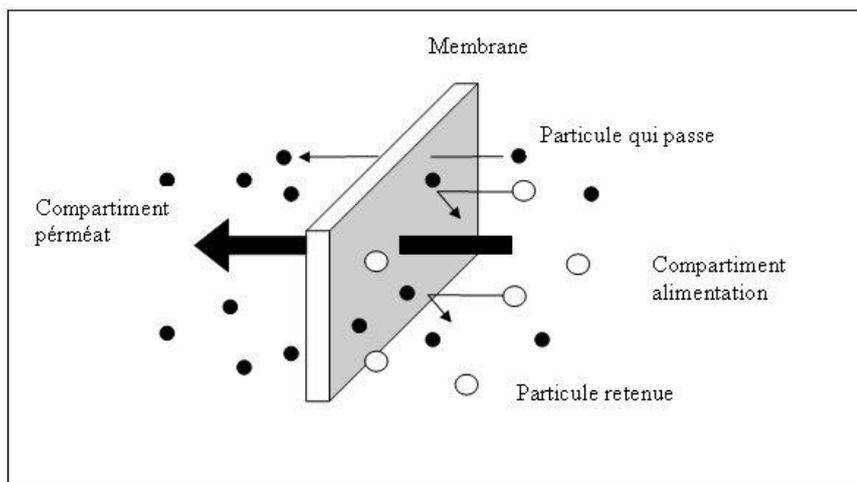
En 2006, Fu et al. [6] ont créé une membrane de réseau composé de PMMA/zéolite 4A et suivie par d'autres chercheurs. Dans cette étude, le 3-(triméthoxysilyl) propylméthacrylate (TMOPMA) a été introduit comme moyen pour améliorer les propriétés de séparation des gaz pour préparer les membranes PMMA sans vide remplies de zéolite [7].

## I.4 Membranes et membranes composite PMMA/Zéolite

### I.4.1. Notions générales :

Une membrane peut être définie comme une barrière pour séparer deux phases et limite le transport des constituants de manière sélective à l'aide d'une force motrice (différence de pression ou de concentration) [40, 41]. Le transport à travers une membrane peut être affecté par la convection ou par la diffusion d'une molécule, induite par un champ électrique ou par une concentration, par une pression. L'épaisseur de la membrane peut varier de 10 microns à des centaines de micromètres [41].

Dans un procédé de séparation par membrane, le flux d'alimentation est séparé en deux fractions, le perméat, qui peut facilement traverser la membrane, et le rétentat, la partie qui ne peut pas traverser la membrane [10, 42]. Une représentation schématique simple d'un processus membranaire est montrée sur la figure 9.



**Figure 9.** Principe du procédé de séparation membranaire [43].

### I.4.2. Classification des Membranes :

Il existe de nombreuses façons de classer les membranes synthétiques. Ils peuvent être classés par la nature du matériau de la membrane, par sa morphologie, par sa géométrie, par ses méthodes de préparation et par ses processus de séparation. Dans cette partie nous présentons les deux premiers cas.

### **I.4.2.1. Selon leur nature chimique :**

Sur la base de la composition des membranes, elles peuvent être organiques ou inorganiques.

- **Les membranes organiques :** sont faites de polymères tels que la cellulose et ses dérivés, des polyamides, des polyoléfines, des polycarbonate, des polysulfones, et des hydrocarbures chlorés et fluorés substitués [42].
- **Les membranes inorganiques :** sont faites de matériaux à base d'oxydes de silicium, de zirconium, de titane et d'aluminium [42], tels que la céramique, les métaux, les zéolites ou la silice [44].

**I.4.2.2. Selon leur morphologie :** Les membranes solides sont divisées en deux types en fonction de la morphologie ou de la structure :

**Membrane symétrique (ou isotrope) :** la composition et la structure physique des membranes isotropes sont uniformes [44].

**Membrane anisotropique :** Les membranes anisotropiques constituent les structures stratifiées, modifiant la porosité et la taille des pores sur toute la section transversale de la membrane. Les membranes anisotropiques sont constituées de différentes couches de structures et de composition différentes, ont généralement une couche superficielle très mince soutenue par une couche microporeuse épaisse et très perméable. La couche mince est utilisée comme couche sélective pour effectuer la séparation [8, 44].

### **I.4.3. Les module des membranes :**

Les membranes sont généralement présentées en modules pour des applications pratiques. Les modules membranaires sont les éléments centraux des systèmes de séparation et de purification à base de membrane [45], et ils sont disponibles dans le marché principalement en quatre types , à savoir :

- Modules à plaques et châssis.
- Modules tubulaires.
- Modules plaies en spirale.
- Modules à fibres creuses.

Les principales propriétés des modules de membrane sont une densité de remplissage élevée, un bon contrôle de la polarisation, de concentration et de colmatage de la membrane, de faibles coûts de fonctionnement et d'entretien, et une production rentable [45].

#### **I.4.4. Elaboration des membranes par la technique d'inversion de phase :**

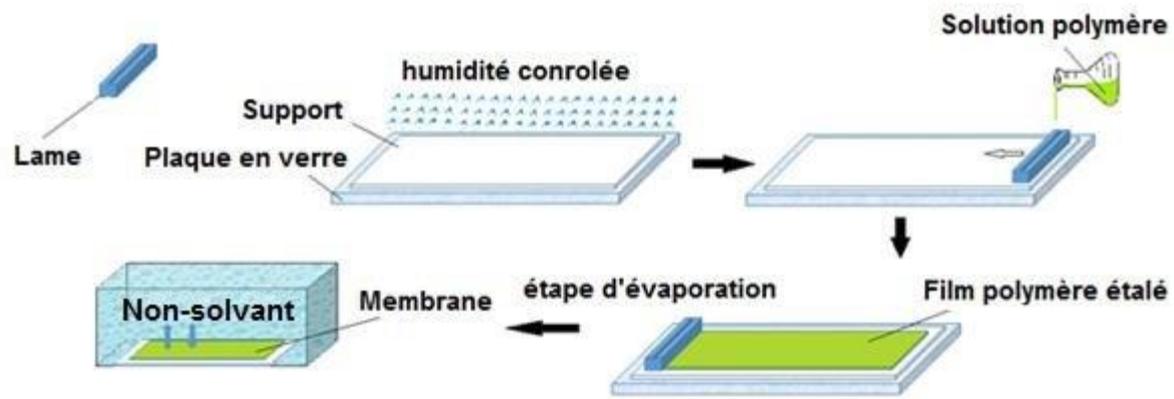
La méthode d'inversion de phase est considérée comme la technique la plus appropriée pour fabriquer des membranes synthétiques, dans lequel une solution de polymère initialement homogène est transformée d'un état liquide à un état solide de manière contrôlée.

La structure de la membrane, les propriétés et l'interaction chimique pendant la préparation par la technique d'inversion dépendent du choix du polymère, ainsi que le choix des additifs utilisés dans la solution de coulée [10].

Le concept d'inversion de phase comprend divers voies, y compris les précipitations par immersion (NIPS), séparation de phase induite par la chaleur (TIPS), précipitation en phase vapeur et précipitation (VIPS) par évaporation contrôlée [9].

##### **✓ Précipitations par immersion (NIPS) :**

La précipitation par immersion est la technique d'inversion de phase la plus couramment utilisée pour préparer les membranes polymères, Figure 10. Dans cette procédure, une solution initialement homogène (solution de dopage) produite en dissolvant une quantité spécifiée de polymère dans un solvant, est d'abord versée sur un support. Après avoir immergé la solution polymère dans un bain non solvant, le solvant se diffusera dans le bain de coagulation constitué d'un non solvant (eau désionisée ou méthanol), tandis que le non solvant se diffusera dans le film de la membrane coulée. Il s'agit d'un des processus d'inversion de phase où le démêlage et la précipitation se résultent de l'échange entre le solvant et le non solvant. Pendant la précipitation par immersion, le solvant et le non solvant doivent être miscibles. Ici, la structure de la membrane est développée en raison de l'effet combiné du transfert de masse et du phénomène de séparation de phase qui permettant de former une membrane polymère solide avec une structure asymétrique [8, 9].



**Figure 10.** Etapes de fabrication de la membrane par le procédé d'inversion de phase (NIPS) [46].

✓ **Séparation thermique de phase (TIPS) :**

Elle se produit lorsqu'une solution polymérique homogène préparée à température élevée est refroidie pour faciliter le processus de séparation de phase.

✓ **Précipitation en phase vapeur (VIPS):**

L'inversion de phase induite par la vapeur se produit lorsqu'une solution coulée, constituée d'un mélange de polymère et de solvant, est maintenue dans une atmosphère de vapeur de non solvant [9].

✓ **Précipitation par évaporation contrôlée :**

Aussi connue sous le nom de méthode de coulée en solution, cette méthode de fabrication consiste à dissoudre le polymère dans un mélange de solvant et de non-solvant, dans lequel la volatilité du solvant est plus élevée que celle du non-solvant. Lorsque le solvant volatil s'évapore de la solution coulée, il en résulte une précipitation du polymère et un film polymère mince est formé sur le support [9].

### **I.4.5. Les caractéristiques des membranes :**

Pour analyser la structure et déterminer les propriétés d'une membrane synthétisée, on repose sur les caractéristiques suivantes.

#### **a) Morphologie de surface :**

Pour analyser la morphologie de surface des membranes fabriquées, la microscopie électronique à balayage (MEB) (ou SEM : Scanning Electron Microscopy) et la microscopie électronique à transmission peuvent être effectuées (MET) (ou TEM : Scanning Electron Microscopy). Elles donnent une idée claire de la structure interne et sur la taille des pores des membranes préparées [40].

#### **b) Caractère hydrophile :**

Le caractère hydrophile est défini par la propriété de la membrane qui aime l'eau.

Le caractère hydrophile des membranes a un impact direct sur le flux d'eau. En augmentant la nature hydrophile, le flux d'eau est également augmenté. Par conséquent, il permet à plus d'eau de passer à travers la membrane, augmentant la perméabilité et les propriétés antisalissure. La présence de groupes hydroxyles, carbonyles et amino-fonctionnels peuvent améliorer le caractère hydrophile des membranes par l'ajoute des NPs (nanoparticules) [40].

#### **c) Flux d'eau pure (flux de perméat) :**

Le flux de perméat d'une membrane est une grandeur spécifique qui représente le débit de solution traversant la membrane par unité de surface. Le flux d'eau à cet état stable est la valeur de flux d'eau réelle de la membrane préparée. La nature hydrophile ainsi que la propriété poreuse rend la membrane composite pour avoir un flux d'eau pure à une valeur plus élevée par rapport à la même membrane propre [40].

### **I.4.6. Facteurs à l'origine de la structure de la membrane :**

Les principaux éléments qui ont l'influence sur la structure de la membrane formée sont [47]:

- **choix du polymère :** Le choix du polymère est important puisqu'il détermine le caractère hydrophobe ou hydrophile qui donne à la membrane la stabilité chimique et thermique. Il limite aussi le choix des solvants et non solvant qui peuvent être utilisés pour fabriquer la membrane.
- **choix du système solvant/non solvant :** Plus le solvant est miscible avec le non solvant plus les interactions attractives entre le solvant et le non solvant sont fortes, et plus la diffusion du solvant vers l'extérieur du film et la vitesse de séparation des phases sont rapides. Plus la vitesse de précipitation du polymère est importante et plus est la structure est poreuse.

- **la composition de la solution polymère (solution homogène de départ) :** La présence de non solvant dans la solution de départ augmente la vitesse de séparation des phases et donc la vitesse de précipitation du polymère, et la structure devient plus poreuse.
- **la composition du bain de coagulation:** La présence de solvant dans le bain de non solvant ou bain de coagulation, diminue la vitesse de séparation des phases, ainsi la vitesse de précipitation du polymère et la porosité de la membrane.

#### **I.4.7. Procédés de séparation membranaire :**

Il existe quatre types de procédés membranaires à pression, en fonction de la taille des particules/molécules à retirer, la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Essentiellement, ces techniques nécessitent une pression transmembranaire (TMP) pour faciliter le processus de séparation.

##### **Microfiltration (MF) :**

La MF désigne les processus de filtration qui utilisent des membranes pour la séparation des impuretés (particules, virus et bactéries) d'un solvant ou d'autres composants de faible poids moléculaire à une taille comprise entre 0,1 à 10  $\mu\text{m}$  sous des pressions assez faibles allant de 100 à 400 kPa.

##### **Ultrafiltration (UF) :**

Les membranes UF sont utilisées pour séparer les macromolécules, les colloïdes et les solutés de faible poids moléculaire. Ainsi, la différence de pression hydrostatique utilisée comme force motrice dans UF est comprise entre 100 à 1000 kPa. La sélectivité de la membrane UF est basée sur la différence de taille du soluté, les propriétés de la membrane et les conditions hydrodynamiques. La plupart des membranes UF ont une structure poreuse asymétrique (taille des pores de 1 à 100 nm) [8, 45].

##### **Nanofiltration (NF) :**

La membrane NF présente généralement des rejets élevés à la plupart des solutés organiques dissous avec un poids moléculaire supérieur. Ce type de membrane peut fonctionner sous des pressions aussi faibles que 0,34-1 MPa. De plus, les membranes NF fonctionnent (taille de pores environ 1 nm) à l'interface de poreux et non poreux membranes à mécanismes de tamisage et de transport de diffusion.

Les membranes NF ont une perméabilité élevée pour les sels monovalents (par exemple, NaCl, KCl), mais elles sont capables d'éliminer les sels multivalents [8, 45].

### Osmose inverse (OI) :

L'OI est un procédé de séparation membranaire à pression pour éliminer la plupart des contaminants dissous de l'eau. La membrane entre les deux phases liquides permet le passage de l'eau mais pas les solutés. En appliquant une pression supérieure à la pression osmotique, l'eau pure s'écoule du côté concentration du soluté élevé à travers une membrane vers le côté concentration du soluté faible et, ainsi, l'eau est séparée de la solution. Par conséquent, plus la concentration du soluté est élevée, plus la pression requise pour produire de l'eau OI est élevée [8, 45].

### I.4.8. Principe de l'hémodialyse :

L'hémodialyse est une méthode permettant des échanges à l'extérieur du corps entre le sang et un liquide (dialysat) à travers une membrane semi-perméable artificielle (hémodialyse) ou naturelle (dialyse péritonéale) (Figure 11) [48]. Cette membrane possède de multiples pores permettant le passage des molécules d'eau et de solutés de petit poids moléculaire [49].

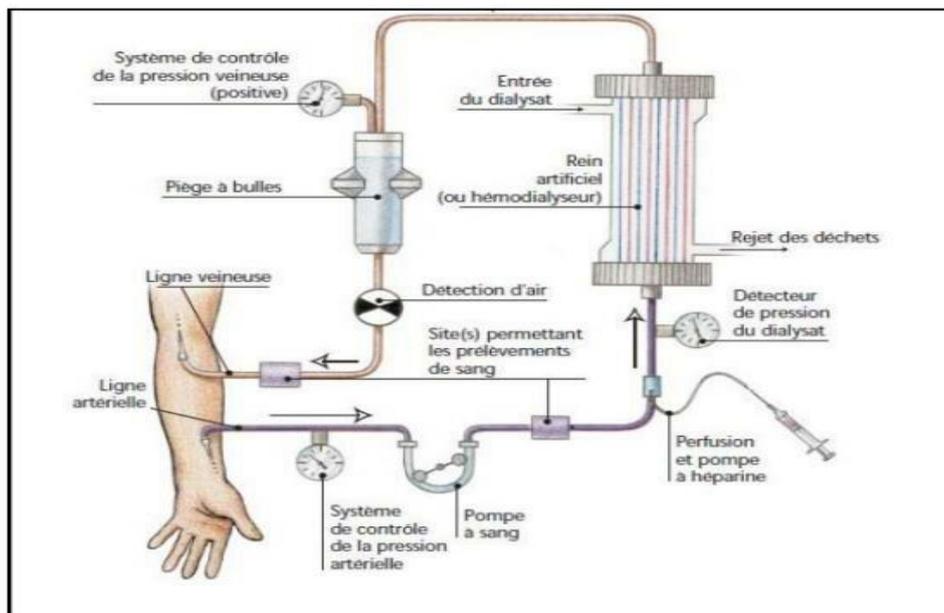
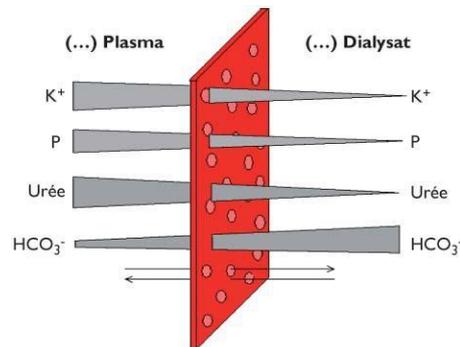


Figure 11. Principe de l'hémodialyse [50].

Le transfert des solutés et de l'eau à travers des membranes d'hémodialyse fait intervenir deux mécanismes fondamentaux : la diffusion et l'ultrafiltration.

#### I.4.8.1. La diffusion (convection) :

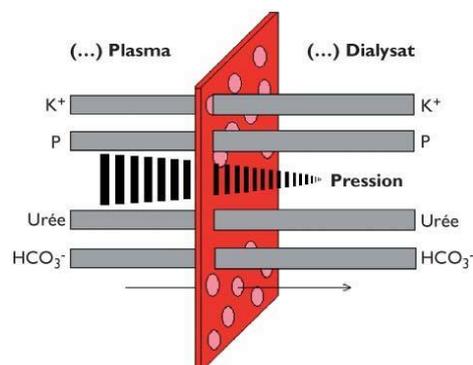
Le transfert des solutés par diffusion à travers la membrane de dialyse se fait par un mouvement des molécules des solutés déterminé par un « gradient de concentration » du soluté de part et d'autre de la membrane : plus la solution a une concentration élevée plus les molécules traversent la membrane en direction de la solution dont la concentration en solutés est la plus basse, Figure 12.



**Figure 12.** Principe de diffusion [51].

#### I.4.8.2. L'ultrafiltration :

Il s'agit du transfert des molécules d'eau à travers la membrane sous l'effet d'une pression hydrostatique (dans le cas de l'hémodialyse) ou osmotique (dans le cas de la dialyse péritonéale), Figure 13. La direction de pression est le résultat de la pression sanguine positive contre la pression négative du dialysat. Cette technique permet d'éliminer l'eau (constituant une charge hydrosodée) dans la circulation sanguine de l'organisme [50].



**Figure 13.** Principe de l'ultrafiltration [51].

#### **I.4.9. Les Membranes composites à base du PMMA/Zéolite**

Les membranes à base de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) sont des membranes synthétiques asymétriques hydrophobes produites depuis 1977 par fusion de poly méthacrylate de méthyle isotactique et de diméthyl sulfoxyde. Cette membrane relativement biocompatible est disponible dans toute la gamme des flux d'eau [49]. Les membranes de PMMA éliminent une grande variété de solutés non seulement par perméation, mais aussi par adsorption [52].

Au cours de ses 30 années d'existence, l'utilisation du PMMA a donné naissance à une nouvelle génération de dialyseurs qui continue de s'évoluer [52]. En effet, le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est une membrane de dialyse ayant une bonne perméabilité aux solutés et un degré élevé de la biocompatibilité, qui serait liée à la nature hydrophobe du polymère [53].

Ils sont également uniques dans la mesure où ils peuvent éliminer les protéines par adsorption et perméation [53]. Les membranes de PMMA ont une capacité d'adsorption considérable pour les protéines de faible poids moléculaire [49].

Il a été récemment confirmé que les membranes de PMMA peuvent également enlever des solutés de plus grand poids moléculaire comme les chaînes lumineuses d'immunoglobulines. Il est largement reconnu que les dialyseurs PMMA adsorbent des solutés comme les cytokines et certains composés cationiques [53].

Les membranes nanofibres de PMMA/Zéolite est un adsorbant homogène possédant la capacité d'adsorption vers l'élimination efficace du colorant [54].

Dans la bibliographie, il a été rapporté que la membrane PMMA/zéolite 4A a montré une perméabilité pour l'O<sub>2</sub> et le N<sub>2</sub> avec presque la même sélectivité que la membrane PMMA, mais avec une sélectivité plus élevée. La sorption d'oxygène est significativement plus élevée pour les membranes PMMA/zéolite 4A [7].

# Chapitre

# III

*Matériels*

*Et*

*Méthode Expérimentale*

## **Chapitre II : Matériels et Méthode Expérimentale**

### **II.1 Produits chimiques:**

- **le Dioxane :** ( $\geq 99.8\%$ ) solvant facilement inflammable, nocif, peut former des peroxydes explosifs, irritant pour les yeux et les voies respiratoires, employé sans purification préalable ;
- **l'éther de pétrole :** ( $\geq 90\%$ ) hautement inflammable irritant toxique et nocif, utilisé sans purification préalable ;
- **Le diméthylformamide (DMF):** Le N, N-diméthylformamide (DMF) est souvent appelé le "solvant universel" car il a un grand pouvoir de dissolution. C'est un solvant aprotique polaire, liquide incolore, miscible à l'eau. Nous l'avons utilisé dans ce travail pour faire dissoudre le PMMA dans l'étape de préparation de la membrane.
- **le Méthacrylate de méthyle (MMA) :** (99%) ce monomère étant sensible à la lumière, à la chaleur et à l'air, utilisé sans purification préalable.
- **L'AIBN (2,2'-azo-bis-(isobutyronitrile)):** amorceur de polymérisation radicalaire, se décompose à  $60^{\circ}\text{C}$ , d'où le choix de la température de polymérisation lors des synthèses réalisées.
- **La Zéolite Y :** est la charge minérale choisie pour la synthèse des composites, employée directement sans purification préalable. Cette charge a été produite par ZEOLIST International.

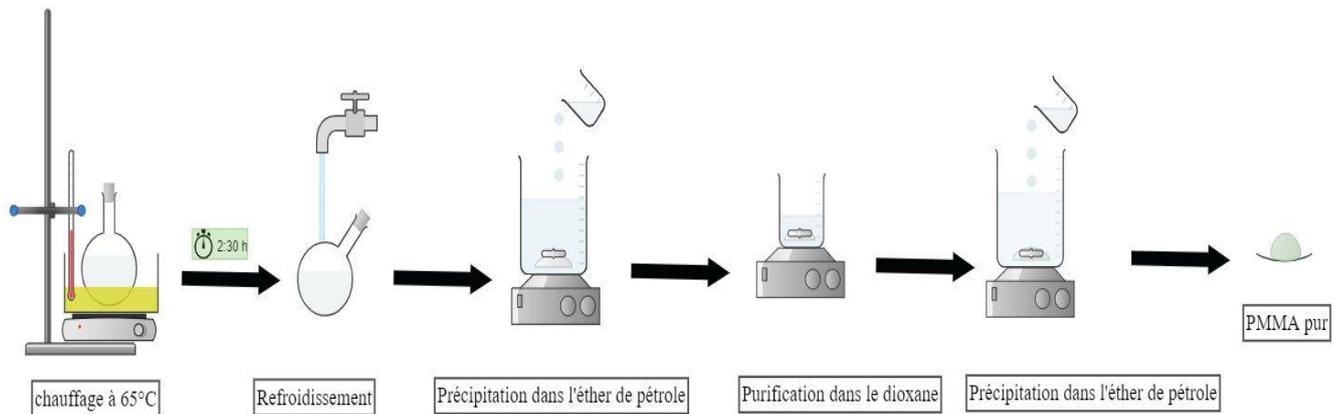
### **II.2 Synthèses des matériaux :**

#### **✓ Synthèse du PMMA pur:**

La synthèse du PMMA a été réalisée par application de la polymérisation radicalaire simple par application des de différentes étapes comme montré sur la figure 14, et cité ci-dessous :

- 1) Dans un ballon monocolle de 100 ml, nous avons mélangé le MMA (39g), l'AIBN (0,039g) et le Dioxane (20g).
- 2) Le mélange a été d'abord dégazé pendant 20 minutes sous agitation, pour faire sortir tout l'oxygène pouvant inhiber la réaction, puis mis dans un bain d'huile à  $65^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à obtention d'une solution visqueuse, après deux heures 30 minutes.
- 3) Le polymère PMMA a été récupéré par précipitation goutte à goutte dans le l'éther de pétrole comme non solvant, puis séché jusqu'à poids constant.

- 4) Dans le but d'éliminer toute trace de monomères restantes, le polymère PMMA obtenu a été purifié par dissolution/re-précipitation, utilisant le Dioxane/Ether de pétrole, puis le PMMA a été séché à nouveau, et récupéré sous forme de précipité blanc pour caractérisation par différentes techniques.



**Figure 14.** Schéma illustratif représente les étapes de synthèse du PMMA.

#### ✓ **Synthèse du composite PMMA/Zéolite :**

Nous avons synthétisé le composite PMMA/Zéolite en ajoutant un faible pourcentage de cette charge minérale dans le milieu réactionnel. Les quantités initiales employées sont : MMA (10g), AIBN (0,01g), Dioxane (5g).

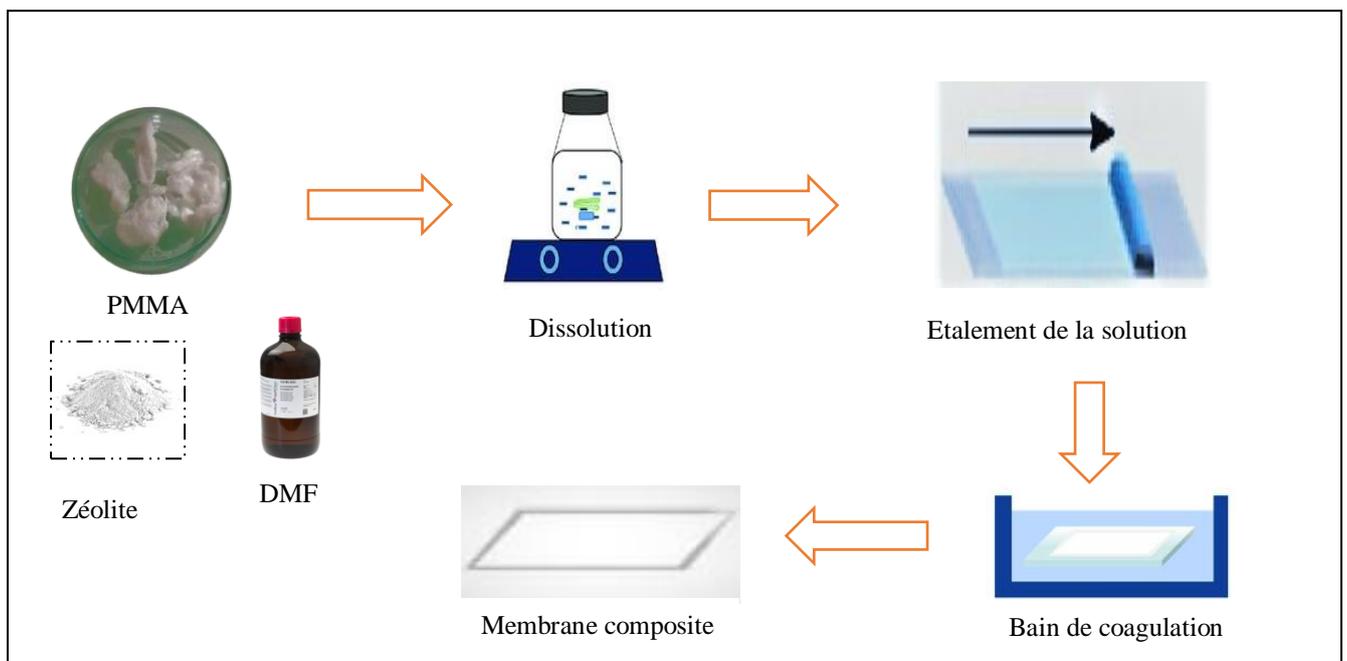
Nous sommes donc restés sur les mêmes rapports en masse que la première synthèse, avec ajout de zéolite à 2 % de la quantité de monomère employée, et nous avons lancé la synthèse du composite comme pour le PMMA pur, par application des mêmes étapes.

### II.3 Elaboration des membranes :

Les membranes ont été préparées par la technique d'inversion de phase en adoptant la méthode de précipitation par immersion dont les étapes sont les suivantes, Figure15:

1. Dans un flacon fermé, le polymère de base (PMMA) est dissous dans le DMF (diméthylformamide) sous agitation magnétique pendant 24 h à température ambiante.
2. Après la dissolution complète du polymère donnant une solution visqueuse, la solution est ensuite étalée sur une plaque en verre en utilisant une tige en verre.
3. Enfin, la plaque est plongée dans un bain d'eau distillée, utilisé comme non solvant pour assurer l'inversion de phase durant la formation de la membrane.

Suivant les mêmes étapes, nous avons également synthétisé la membrane composite à base de PMMA/Zéolite, et ceci par ajout d'une faible quantité de zéolite à la solution polymérique du PMMA.



**Figure 15.** Schéma illustratif de la méthode de préparation d'une membrane composite par la technique d'inversion de phase.

Le tableau 3 représente les membranes préparées aux différents pourcentages de charge.

**Tableau 3.** Membranes préparées avec différents pourcentages en zéolite.

membrane %	PMMA(%)	Zéolite(%)	DMF(%)
<b>P0</b>	17	0	83
<b>PZ</b>	17	0	83
<b>PZ1%</b>	17	1	82
<b>PZ2%</b>	17	2	81
<b>PZ3%</b>	17	3	80

\* **PZ** : membrane composite préparée à base du PMMA/zéolite synthétisé in situ.

#### II.4 Techniques de caractérisation du PMMA pur et chargé :

✓ **La résonance Magnétique Nucléaire :** appliquée dans le but de confirmer la polymérisation du MMA. Un spectromètre Bruker Advanced AM400 a été employé, utilisant le Chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) comme solvant. Pour toute les mesures faites par spectroscopie  $^1\text{H}$ -RMN, le Tétraméthylsilane ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$ ) TMS a été employé comme étalon interne, dont les douze protons sont équivalents et produisent un signal à 0 ppm.

✓ **La Spectroscopie ATR-FTIR:** appliquée afin d'identifier les groupements fonctionnels présents dans la zéolite et les matériaux synthétisés. Un spectrophotomètre JASCO 4200 a été employé, dans le domaine de longueur d'onde ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

✓ **La microscopie Electronique à Balayage :** dans le but de caractériser les tailles de la charge employée. Nous avons utilisé un appareil MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène de la compagnie FEI.

✓ **La diffraction des rayons X :** afin de montrer la structure cristalline de la zéolite. Le thermogramme correspondant a été enregistré moyennant un nouvel appareil de la nouvelle gamme D8 Advance A 25 de la marque BRUKER

✓ **L'analyse gravimétrique :** utilisant un appareil de la compagnie LABSYS evoest Instruments. Les mesures d'analyses thermogravimétriques ont été effectuées sous un flux de gaz inerte (azote) dans un intervalle de température allant de  $25\text{ °C}$  jusqu'à  $800\text{ °C}$  avec une vitesse de chauffage de  $10\text{ °C/min}$ , dans le but de déterminer la perte de masse en fonction de la température.

## II.5 Caractérisation spécifique des membranes

### 1) Transport de matière dans un procédé de dialyse :

Dans notre étude, nous avons utilisé une cellule de transfert de matières (représenté dans la Figure 16) composée de quatre parties reliées entre elles par des tiges filetées. Elle est divisée en deux compartiments symétriques dans lequel on peut placer une membrane entre ces deux compartiments. Les chapeaux des extrémités comportent un volume dans lequel vient se loger un agitateur magnétique. Chaque compartiment est percé de trois trous filetés, l'un des trous sert à introduire une électrode de mesure, les deux autres permettent de faire circuler une solution dans le compartiment. L'étanchéité entre les deux parties est assurée par joints plats en caoutchouc.

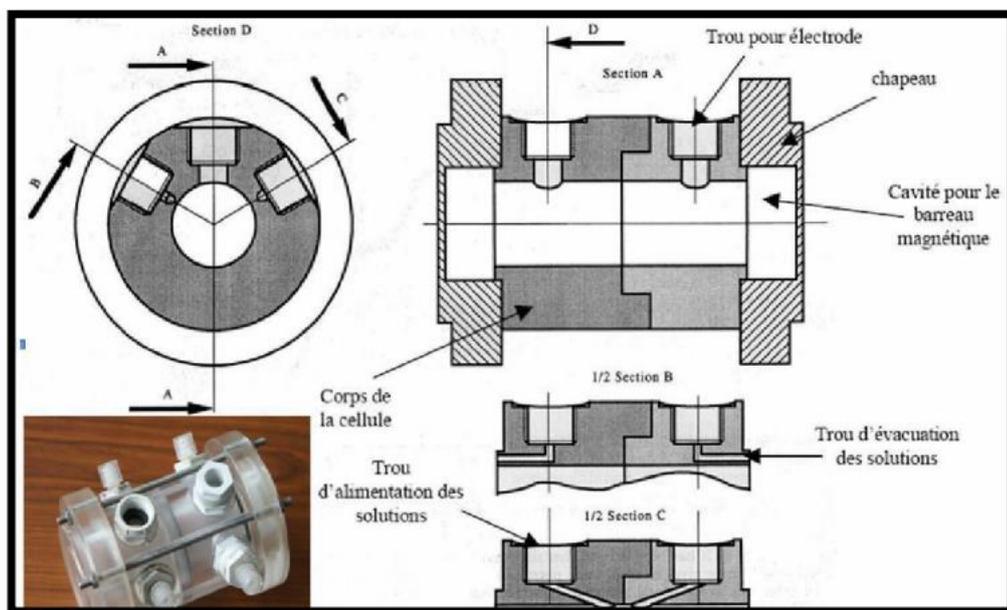


Figure 16. Représentation de la cellule de transfert de matière.

#### ✚ Détermination du flux d'électrolyte (NaCl) :

Notre étude consiste à mesurer la concentration d'un électrolyte (NaCl) dans la solution diluée pour cela on a utilisé un conductimètre de marque HANNA. La diffusion d'un électrolyte de la solution concentrée vers la solution diluée se traduit par l'augmentation progressive de la concentration de la solution diluée. Donc il faut trouver une relation entre la conductivité et la concentration des ions. Pour cela, nous avons établi une courbe d'étalonnage donnant la conductivité en fonction de la concentration.

Pour déterminer les concentrations inconnues des ions de NaCl dans les deux compartiments, une solution de 5g/l de NaCl a été utilisée pour déduire la concentration de NaCl de la solution diluée pour chaque membrane après deux (02) heures de dialyse.

Le flux d'électrolytes diffusé est calculé par l'équation suivante :

$$J_x = V \cdot \Delta C / A \cdot T \text{ (en mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

Avec : V (L) : volume du compartiment d'eau ( $V = 30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ).

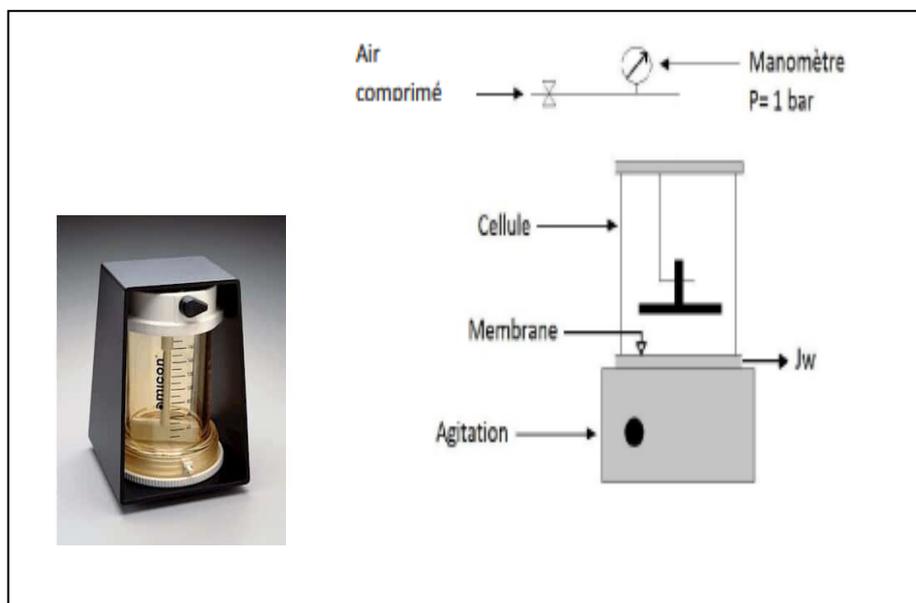
$\Delta C$  : Variation de la concentration du compartiment dilué en ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

A ( $\text{m}^2$ ) : surface effective de la membrane ( $A = 3,46 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ).

T (s) : temps de dialyse (7200 s).

## 2) Ultrafiltration des membranes :

La filtration est effectuée avec une cellule de filtration frontale fabriquée par la compagnie Amicon-Millipore, représentée dans la Figure 17. Cette cellule pouvant contenir un volume de 50 ml. Son couvercle est muni d'une valve pour relâcher la pression, assuré par l'entrée d'air comprimé.



**Figure 17.** Représentation de la cellule d'ultrafiltration « Amicon ».

### Détermination de flux d'eau pure :

On découpe les membranes sous forme de petits disques ( $0.00134 \text{ m}^2$ ). Après avoir placé la membrane dans une unité de filtration, on laisse l'eau passer à travers la membrane par l'application d'une pression de ( $P = 1 \text{ bar}$ ), l'eau est passé parallèlement ou perpendiculairement à la membrane jusqu'à ce qu'elle atteigne un volume de ( $V = 10 \text{ ml}$ ).

Pour mesurer le flux des membranes, nous avons mesuré le flux d'eau pure selon l'équation suivante :

$$J_w = V/A.T \text{ (en L/H.m}^2\text{)}$$

Avec :  $V$  (L) : volume de l'eau ultrafiltrée.

$A$  ( $\text{m}^2$ ) : surface effective de la membrane ( $A = 13,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ).

$T$  (Heure) : temps d'écoulement.

# Chapitre

# III

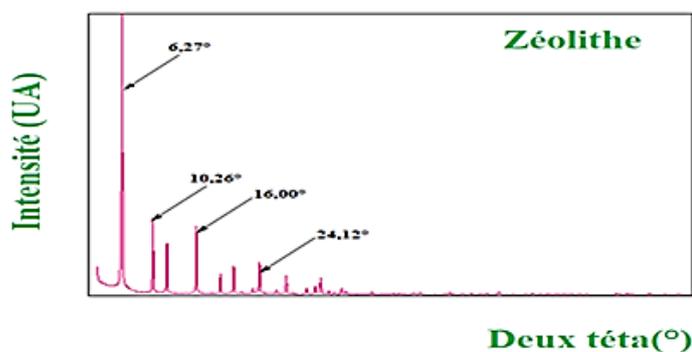
*Résultats- Discussion*

## **Chapitre III : Résultats- Discussion**

Dans ce qui suit nous présentons l'ensemble des résultats obtenus par application des différentes techniques pour la caractérisation du PMMA et du PMMA /zéolite, ainsi que la discussion des propriétés des membranes élaborées.

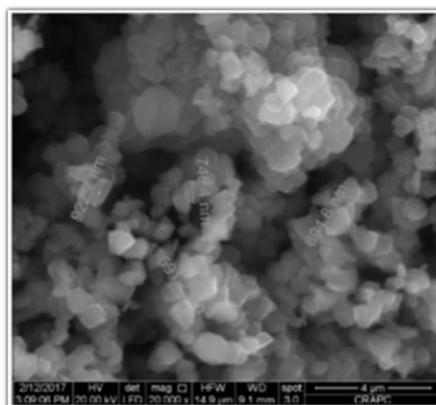
### **III.1 Caractérisation de la charge minérale zéolite**

La Figure 18 illustre le diffractogramme des rayons X de la zéolite utilisée, où nous remarquons la présence de plusieurs raies de diffraction fines traduisant sa bonne structure cristalline. En effet, quatre pics de diffraction apparaissent de valeurs  $2\theta$  respectivement centrées au tour de :  $6,27^\circ$  ;  $10,26^\circ$  ;  $16,00^\circ$  et  $24,12^\circ$ .



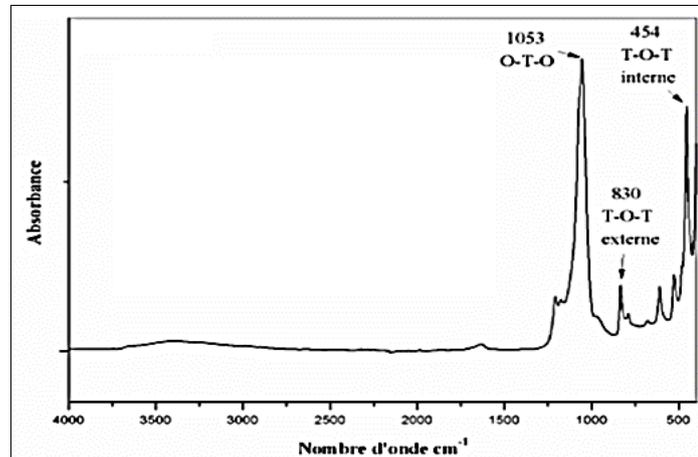
**Figure 18.** Diffractogramme DRX de la zéolite.

La Figure 19 illustre la morphologie de la zéolite caractérisée par Microscopie électronique à balayage. Cette charge est caractérisée par des pores de tailles micrométriques de l'ordre de 600-900 nm.



**Figure 19.** Estimation de la taille des pores de la Zéolite par la technique MEB.

Rappelons que la zéolite est formée d'une structure microporeuse très régulière, composée de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . La Figure 20 montre le résultat de la caractérisation de cette même charge par la technique FTIR-ATR. Plusieurs pics et bandes permettent de déduire les groupements existants dans cette charge minérale.



**Figure 20.** Spectre FTIR-ATR de la Zéolite.

A partir de cette figure, nous avons donc enregistré la présence de :

- Un pic intense à  $1053 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique internes aux tétraèdres de (O-T-O  $\Rightarrow$  Si-O-Si).
- Une bande à  $830 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration d'élongation symétrique externe au tétraèdre de (T-O-T).
- Deux pics de différentes intensités dans la région  $(500-560) \text{ cm}^{-1}$ , relatifs aux vibrations externes aux tétraèdres, vibrations des doubles anneaux.
- Deux pics de différentes intensités dans le domaine  $(450-620) \text{ cm}^{-1}$  : correspondants aux vibrations internes aux tétraèdres, vibrations de déformation de l'angle (T-O-T  $\Rightarrow$  Si-O-Si).

## III.2 Caractérisation des matériaux polymère PMMA, PMMA/Zéolite

### III.2.1. Analyse par $^1\text{H}$ -RMN

La première technique appliquée est la technique de Résonance Magnétique Nucléaire du Proton :  $^1\text{H}$ -RMN, afin de confirmer la polymérisation du MMA. La Figure 21 illustre le spectre RMN du PMMA, avec les pics caractéristiques de chaque groupement fonctionnel. Comme solvant nous avons utilisé le chloroforme deutéré.

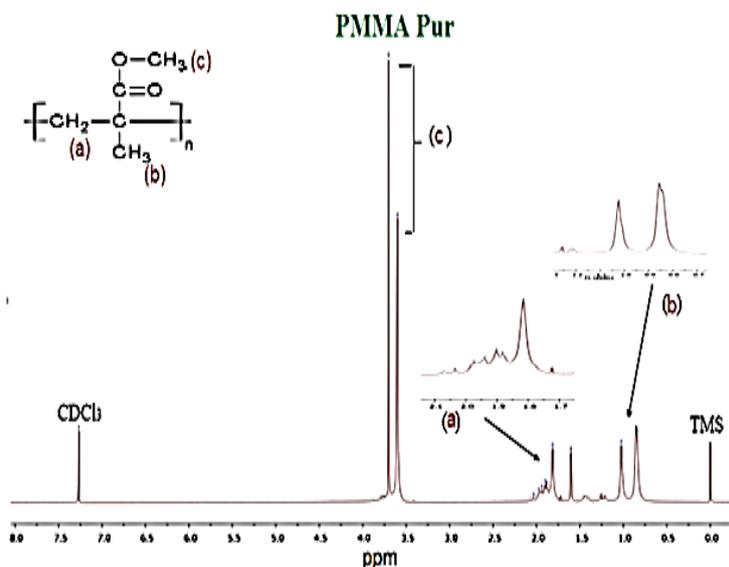


Figure 21. Spectre H-RMN du PMMA.

La structure générale du PMMA ne change pas après introduction de la charge minérale zéolite, et le spectre PMMA/Zéolite paraît identique à ce premier spectre, Figure 22.

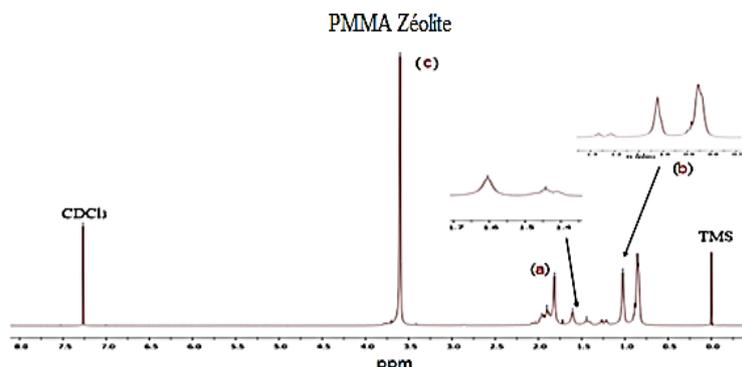
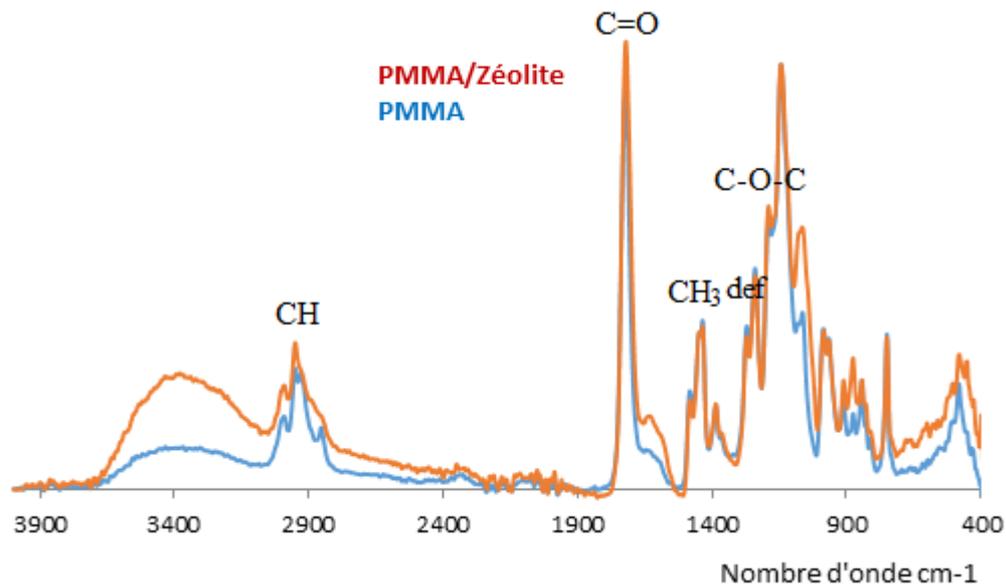


Figure 22. Spectre H-RMN du PMMA/Zéolite.

### III.2.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge FTIR-ATR :

Les bandes caractéristiques du PMMA sont résumées sur la Figure 23 :



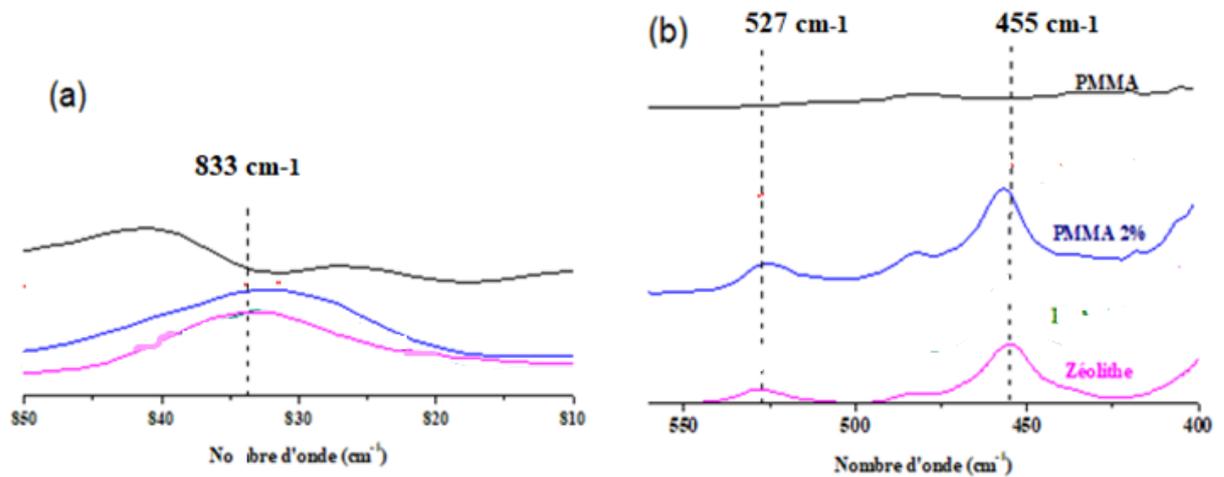
**Figure 23.** Spectres FTIR-ATR du PMMA, PMMA/Zéolite.

Nous remarquons donc la présence de :

- Deux bandes apparaissent entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $2900\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre attribuées aux bandes des groupements  $(-\text{CH}_3)$  et  $(-\text{CH}_2)$  respectivement du PMMA.
- La longueur d'onde à  $1724\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre PMMA traduit la présence de la bande caractéristique des  $\text{C}=\text{O}$  d'ester.
- Un autre pic intense situé à  $1448\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de la liaison  $(\text{C}-\text{O})$  du PMMA.
- La bande caractéristique des  $-\text{OH}$  autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  ne rentre pas dans la formulation du PMMA mais caractérise l'eau absorbée par ce matériau.

Un zoom sur certaines régions nous a permis de détecter les bandes caractéristiques de la zéolite dans le PMMA, confirmant ainsi sa présence dans la matrice polymère après synthèse du composite in situ.

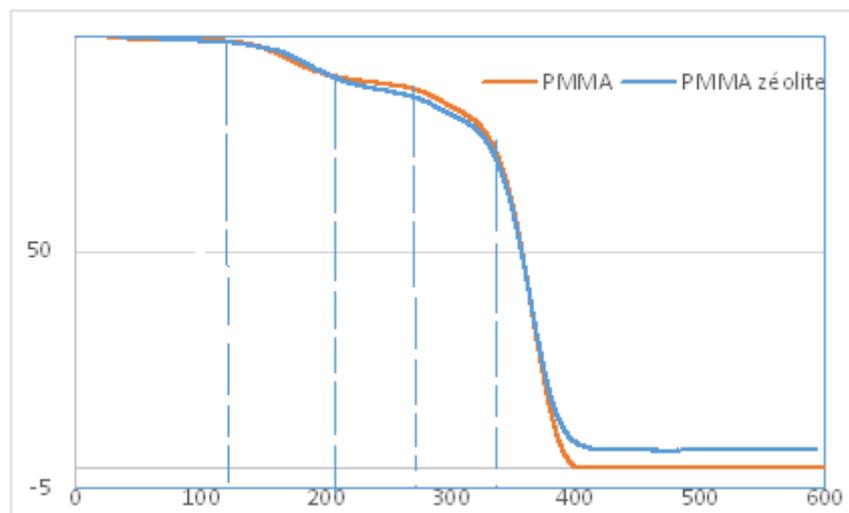
La Figure 24 illustre ces bandes caractéristiques. En effet, ces bandes initialement présentes dans la zéolite comme déjà illustré sont situées aux alentours de  $830\text{ cm}^{-1}$  et  $450\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 24.** Bandes FTIR-ATR caractéristiques de la zéolite dans le PMMA/Zéolite.

### III.2.3. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique :

La figure 25 illustre les résultats de la caractérisation des deux matériaux PMMA et PMMA composite par analyse thermogravimétrique.

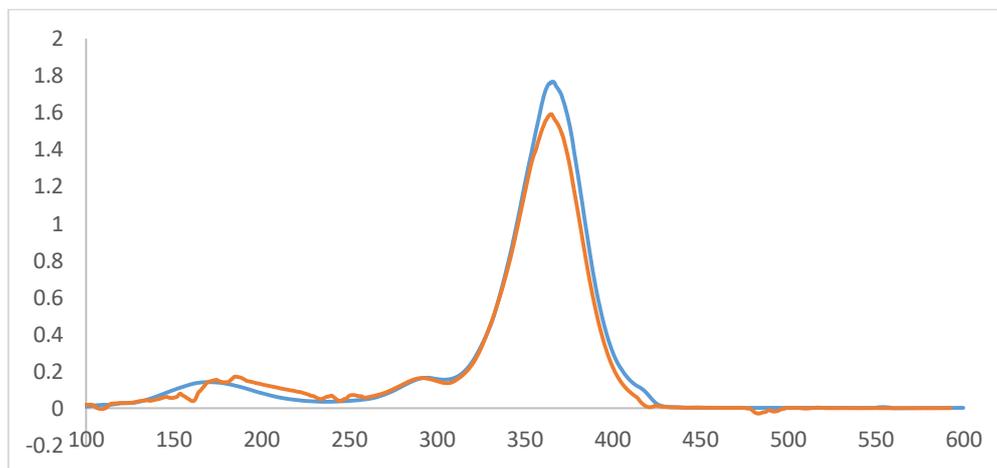


**Figure 25.** Thermogramme ATG du PMMA et PMMA/Zéolite.

Il est rapporté dans la bibliographie que le PMMA présente plusieurs étapes de dégradations, résumées comme suit :

- Une première centrée autour de 155 °C, relative à l'étape de scission des doubles liaisons à l'extrémité des chaînes.
- Les deuxième et troisième étapes, centrées respectivement aux alentours de 227 °C et 287 °C, relatives à la scission des liaisons anormales "tête-tête" et de la dégradation initiée par transfert radicalaire à l'extrémité insaturée des chaînes formées après la dégradation des liaisons tête-à-tête.
- La quatrième étape aux alentours de 360 °C, représentative de la scission aléatoire de la chaîne polymérique.

Certaines de ces quatre étapes apparaissent sur le thermogramme de dégradation des deux matériaux PMMA. La Figure 26 représentative les courbes d'ATG' correspondantes, permettant la détermination de la vitesse maximale de dégradation des deux matériaux PMMA, PMMA/Zéolite.



**Figure 26.** Courbes d'ATG' du PMMA et PMMA/Zéolite.

Le tableau 4 suivant regroupe les paramètres caractéristiques de la dégradation des deux matériaux PMMA, PMMA zéolite :

**Tableau 4.** Paramètres caractéristiques de la dégradation des deux matériaux PMMA, PMMA zéolite.

Matériau	Début de dégradation 5%	50% de dégradation	Résidu à 600°C	Vitesse maximale de dégradation
PMMA	167 °C	358 °C	0	366
PMMA Zéolite	175 °C	357 °C	3,98%	365

A partir de ce tableau, nous déduisons que l'ajout de 2 % de zéolite dans la matrice PMMA permet une légère amélioration dans la stabilité thermique du PMMA en début de dégradation, avec une augmentation du résidu de dégradation, sans pour autant avoir d'effet sur la vitesse maximale de dégradation. Cette augmentation du résidu en fin de dégradation peut être expliquée par la présence de la charge minérale qui a peut être joué le rôle de barrière devant les petites molécules volatiles, contrairement à la matrice pure.

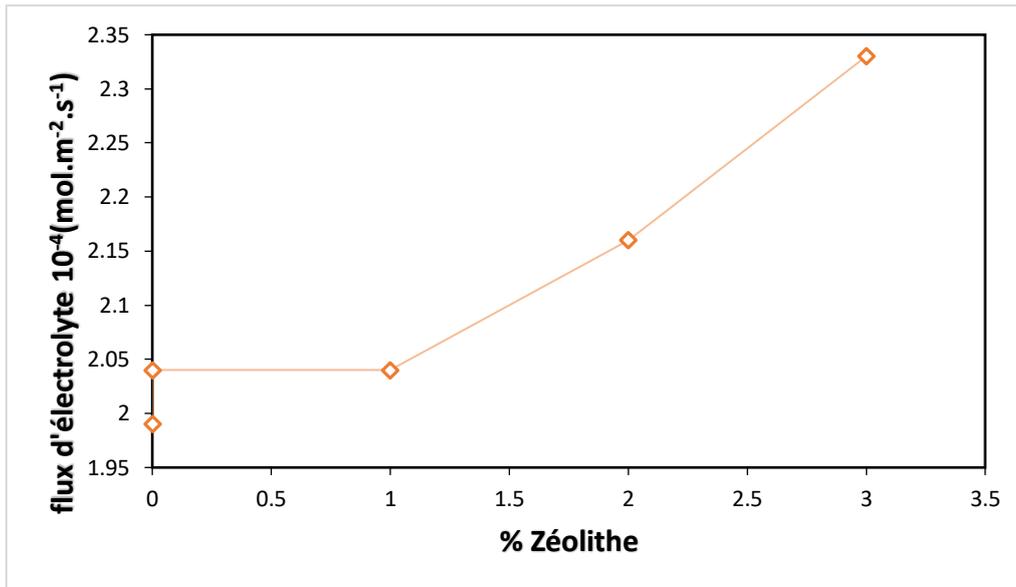
### III.3 Analyse des membranes élaborées

Après caractérisation des matériaux synthétisés, nous avons donc élaboré comme précisé en partie expérimentale des membranes à base de PMMA avec ou sans ajout de zéolite, et ce par application de la méthode d'inversion de phase, puis nous les avons caractérisés.

#### III.3.1. Etude du flux d'électrolyte (NaCl):

La Figure 27 présente la variation du flux d'électrolyte diffusé durant deux heures en fonction du pourcentage de zéolite dans la membrane de PMMA et PMMA/Zéolite (P0%, PZ, PZ1%, PZ2%, PZ3%).

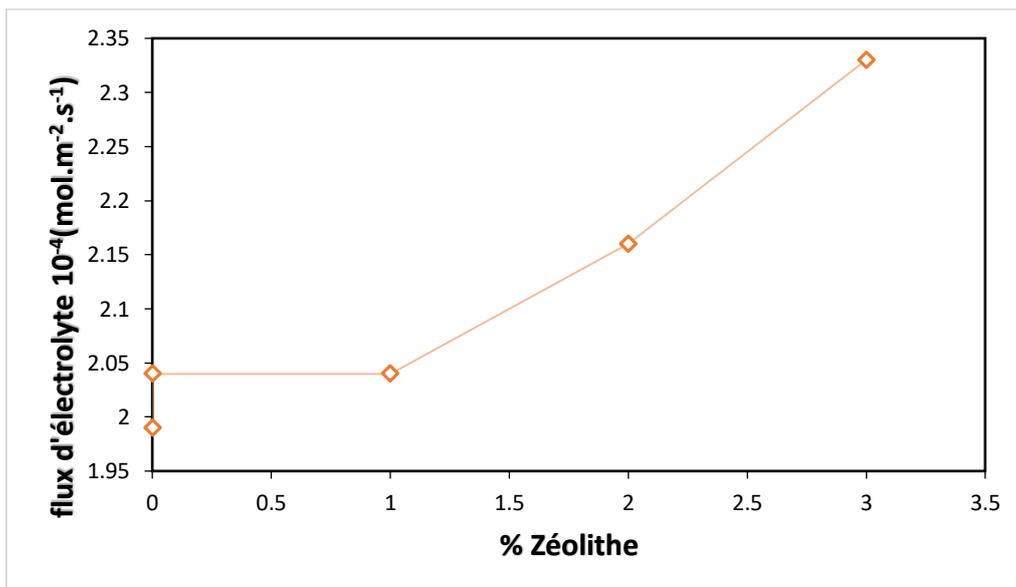
Nous avons remarqué que l'introduction de zéolite dans les membranes (PZ, PZ1%, PZ2%, PZ3%) a fait augmenter le flux par rapport aux membranes de PMMA seul (P0%). Cependant, si on compare l'effet de zéolite dans les membranes (PZ, PZ1%) on remarque qu'il ne représente pas un changement significatif sur le flux d'électrolytes.



**Figure 27.** Variation de flux d'électrolyte diffusé en fonction du pourcentage de zéolite dans les membranes PMMA et PMMA/Zéolite.

### III.3.2. Caractérisation par mesure du flux de perméat :

Généralement, le flux peut nous renseigner sur l'hydrophilie, la porosité et la taille des pores de la membrane. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la charge utilisée (zéolite Y) sur le flux. Nous avons étudié la variation de flux en fonction du pourcentage de zéolite. La Figure 28 présente la variation du flux d'eau en fonction du pourcentage de zéolite dans les membranes (P0%, PZ, PZ1%, PZ2%, PZ3%).



**Figure 28.** Variation du flux d'eau en fonction du pourcentage de zéolite dans les membranes PMMA et PMMA/Zéolite.

Nous avons remarqué que le flux d'eau augmente avec l'augmentation du taux de zéolite dans la membrane en allant de 0 à 2 % de zéolite. Contrairement, à la membrane PZ3% qui présente un flux plus faible que celui des membranes (P0%, PZ, PZ1%, PZ2%). Ces résultats peuvent être dus à l'augmentation des tailles des pores ou de l'hydrophilie de la membrane qui induit généralement à l'augmentation de flux. Par contre la diminution de flux par l'inclusion jusqu' à 3% de zéolite peut être due à l'agrégation des particules de zéolite qui entrave le chemin de la perméation de l'eau.

## *Conclusion Générale*

L'objectif de ce travail est de construire des membranes composites à base de poly (méthacrylate de méthyle), en nous basant sur des connaissances fondamentales, afin d'étudier l'effet de l'incorporation de charge minérale type zéolite sur les propriétés de la membrane obtenue. A cet effet nous avons d'abord élaboré dans une première étape deux matériaux polymères PMMA, PMMA/Zéolite à un faible pourcentage en charge minérale, et ce par application de la polymérisation radicalaire simple.

Ces deux matériaux, ainsi que la charge zéolite ont été par la suite analysés diverses techniques :

- La Diffraction des rayons X et la Microscopie Electronique à Balayage pour la caractérisation de la zéolite ;
- La résonance Magnétique Nucléaire du Proton  $^1\text{H}$  RMN, pour la confirmation de la synthèse du PMMA ;
- La Spectroscopie FTIR-ATR pour l'identification des groupements fonctionnels présents dans les constituants de base, les deux matrices ainsi que la charge minérale. Aussi, pour mettre en évidence la présence de la charge dans les matrices polymères après purification des matériaux ;
- L'analyse thermogravimétrique pour la mise en évidence de l'effet de charge sur la stabilité du PMMA.

Dans une seconde étape, nous avons élaboré la membrane à base de PMMA et les membranes composites PMMA/Zéolite à différents pourcentages en zéolite. Les membranes obtenues ont été caractérisées par la mesure de flux d'électrolyte (NaCl) et le flux d'eau pure. Les résultats obtenus ont montré que :

- L'introduction de zéolite dans les membranes PMMA/Zéolite a fait augmenter le flux d'électrolyte par rapport à la membrane du PMMA seul.
- La mesure du flux de perméat montre son augmentation avec l'augmentation du taux de zéolite dans les membranes PMMA/Zéolite (1% et 2% en poids) comparées à la membrane du PMMA seule.

## Références bibliographiques:

1. Goseki, R. and T. Ishizone, *Poly(methyl methacrylate) (PMMA)*, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi and K. Müllen, Editors. 2021, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-11.
2. Bier, F., *Design and synthesis of a thermoplastic polymer matrix to obtain recyclable composite materials, fire resistant and that could be used in industry*  
*Conception et synthèse d'une matrice polymère thermoplastique pour l'obtention de matériaux composites recyclables, résistants au feu et utilisables dans l'industrie*. 2018, Université de Lorraine.
3. Parul, A., et al., *Synthesis of polymethyl methacrylate (PMMA) by batch emulsion polymerization*. African Journal of Pure and Applied Chemistry, 2010. **4**(8): p. 152-157.
4. Di Mauro, A., et al., *Novel synthesis of ZnO/PMMA nanocomposites for photocatalytic applications*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 40895.
5. El-Zaher, N., M. Melegy, and O. W. Guirguis, *Thermal and Structural Analyses of PMMA/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Composites*. Natural Science, 2014. **06**: p. 859-870.
6. Fu, Y.-J., et al., *Zeolite-filled PMMA composite membranes: influence of surfactant addition on gas separation properties*. Desalination, 2006. **200**(1): p. 250-252.
7. Hu, C.-C., et al., *Zeolite-filled PMMA composite membranes: influence of coupling agent addition on gas separation properties*. Desalination, 2006. **193**(1): p. 14-24.
8. Abdullah, N., et al., *Chapter 2 - Membranes and Membrane Processes: Fundamentals*, in *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, A. Basile, S. Mozia, and R. Molinari, Editors. 2018, Elsevier. p. 45-70.
9. Mazumder, A., D. Sen, and C. Bhattacharjee, *Mass Transport through Composite Asymmetric Membranes*. Diffusion Foundations, 2019. **23**: p. 151-172.
10. Purkait, M.K., et al., *Chapter 1 - Introduction to Membranes*, in *Interface Science and Technology*, M.K. Purkait, et al., Editors. 2018, Elsevier. p. 1-37.
11. Flanigen, E.M., *Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, H. van Bekkum, et al., Editors. 2001, Elsevier. p. 11-35.
12. Borel, M.v., *Synthesis of stabilized zeolite Y nanocrystals without structure directing-agent*  
*Synthèse de nanocristaux de zéolite Y stabilisés en absence d'agent organique structurant*. 2017, Université de Haute Alsace - Mulhouse  
Université de Strasbourg (2009-....).
13. Colella, C. and A.F. Gualtieri, *Cronstedt's zeolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **105**(3): p. 213-221.
14. Belova, T.P., *Adsorption of heavy metal ions (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup>) from aqueous solutions by natural zeolite*. Heliyon, 2019. **5**: p. e02320.
15. Harraz, H., *Zeolite and its uses*. 2017.
16. Dubravský, M. and J. Mandula, *Modified Asphalt Binder with Natural Zeolite for Warm Mix Asphalt*. Selected Scientific Papers - Journal of Civil Engineering, 2015. **10**.
17. Stamiros, D.N., *Properties of the zeolite, faujasite, substitutional series: A review with new data*. Clays and Clay Minerals, 1973. **21**: p. 379-389.
18. McCusker, L.B. and C. Baerlocher, *Chapter 3 Zeolite structures*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, H. van Bekkum, et al., Editors. 2001, Elsevier. p. 37-67.
19. Jackson, R.A. and C.R.A. Catlow, *Computer Simulation Studies of Zeolite Structure*. Molecular Simulation, 1988. **1**(4): p. 207-224.
20. Julbe, A. and M. Drobek, *Zeolite Y Type*, in *Encyclopedia of Membranes*, E. Drioli and L. Giorno, Editors. 2016, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 2060-2061.
21. Salavati-Niasari, M. and F. Mohandes, *From Zeolite to Host-Guest Nanocomposite Materials*. 2011.
22. LABIDI, A. and C. ABILLAMA, *Etude de la Polymérisation du Polyméthacrylate de méthyle (PLEXIGLAS®) et Caractérisation*.

23. Adjemout, O. and M. Hamama, *Influence de la température et du vieillissement thermique sur le comportement mécanique et microstructurale du Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)*. 2016, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
24. Forte, M.A., et al., *Is Poly(methyl methacrylate) (PMMA) a Suitable Substrate for ALD?: A Review*. *Polymers*, 2021. **13**.
25. WEISS, P., *La chimie des polymères*. Société Francophone de Biomateriaux Dentaires umvf. univnantes. fr/odontologie/enseignement, 2010: p. 2009-2010.
26. Slimani, A., R. Yahiaoui, and D. Amimer, *Synthèse, caractérisation et étude de la biodégradation du PMMA et des nanocomposites PMMA/C30B*. 2020, univ. A/Mira. Bejaia.
27. BOUCHENAK, A., *Etude comparative du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) soumis aux différents vieillissements*.
28. Leprince, J., et al., *Polymères et résines composites*. Encyclopédie Médico-Chirurgicale, 2010.
29. Moller, K., T. Bein, and R.X. Fischer, *Entrapment of PMMA Polymer Strands in Micro- and Mesoporous Materials*. *Chemistry of Materials*, 1998. **10**(7): p. 1841-1852.
30. Amarelis, P., *Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicates lamellaires. Influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse*. 2005, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
31. Ngo, T., *Introduction to Composite Materials*. 2020.
32. Senthil Kumar, P. and E. Gunasundari, *Nanocomposites: Recent Trends and Engineering Applications*. *Nano Hybrids and Composites*, 2018. **20**: p. 65-80.
33. Ouahbi, T., *Modeling of hydro-mechanical coupling in a deformable fibrous media: simulation of composite materials by infusion processes*. 2008.
34. Hsissou, R., et al., *Polymer composite materials: A comprehensive review*. *Composite Structures*, 2021. **262**: p. 113640.
35. Thomassin, J.-M. and C. Jérôme, *Les nanocomposites à base de polymères: vers de nouveaux matériaux légers ultraperformants Communication présentée au Colloque «Les nanomatériaux» organisé par la Société Royale des Sciences de Liège avec l'aide de l'Université de Liège et du Département du développement technologique du SP Wallonie*. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, 2013.
36. Grothe, J., S. Kaskel, and A. Leuteritz, *8.08 - Nanocomposites and Hybrid Materials*, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski and M. Möller, Editors. 2012, Elsevier: Amsterdam. p. 177-209.
37. Guo, Q., et al., *Comparison of in Situ and ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites*. *Polymers*, 2014. **6**(7): p. 2037-2050.
38. Huang, X. and W.J. Brittain, *Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization*. *Macromolecules*, 2001. **34**(10): p. 3255-3260.
39. Corsaro, C., et al., *Acrylate and Methacrylate Polymers' Applications: Second Life with Inexpensive and Sustainable Recycling Approaches*. *Materials*, 2021. **15**.
40. S, N. and S. Joseph, *Membrane Filtration Techniques Through Polymer Nanocomposites*. 2018. p. 265-300.
41. Takht Ravanchi, M., T. Kaghazchi, and A. Kargari, *Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review*. *Desalination*, 2009. **235**(1): p. 199-244.
42. Kadival, A. and S. Ghosh, *Applications of membrane separation technology in food industry*. 2018. p. 43-55.
43. Louanas, O., *Effet des additifs sur la morphologie des membranes synthétiques.application au transport des ions métalliques en solution aqueuse*. 2010.
44. Obotey Ezugbe, E. and S. Rathilal, *Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review*. *Membranes*, 2020. **10**(5): p. 89.
45. Wang, L.K., et al., *Membrane and desalination technologies*. 2010: Springer.
46. Ammi Said, A., *Valorisation des ressources hydriques et production de l'eau purifiée par les procédés membranaires*. 2019.
47. Fradette, S., *Membranes bioactives robustes: étude du rôle de la structure sur les propriétés mécaniques et biocatalytiques des membranes polymères fabriquées par la méthode d'inversion de phase et contenant des biocatalyseurs microbiens*. 2000: National Library of Canada= Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa.

48. Canaud, B., *Principes et modalités d'application de l'hémodialyse au traitement de l'insuffisance rénale chronique*. *Néphrologie & Thérapeutique*, 2009. **5**(3): p. 218-238.
49. Krieter, D.H. and C. Wanner, *Membranes for Dialysis and Hemofiltration*, in *Management of Acute Kidney Problems*, A. Jörres, C. Ronco, and J.A. Kellum, Editors. 2010, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 491-505.
50. Nationale, E. and A. Hajji, *Evaluation des risques au niveau d'un établissement d'hémodialyse au Maroc : Application de la méthode AMDEC*. 2019.
51. Que, Y.-A., *Revue Médicale Suisse : L'hémodialyse intermittente aux soins intensifs*. *Revue Médicale Suisse*, 2009. **5**(192): p. 445-450.
52. Aoike, I., *Clinical significance of protein adsorbable membranes—Long-term clinical effects and analysis using a proteomic technique*. *Nephrology Dialysis Transplantation*, 2007. **22**(suppl\_5): p. v13-v19.
53. Aucella, F., et al., *Uraemic itching: do polymethylmethacrylate dialysis membranes play a role?* *Nephrol Dial Transplant*, 2007. **22 Suppl 5**: p. v8-12.
54. Lee, J., et al., *Fabrication of PMMA/zeolite nanofibrous membrane through electrospinning and its adsorption behavior*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016. **134**.