

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BLIDA 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES
LABORATOIRE DES PROCEDES ENERGETIQUES ET NANOTHECHNOLOGIES L.P.E.N



THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

M^{elle} BOURICHE Sabrina

En vue de l'obtention d'un diplôme de DOCTORAT LMD

Filière : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés Organiques

Thème

**Élaboration des membranes polymériques à base des
nanofeuillets de graphène (GNs) et oxyde de graphène (GONs)-
Caractérisations et application**

Devant le Jury composé de :

Mr BOUTOUMI Hocine	Professeur (USDB-1)	Président
M ^{me} AMARA ADNANE Leila	Professeur (USTHB)	Examinatrice
Mr HAMMANI Salim	MCA (USDB-1)	Examineur
Mr MAKHLOUF Mourad	MCA (AMC-DPHB)	Directeur de thèse
Mr BENMAAMAR Zoubir	Professeur (USDB-1)	Co- Directeur de thèse

Année universitaire 2023/2024

Remerciements

Je remercie Allah, le Tout-Miséricordieux, de m'avoir donné la force, la patience, la santé et surtout la foi pour mener cette thèse à terme sans perdre le courage en toutes circonstances.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **Mourad MAKHLOUF**, Maître de Conférence (A) à l'Académie Militaire de Cherchell. Je lui suis reconnaissant pour son suivi tout au long de la thèse, pour ses précieux conseils, remarques et suggestions qui ont permis d'améliorer la qualité de ce travail, ainsi que pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa patience. Sans son aide précieuse et ses encouragements constants, malgré les obstacles rencontrés durant la réalisation de cette thèse, ce travail n'aurait pu être mené à bien.

Je remercie également l'ex-directeur du Laboratoire des Procédés Energétiques et Nanotechnologies ex FUNDPAL de l'Université Saad Dahleb Blida1, Monsieur Le Professeur **Zoubir BENMAAMAR**, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir accepté de me co-encadrer. Je lui adresse mes plus vifs remerciements et ma profonde reconnaissance pour ses encouragements et ses conseils tout au long de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à **Mohamed KADARI** habilité à diriger des recherches à l'Académie Militaire de Cherchell pour son aide et ses conseils tout au long de cette thèse.

Je remercie Monsieur **Hocine BOUTOUMI**, Professeur à l'Université Saad Dahleb Blida-1, d'avoir accepté d'être président du jury. Je remercie également Madame **Leila AMARA ADNANE**, Professeur à l'Université Houari Boumediene et Monsieur **Salim HAMMANI**, Maître de Conférences (A) à l'Université Saad Dahleb Blida-1 pour avoir accepté d'examiner cette thèse et pour les remarques constructives qui ont lieu lors de la soutenance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au directeur et à l'équipe du Laboratoire de recherche en combustion, détonation et balistique de l'Académie militaire de Cherchell (**LRCDB-AMCDPHB**), au directeur et à l'équipe du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (**CRAPC**), et à l'équipe du Centre de Développement des Technologies Avancées (**CDTA**) pour leur aide précieuse dans le cadre de mes travaux de thèse. L'aide de ces trois laboratoires a été essentielle à la réalisation de mes travaux de thèse. Grâce à leur expertise et à leur soutien, j'ai pu mener à bien mes analyses physico-chimiques et obtenir des résultats de qualité.

Je suis très reconnaissante au **LRCDB**, au **CRAPC** et au **CDTA** pour leur contribution à mes travaux de thèse.

Je suis particulièrement reconnaissante à ***Sihem BOURICHE***, Maître de conférences à l'Université Houari Boumediene, pour son aide précieuse et ses conseils, qui m'ont permis de surmonter les moments les plus difficiles et de trouver le courage de continuer. Je remercie également Monsieur ***Farouk REZGUI***, professeur à l'Université de Béjaïa, pour son aide.

Au cours de mes années de thèse, j'ai pu nouer des liens d'amitié avec les doctorantes du laboratoire. Je leur adresse mes vifs remerciements pour leur aide et leur accompagnement.

Je ne saurais quoi dire pour remercier ***Malika***, avec qui nous avons tous commencé dans le même bateau à la même période. Merci pour ton aide et tes conseils dès mon arrivée à cette université à maintenant. Je n'oublierais jamais ton soutien moral et ton accompagnement dans mes épreuves difficiles. Sans oublier les moments de joies et de bonne humeur partagés le long de ces années.

Enfin, un grand merci du fond du cœur à mes proches, et plus particulièrement à mes parents, mes sœurs et frères, qui m'ont toujours aidé, soutenu et supporté tout au long de ces années. J'espère que ce travail témoignera de toute ma reconnaissance à leur égard.

Je souhaite que ce travail soit utile à la communauté scientifique et que ses résultats puissent contribuer au développement de la recherche dans le domaine des nanotechnologies

Liste des acronymes et nomenclature

Met.HCl: Chlorhydrate de metformine

MMs: Membranes polymériques

PVC: Polychlorure de vinyle

GNS: nanofeuillets de graphène

GONS: nanofeuillets de l'oxyde de graphène

GE: Graphène exfolié

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

ATG: Analyse thermogravimétrique

MEB: Microscopie électronique à balayage

DRX: Diffraction des rayons X

MM/PVC/OG: Membrane/ Polychlorure de vinyle/Oxyde de graphène

MM/PVC/GE: Membrane/ Polychlorure de vinyle/Graphène exfolié

µm: micromètre

MEI : Membrane échangeuse d'ion

MWCO : Seuil de poids moléculaire

MF : Microfiltration

UF : Ultrafiltration

NF : Nanofiltration

OI : Osmose inverse

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

NIPS : Inversion de phase induite par un solvant

VIPS : Inversion de phase induite par vapeur

CNT: Nanotube de carbone

PES: Polyéther sulfone

PcH : Polyfluorure de vinylidène-co-héxafluoropropylène

CA : Charbon actif

CAG : Charbon actif granulaire

CAP : Charbon actif poudre

COD : Carbone organique dissous

MET: Microscopie électronique à transmission

CVD: Dépôt chimique en phase vapeur

BET : Méthode de Brumauer-Emmett-Teller

T_g : Température de transition vitreuse

PBS/PLA : Poly (butylène succinate)/Acide poly lactique

PS : Polystyrène

TRGO : Oxyde de graphène thermiquement réduit

DBS : débutyle sébacate

BJH : Barrett-Joyner-Halenda

V_P : Volume des pores (cm³/g)

D_P : Diamètres des pores (Å)

S_{BET} : Surface spécifique par BET

S_{Langmuir} : Surface spécifique par Langmuir

S_{BJH} : Surface spécifique par BJH

C_e : concentration de la solution à l'équilibre

Q_e : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

Q_m : quantité d'adsorption maximale (mg/g),

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg)

K_F : constante de Freundlich (L/mg),

1/n : intensité d'adsorption

ΔG° : Enthalpie libre (KJ.mole⁻¹)

R : Constante des gaz parfait (8,314 J.K⁻¹ .mol⁻¹)

K : Constante d'équilibre

ΔH° : Variation de l'enthalpie (KJ.mole⁻¹)

ΔS° : Variation de l'entropie (J.mol⁻¹ .K⁻¹)

k₁ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (min⁻¹)

k₂ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (min/g/mg)

OEM : Onde électromagnétique

EM : Electromagnétique

SE_A : Perte par absorption

SE_R : Perte par réflexion

SE_T : Perte par réflexion multiple

S₁₁ ou S₂₂ : Signal réfléchi

S₁₂ ou S₂₁ : Signal émis

SE : Efficacité d'absorption électromagnétique

dB : Décibel

MUT : Matériau sous test

NA : Analyseur de réseau

SNA : Analyseur de réseau scalaire

VNA : Analyseur de réseau vectoriel

R : Coefficient de réflexion

A : Coefficient d'absorption

T : Coefficient de transmittance

GE-Fe₂O₃: Graphène exfolié dopé d'oxyde de fer

PVC/GE-Fe₂O₃: Polychlorure de vinyl/Graphène exfolié dopé d'oxyde de fer

Liste des figures

Figure I.1 :	Schéma de la séparation des espèces à travers une membrane.	8
Figure I.2:	Classification des membranes.	9
Figure I.3:	Schéma de la structure d'une membrane microporeuse isotrope.	10
Figure I.4:	Structure de membranes échangeuses d'anions (a) et de cations (b).	11
Figure I.5:	Schéma de la structure d'une membrane asymétrique intégrale.	11
Figure I.6:	Schéma de la structure d'une membrane composite.	12
Figure I.7:	Schéma de la structure d'une membrane liquide.	12
Figure I.8:	Procédés de séparation membranaire selon la taille des molécules à séparer.	13
Figure I.9 :	Membrane nanocomposite PcH-PES-PcH/CNTs à triples couches.	19
Figure I.10:	Charbon actif granulaire à structure poreuse.	21
Figure II.1.	Le graphène (a), est la forme des allotropies du carbone graphitique, peut être enveloppé pour former les fullerènes 0-D (b), enroulé pour former les nanotubes 1-D (c), et empilé pour former le graphite 3-D (d).	32
Figure II.2.	Schéma des principales méthodes de synthèse du graphène.	34
Figure II.3.	Exfoliation du graphite en phase liquide.	36
Figure II.4.	Schéma du processus d'exfoliation du graphène à partir du graphite avec des fluides supercritiques.	37
Figure II.5.	Méthodes de synthèses d'OG.	38
Figure II.6.	Obtention de l'OG à partir de graphite.	39
Figure II.7.	Diffractogramme RX du graphite, de l'OG et des nanofeuilles de G.	41
Figure II.8.	Spectre Raman du Graphène et Oxyde du Graphène.	42
Figure II.9.	Courbes ATG du graphène (G), l'oxyde de graphène (OG) et les nanofeuillets de graphène (NFG).	42
Figure II.10 :	Les courbes d'isothermes d'adsorption BET du GO et rGO.	43
Figure II.11 :	Spectre FTIR du graphène et l'oxyde de graphène.	45
Figure II.12 :	Morphologie de l'oxyde de graphène (a) GO et (b) rGO.	46
Figure II.13 :	Méthode de polymérisation in situ de préparation de polymères.	46
Figure II.14 :	Préparation de polymères /graphène par mélange à l'état fondu.	47
Figure II.15 :	Représentation schématique de la méthode de mélange de solutions.	47

Figure II.16 :	Analyse thermogravimétrique du l'époxy pur et de nanocomposites époxy/Graphène.	50
Figure II.17 :	Images MEB des nanocomposites : (a) PVC/GN 1 % et (b) PVC/GN 5 %.	51
Figure III.1:	Structure du polychlorure du vinyle (PVC).	64
Figure III.2:	Illustration schématique de synthèse électrochimique du graphène.	65
Figure III.3:	Synthèse de l'OG à partir du graphite par la méthode de Hummer's.	67
Figure III.4:	Protocole de synthèse des MMs.	68
Figure III.5:	Images MEB du GE.	69
Figure III.6:	Images MEB de l'OG	69
Figure III.7:	Spectres IRTF du GE.	69
Figure III.8:	Spectres IRTF de l'OG.	70
Figure III.9:	Diffractogramme RX du (a) Graphite du moule de forage et (b) OG.	71
Figure III.10:	Diffractogramme RX du (a) Graphite des batteries et (b) GE.	72
Figure III.11:	Thermogramme ATG du GE.	73
Figure III.12:	Thermogramme ATG de l'OG.	74
Figure III.13:	Spectre Raman du graphite.	75
Figure III.14:	Spectre Raman du GE.	75
Figure III.15:	Spectre Raman de l'OG.	76
Figure III.16:	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du GE.	77
Figure III.17:	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'OG.	77
Figure III.18:	Images MEB des membranes PVC/G(a) et PVC/OG (b)	80
Figure III.19:	Spectres IRTF du PVC	80
Figure III.20:	Spectres IRTF du PVC/GE.	81
Figure III.21:	Spectres IRTF du PVC/OG.	82
Figure III.22:	Thermogrammes ATG des PVC/G et PVC/OG.	83
Figure III.23:	Déshydrochloration thermique du PVC.	83
Figure IV.1 :	Représentation de l'adsorption physique et chimique.	93
Figure IV.2 :	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	93
Figure IV.3 :	Classes des isothermes d'adsorption proposées par Giles et al.	94
Figure IV.4 :	Structure de Met.HCl.	98

Figure IV.5 :	Efficacité d'adsorption de Met.HCl par les MM/PVC/OG (a) et MM/PVC/GE (b).	99
Figure IV.6 :	Histogramme d'efficacité d'adsorption de Met.HCl par les MM/PVC/OG (a) et MM/PVC/GE (b).	99
Figure IV.7:	Effet du temps de contact à température ambiante et pH neutre.	101
Figure IV.8 :	Courbe et Histogramme de l'effet du pH.	102
Figure IV.9 :	Histogramme d'effet de la température à 15 min.	103
Figure IV.10 :	Histogramme de l'effet du taux de l'OG dans les MMs sur l'adsorption de Met.HCl à $t = 15$ min.	103
Figure IV.11:	Isotherme d'adsorption de Met.HCl sur MM-PVC/GO selon Langmuir.	105
Figure IV.12 :	Isothermes d'adsorption de Langmuir $1/Q_e = f(1/C_e)$.	106
Figure IV.13 :	Isothermes d'adsorption de Langmuir $C_e/Q_e = f(C_e)$.	106
Figure IV.14 :	Isotherme d'adsorption de Met.HCl selon le modèle de Freundlich.	107
Figure IV.15 :	Cinétique du pseudo-premier ordre d'adsorption de Met.HCl.	108
Figure IV.16 :	Cinétique du pseudo-second ordre d'adsorption de Met.HCl.	109
Figure IV.17 :	$\ln K$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de Met.HCl.	110
Figure V.1 :	Représentation spatiale du champ électrique et du champ magnétique d'une OEM.	121
Figure V.2 :	Spectre électromagnétique.	123
Figure V.3 :	Schéma de (a) VNA et (b) la cellule de mesure en guide d'onde rectangulaire.	125
Figure V.4 :	Efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE et PVC/GO.	127
Figure V.5 :	Disposition de l'échantillon dans le guide rectangulaire.	127
Figure V.6 :	Efficacité d'absorption de S_{21} en fonction de la fréquence à différent pourcentage du GE.	129
Figure V.7 :	Efficacité d'absorption des OEM par le matériau PVC/GE.	130
Figure V.8 :	Efficacité d'absorption des matériaux à différents % du G dans une gamme de fréquence de (a) 10, (b) 12 et (c) 15 GHz.	131
Figure V.9:	Efficacité d'absorption (SE , SE_A , SE_R) en fonction de la fréquence mesurée dans la plage 8-15 GHz du PVC/GE- Fe_2O_3 .	134

Liste des tableaux

Tableau II.1.	Résumé des différentes propriétés physico-chimiques du graphène.	33
Tableau III.1:	Caractéristiques du Polychlorure de vinyle	64
Tableau III.2:	Caractéristiques du Dibutyle sébaçate	65
Tableau III.3:	Valeurs de l'analyse Raman des différents matériaux	76
Tableau III.4:	Résultats des paramètres obtenus par la méthode BET et BJH.	78
Tableau IV.1 :	Modèles des isothermes d'adsorption.	96
Tableau IV.2 :	Propriétés physicochimiques de Met. HCl.	98
Tableau IV.3 :	Paramètres de l'isotherme de Langmuir du Met.HCl sur les MM/PVC/OG.	107
Tableau IV.4 :	Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Met.HCl.	108
Tableau IV.5 :	Paramètres cinétiques de l'adsorption du l'adsorption du Met.HCl sur MM/PVC/OG.	109
Tableau IV.6 :	Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Met.HCl.	111
Tableau V.1:	Compositions et fractions massiques des nanocomposites élaborés.	128
Tableau V.2:	Valeurs des paramètres de diffusion en fonction de la fréquence et de pourcentage du GE.	128
Tableau V.3 :	SE obtenus pour les différents échantillons	132
Tableau V.4 :	Compositions des différents matériaux composites GE/Fe ₂ O ₃	133
Tableau V.5 :	SE obtenus pour les différents échantillons	135

Introduction générale

Introduction Générale.....	2
Références bibliographiques	5
Chapitre I : Contexte général sur les membranes polymères	
I.1. Introduction.....	8
I.2. Types de membranes	8
I.2.1. Membranes symétriques	10
I.2.1.1. Membranes non poreuses-denses.....	10
I.2.1.2. Membranes microporeuses isotropes.....	10
I.2.1.3. Membranes chargées électriquement.....	10
I.2.2. Membranes asymétriques	11
I.2.2.1. Membranes asymétriques intégrales.....	11
I.2.2.1. Membranes composites.....	12
I.2.2.3. Membranes liquides.....	12
I.3. Technologies membranaires	13
I.3.1. Microfiltration et ultrafiltration.....	14
I.3.2. Nanofiltration et osmose inverse.....	15
I.3.2.1. Nanofiltration (NF)	15
I.3.2.2 Membrane d'osmose inverse (OI).....	16
I.4. Matériaux de membrane	17
I.4.1. Membranes polymériques.....	17
I.4.1.1. Comparaison des membranes.....	17
I.4.1.2. Fabrication des membranes.....	18
I.4.2. Membranes nanocomposites	19
I.5. Procédés non membranaires	21
I.5.1. Adsorption	21
I.6. Conclusion	22
Références bibliographiques.....	24

Chapitre II : Matériaux nanocomposites à base du graphène et ses dérivés

II.1. Introduction.....	32
II.2. Nanocharges	32
II.2.1. Graphène (G) : Historique et présentation.....	32

II.2.1.1. Propriétés du graphène.....	33
II.2.1.2. Techniques de préparation de graphène.....	33
a. Exfoliation mécanique.....	34
b. Croissance épitaxiale sur un substrat.....	34
c. Exfoliation en phase liquide (EPL).....	35
II.2.2. Oxyde du graphène (OG)	37
II.2.2.1. Synthèse de l'OG.....	37
II.2.3. Techniques d'analyse et de caractérisation du G et OG.....	40
II.2.3.1. Diffraction des rayons-X (DRX)	40
II.2.3.2. La spectroscopie Raman.....	41
II.2.3.3. Analyse thermique (ATG).....	42
II.2.3.4. Analyse et mesure de surface spécifique par la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	43
II.2.3.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IR-TF).....	44
II.2.3.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
II.3. Méthodes de préparation des nanocomposites à base du graphène et ses dérivés.....	46
II.3.1. Polymérisation In-situ	46
II.3.2. Mélange à l'état fondu	46
II.3.3. Mélange en Solution	47
II.4. Préparation de nanocomposites polymère/graphène et ses dérivés	47
II.5. Propriétés des nanocomposites polymère/graphène et ses dérivés.....	49
II.1.1. Conductivité électrique.....	49
II.1.2. Stabilité thermique.....	50
II.1.3. Structure et morphologie.....	51
II.6. Conclusion.....	51
Références bibliographiques.....	52
Chapitre III : Graphène, oxyde de graphène et membranes polymères : Synthèse et	
Caractérisation	
III.1. Introduction	63
III.2. Matériaux utilisés	63
III.2.1. Polychlorure de vinyle (PVC)	64
III.2.2. Nanocharges	64
III.2.3. Réactifs et solvant	64
III.3. Synthèse du graphène par la méthode électrochimique.....	65

III.4. Synthèse de l'OG par la méthode de Hummer's	66
III.5. Elaboration des membranes polymères PVC/GE et PVC/GO	67
III.6. Technique de caractérisation	68
III.6.1. Caractérisation du GE et OG synthétisés	68
III.6.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	68
III.6.1.2. IRTF	69
III.6.1.3. Diffraction des rayons-X (DRX)	70
III.6.1.4. Analyse par ATG	73
III.6.1.5. Spectroscopie Raman	74
III.6.1.6. Analyse et Mesure de Surface Spécifique par (BET)	77
III.6.2. Caractérisation des membranes polymères	79
III.6.2.1. Caractérisation MEB des membranes PVC/GE et PVC/OG	79
III.6.2.2. Caractérisation IRTF des membranes PVC/G et PVC/OG	80
III.6.2.3. Etude de la stabilité thermique des membranes PVC/GE et PVC/OG	82
III.7. Conclusion.....	84
Références bibliographiques	85
Chapitre IV : Adsorption d'un polluant organique par les membranes polymériques	
IV.1. Introduction	91
IV.2. Adsorption.....	92
IV.2.1. Types d'adsorption	92
IV.2.1.1. Chimisorption	92
IV.2.1.2. Physisorption	92
IV.2.2. Mécanisme d'adsorption	93
IV.2.3. Classification des isothermes d'adsorption	94
a. Isotherme de type L.....	94
b. Isotherme de type H.....	94
c. Isotherme de type S.....	95
d. Isotherme de type C.....	95
IV.2.4. Modèle d'adsorption	95
IV.2.5. Paramètres thermodynamique	96
IV.2.6. Modèle cinétique	97
IV.3. Etude de l'adsorption du chlorhydrate de metformine par les membranes polymériques	98

IV.3.1. Etude de l'efficacité d'adsorption de Met.HCl en utilisant les membranes polymériques comme adsorbants	98
IV.4. Etude de l'adsorption du chlorhydrate de metformine par les MM/PCV/OG	100
IV.4.1. Temps d'équilibre	100
IV.4.2. Effet du pH	101
IV.4.3. Effet de la température	102
IV.4.4. Effet du taux de l'OG dans les MMs sur l'adsorption de la Met.HCl	103
IV.4.5. Etude des isothermes d'adsorption de Met.HCl	104
IV.4.6. Modèle cinétique	108
□ Modèle pseudo-premier ordre	108
□ Modèle pseudo-second ordre.....	109
IV.4.7. Etude thermodynamique	110
IV.5. Conclusion	111
Références bibliographiques.....	113
Chapitre V : Absorption des ondes électromagnétiques par les membranes polymériques	
V.1. Introduction	120
V.2. Onde électromagnétique	121
V.2.1. Caractéristiques d'une OEM.....	122
V.2.1.1. Champ électrique	122
V.2.1.2. Champ magnétique	122
V.2.2. Spectre électromagnétique.....	122
V.2.3. Absorption des OEM.....	123
V.2.3.1. Perte par réflexion.....	123
V.2.3.2. Perte par absorption	124
V.2.3.3. Perte par réflexion multiple	124
V.2.4. Méthodes de mesure de l'efficacité d'absorption des matériaux pour les OEM	124
V.2.4.1. Méthode de guide d'onde	125
V.2.4.2. Analyseur de réseau vectoriel (VNA).....	125
V.3. Efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE et PVC/OG	126
V.3.1. Effet de pourcentage du GE sur l'absorption des OEM.....	127
V.3.2. Effet de la fréquence	131
V.4. Efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE dopé d'oxyde de fer Fe ₂ O ₃	132
V.4.1. Greffage d'oxyde de fer (Fe ₂ O ₃) sur le GE	132

V.4.2. Préparation des nanocomposites PVC/GE-Fe ₂ O ₃	133
V.4.3. Efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE-Fe ₂ O ₃	133
V.5. Conclusion.....	135
Références bibliographiques.....	137
Conclusion générale.....	141



Introduction Générale

Introduction générale

Au cours des dernières années, la pollution de l'environnement est devenue l'une des préoccupations primordiales [1]. La croissance spectaculaire de la population et l'utilisation des dispositifs électroniques et de télécommunication sans fil [2] ont entraînés une pollution néfaste par les micropolluants organiques ainsi l'irradiation des ondes électromagnétiques. Ces derniers sont les sources principales de cette pollution [3].

De plus, la présence des composés pharmaceutiques dans l'océanographique [4] constituent une menace à notre écosystème en raison de leur toxicité [1]. Cela est dû à leur métabolisme incomplet chez l'homme et à leur excrétion ultérieure sous forme de déchets humains [5].

Le chlorhydrate de metformine (Met.HCl), un des médicaments antidiabétiques les plus prescrits pour le traitement du diabète de type 2, est également considéré comme un médicament potentiel pour le traitement de divers cancers et troubles endocriniens [5]. Il constitue un des micropolluants pharmaceutiques persistants dans les milieux aqueux [6]. Des études ont confirmées la présence de Met.HCl dans les graines huileuses de colza, les fruits et les légumes (tomates, courge, carotte,...) [7]. En outre, l'existence de ce micropolluant dans l'environnement aquatique influence sur la survie et la production de poissons [8] et provoque des dommages tissulaires et des effets mutagènes avec altération de la défense antioxydant chez Daniorerio (poison zèbre) [9]. Le Met.HCl présente une menace pour l'être humain et même pour l'environnement aquatique.

La pollution par rayonnement électromagnétique a des répercussions sur l'environnement et la santé humaine. Pour remédier à ce problème, des recherches ont été effectuées sur le développement des matériaux absorbant les ondes électromagnétiques afin de dissiper ces énergies électromagnétiques néfastes [10].

Les matériaux issus de ressources naturelles et renouvelables suscitent depuis ces dernières années un intérêt considérable principalement en raison de la raréfaction des ressources fossiles et du souci grandissant de la préservation de l'environnement. Ce phénomène s'est accéléré par la mise en place récente de politiques de développement durable qui visent à promouvoir des solutions plus respectueuses de l'environnement.

L'élaboration des nanocomposites se révèle comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. Par rapport aux composites conventionnels, ces nanocomposites présentent des améliorations quant à leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques et à effet de barrière [11].

En outre, les composites polymères chargés de nanoparticules conductrices ont attiré l'attention en raison de leur légèreté, de leur flexibilité et de leurs propriétés de résistance à la corrosion [12]. Ces dernières années, l'utilisation du graphène et ses dérivés en tant que nanocharges dans la préparation des nanocomposites a suscité un très grand intérêt dans la communauté scientifique. Depuis sa découverte, le graphène est devenu un matériau miraculeux en vertu de ses propriétés extraordinaires telles que la conductivité électrique, thermique et la résistance mécanique [13]. Cela a donc créé un intérêt pour la recherche et l'industrie à être utilisé en tant que matériaux électroniques et photoniques de nouvelle génération.

Les membranes polymériques (MMs) à base du graphène et ses dérivés constituent une famille de matériaux présentant une alternative avec de fortes potentialités d'application en remédiation environnementale par la méthode d'adsorption de micropolluants organiques aussi pour une application dans l'absorption des ondes électromagnétiques.

Notre présent travail comporte deux objectifs. Le premier consiste à élaborer des matériaux membranaires à base du polychlorure de vinyle (PVC) et les nanofeuillets de graphène (GNs) et l'oxyde de graphène (GONs) par la méthode d'inversion de phase. Quant au deuxième objectif, il est consacré à l'application des matériaux élaborés comme matériaux adsorbants pour l'adsorption de chlorhydrate de metformine (Met.HCl) et adsorbants pour l'absorption des ondes électromagnétiques.

Le manuscrit présenté est organisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les membranes polymériques.
- Le second chapitre concerne une étude sur les matériaux nanocomposites à base du graphène et ses dérivés.
- Le troisième chapitre est attribué au protocole de synthèse du graphène par la méthode électrochimique GE, l'oxyde de graphène par la méthode de Hummer's OG et les membranes à base du PVC dopées au GE et OG. Les différents résultats de caractérisation des matériaux synthétisés, par les méthodes spectrale (FTIR), thermique (ATG), morphologique (MEB), structurale (DRX), de surface spécifique et leurs discussions sont reportés.
- L'étude de l'application des matériaux est allouée, dans le quatrième chapitre, à l'adsorption du chlorhydrate de metformine (Met.HCl) par les MM/PVC/OG, tandis que


le cinquième chapitre est destiné à l'étude d'absorption des ondes électromagnétiques par les MM/PVC/GE.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives envisagées dans le cadre de cette étude.

Références bibliographiques

- [1]: Isaeva, Vera I., Marina D. Vedenyapina, Alexandra Yu. Kurmysheva, Dirk Weichgrebe, Rahul Ramesh Nair, Ngoc Phuong Thanh Nguyen et Leonid M. Kustov. « Modern Carbon-Based Materials for Adsorptive Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Water and Wastewater ». *Molecules* 26, n° 21 (1 novembre 2021): 6628. <https://doi.org/10.3390/molecules26216628>.
- [2]: Wang, Chaozhi, Jiang Li et Shaoyun Guo. « High-Performance Electromagnetic Wave Absorption by Designing the Multilayer Graphene/Thermoplastic Polyurethane Porous Composites with Gradient Foam Ratio Structure ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 125 (octobre 2019): 105522. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105522>.
- [3]: Natarajan, Ramesh, Kong kona Saikia, Senthil Kumar Ponnusamy, Abiram Karanam Rathan kumar, Devi Sri Rajendran, Swethaa Venkataraman, Diya Bharat Tannani et al. « Understanding the Factors Affecting Adsorption of Pharmaceuticals on Different Adsorbents – A Critical Literature Update ». *Chemosphere* 287 (janvier 2022): 131958. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131958>.
- [4]: Abas, Siti Nur Aeisyah, Mohd Halim Shah Ismail, Lias Mohd Kamal et Shamsul Izhar. « Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review ». *World applied sciences journal* 28 (2013): 1518-1530.
- [5]: Sivaranjane, R. et P. Senthil Kumar. « A Review on Remedial Measures for Effective Separation of Emerging Contaminants from Wastewater ». *Environmental Technology & Innovation* 23 (août 2021): 101741. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101741>.
- [6]: A. S. Stasinakis et G. Gatidou. « Micropollutants and Aquatic Environment **in**: Treatment of micropollutants in water and wastewater ». IWA Publishing, London, UK, 2010.
- [5]: Kalumpha, Menala, Upenyu Guyo, Ngceboya kwethu P. Zinyama, Felistus Muhle Vakira, et Benias C. Nyamunda. « Adsorptive Potential of Zea Mays Tassel Activated Carbon towards the Removal of Metformin Hydrochloride from Pharmaceutical Effluent ». *International Journal of Phytoremediation* 22, n° 2 (28 janvier 2020): 148-56. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1652561>.

- [6]: Zhu, Shuai, Yun-guo Liu, Shao-bo Liu, Guang-ming Zeng, Lu-hua Jiang, Xiao-fei Tan, Lu Zhou, Wei Zeng, Ting-ting Li, et Chun-ping Yang. « Adsorption of Emerging Contaminant Metformin Using Graphene Oxide ». *Chemosphere* 179 (juillet 2017): 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.071>.
- [7]: Eggen Trine et Cathrine Lillo. « Antidiabetic II Drug Metformin in Plants: Uptake and Translocation to Edible Parts of Cereals, Oily Seeds, Beans, Tomato, Squash, Carrots, and Potatoes ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, n° 28 (18 juillet 2012): 6929-35. <https://doi.org/10.1021/jf301267c>.
- [8]: Niemuth, Nicholas J. et Rebecca D. Klaper. « Emerging Wastewater Contaminant Metformin Causes Intersex and Reduced Fecundity in Fish ». *Chemosphere* 135 (septembre 2015): 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.060>.
- [9]: Demarco, Natani, Bárbara Andrade, Matheus Zazula, Thaís Sobjak, Luciana D'Arce et Ana Guimarães. « Tissue Damage, Mutagenic Effect, and Alteration in Antioxidant Defense in Daniorerio (Cypriniformes: Cyprinidae) after Chronic Exposure to Metformin Hydrochloride. » *Ecotoxicology and Environmental Contamination* 17, n° 2 (8 mai 2023): 115-25. <https://doi.org/10.5132/eec.2022.02.12>.
- [10]: Marra F., J. Lecini, A. Tamburrano, L. Pisu et M. S. Sarto. « Electromagnetic Wave Absorption and Structural Properties of Wide-Band Absorber Made of Graphene-Printed Glass-Fibre Composite ». *Scientific Reports* 8, n° 1 (13 août 2018): 12029. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30498-3>.
- [11]: M. N Bureau, E. Difrancesco, J. Denault et J. I. Dickson. « Mechanical behavior of injection molded PS/PE blends fracture toughness vs. Fatigue crack propagation ». *Polymer engineering science*, Vol.39, n°6, 1999, P, 11196, 1129.
- [12]: Hazarika Ankita, Biplab K. Deka, Do Young Kim, Kyungil Kong, Young-Bin Park et Hyung Wook Park. « Microwave-Synthesized Freestanding Iron-Carbon Nanotubes on Polyester Composites of Woven Kevlar Fibre and Silver Nanoparticle-Decorated Graphene ». *Scientific Reports* 7, n° 1 (11 janvier 2017): 40386. <https://doi.org/10.1038/srep40386>.
- [13]: Lee Changgu, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar et James Hone. « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene ». *Science* 321, n° 5887 (18 juillet 2008): 385-88. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.



Chapitre I :

Contexte général sur les membranes polymères

I.1. Introduction

Les membranes ont acquis une place importante dans notre vie. Bien que les premières recherches remontent au milieu du XVIIe siècle, c'est dans les années 1960 qu'a eu lieu une percée décisive dans l'utilisation commerciale des membranes synthétiques [1]. Les membranes ont un large éventail d'applications industrielles, notamment la purification de l'eau, la séparation des gaz et des vapeurs, la conversion et le stockage de l'énergie [1,2]. La technologie des membranes a considérablement renforcé notre capacité à restructurer les processus de fabrication, à préserver l'environnement et la santé publique, et à développer de nouvelles technologies pour une croissance à long terme [1].

Le développement de matériaux membranaires nouveaux ou améliorés et de membranes dotées de meilleures propriétés chimiques, thermiques et mécaniques contribuent à étendre leur champ d'application [1]. Pour cela, l'utilisation des polymères synthétiques et naturels pour l'élaboration des membranes polymères est importante en raison de leur facilité de traitement, de leur abondance et leur faible coût [2]. Parmi ces polymères, on trouve le polyvinyle alcool (PVA), le polyéther sulfone (PES), le chlorure de polyvinyle (PVC), acétate de cellulose (CA) et chitosane [3].

Dans le présent chapitre, nous présentons une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur les différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre ainsi les procédés de séparation membranaire d'une manière générale.

I.2. Types de membranes

Une membrane peut être définie comme une barrière permselective entre deux phases qui permet le transport d'espèces chimiques sous l'action d'une force motrice. Elle peut être solide, liquide ou gaz, caractérisée par le taux de transport et l'efficacité de séparation [1,4]. Elle permet donc le passage ou l'arrêt de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare (Figure I.1).

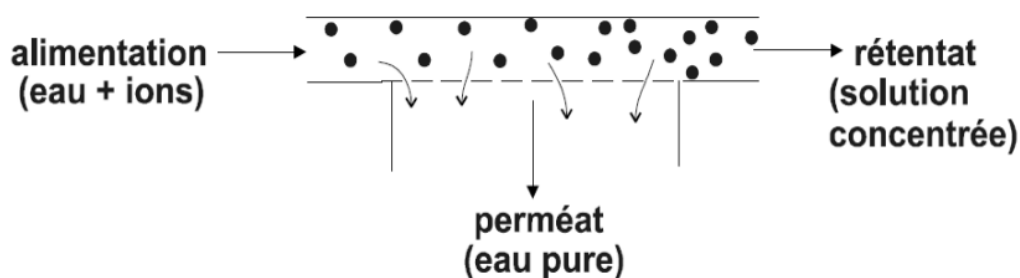


Figure I.1 : Schéma de la séparation des espèces à travers une membrane [5].

On peut distinguer deux classes de membranes selon leur origine : biologique et synthétique. Cette dernière peut être classée en: membranes organiques (polymères) et inorganiques. En fonction de leur structure, les membranes peuvent être réparties en membranes symétriques et asymétriques (Figure I.2) [4, 6].

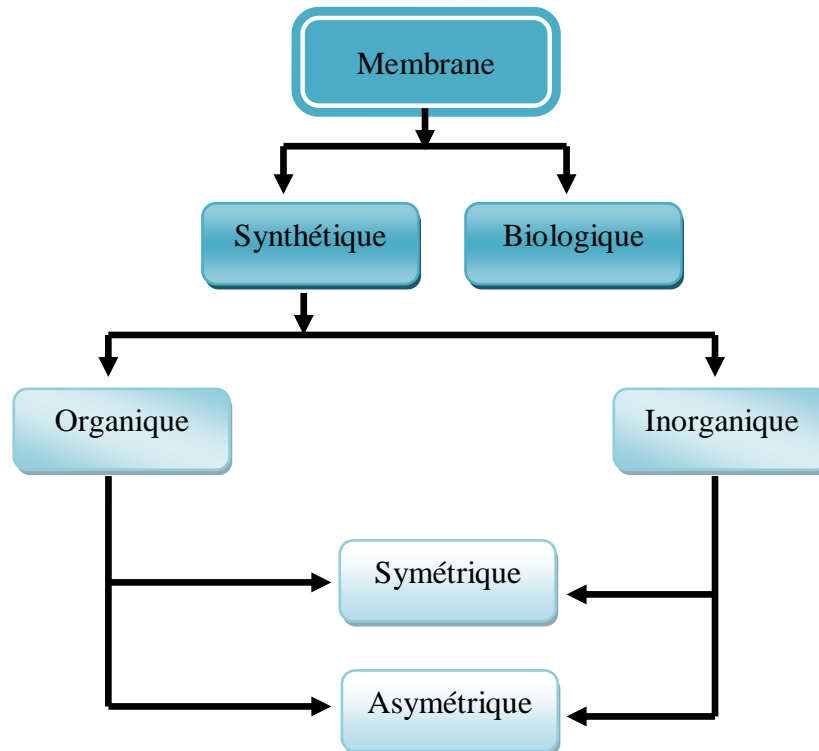


Figure I.2: Classification des membranes.

Les membranes biologiques font parties de l'organisme vivant [7], constituées d'une bicouche lipidique et des protéines. Elles effectuent le transport selon deux types : le transport actif et le transport passif. Le transport actif est le passage du soluté à travers la membrane contre son gradient de concentration avec couplage à une réaction chimique. Dans le transport passif, la perméation du soluté est le résultat du gradient de concentration à travers la membrane sans avoir besoin d'énergie chimique [8].

Les membranes organiques (polymères) et inorganiques sont deux types de membranes synthétiques. Les membranes à base de polymères sont les plus utilisées dans la technologie membranaire en raison de leurs diverses propriétés et structures.

Les membranes inorganiques sont constituées de céramiques, de zéolites, verre et de métal, caractérisées par une longue durée de vie, une résistance élevée à la température et une stabilité chimique supérieure. Cependant, leur coût onéreux limite leur application industrielle [6].

I.2.1. Membranes symétriques

I.2.1.1. Membranes non poreuses-denses

Ce type de membrane est constitué d'un film dense à travers lequel les espèces sont transportées par diffusion sous l'effet d'une force motrice. La diffusion et la solubilité des espèces contrôlent leur vitesse de transport à travers la membrane [9].

L'efficacité et la sélectivité de cette dernière dépendent du matériau utilisé pour leur fabrication. En générale, la technique d'extrusion par fusion est la plus utilisée pour la fabrication des films membranaires non poreux. Elles sont principalement utilisées dans la séparation des gaz, des liquides et pour la pervaporation [8, 9].

I.2.1.2. Membranes microporeuses isotropes

La membrane microporeuse isotrope présente une structure rigide avec des pores interconnectés distribués d'une façon aléatoire dont le diamètre des pores est de l'ordre de micromètre (nm au 10 μm). La distribution de la taille des pores et les conditions hydrodynamiques influencent sur le processus de séparation des espèces. Les techniques de séparation de phase sont utilisées pour la fabrication de telles membranes par exemple l'inversion de phase, gravure de pistes et lixiviation [6, 10].

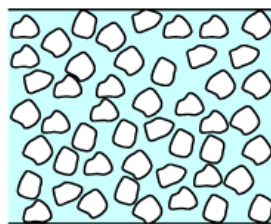


Figure I.3: Schéma de la structure d'une membrane microporeuse isotrope [11].

Ce type de membrane est employé dans les applications de batteries et les piles à combustible, dans la microfiltration ainsi que dans le transport de médicaments. Elles assurent un flux élevés par rapport aux membranes denses [6, 10].

I.2.1.3. Membranes chargées électriquement

Ces membranes sont appelées aussi membranes échangeuses d'ions (MEI), portant des groupes fixes sur les parois des pores chargés positivement ou négativement nommées respectivement membranes échangeuses de cations ou d'anions [4,8]. En raison de la présence des sites anioniques fixés, les anions mobiles (co-ions) ont tendance à être exclu [12]. Elles peuvent être dense ou microporeuse [9].

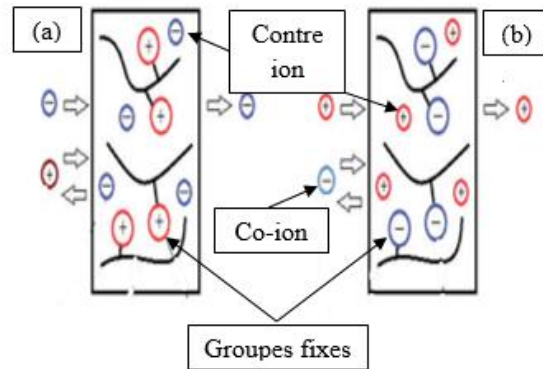


Figure I.4: Structure de membranes échangeuses d'anions (a) et de cations (b) [13].

La séparation à travers ces membranes est affectée par la charge et la concentration des ions en solution. Les principales applications des MEI sont l'électrodialyse ou l'électrolyse et la pervaporation. Elles sont également utilisées comme séparateurs conducteurs d'ions dans les batteries et les piles à combustible [14, 15].

I.2.2. Membranes asymétriques

L'une des principales avancées de la technologie des membranes est le développement de nouvelles structures anisotropes. Ces matériaux membranaires possèdent une couche superficielle très fine (la peau), qui détermine les propriétés de séparation et le taux de perméation de la membrane, supportée sur une couche poreuse considérablement plus épaisse qui joue le rôle d'un support mécanique. Dans de telles membranes, la porosité et la taille des pores varient en fonction de sa section transversale. Les membranes anisotropes comprennent essentiellement les membranes intrinsèquement asymétriques, les membranes composites et les membranes liquides [9].

I.2.2.1. Membranes asymétriques intégrales

Ce type de membrane, développée par Loeb et Sourirajan par la méthode de séparation de phase, est constitué d'une couche de peau poreuse ou dense reposée sur un support poreux (sous-couche poreuse), comme montré sur la figure I.5, assurant la tenue mécanique de la membrane. Ces membranes sont préparées à partir du même matériau en une seule étape. Elle est utilisée dans la séparation et la perméation [12,16].

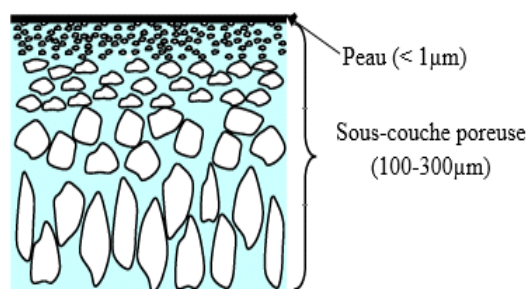


Figure I.5: Schéma de la structure d'une membrane asymétrique intégrale [11].

I.2.2.2. Membranes composites

Ce sont des membranes constituées de plusieurs couches de matériaux de différentes compositions et propriétés (figure I.6) [11,12]. La couche active est responsable de la séparation sélective des solutés ou des particules cibles en diminuant son épaisseur, tandis que le support poreux fournit une tenue mécanique pour renforcer la membrane [6]. Lors de la fabrication de ce type de membrane, la couche poreuse est d'abord préparée puis la couche supérieure est déposée par-dessus par polymérisation au plasma, polymérisation in situ et polymérisation interfaciale [12].

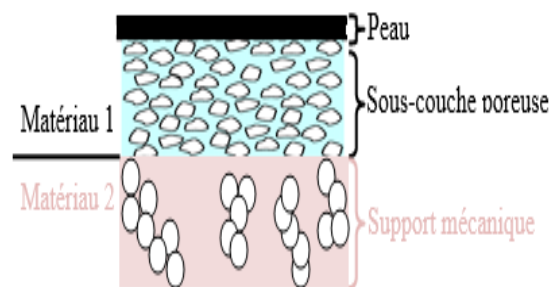


Figure I.6: Schéma de la structure d'une membrane composite [11].

I.2.2.3. Membranes liquides

Ce sont des films liquides minces non poreux, homogènes et hydrophobes. Pendant le processus de séparation, il est difficile de maintenir et de contrôler ces films et leurs propriétés d'où la nécessité d'un support solide pour la membrane (figure I.7). Selon la méthode utilisée pour stabiliser une phase liquide organique entre deux phases aqueuses on distingue trois types de membranes liquides : membranes liquides volumiques (MLV), membranes liquides à émulsion et membranes liquides supportées (MLS) [17].

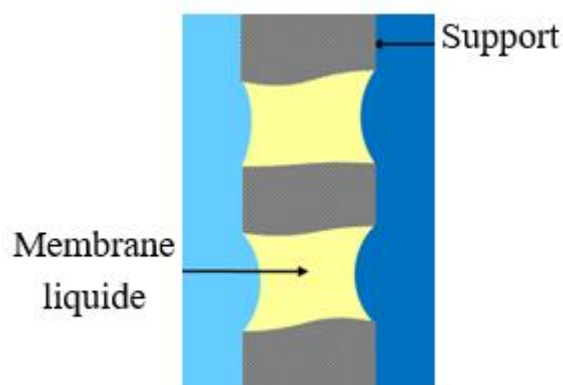


Figure I.7: Schéma de la structure d'une membrane liquide [18].

I.3. Technologies membranaires

Les technologies membranaires prennent une place importante dans de nombreux domaines comme technologie très efficaces pour le dessalement de l'eau de mer et pour purifier ou séparer des solutions. Ces technologies sont favorisées pour leur faible consommation énergétique et leur bonne sélectivité [19].

Le principe de la plupart des séparations par membrane est la filtration sélective de l'effluent à travers des pores de différentes tailles [20].

Les procédés membranaires peuvent être classés dans différentes catégories en fonction de différents critères, notamment la configuration de la membrane, le type de matériaux de membrane, la force motrice, le mécanisme de séparation et la plage de tailles des constituants éliminés. Cette dernière est dictée par la taille des pores de la membrane ou le seuil de poids moléculaire (MWCO) [20]. À mesure que les pores deviennent plus petits, les processus nécessitent une force motrice plus importante. Les technologies sont souvent classées en tant que basse pression (MF, UF) et haute pression (NF, OI) [20, 21]. La Figure I.9 résume les performances de séparation de ces types de membranes en fonction des plages de tailles de certains constituants courants présents dans l'eau et de la taille effective des pores de la membrane [22].

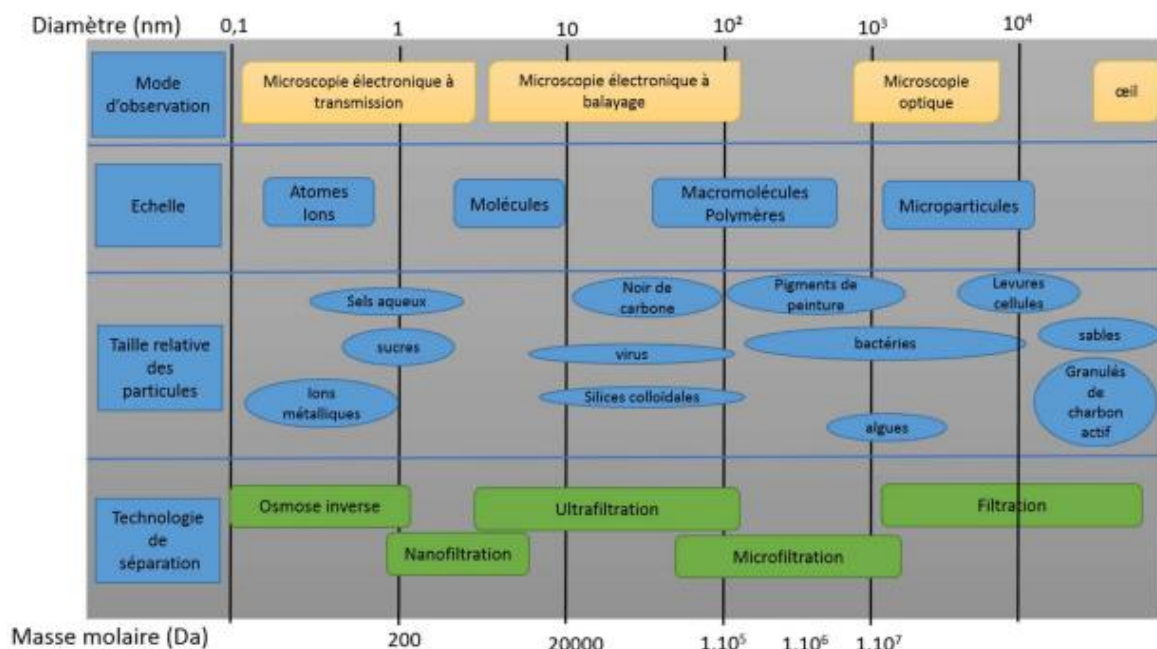


Figure I.8: Procédés de séparation membranaire selon la taille des molécules à séparer [23].

Bien que les eaux usées traitées en secondaire ou en tertiaire utilisées comme source d'eau pour des applications de réutilisation potable puissent présenter une qualité acceptable

pour le rejet environnemental et les utilisations non potables, elles peuvent encore contenir un large éventail de constituants indésirables, notamment [24]:

- i. Les polluants classiques tels que les solides en suspension, l'azote, les métaux, le phosphore, les sels inorganiques et les pathogènes ;
- ii. Les polluants non conventionnels tels que les oxyhalogénures et les composés organiques réfractaires ;
- iii. Les contaminants émergents tels que les produits pharmaceutiques, les plastifiants, les pesticides, les sous-produits de dégradation des détergents et les perturbateurs endocriniens (EDC's).

À mesure que la réutilisation potable devient plus courante, l'élimination des polluants et des contaminants chimiques restera un domaine d'attention constant. L'élimination des constituants cibles d'une solution aqueuse par des systèmes de membranes polymériques peut varier considérablement et dépend de nombreux facteurs, notamment les propriétés physico-chimiques des constituants, le type de membrane et les conditions opérationnelles [22].

I.3.1. Microfiltration et ultrafiltration

La microfiltration (MF) et l'ultrafiltration (UF) sont classées comme des processus à basse pression (<2 bars). La séparation par MF se produit principalement par tamisage et, en raison de la taille de pore relativement grande (environ 0,1 à 1,0 μm), est principalement limitée à l'élimination des matières en suspension ou des particules, des bactéries, des colloïdes organiques, comme illustré sur la figure I.8 [8,25].

Les membranes d'UF fonctionnent également principalement par tamisage, mais elles ont une plage de séparation plus large que la MF et, en fonction de la taille des pores (généralement entre 0,001 et 0,1 μm), elles peuvent éliminer les particules, les pathogènes, les virus et les colloïdes (figure I.8). Le taux de rejet obtenu par les membranes de MF et d'UF dépend des propriétés de la membrane ainsi que des conditions hydrodynamiques [1].

De plus, des perturbations dans les processus de traitement des eaux usées en amont peuvent avoir un impact négatif sur les performances d'une unité de MF/UF et peuvent entraîner des fluctuations significatives de la qualité de l'eau filtrée par la MF/UF [24], ainsi qu'une augmentation de la fréquence nécessaire de lavage à contre-courant et de nettoyage chimique.

Dans les systèmes de réutilisation potable, les membranes de microfiltration (MF) sont couramment utilisées pour éliminer la plupart des fines particules en suspension (rejet de plus de 99%) et une partie des colloïdes [24, 26].

I.3.2. Nanofiltration et osmose inverse

Les processus de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI) sont très similaires en ce sens qu'ils sont conçus pour éliminer les constituants chimiques dissous, y compris les sels (figure I.8) [27].

I.3.2.1. Nanofiltration (NF)

Les membranes de nanofiltration (NF) ont été introduites à la fin des années 1980 en tant qu'alternative aux membranes d'osmose inverse (OI) "lâches" pour des applications dans lesquelles certains solutés ioniques de l'eau d'alimentation sont sélectivement et intentionnellement transmis dans le perméat. Comparées aux membranes d'OI, les membranes de NF ont une perméabilité à l'eau plus élevée et permettent une exploitation à des pressions plus basses, réduisant ainsi la consommation d'énergie spécifique [20].

Dans le cas de la NF, les solutés sont exclus de la membrane par des mécanismes d'exclusion stérique, diélectrique et de Donnan [27] et, dans certains cas, par adsorption à la surface de la membrane [28]. Le rejet des solutés dépend également des résistances de transport relatives des solutés et de l'eau. Le transport des solutés se fait selon trois mécanismes, selon l'équation de Nernst-Planck étendue [27] :

- (1) La convection du soluté mélangé à l'eau ;
- (2) La diffusion selon le gradient de concentration à travers la membrane ;
- (3) L'électro migration selon le gradient de potentiel qui se développe à travers la membrane en raison des vitesses de diffusion inégales des différents ions.

Typiquement, la NF présente une rétention plus faible des ions monovalents que des ions divalents et une forte rétention globale pour les sels minéraux à faible concentration, particulièrement les ions multivalents, en raison du rôle des interactions électrostatiques dans les mécanismes de transfert [29].

Le rejet en fonction de la masse moléculaire pour les solutés non chargés, indiquant une séparation différentielle entre les différents composés [30].

Par conséquent, le perméat typique de la NF peut contenir des molécules de tailles variables en dessous et au-dessus de la taille de pore revendiquée de la membrane [22]. Des

modèles de rejet des micropolluants organiques par les membranes de NF ont été proposés par différents chercheurs [31, 32].

En tant qu'alternative à l'OI, les membranes de NF sont attractives pour les applications de réutilisation d'eau potable dans lesquelles la concentration totale des solides dissous (TDS) des eaux usées d'origine est relativement faible (c'est-à-dire <500 mg/L) et/ou lorsque la dureté (plutôt que le rejet des sels monovalents) est le principal défi. De plus, des recherches ont indiqué qu'une plus grande récupération des systèmes de NF peut être obtenue par cristallisation non thermique [33] et/ou par prétraitement à l'ozone pour réduire l'encrassement de la membrane lors de la deuxième étape [34].

I.3.2.2. Membrane d'osmose inverse (OI)

Les membranes d'osmose inverse (OI) sont des membranes denses asymétriques [8]. Une pression élevée est appliquée pour entraîner le solvant (l'eau) à travers la membrane tout en retenant la plupart des solutés du côté de l'alimentation. Dans l'OI, la pression appliquée doit dépasser la pression osmotique de la solution d'alimentation. L'OI est l'étape clé du processus de Traitement Filtration Adsorption (TFA) [8,35].

Le TFA a démontré son efficacité et son efficacité dans la réutilisation d'eau potable, principalement grâce à l'OI qui permet une purification approfondie en rejetant la plupart des sels dissous et des molécules organiques qui sont des contaminants courants dans les eaux usées à titre d'exemple les polluants émergents.

Par exemple, à l'usine d'IPR de Torreele en Belgique, l'étape d'OI réduit efficacement la dureté de l'eau, les solides dissous totaux (SDT), le carbone organique, l'azote et le phosphore, et élimine environ 98% des pesticides, tout en consommant seulement 0,63 kWh/m³ d'énergie [36]. La consommation d'énergie de l'OI a considérablement diminué depuis 1970, principalement en raison des améliorations de la perméabilité des membranes et de l'efficacité des dispositifs de récupération d'énergie [37, 38].

Avec l'OI, les sels sont généralement très bien rejetés ; les membranes commerciales d'OI d'eau de mer rejettent 99,5 à 99,8 % de chlorure de sodium. Les membranes d'OI d'eau saumâtre couramment utilisées pour la réutilisation d'eau potable ont un rejet de sel d'environ 99,5 %, malgré leur perméabilité élevée à l'eau [39]. Des rejets encore plus élevés sont signalés pour les ions divalents et multivalents tels que le sulfate et le phosphate, dans des gammes de 99,7 à 99,98 % et 99,7 à 99,99 %, respectivement [40].

I.4. Matériaux de membrane

Le développement de nouveaux matériaux de membrane est une priorité majeure pour les milieux universitaires, l'industrie et les laboratoires nationaux, car les performances des membranes sont souvent entravées par l'encrassement, la faible perméabilité et la perméation élevée de contaminants par rapport aux exigences de sélectivité rigoureuses. Il existe des besoins spécifiques pour les membranes destinées à la réutilisation d'eau potable. Les applications de réutilisation font face à une diversité de contaminants préoccupants. Ces contaminants vont des micro-organismes à titre d'exemple les virus aux composés organiques tels que les pesticides et aux composés inorganiques comme les métaux lourds. Ces membranes, lorsque cela est possible, doivent également être tolérantes aux processus de nettoyage chimique relativement extrêmes [41]. Cela se traduit par une variété de matériaux différents qui peuvent être efficacement utilisés dans les trains de traitement de réutilisation d'eau potable.

I.4.1. Membranes polymériques

I.4.1.1. Comparaison des membranes

De nombreux polymères sont utilisés dans la fabrication de membranes, bien que quelques-uns se soient imposés comme des choix privilégiés pour les applications de réutilisation d'eau potable. Comme pour toute autre application, deux considérations principales de conception guident les technologies de membranes pour la réutilisation d'eau potable : les propriétés des matériaux de la membrane et les mécanismes de formation de la membrane. Les facteurs déterminants dans le choix des matériaux incluent la distribution des tailles de pores, la susceptibilité à l'humectation, la porosité, la résistance mécanique, le coût, la flexibilité du polymère, la résistance à l'encrassement, la stabilité, la durabilité et la résistance chimique [42].

Cette dernière peut inclure la résistance au pH, aux oxydants et à la chloration (ce qui revêt une importance particulière pour les membranes de réutilisation d'eau potable compte tenu des niveaux élevés de micro-organismes dangereux, avec peu de tolérance à leur présence) [42]. D'autres propriétés souhaitables liées à la fabrication elle-même incluent une faible tortuosité et des propriétés de surface qui influencent le rejet (par exemple, la charge de surface). D'autres caractéristiques peuvent également influencer les performances, telles qu'une meilleure régénération/récupération de l'encrassement, qui résulte de nombreux éléments, notamment une faible rugosité de surface, des matériaux peu adhérents et une résistance aux agents de nettoyage [43].

Les matériaux organiques les plus utilisés sont synthétisés à base de polymères semi-cristallins comme le polyéthylène, le polypropylène, les polyamides, le Téflon, les poly fluorures, PVDF, la cellulose ou les polymères amorphes à l'état vitreux tel qu'aux esters cellulosiques, le PVC et aux poly sulfones. D'autres polymères plus spéciaux sont utilisés comme les poly imides, les polyuréthanes, les polymères per fluorés, les polyamides au rapport hydrophilie/hydrophobie contrôlé par une réaction interfaciale [44].

Pour les applications de réutilisation d'eau potable, l'industrie s'est largement tournée vers le PVDF comme matériau de choix, qui est réputé avoir un coût en capital réduit, une durée de vie accrue de la membrane et une taille de pore nominale réduite par rapport au polypropylène [45]. Comme le polypropylène, le PVDF convient à la configuration de l'extérieur vers l'intérieur, au balayage à l'air et au contre-lavage, mais contrairement au polypropylène, il est résistant au chlore ce qui permet d'utiliser cet oxydant efficace lors du nettoyage mensuel des membranes [41].

I.4.1.2. Fabrication des membranes

Une variété de techniques de fabrication est utilisée pour fabriquer les membranes. Souvent, ces méthodes dépendent davantage du matériau de la membrane que de sa classe (par exemple, UF, MF, etc.), bien que les procédés varient pour contrôler la taille des pores, notamment pour les membranes composites. L'inversion de phase et l'électro filage sont respectivement les techniques les plus courantes et les deuxièmes plus courantes pour la fabrication de membranes utilisées principalement pour la réutilisation d'eau potable.

L'inversion de phase comprennent la séparation de phase induite par un solvant non polaire (NIPS) (technique dominante), la séparation de phase thermique, l'évaporation contrôlée et enfin l'inversion de phase induite par vapeur (VIPS). D'autres techniques utilisées dans la fabrication ou la modification des membranes composites [46] comprennent la polymérisation in situ, le moulage de film, le dépôt assisté par ion, le dépôt d'aérosol, l'échange d'ions, le revêtement par immersion, la synthèse hydrothermale, le dépôt par pulvérisation et gravure, l'adsorption de surface, le dépôt couche par couche et le revêtement par pulvérisation [47].

Des méthodes chimiques sont également utilisées pour modifier la chimie des membranes polymères dans son ensemble, en fonction des applications. Cela comprend le traitement d'hydrophilisation par plasma, le greffage radicalaire et le couplage chimique.

I.4.2. Membranes nanocomposites

L'introduction de nanomatériaux dans les matrices de membranes polymériques s'est concentrée moins sur l'élimination du sel que sur des applications spécifiques. Les revêtements de surface ont permis d'améliorer de nombreuses caractéristiques physico-chimiques telles que la perméabilité à l'eau, la résistance à l'encrassement, la sélectivité, la résistance mécanique accrue et la résistance à la température, ainsi que dans une certaine mesure, les propriétés autonettoyantes. Des études ont été publiées décrivant les impacts de l'incorporation de nanomatériaux dans divers types de membranes [48- 50].

Les nanomatériaux qui ont suscité le plus d'attention dans le traitement des eaux usées sont les nanomatériaux à base de carbone tels que l'oxyde de graphène (OG) et les nanotubes de carbone (CNT), le dioxyde de titane (TiO_2) et les nanoparticules d'argent [51]. La figure I.9 illustre un exemple d'une membrane nanocomposite préparée à partir du PES et PcH modifiée par les CNTs.

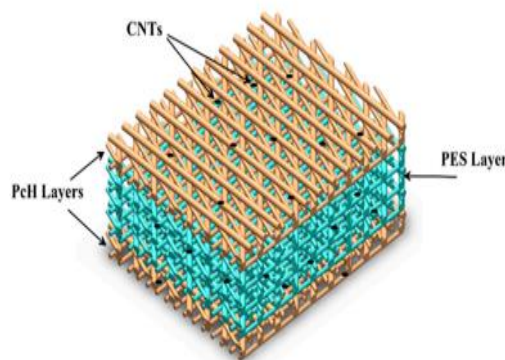


Figure I.9 : Membrane nanocomposite PcH-PES-PcH/CNTs à triples couches [52].

Des résultats prometteurs ont été obtenus pour les membranes plates enroulées en spirale modifiées avec des additifs inorganiques utilisés pour améliorer les propriétés anti-encrassement, notamment le dioxyde de titane et l'alumine de taille nanométrique, la silice, le dioxyde de zirconium et le perchlorate de lithium, ainsi que des additifs antimicrobiens tels que le cuivre ou l'argent [53].

Les CNT et l'OG ont également été explorés dans le but de développer des membranes ultra-perméables [54]. Hu et Mi [55] ont intégré l'OG dans un assemblage couche par couche pour des applications d'osmose directe (FO) et ont démontré une perméabilité à l'eau supérieure d'un ordre de grandeur par rapport aux membranes polymériques commerciales [56]. Des études ont montré qu'une membrane composée d'une seule feuille de graphène produirait un flux d'eau 250 fois plus élevé que les membranes OI commerciales dans les

mêmes conditions [57]. Il est à noter qu'à la différence des applications de réutilisation de l'eau potable, pour l'OS en eau de mer, la résistance à la recherche d'une ultra-perméabilité s'est manifestée car la polarisation de concentration limitera considérablement l'augmentation du flux réalisable pour les flux salins [58].

Une nouvelle classe de membranes nanocomposites à fibres creuses émerge comme une solution prometteuse pour les applications de MF et d'UF [59]. Les membranes nanocomposites à fibres creuses présentent plusieurs avantages, notamment un coût réduit, une facilité de fabrication, une grande stabilité mécanique et la combinaison de propriétés des matériaux polymères et inorganiques [60].

De plus, il a été observé qu'elles désinfectent efficacement et adsorbent/dégradent les composés organiques présents dans les flux d'eau de réutilisation potable incorporés pendant la fabrication des membranes à fibres creuses [61]. Les nanoparticules de TiO_2 se sont avérées particulièrement utiles à cet égard et ont également été trouvées pour améliorer la résistance thermique, la perméabilité, l'hydrophobicité, la porosité et la résistance à la traction des membranes à fibres creuses [62]. De même, l'hydrophobicité, la perméabilité et la stabilité mécanique des membranes à fibres creuses peuvent être améliorées en incorporant des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), qui augmentent également l'encrassement réversible, ce qui est essentiel pour les applications de réutilisation potable [63]. L'argent (Ag) a été démontré pour améliorer les propriétés antibactériennes, la résistance à l'encrassement et la stabilité mécanique des membranes à fibres creuses [64, 65].

En général, les effets de l'incorporation de nanomatériaux varient considérablement en fonction du matériau spécifique, du matériau de base de la membrane et de la manière dont le nanomatériau est incorporé (par exemple, lors du moulage ou greffé sur la surface) [66,67].

À ce jour, de nombreuses études de recherche préliminaire visent à déterminer la charge optimale des nanoparticules pour maximiser les performances en termes de perméabilité, de résistance, de mouillabilité et de sélectivité, plutôt que des études pilotes pour des applications sur le terrain. De plus, les paramètres des membranes nanocomposites et les tests de performance sont principalement optimisés pour la désalinisation de l'eau de mer, et non pour la réutilisation. En résumé, bien que la plupart des membranes nanocomposites ne soient pas encore disponibles commercialement, la recherche en cours, diversifiée et prometteuse, peut bénéficier à la communauté de la réutilisation potable en termes d'élimination des contaminants ciblés et d'économies d'énergie/coûts.

I.5. Procédés non membranaires

Un inconvénient majeur des procédés membranaires pour les applications de réutilisation d'eau potable est l'encrassement, ce qui entraîne une augmentation de la consommation d'énergie et des coûts d'exploitation. De plus, les procédés membranaires seuls ne sont pas très efficaces pour éliminer un petit nombre de contaminants traces importants du perméat, tels que certains médicaments et produits d'hygiène personnelle (PPCP), les perturbateurs endocriniens (EDC), les sous-produits de désinfection (DBP) ainsi que les polluants organiques persistants (POP) [68].

Par conséquent, les technologies membranaires sont souvent combinées à d'autres technologies conventionnelles non membranaires, ce qui peut améliorer l'efficacité globale du traitement et réduire les coûts d'exploitation pour les applications de réutilisation de l'eau potable.

Pour maintenir des flux de perméat élevés pendant de longues périodes dans les installations de réutilisation d'eau potable, l'adsorption, la filtration biologique active (BAF) et/ou les procédés d'oxydation avancée (AOP) sont utilisés en association avec les procédés membranaires [69].

I.5.1. Adsorption

L'adsorption est une étape facile et importante dans la réutilisation de l'eau potable, où elle adsorbe les polluants présents en solution aqueuse (organiques solubles, métaux lourds, etc.) à la surface d'un adsorbant [70]. Il existe plusieurs adsorbants dont le charbon actif (CA) est le plus utilisé en raison de sa surface spécifique. La classification est basée sur la taille des particules, avec le charbon actif granulaire (CAG), figure I.10, désignant les plus grosses particules d'un diamètre supérieur à 0,1 mm, et le charbon actif en poudre (CAP) pour les particules plus petites d'un diamètre inférieur à 0,074 mm [71]. Le CAG est principalement utilisé pour la réutilisation de l'eau potable en raison de considérations de coût, et du risque que les plus petites particules forment une couche d'encrassement et un encrassement irréversible des pores [72] sur les membranes UF/MF aux étapes ultérieures [71,73].

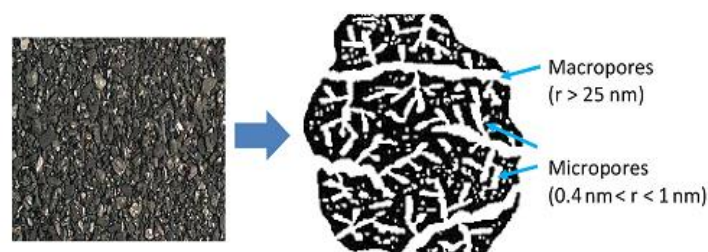


Figure I.10: Charbon actif granulaire à structure poreuse.

L'adsorption avec le CAG est essentielle pour éliminer les composés qui causent l'encrassement des membranes. Elle est particulièrement efficace pour éliminer les précurseurs du trihalométhane, des produits chimiques organiques naturels hydrophobes et des molécules à hydrophobicité élevée et modérée, telles que les hormones stéroïdes, le triclosan et le bisphénol A [74]. Le CAG améliore l'élimination mesurée par la DOC, le COD, l'azote total et le phosphore, la turbidité et d'autres paramètres. Des combinaisons technologiques favorables comprennent le CAG avec l'utilisation d'ultrasons (amélioration de l'absorption) et la coagulation [75,76].

Le CAP est généralement considéré comme supérieur pour l'élimination de la DOC et des substances organiques naturelles dans les systèmes hybrides [72]. Par conséquent, le défi consiste à trouver une solution innovante pour combiner la capacité d'adsorption supérieure du CAP avec la commodité, l'abordabilité et la capacité de régénération du CAG, afin d'augmenter l'efficacité des procédés membranaires ultérieurs pour la réutilisation de l'eau potable.

I.6. Conclusion

La réutilisation de l'eau potable émerge comme l'une des pratiques connaissant la croissance rapide pour lutter contre la pénurie d'eau et comme l'une des options les plus économes en énergie pour augmenter les approvisionnements en eau des municipalités. Les membranes, en particulier lorsqu'elles sont utilisées dans la chaîne de traitement MF-RO-AOP (IMS), se sont imposées comme la technologie centrale de réutilisation de l'eau potable. Plusieurs défis subsistent, chacun indiquant un objectif pour l'innovation future :

- Améliorer le rejet (ou la destruction) des contaminants émergents
- Améliorer la perméabilité des membranes
- Démontrer l'intégrité des membranes OI pour obtenir des crédits d'élimination accrue des pathogènes
- Prédire et prévenir l'encrassement des membranes, développer des matériaux de membranes résistants à l'encrassement et optimiser les processus de nettoyage
- Accroître la résistance des membranes aux agents de nettoyage et antibactériens
- Réduire le coût et l'impact environnemental des technologies de prétraitement
- Réduire la consommation d'énergie grâce à de nouvelles conceptions de membranes, de modules et de procédés
- Améliorer la perception publique de la réutilisation de l'eau et naviguer dans la réglementation

Pour réaliser ces améliorations dans la réutilisation de l'eau potable, la technologie des membranes polymères sera cruciale. Les améliorations peuvent se concentrer sur les matériaux de membrane améliorés, les membranes composites et multicouches, les revêtements et les modifications novatrices, ainsi que sur les processus de fabrication améliorés. La recherche visant à améliorer la compréhension des mécanismes d'encrassement, des phénomènes de transport dans les membranes et des impacts sanitaires des contaminants traces accélérera davantage les progrès dans le développement de membranes pour la réutilisation de l'eau potable.

Références bibliographiques

- [1]: Fane A. G., Rong Rong Wang et Yue Jia. « Membrane Technology: Past, Present and Future ». In Membrane and Desalination Technologies, édité par Lawrence K. Wang, Jiaping Paul Chen, Yung-Tse Hung, et Nazih K. Shamma, 1-45. Totowa, NJ: Humana Press, 2011. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-278-6_1.
- [2]: Lin Haiqing et Yifu Ding. « Polymeric Membranes: Chemistry, Physics, and Applications ». Journal of Polymer Science 58, n° 18 (15 septembre 2020): 2433-34. <https://doi.org/10.1002/pol.20200622>.
- [3]: Zahid Muhammad, Anum Rashid, Saba Akram, Zulfiqar Ahmad Rehan et Wasif Razzaq. « A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment ». Journal of Membrane Science & Technology 08, n° 01 (2018). <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000179>.
- [4]: Strathmann Heinrich. « Introduction to Membrane Science and Technology ». Bachelor - Master. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [5]: Abdellah Benhamou « Les Procédés de Séparation Membranaire ». Cours de Procédés d'Adsorption et séparations membranaires M1-GPE. Disponible sur : <https://www.univ-usto.dz/faculte/fac-chimie/wp-content/uploads/2022/04/Inroduction-aux-Procedes-de-Separation-Membranaire-2020-M1GPE.pdf>
- [6]: Edyta Ryn kowska. « Innovative polymer-based membrane materials containing reactive (RILs) and polymerizable (PIL) ionic liquids ». Polymers. Thèse de Doctorat, Université de Normandie; Uniwersytet i Mikołaja Kopernika (Toruń, Pologne), 2019.
- [7]: Strathmann Heinrich, Lidietta Giorno et Enrico Drioli « An introduction to membrane science and technology ». Vol. 544. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [8]: Rasha Amer Hajarat « The use of nanofiltration membrane in desalinating brackish water ». These de Doctorat, Université de Manchester, 2010.
- [9]: Baker Richard W « Membrane Technology and Applications ». Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470020393>.
- [10]: Abdullah Norfazliana, Mukhlis A. Rahman, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, Juhana Jaafar et Ahmad F. Ismail. « Membranes and Membrane Processes **in**: Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes », 45-70. Elsevier, 2018.

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00002-5>.
- [11]: Remigy et S. Desclaux « Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Presentation des membranes et modules». Techniques de l'ingénieur, (W4090 V1), 2007.
- [12]: Aptel P. « Les procédés de séparation par membranes ». La Houille Blanche 72, n° 7-8 (1 novembre 1986): 523-30. <https://doi.org/10.1051/lhb/1986049>.
- [13]: Stránská Eliška, et David Neděla « Reinforcing Fabrics as the Mechanical Support of Ion Exchange Membranes ». Journal of Industrial Textiles 48, n° 2 (août 2018): 432-47. <https://doi.org/10.1177/1528083717732075>.
- [14]: Strathmann Heinrich. « Membrane Separation Processes, 1. Principes in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry». Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. https://doi.org/10.1002/14356007.a16_187.pub3.
- [15]: Drioli Enrico et Lidieta Giorno « Comprehensive Membrane Science and Engineering ». Amsterdam London: Elsevier Science, 2010.
- [16]: Wang Zhi, Songlin Dong, Nan Li, Xiaochang Cao, Menglong Sheng, RuiXu, Bo Wang et al. « CO₂-Selective Membranes in: Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes». 75-102. Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813645-4.00003-9>.
- [17]: Ait khaldoun Ibrahim. « Optimisation du transport des cations Cu (ii), Zn (ii) et Cd (ii) par le tri-n-butylphosphate (TBP) a travers les membranes d'affinité ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Algérie, 90 p, 2011.
- [18]: Moussa Toure. « Etude des conditions de mise en œuvre de la pertraction pour l'extraction et la purification de métaux d'intérêt ». Thèse de Doctorat, Université Montpellier, 2015.
- [19]: Djouher Hamida. « Efficacité d'un procédé membranaire pour le traitement des eaux usées ». Mémoire M.Sc, Université de Québec, Canada, 92 p, 2011.
- [20]: Martina Hamingerova LB, Beckmann M. « Membrane technologies for water and wastewater treatment on the European and Indian market ». Tech. Rep. Fraunhofercenter for International Management and Knowledge Economy; 2010, 37 pp.
- [21]: Tchobanoglous G, Stensel HD, Tsuchihashi R et Burton F. « Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery ». fifth ed. New York: McGraw-Hill (Metcalf&Eddy,Inc.);2013,2048pp.


- [22]: Van der Bruggen B et Mänttari Nyström MM. « Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review ». *Sep Purif Technol* 2008; 63:251–63.
- [23]: Mohd Akmal Mokhter. « Modification de membranes par des films polymères : Application à la décontamination de solutions aqueuses contenant des ions métalliques ». *Polymères*. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017.
- [24]: Wilf M. « The guide book to membrane technology for wastewater reclamation ». First ed. Hopkinton: Balaban Publishers; 2010, 788 pp.
- [25]: Del Pino MP et Durham B. « Wastewater reuse through dual-membrane processes: opportunities for sustainable water resources ». *Desalination* 1999; 124:271–7.
- [26]: Rodriguez C, Van Buynder P, Lugg R, Blair P, Devine B, Cook A, et al. « Indirect potable reuse: a sustainable water supply alternative ». *Int J Environ Res Public* 2009; 6:1174–203.
- [27]: Roy Y, Warsinger DM et Lienhard JH. « Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: diffusion, convection and electromigration ». *Desalination* 2017; 420:241–57.
- [28]: Bolong N, Ismail A, Salim MR et Matsuura T. « A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal ». *Desalination* 2009; 239:229–46.
- [29]: Berland Jean-Marc et Catherine Juery. « Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau ». Document technique FNDAE 14 (2002).
- [30]: Bellona C, Drewes JE, Oelker G, Luna J, Filteau G et Amy G. « Comparing nanofiltration and reverse osmosis for drinking water augmentation ». *J Am Water Works Assoc* 2008; 100:102–16.
- [31]: Verliefde AR, Cornelissen ER, Heijman S, Verber kJQ, Amy GL, Vander Bruggen B et al. « Construction and validation of a full-scale model for rejection of organic micropollutants by NF membranes ». *J MembrSci* 2009; 339:10–20.
- [32]: Verliefde AR, Cornelissen E, Heijman S, Verberk J, Amy G, Van der Bruggen B et al. « The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration ». *J MembrSci* 2008; 322:52–66.
- [33]: Aghdam MA, Zraick F, Simon J, Farrell J et Snyder SA. « A novel brine precipitation process for higher water recovery ». *Desalination* 2016; 385:69–74.
- [34]: Park M, Anumol T, Simon J, Zraick F et Snyder SA. « Pre-ozonation for high

- recovery of nanofiltration (NF) membrane system: membrane fouling reduction and trace organic compound attenuation ». *J MembrSci* 2017; 523:255–63.
- [35]: Gerrity D, Pecson B, Trussell RS, Trussell RR. « Potable reuse treatment trains throughout the world ». *J Water Supply Res T-Aqua* 2013; 62:321–38.
- [36]: Houtte EV et Verbauwheide J. « Operational experience with indirect potable reuse at the Flemish coast ». *Desalination* 2008; 218:198–207.
- [37]: Elimelech M et Phillip WA. « The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment ». *Science* 2011; 333:712–7.
- [38]: Peñate B et García-Rodríguez L. « Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology ». *Desalination* 2012; 284(0):1–8.
- [39]: Lee KP, Arnot TC et Mattia D. « A review of reverse osmosis membrane materials for desalination development to date and future potential ». *J Member Sci* 2011; 370:1–22.
- [40]: Bellona C, Drewes JE, Xu P et Amy G. « Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review ». *Water Res* 2004; 38:2795–809.
- [41]: Porcelli N et Judd S. « Chemical cleaning of potable water membranes: a review ». *Sep PurifTechnol* 2010; 71:137–43.
- [42]: Van der Bruggen B, Vandecasteele C, Van Gestel T, Doyen W et Leysen R. « A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production ». *Environ Prog* 2003; 22:46–56.
- [43]: Wilf M, Tech T. « Membrane types and factors affecting membrane performance ». *Advanced Membrane Technologies Stanford University*; 2008, 92pp.
- [44]: Mokhless Boukhriss. « Couplage d’une unité de distillation membranaire pour le dessalement d’eau avec l’énergie solaire: Modélisation et Simulation du Fonctionnement ». Thèse de doctorat. Ecole nationale de l’ingénieur de Sfax, Tunisie. 2017.
- [45]: Liu F, Hashim NA, Liu Y, Abed MM et Li K. « Progress in the production and modification of PVDF membranes ». *J MembrSci* 2011; 375:1–27.
- [46]: Vrouwenvelder J, Von Der Schulenburg DG, Kruithof J, Johns M et Van Loosdrecht M. « Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: a feed spacer problem ». *Water Res* 2009; 43:583–94.

- [47]: Lalia BS, Kochkodan V, Hashaikeh R et Hilal N. « A review on membrane fabrication: structure, properties and performance relationship ». *Desalination* 2013; 326:77–95.
- [48]: Giwa A, Akther N, Dufour V et Hasan SW. « A critical review on recent polymeric and nano-enhanced membranes for reverse osmosis ». *RSC Adv* 2016;6:8134–63.
- [49]: Baghbanzadeh M, Rana D, Lan CQ et Matsuura T. « Effects of inorganic nano-additives on properties and performance of polymeric membranes in water Treatment ». *Sep Purif Rev* 2016;45:141–67.
- [50]: Qu X, Alvarez PJ et Li Q. « Applications of nanotechnology in water and waste water treatment ». *WaterRes* 2013; 47:3931–46.
- [51]: Cerro-Lopez Monica et Miguel Angel Méndez-Rojas. « Application of Nanomaterials for Treatment of Wastewater Containing Pharmaceuticals in: Ecopharmaco vigilance ». Édité par Leobardo Manuel Gómez-Oliván, 66:201-19. *The Handbook of Environmental Chemistry*. Cham: Springer International Publishing, 2017. https://doi.org/10.1007/698_2017_143.
- [52]: Elmarghany, Mohamed, Ahmed H. El-Shazly, Saeid Rajabzadeh, Mohamed S. Salem, Mahmoud A. Shouman, Mohamed Nabil Sabry, Hideto Matsuyama et Norhan Nady. « Triple-Layer Nanocomposite Membrane Prepared by Electrospinning Based on Modified PES with Carbon Nanotubes for Membrane Distillation Applications ». *Membranes* 10, n° 1 (16 janvier 2020): 15. <https://doi.org/10.3390/membranes10010015>.
- [53]: Nguyen T, Roddick FA et Fan L. « Biofouling of water treatment membranes: the underlying causes, monitoring techniques and control measures ». *Membranes* 2012;2:804–40.review
- [54]: Majumder M, Chopra N et Hinds BJ. « Mass transport through carbon nanotube membranes in three different regimes: ionic diffusion and gas and liquid flow ». *ACS Nano* 2011;5:3867–77.
- [55]: Hu M et Mi B. « Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction ». *J MembrSci* 2014;469:80–7.
- [56]: Liu L, Son M, Chakraborty S, Bhattacharjee C et Choi H. « Fabrication of ultra-thin polyelectrolyte/carbon nanotube membrane by spray-assisted layer-by-layer technique: characterization and its anti-protein fouling properties for water treatment ». *Desalin Water Treat* 2013;51:6194–200.

- [57]: Koh DY et Lively RP. « Nanoporous graphene: membranes at the limit ». *Nat Nanotechnol* 2015;10:385–6.
- [58]: McGovern RK et Lienhard JH. « On the asymptotic flux of ultrapermeable seawater reverse osmosis membranes due to concentration polarisation ». *J MembrSci* 2016; 520:560–5.
- [59]: Yin J et Deng B. « Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment ». *J MembrSci* 2015;479:256–75.
- [60]: Chakraborty S, Loutatidou S, Palmisano G, Kujawa J, Mavukkandy MO, Al-Gharabli S et al. « Photocatalytic hollow fiber membranes for the degradation of pharmaceutical compounds in wastewater ». *J Environ Chem Eng*,2017;5:5014–24.
- [61]: Akar N, Asar B, Dizge N et Koyuncu I. « Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles ». *J MembrSci* 2013;437:216–26.
- [62]: Razmjou A, Resosudarmo A, Holmes RL, Li H, Mansouri J et Chen V. « The effect of modified TiO₂ nanoparticles on the polyethersulfone ultrafiltration hollow fiber membranes ». *Desalination* 2012;287:271–80.
- [63]: Liang S, Xiao K, Mo Y et Huang X. « A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling ». *J MembrSci* 2012; 394:184–92.
- [64]: Koseoglu-Imer DY, Kose B, Altinbas M et Koyuncu I. « The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes ». *J MembrSci* 2013; 428:620–8.
- [65]: Turken T, Sengur-Tasdemir R, Koseoglu-Imer DY et Koyuncu I. « Determination of filtration performances of nanocomposite hollow fiber membranes with silver nanoparticles ». *Environ EngSci* 2015; 32:656–65.
- [66]: Goh K, Karahan HE, Wei L, Bae TH, Fane AG, Wang R et al. « Carbon nanomaterials for advancing separation membranes: a strategic perspective ». *Carbon* 2016; 109:694–710.
- [67]: Santhosh C, Velmurugan V, Jacob G, Jeong SK, Grace AN et Bhatnagar A. « Role of nanomaterials in water treatment applications: a review ». *Chem Eng J* 2016; 306:1116–37.

- [68]: Snyder SA, Adham S, Redding AM, Cannon FS, DeCarolis J, Oppenheimer J et al. « Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals ». *Desalination* 2007;202:156–81.
- [69]: Gerrity D, Pecson B, Trussell RS et Trussell RR. « Potable reuse treatment trains throughout the world ». *J Water Supply Res T-Aqua* 2013;62:321–38.
- [70]: Dialynas E et Diamadopoulos E. « Integration of immersed membrane ultrafiltration with coagulation and activated carbon adsorption for advanced treatment of municipal wastewater ». *Desalination* 2008;230:113–27.
- [71]: National Research Council (US). « Water Reuse: Potential for Expanding the Nation's Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater ». Washington DC: National Academies Press; 2012, 276pp.
- [72]: Wang W, Gu P, Zhang G et Wang L. « Organics removal from ROC by PAC accumulative countercurrent two-stage adsorption-MF hybrid process-a laboratory-scale study ». *Sep Purif Technol* 2013;118:342–9.
- [73]: Tchobanoglous G, Cotruvo J, Crook J, McDonald E, Olivieri A, Salveson A et al. « Framework for direct potable reuse ». Alexandria, VA: WaterReuse Research Foundation; 2015, 211 pp.
- [74]: Snyder S, Vanderford B, Drewes J, Dickenson E, Snyder E, Bruce G et al. « State of knowledge of endocrine disruptors and pharmaceuticals in drinking water ». AWWA Research Foundation; 2008, 268 pp.
- [75]: Kim KY, Kim HS, Kim J, Nam JW, Kim JM et Son S. « A hybrid microfiltration-granular activated carbon system for water purification and wastewater reclamation/reuse ». *Desalination* 2009; 243:132–44.
- [76]: Qi L, Liu Gh, Zheng X et Li Gb. « Reuse of PAC and alum sludge (RPAS) process: pretreatment to reduce membrane fouling ». *Desalin Water Treat* 2015;53:2421–8.



Chapitre II :
Matériaux
nanocomposites à
base du graphène
et ses dérivés

II.1. Introduction

Cette revue bibliographique présente dans un premier temps un résumé sur le graphène et ses dérivés, leurs propriétés ainsi que les méthodes les plus communes de préparation et de caractérisation. Dans un deuxième temps, une revue générale a été dédiée aux matériaux nanocomposites ainsi que leurs techniques d'élaboration.

II.2. Nanocharges

II.2.1. Graphène (G) : Historique et présentation

Pendant de nombreuses années le graphène a été étudié théoriquement [1]. Un cristal bidimensionnel, selon Peirels et al (1930), serait instable et ne pourrait pas exister [2]. Les chercheurs ont découvert le graphène comme un bloc de graphite empilé en 1940, et Wallace a anticipé sa structure de bande (1947) [3]. La première synthèse de graphène est attribuée à Morgan et Somorjai, en 1968, par croissance supportée [4].

Expérimentalement, le graphène est observé lors de la précipitation d'atomes de carbone implantés sur différents métaux de transition [5]. En 2004, deux professeurs de l'Université de Manchester, André Geim et Konstantin Novoselov ont réussi à isoler le graphène du graphite par clivage micromécanique. Les travaux de ces deux pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel de Physique en 2010 [1].

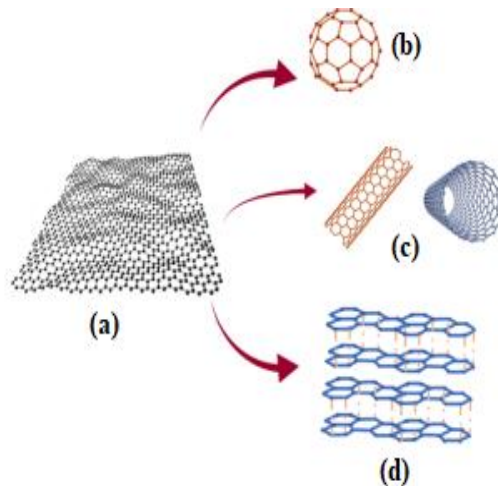


Figure II.1: Le graphène (a), est la forme des allotropies du carbone graphitique, peut être enveloppé pour former les fullerènes 0-D (b), enroulé pour former les nanotubes 1-D (c), et empilé pour former le graphite 3-D (d) [6].

Le terme "graphène" a été utilisé en 1987 pour désigner une feuille bidimensionnelle de graphite [1], constituée d'atomes de carbone hybridés sp^2 agencés dans un réseau hexagonal en nid d'abeille [7].

II.2.1.1. Propriétés du graphène

Le graphène a un grand potentiel dans le développement de divers secteurs, et ses propriétés exceptionnelles (Tableau II.1) ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique.

Tableau II.1 : Résumé des différentes propriétés physico-chimiques du graphène.

Propriétés du graphène	Références
Mobilité électronique de $2 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{V.s}$	[8, 9]
Conductivité thermique est de $5 \times 10^3 \text{ W/ (m.K)}$, bien supérieure à celle du diamant	[10]
Surface spécifique théorique de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$	[11]
Le graphène est considéré comme un matériau le plus résistant car il possède un module de Young de 1 TPa et une résistance à la rupture de 130 GPa.	[12]
Stabilité thermique remarquable et un point de fusion supérieur à $3000 \text{ }^\circ\text{C}$	[13]

II.2.1.2. Techniques de préparation de graphène

Depuis sa découverte, le marché des applications potentielles du graphène a été renforcé par le développement de nouvelles techniques de production, permettant la création d'une variété de composés dont les caractéristiques, ainsi que le rapport qualité/prix, sont très spécifiques à l'utilisation visée.

Le schéma en Figure.II.2 reprend les méthodes historiques les plus fréquentes de production de graphène, les méthodes *bottom-up* et *top-down* constituent les principales catégories de ces méthodes, qui seront ensuite développées dans cette étude bibliographique.

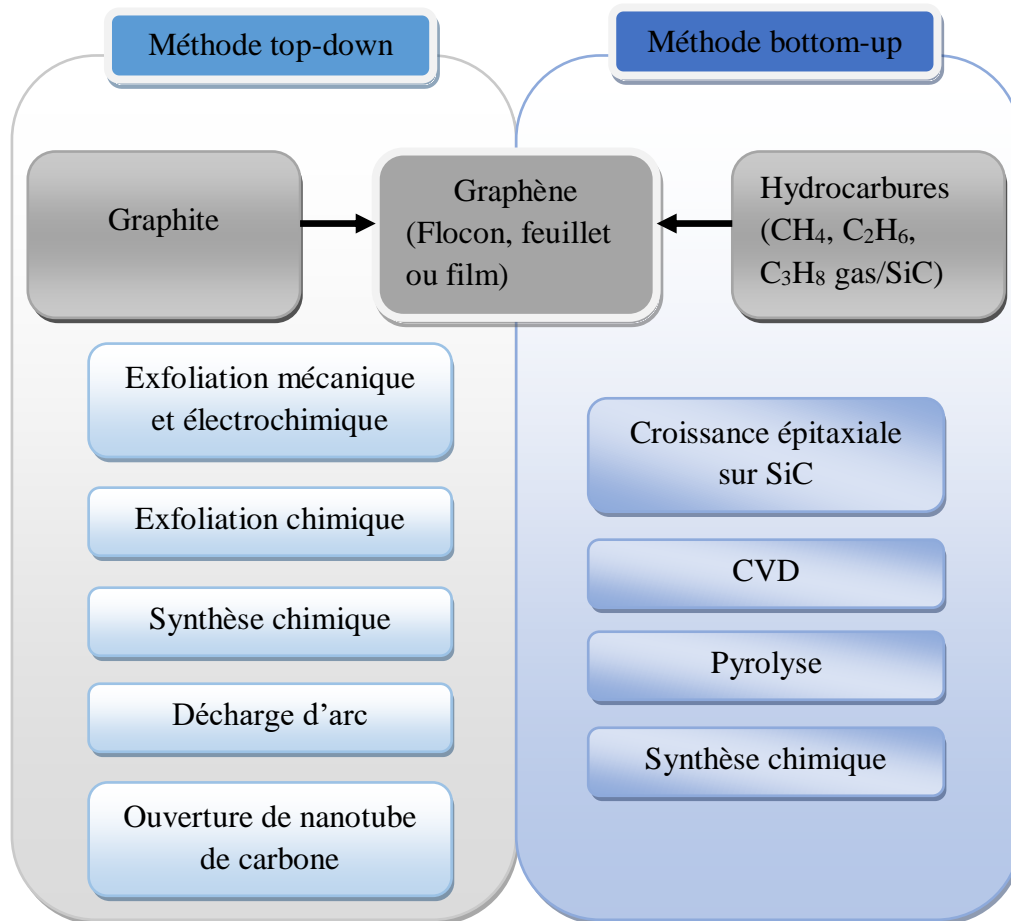


Figure II.2 : Schéma des principales méthodes de synthèse du graphène [14].

a. Exfoliation mécanique

Cette technique est considérée comme une méthode de synthèse top-down [15], utilisée pour la première fois par Geim et Novosolov en 2004 pour isoler le graphène [7]. Pour cela, l'opération consiste à appliquer un ruban adhésif sur un graphite, et à venir arracher les couches de graphène supérieures de la surface. La répétition de cette étape sur les plans isolés par le scotch a mené le groupe de chercheurs à un plan unique de graphène, caractérisé par Microscopie Électronique à Transmission (MET) [16].

Cependant, cette méthode n'est pas adaptée à une production à l'échelle industrielle en raison de sa basse productivité, la faible taille des flocons et le temps consommé lors de la préparation [17,18], c'est pourquoi d'autres techniques d'exfoliation ont été étudiées pour surmonter à ces limites.

b. Croissance épitaxiale sur un substrat

Le dépôt par CVD est une méthode de fabrication de couches minces par décomposition d'une espèce gazeuse à haute température, en présence d'un substrat métallique [19].

La plupart des recherches sur la croissance de graphène par CVD est basée sur des substrats de cuivre (Cu) et de nickel (Ni) en raison de leurs propriétés catalytiques favorables et leurs rentabilités [20].

L'existence de sites de nucléation, qui sont les meilleurs sites de réaction pour démarrer la croissance d'un film mince, induit la réactivité du gaz source de carbone vis-à-vis du substrat. Malgré les techniques de recuit ou de traitement plasma appliquées aux surfaces avant le dépôt, le précurseur de carbone, le plus souvent du méthane ou de l'éthylène, s'adsorbe sur ces sites et se décompose en atomes de carbone à haute température (environ 1000 °C) [21].

Cette méthode reste particulièrement bien adaptée à la synthèse d'un plan unique de graphène puisqu'il s'agit d'un phénomène de surface.

La synthèse de graphène sur des feuilles de cuivre de 18 μm d'épaisseur par dépôt thermo-chimique en phase vapeur en utilisant le méthanol comme précurseur carboné a été étudié par Lee et al.[22]. Ils ont montré que la croissance du graphène par le méthanol mène à la production du graphène de haute qualité avec une grande surface en 0,5 minute, dont le rendement est dix fois supérieur que la croissance du graphène par le méthane.

Une autre technique bien connue pour la production de graphène est la synthèse thermique épitaxiale à la surface du SiC [23]. Elle consiste à venir sublimer une couche de silicium sur le plan (0001) d'un cristal de carbure de silicium de structure 6H-SiC. La sublimation des atomes de silicium est accompagnée d'une croissance épitaxiale des plans de carbones à la surface qui se réarrangent pour former le graphène épitaxie, ce dernier est plus homogène et ne nécessite pas son transfert sur un autre support car le substrat de SiC est isolant [24].

c. Exfoliation en phase liquide (EPL)

L'exfoliation de graphite en phase liquide reste la technique la plus utilisée pour synthétiser des particules de graphène (Figure.II.3) [21]. Cette méthode repose sur deux étapes, la première consiste à augmenter l'espace interfoliaire entre les couches de graphite en réduisant les forces de Van Der Waals par une réaction de réduction. Dans la deuxième étape, le graphite est exfolié par sonication en une ou plusieurs couches de graphène [15,17].

Divers solvants organiques ont été utilisés pour exfolier le graphite en graphène tels que la benzylamine (BA), le benzoate de benzyle (BNBZ), la cyclohexanone (CYC), le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone (DMEU), le N,Ndiméthylacétamide (DMA),n-méthyl-2- pyrrolidone (NMP), tétraméthylurée (TMU), etc.

La performance de ces solvants est influencée par [19] :

- (1) La tension superficielle du solvant ;
- (2) Le solvant doit être capable de résister à la force de Van der Waals causée par l'interaction des couches de graphène maintenues ;
- (3) Les interactions solvant-nanofeuille doivent équilibrer les forces attractives entre les feuilles pour une stabilisation efficace de la dispersion de graphène en suspension ;
- (4) L'eau est un bon exfoliant pour le graphite, et l'ajout de surfactants peut permettre l'exfoliation de graphite en milieu aqueux.

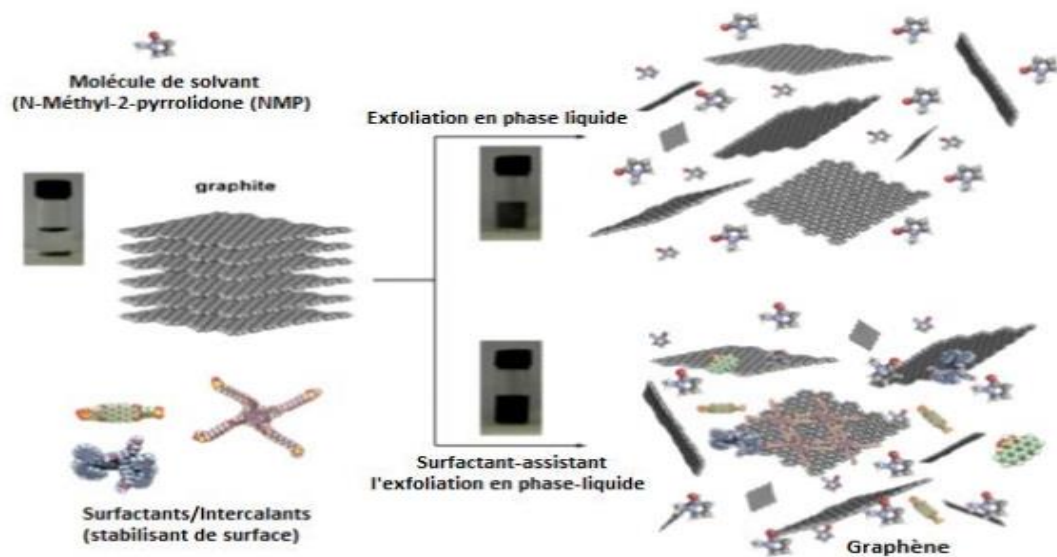


Figure II.3 : Exfoliation du graphite en phase liquide [25].

Morales Ibarra et al. [26] ont étudié l'exfoliation du graphène à partir du graphite en utilisant des fluides supercritiques (figure II.4). Les résultats MEB ont montré que l'eau supercritique a produit les plus grandes couches de graphène avec des tailles autour de 5 μm par rapport aux autres fluides supercritiques (éthanol et le CO_2). On peut conclure que l'exfoliation du graphène à partir du graphite par des fluides supercritiques est une méthode simple et prometteuse pour la production de graphène à grande échelle.

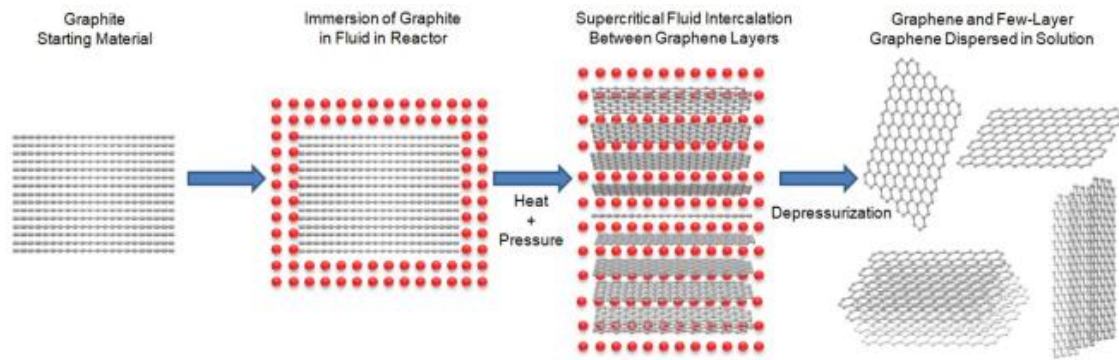


Figure II.4 : Schéma du processus d'exfoliation du graphène à partir du graphite avec des fluides supercritiques [26].

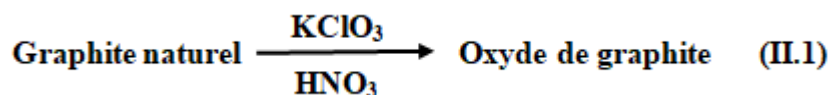
De nombreuses approches ont été introduites pour synthétiser le graphène, notamment l'exfoliation électrochimique [27,28], exfoliation chimique [29], décharge d'arc [30,31], ouverture de nanotube de carbone [32] et auto-assemblage de surfactants [33]. Cependant, en raison de l'utilisation des produits toxiques et de pressions élevées, ces méthodes prennent du temps et ne sont pas respectueuses de l'environnement. Des recherches innovantes sont en cours pour synthétiser ce matériau [34].

II.2.2. Oxyde du graphène (OG)

II.2.2.1. Synthèse de l'OG

Le processus de fabrication de l'oxyde de graphène commence par l'oxydation du graphite pour donner de l'oxyde de graphite, qui est ensuite exfolié par ultrasons pour produire d'oxyde de graphène. Les méthodes historiques utilisées sont résumées sur la figure II.5. La synthèse de l'oxyde de graphite remonte à 1859 quand Benjamin Brodie a oxydé le graphite en présence d'un mélange de chlorate de potassium (KClO_3) dans l'acide nitrique fumant (HNO_3) pendant quatre jours sous une température de 60°C [35-37]. Aussi, Brodie a remarqué que le produit était soluble dans l'eau pure [11] et en milieu basique, tandis qu'il avait tendance à flocculer en milieu acide.

Pour cette raison, Brodie a donné le terme "acide graphique" pour faire référence à son produit [38,39], qui a été plus tard connu pour être OG [37].



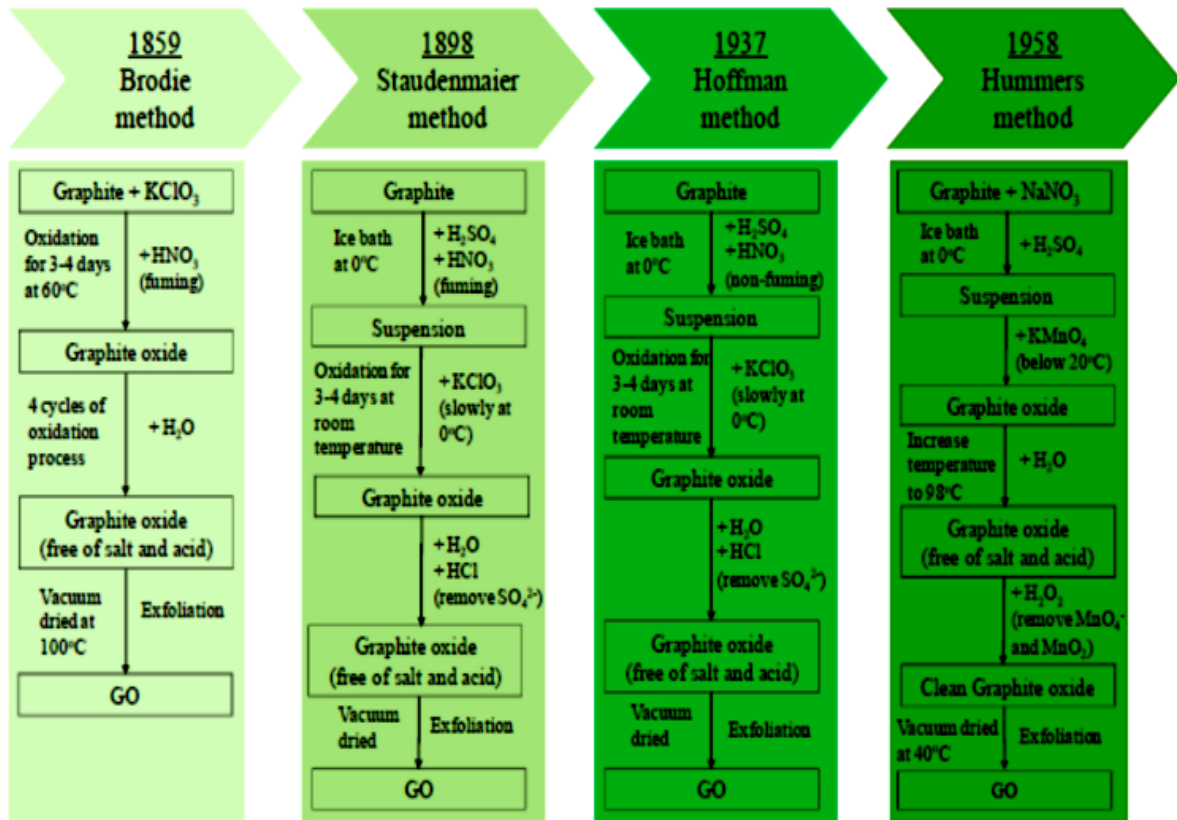
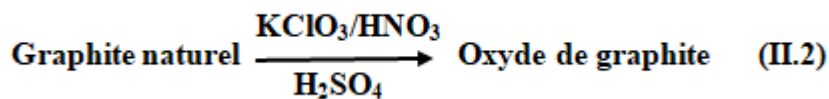
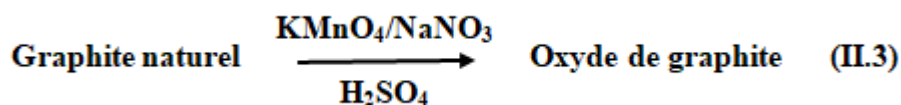


Figure II.5 : Méthodes de synthèses d’OG [35].

L. Staudenmaier (1898) à adopté cette méthode afin d’éviter le risque d’explosion et de la rendre plus efficace. Il utilisait un mélange d’acide sulfurique et d’acide nitrique (H₂SO₄/HNO₃) pour l’oxydation du graphite. L’oxydation a eu lieu rapidement que par l’ajout de chlorate de potassium (KClO₃) [37,40].



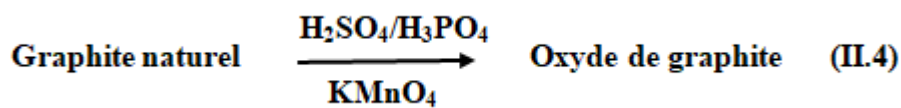
Pendant la procédure d’oxydation, Hofmann (1937) a utilisé l’acide nitrique non fumant au lieu de l’acide nitrique fumant (HNO₃ + NO₂) [40]. En 1958, les chimistes



Hummers et Offeman [41] ont développé un processus alternatif de l’oxydation du graphite en utilisant un excès de permanganate de potassium (KMnO₄) et d’acide sulfurique (H₂SO₄) en

présence d'une faible quantité de nitrate de sodium (NaNO_3). Cette méthode prend moins de deux heures pour préparer l'OG dont la température de travail est inférieure à 45°C , s'est avéré plus efficace et plus rentable [36,40].

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) est fréquemment utilisé pour la fabrication du graphite expansé. Dimiev et Tour ont introduit une nouvelle formule pour préparer l'OG. Ils ont utilisé une concentration élevée de KMnO_4 . Un mélange de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ concentré a été ajouté au mélange obtenu. Cette méthode, connue sous le nom de Tour, permis d'éviter le dégagement de gaz toxiques et d'améliorer la productivité [37,40].



Meka Chufa et al. [41,42] ont utilisé la méthode de Tour modifié pour la synthèse de l'OG. Un mélange d'acide $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ déjà préparé a été ajouté dans le bécher contenant le mélange de graphite- KMnO_4 lentement à température ambiante pour éviter l'explosion.

La Figure II.6 résume le processus d'oxydation du graphite et d'exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène.



Figure II.6: Obtention de l'OG à partir de graphite [43].

Récemment, de nombreux travaux ont été réalisés en utilisant la méthode Hummer's et Hummer's modifié pour la synthèse d'OG par les chercheurs suivants :

Zaaba et al. [44] ont étudié la synthèse de l'OG par la méthode hummer's modifiée sans utiliser ni le NaNO_3 ni bain de glace, mais l'expérience a été réalisée à température ambiante.

Ils ont affirmé que l'absence de NaNO_3 n'affecte pas la méthode de synthèse et les caractéristiques du OG restent les mêmes. Cette méthode est peu coûteuse et réduit le dégagement des gaz toxiques.

Ullah Khan et al. [45] ont synthétisé l'OG à partir de graphite en modifiant la méthode Hummer's. Ils ont utilisé NaNO_2 au lieu de NaNO_3 dans du H_2SO_4 concentré, suivi de l'ajout d'eau et de H_2O_2 .

Santamaría-Juárez et al. [46] ont optimisé les différentes étapes du procédé d'oxydation du graphite en augmentant la quantité de KMnO_4 , en éliminant le NaNO_3 et en ajoutant un mélange de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. L'efficacité du processus d'oxydation du graphite a été améliorée par rapport à la méthode qui utilise KMnO_4 , NaNO_3 , et H_2SO_4 pour préparer l'OG. Les résultats montrent que l'optimisation du processus d'oxydation du graphite produit l'OG de bonne qualité avec un rendement de 98 %.

La préparation de l'OG par la méthode Hummer's modifiée a été étudiée par Chasanah et al. [47]. L'OG a été synthétisé en mélangeant du permanganate de potassium (KMnO_4), de graphite et un mélange de l'acide sulfurique/phosphorique ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) avec un temps d'oxydation variable de 6, 12 et 18h. Les résultats trouvés ont montré la formation de l'OG après 6h du temps d'oxydation avec des caractéristiques presque similaires à l'OG formé à 12 et 18h.

II.2.3. Techniques d'analyse et de caractérisation du G et OG

Les caractérisations impliquent l'étude de la morphologie, la structure du G et OG à partir de mesures spectroscopiques et microscopiques. La spectroscopie Raman, le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), l'analyse et mesure de surface spécifique par la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) sont des techniques de caractérisation utilisées pour vérifier l'oxydation et l'exfoliation du graphite, et la formation du G et OG.

II.2.3.1. Diffraction des rayons-X (DRX)

L'analyse DRX est une technique utile pour caractériser le G et l'OG, basée sur l'observation de l'intensité des rayons X diffusés en fonction de l'angle de diffusion [32]. La DRX est utilisée pour trouver l'espacement moyen entre les couches et pour déterminer la taille cristalline.

Siburian et al. [48] ont présenté les spectres RX (Figure II.6) du graphite, OG et les nanofeuilles de G. Un pic de diffraction fin et intense apparaît à $2\theta = 26.5^\circ$ qui correspond à un espacement de 3.36 Å selon l'orientation (002), ces données montrent la structure cristalline du graphite. Ce pic disparaît dans l'OG et un large pic apparaît à $2\theta = 11.6^\circ$ avec un espacement d de 7.5 Å. L'augmentation de la distance inter réticulaire résulte de l'intercalation des fonctions oxygénées et de molécules d'eau entre les couches de graphite. Les nanofeuilles de G résultantes de la réduction chimique de l'OG en utilisant NH_3 ont une structure semi-cristalline. Ceci est mis en évidence par la réapparition du plan (002) qui semble plus large avec une intensité plus faible.

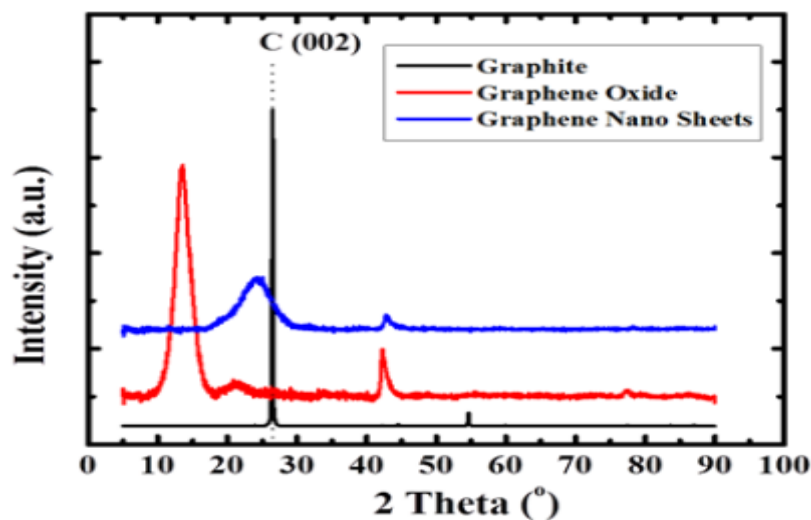


Figure II.7: Diffractogramme RX du graphite, de l'OG et des nanofeuilles de G [48].

II.2.3.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'identification et de quantification des échantillons qui fournit des informations sur les vibrations moléculaires. Elle est utilisée pour définir le l'ordre et désordre dans le squelette carboné des structures hybridées sp^2 et sp^3 dans les nanomatériaux de carbone à savoir le graphène et l'oxyde de graphène. Trois pics principaux sont observés dans le graphène et l'OG (Figure II.8) [49].

Le pic D est observé à 1350 cm^{-1} , indiquant un désordre dans l'hybridation sp^2 . Le pic G est situé à 1580 cm^{-1} qui représente la vibration planaire des atomes de carbone et le pic 2D situé à 2700 cm^{-1} est un indicateur du nombre de couches de graphène et provient de la diffusion Raman de second ordre au point de Dirac [50].

Le spectre Raman typique du GO est caractérisé par une bande G à environ 1590 cm^{-1} , qui correspond à des atomes de C hybridés sp^2 , une bande à 1353 cm^{-1} correspond au pic D. Une bande 2D faible et large située à 2665 et 2922[49,51].

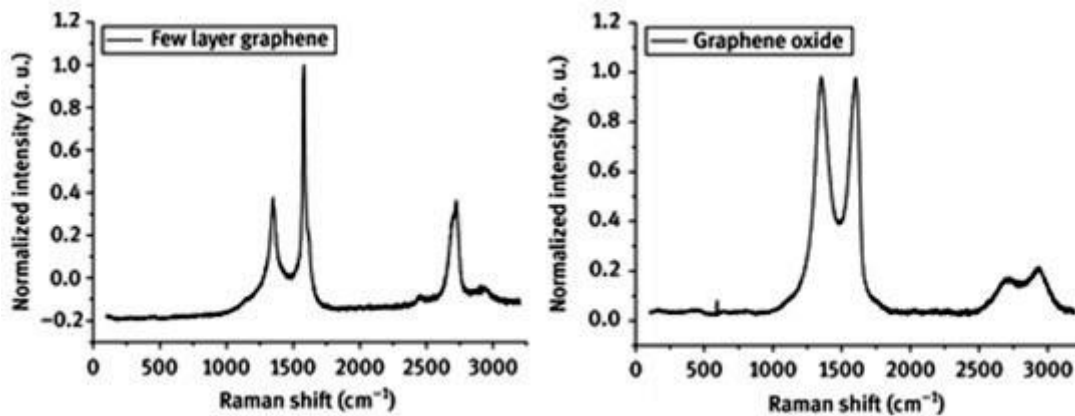


Figure II.8: Spectre Raman du Graphène et Oxyde du Graphène [49].

II.2.3.3. Analyse thermique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse destructive basée sur la pyrolyse d'un échantillon à haute température pour en analyser son contenu. L'analyse ATG permet de déterminer les pertes de masse d'un matériau tout au long d'une augmentation de température et de temps, dans une atmosphère contrôlée. Les pertes de masse observées en ATG sont minimales. Aussi, le thermographe peut être couplé avec un spectromètre de masse afin d'identifier les espèces chimiques dégagées lors de la combustion de l'échantillon (CO , CO_2 , H_2O , HCl , HCN , N_2 , NH_3 , etc.).

Ainsi, ces techniques permettent la caractérisation de la décomposition et la stabilité thermique et permettent aussi la détermination des cinétiques des processus physico-chimiques des matériaux. Le graphène montre une forte stabilité thermique [49], cependant, l'OG est thermiquement instable, il se décompose en trois étapes Figure II.9.

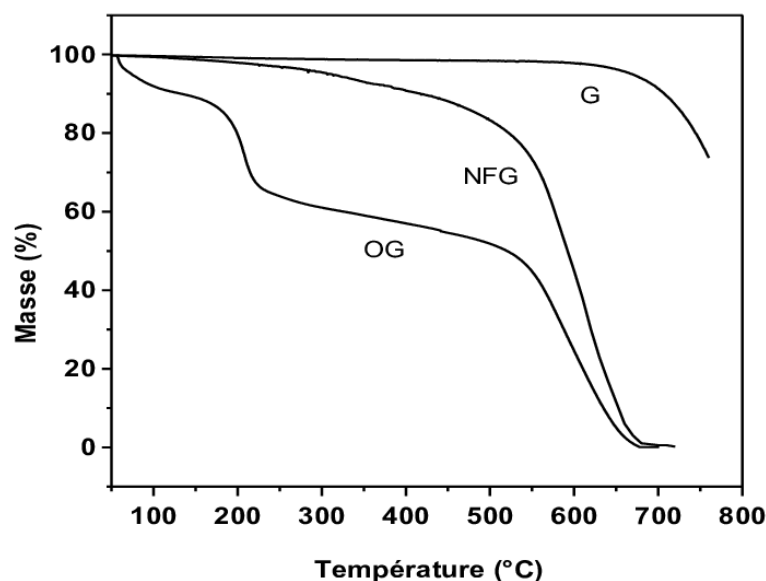


Figure II.9: Courbes ATG du graphène (G), l'oxyde de graphène (OG) et les nanofeuillets de graphène (NFG) [3].

La première perte de masse à une température de 100 °C est attribuée à la décomposition des molécules d'eau absorbées dans la structure. Un deuxième palier de dégradation à environ 210 °C, cette perte correspond à la décomposition des groupes fonctionnels oxygénés. Une dernière perte de masse est apparue à 550 °C correspondant à l'oxydation du carbone [52].

II.2.3.4. Analyse et mesure de surface spécifique par la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

L'aire de surface spécifique des poudres, y compris le G et l'GO, est souvent déterminée en appliquant la théorie de BET aux mesures d'adsorption de gaz [52].

L'analyse de surface BET est une méthode d'analyse qui mesure la surface spécifique d'un matériau par unité de masse ou de volume.

Cette technique permet de déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température proche de son point d'ébullition (-195°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée, l'eau adsorbée étant éliminée afin que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote [53].

Le calcul de la surface spécifique est basé sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; ainsi, il est possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre [53]. L'isotherme d'adsorption du graphène, Figure II.10, présente deux phases : une phase monomoléculaire et une phase multimoléculaire.

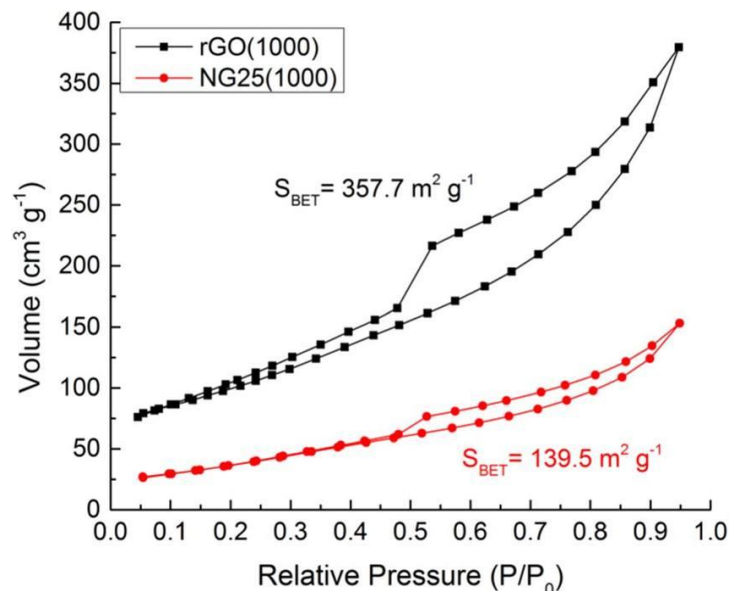


Figure II.10 : Les courbes d'isothermes d'adsorption BET du GO et rGO [53].

- La phase monomoléculaire correspond à la région où la quantité d'azote adsorbée est faible. Dans cette phase, les molécules d'azote s'adsorbent sur la surface du graphène une à une.

- La phase multimoléculaire correspond à la région où la quantité d'azote adsorbée est élevée. Dans cette phase, les molécules d'azote commencent à s'accumuler sur la surface du graphène, les unes sur les autres.

La surface spécifique du graphène peut être calculée à l'aide de l'équation BET. Cette équation est basée sur l'hypothèse que l'adsorption se produit en deux phases.

L'équation BET est la suivante :

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P^0}$$

Où :

- P : la pression partielle du gaz
- P⁰ : la pression de vapeur saturante du gaz
- V : le volume du système
- n : le nombre de moles d'azote adsorbées
- C : constante empirique

II.2.3.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IR-TF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF), basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, permet d'étudier les fonctions chimiques existant dans le matériau par l'identification des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques (Figure II.11). À titre d'exemple, l'analyse par IR-TF de l'OG et G a permis d'identifier les groupements fonctionnels suivants [54]:

- La bande à 3410 cm⁻¹ est due à la vibration d'étirement de la liaison O-H. Cela indique la présence de groupes hydroxyle (OH) dans l'échantillon.

- La bande à 1720 cm⁻¹ est due à la vibration de déformation de la liaison C=O. Cela indique la présence de groupes carbonyle (C=O) dans l'échantillon.

L'intensité relative des deux bandes d'absorption peut être utilisée pour déterminer le type de groupe carbonyle présent dans l'échantillon.

Par exemple, si la bande à 1720 cm⁻¹ est plus intense que la bande à 3410 cm⁻¹, cela indique que l'échantillon contient des groupes cétones (C=O). Si la bande à 3410 cm⁻¹ est plus intense que la bande à 1720 cm⁻¹, cela indique que l'échantillon contient des groupes carboxyles (COOH). Dans le spectre FTIR donné, la bande à 1720 cm⁻¹ est plus intense que la bande à 3410 cm⁻¹. Cela indique que l'échantillon contient des groupes cétones (C=O).

En conclusion, l'interprétation du spectre FTIR indique que l'échantillon contient des groupes cétones (C=O) conjugués à un double lien ou à un cycle aromatique. Les groupements hydroxyles O-H (vibration d'élongation à environ 1404 cm^{-1}), et des groupements C-O (vibration d'élongation aux alentours de 1087 cm^{-1}) [54]. Un pic situé aux alentours de 2400 cm^{-1} correspondant au CO_2 [55]

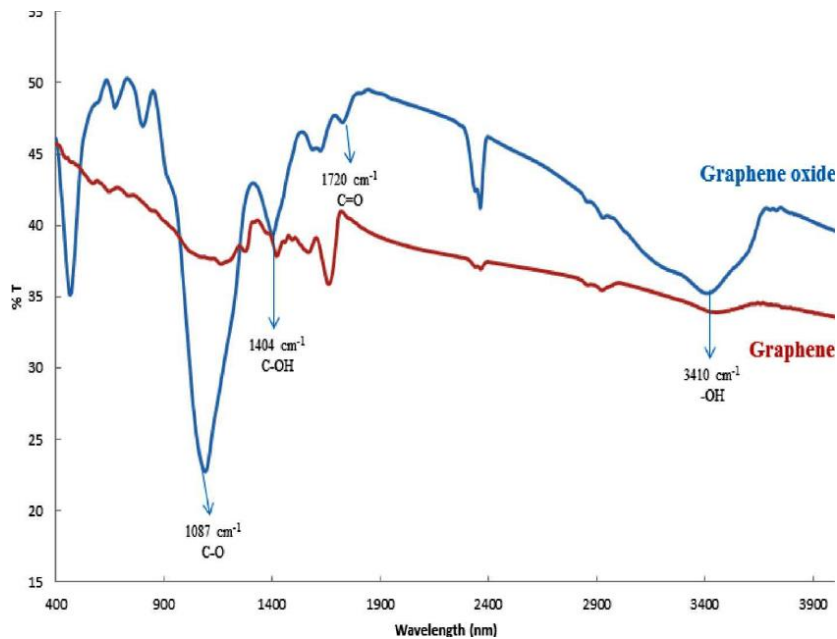


Figure II.11 : Spectre FTIR du graphène et l'oxyde de graphène [54].

II.2.3.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil d'observation électronique basée sur l'interaction électro-matière. Le MEB est fondé sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un solide donné sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [56]. Il est l'un des instruments les plus utilisés pour étudier et analyser les caractéristiques morphologiques de l'état de surface des nanomatériaux de carbone à savoir le G et l'OG.

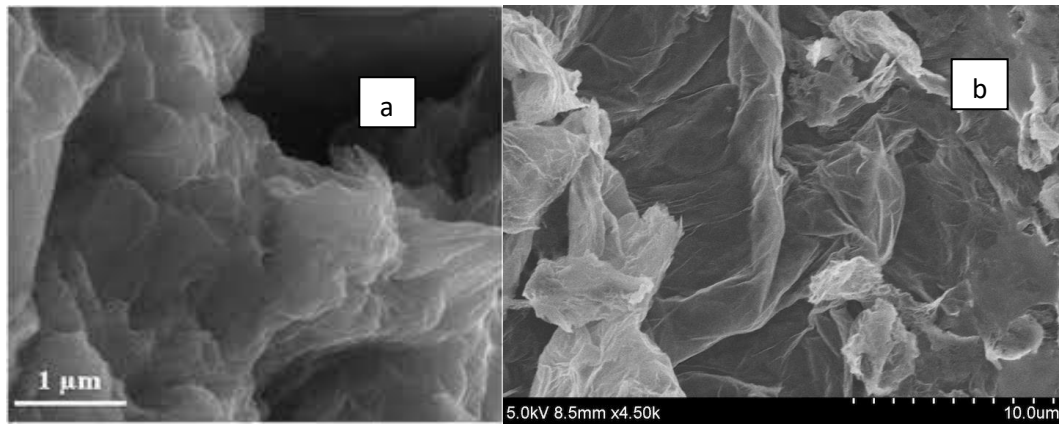


Figure II.12: Morphologie de l'oxyde de graphène (a) GO et (b) rGO [57].

II.3. Méthodes de préparation des nanocomposites à base du graphène et ses dérivés

La préparation d'un nanocomposite polymère/graphène implique l'incorporation judicieuse de la phase graphénique dans la matrice polymérique. Les méthodes les plus couramment utilisées sont :

II.3.1. Polymérisation In-situ

Intégration du graphène ou de ses dérivés pendant le processus de polymérisation du monomère. Cela permet une dispersion uniforme au niveau moléculaire, renforçant ainsi la matrice polymérique.

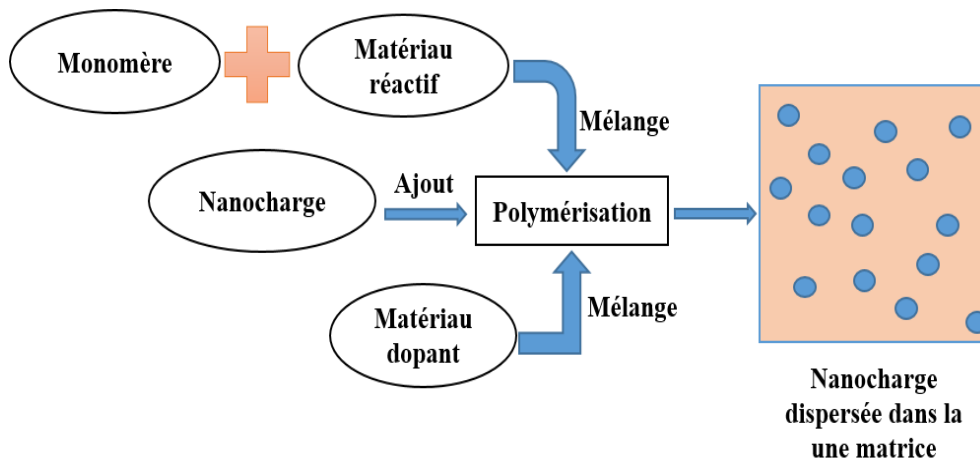


Figure II.13: Méthode de polymérisation in situ de préparation de polymères [58].

II.3.2. Mélange à l'état fondu

Fusion des polymères avec le graphène à des températures élevées. Le mélange fondu assure une distribution relativement homogène des charges de graphène au sein de la matrice polymérique.

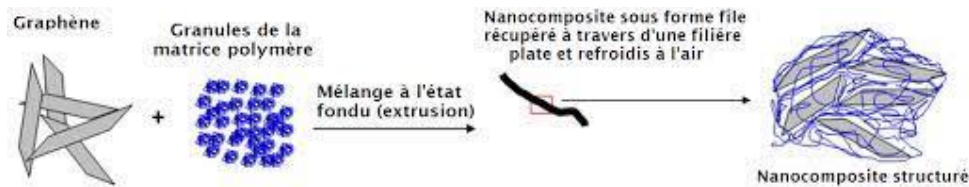


Figure II.14: Préparation de polymères /graphène par mélange à l'état fondu [3].

II.3.3. Mélange en Solution

Dispersion du graphène dans un solvant compatible avec le polymère, suivi par l'incorporation du polymère dans la solution. Cette méthode favorise une dispersion plus uniforme des charges dans la matrice polymérique.

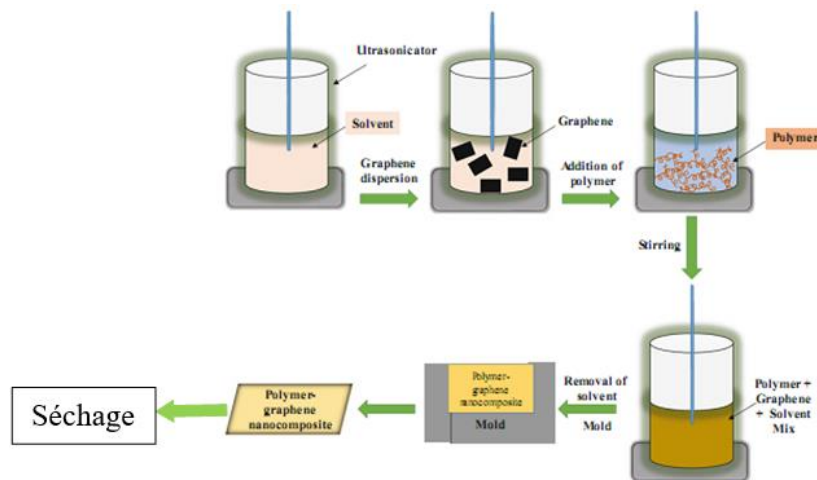


Figure II.15: Représentation schématique de la méthode de mélange de solutions [59].

Les nanocomposites polymères à base de graphène et/ou ses dérivés ont montré un grand intérêt dans divers domaines d'applications. L'incorporation du graphène et ses dérivés dans les matrices polymères est cruciale afin d'exploiter leurs caractéristiques. L'ajout de graphène dans les matrices polymères paraît plus avantageux et idéal que les nanotubes de carbone (CNTs), en raison de son rapport surface/volume qui est plus important que les CNTs et la facilité de synthèse en grande quantité à partir du graphite [60]. L'utilisation de graphène et ses dérivés comme nanocharge améliorent et offrent les propriétés désirées au matériau [61]. Les propriétés des nanocomposites et leurs applications sont influencées par la dispersion de ces nanocharges et les interactions qu'elles développent avec la matrice polymère, ainsi que leurs structures et le nombre de feuillets dans les nanocharges [57].

II.4. Préparation de nanocomposites polymère/graphène et ses dérivés

Plusieurs matériaux nanocomposites polymères avec le graphène et l'oxyde de graphène ont été synthétisés par l'utilisation de la technique de mélange en solution. Des

nanocomposites ont été fabriqués avec le graphène et ses dérivés et les polymères tels que le poly (alcool de vinyle) (PVA) [62], la cellulose [63], Polyuréthane [64], etc. Afin d'améliorer leur dispersion dans la matrice polymère, Il s'opère de fonctionnaliser le graphène et ses dérivés. Il a été rapporté que l'oxyde de graphène joue un rôle clé dans l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice PVC [65]. Les interactions entre le PVC et les feuillets de l'OG sont favorables entre les chaînes du PVC et les groupes fonctionnels oxygénés situés à la surface des feuillets de l'OG et au bout de ses chaînes [66].

Hu et al [67] ont étudié l'effet du l'OG réduit et l'OG greffé sur du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) réduit par la poly dopamine (rGO-PDA-g-PMMA) sur les propriétés mécaniques des nanocomposites PVC/OG. Les nanocomposites à base du PVC contenant les dérivés de l'GO ont été préparés par mélange en solution. Les auteurs ont montré que l'utilisation du rGO-PDA-g-PMMA a amélioré la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère. L'effet d'incorporation des nanoparticules de l'OG a été observé sur la stabilité thermique des composites.

La Tg des nanocomposites rGO-PDA-g-PMMA/PVC (87°C) s'est montrée supérieure que celle du PVC pur (86°C) dû aux interactions interfaciales entre le PVC et ces nanoparticules. La stabilité mécanique des composites a été prouvée par leur résistance à la traction et leur module d'Young élevée pour rGO-PDA-gPMMA/PVC que celle obtenue pour GO et rGO. Cette stabilité est expliquée par la compatibilité et la bonne dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice PVC [67].

Cette technique de préparation des nanocomposites polymère/oxyde de graphène, par le mélange en solution, présente aussi une approche efficace pour la préparation des nanocomposites polymères/graphène. Babaie et al. [68] ont développé des nanocomposites polymère/graphène par un mélange en solution des feuillets de graphène avec le polyuréthane (PU). D'après les résultats obtenus par les auteurs, les nanofeuilles de graphène empêchent le développement de liaisons hydrogène entre les chaînes de polyuréthane, réduisant ainsi la teneur en liaisons hydrogène dans les nanocomposites.

De plus, la température de transition et la cristallinité des échantillons ont été modifiées par la variation de la concentration des nanofeuilles de graphène. Les résultats montrent que le module des échantillons a augmenté en raison de la mobilité restreinte des chaînes en présence des nanofeuillets. Une variété de systèmes nanocomposites, en utilisant des matrices polymères, ont été développées grâce à cette méthode [69,70].

Les nanocomposites à base du graphène et/ou ses dérivés peuvent être également fabriqués par la méthode de polymérisation in-situ. En effet, le graphène ou l'un de ses

dérivés est ajouté à une solution du monomère [71, 72], suivie de la polymérisation initiée par un photo-amorceur ou un initiateur thermique [73]. Grâce à cette technique, une variété de nanocomposites polymères a été élaborée en utilisant les différents types de nanocharges à base de graphène [74,75]. Il a été démontré que la technique de mélange en solution, représente la méthode la plus efficace pour la dispersion des nanofeuillets de graphène dans des matrices polymères, afin de fabriquer de nouveaux nanocomposites de hautes performances. Malgré cela, le coût et les limites environnementales rendent ces méthodes moins souhaitables [76].

Le mélange à l'état fondu est la technique la plus intéressante et économique pour disperser le graphène et ses dérivés incorporés dans les matrices polymères. Par l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis, des matériaux nanocomposites ont été élaborés par l'incorporation du graphène dans différentes matrices polymères tels que le polypropylène, poly (éthylène téréphtalate), le polyuréthane, etc. [77]. L'incorporation du graphène en faibles fractions améliore les propriétés des nanocomposites. Le graphène et ses dérivés sont également utilisés pour le développement des matériaux à plusieurs matrices renforcées par des nanomatériaux [76]. Des nanocomposites à base de PBS/PLA chargé par le graphène dopé à l'azote (NG) ont été préparé par mélange à l'état fondu. Les résultats trouvés ont montrés la compatibilisation du NG sur les mélanges non miscibles et la réduction des domaines de la phase dispersée [78,79].

II.5. Propriétés des nanocomposites polymère/graphène et ses dérivés

II.5.1. Conductivité électrique

Le graphène est caractérisé par sa très grande conductivité électrique [57], ce qui lui confère d'apporter de nouvelles propriétés à des matrices polymères. L'insertion de cette charge conductrice dans ces dernières permet l'élaboration des nanocomposites polymères conducteurs [11]. L'étude effectuée par Stankovich et al. sur les nanocomposites de PS avec le graphène chimiquement réduit, a révélé l'obtention d'un seuil de percolation électrique à une fraction volumique de 0,1 % [80]. Une autre étude a montré qu'avec l'ajout de 0,12 % en volume du graphène dans la matrice du PVC, la conductivité électrique est de $3,19 \times 10^{-9}$ S/cm, cette valeur est supérieure à celle du PVC pur (10^{-16} S/cm) [59].

L'oxyde de graphène thermiquement réduit est également utilisé comme charge conductrice. Il présente une forte conductivité électrique en raison d'élimination des groupements fonctionnels oxygénés [81]. En effet, son incorporation dans les composites à base du polyuréthane a montré que le seuil de percolation le plus bas de <0,5 vol% a été rapporté pour le TRGO alors qu'il est de >2,7 vol% pour le graphite [82]. Il a été trouvé que la

conductivité électrique du rGO-g ($2,5 \times 10^3$ S/m) (réduction chimique à l'aide de glucose) est plus élevée de quatre ordres de grandeur par rapport à la conductivité du TRGO ($2,8 \times 10^{-1}$ S/m), beaucoup plus élevée que celle du GO ($2,7 \times 10^{-7}$ S/m). Il a été suggéré que la conductivité plus faible du TRGO est peut-être due à la présence d'espèces oxygénées et aux domaines sp^2 plus petits créés par la réduction thermique du l'OG [83].

II.5.2. Stabilité thermique

L'introduction du graphène dans les matrices polymères peut avoir un impact sur leur stabilité thermique. Des études ont indiqué que l'utilisation du graphène et ses dérivés a permis d'améliorer la stabilité thermique des matériaux nanocomposites par rapport à celle des polymères purs [57]. En effet, la température de dégradation a augmentée de 16°C à 20 % en masse du graphène dans le PS [84]. La présence du graphène empêche la mobilité des chaînes polymères à travers les interactions interfaciales ce qui ralentit la décomposition des nanocomposites [57]. Dandapani et Devendra ont présenté des courbes d'analyse ATG de nanocomposites époxy/Graphène, chargé entre 0,5 et 2 % en masse de graphène (figure II.13). Ils ont montré que la décomposition thermique est passée de 170°C pour l'époxy pur à 329°C pour l'époxy chargé avec 0,5 % en poids de nanoparticules de graphène, et elle a augmenté avec l'augmentation de la charge, ce qui prouve que la stabilité thermique du composite s'est améliorée avec l'ajout de nanoparticules de graphène [85]. Cette amélioration de la stabilité thermique peut être attribuée à l'empêchement des molécules volatiles à se diffuser dans les nanocomposites par le graphène et la distribution de la chaleur à l'intérieur des domaines cristallins du graphène, conduisant à une décomposition plus uniforme du matériau [86, 87].

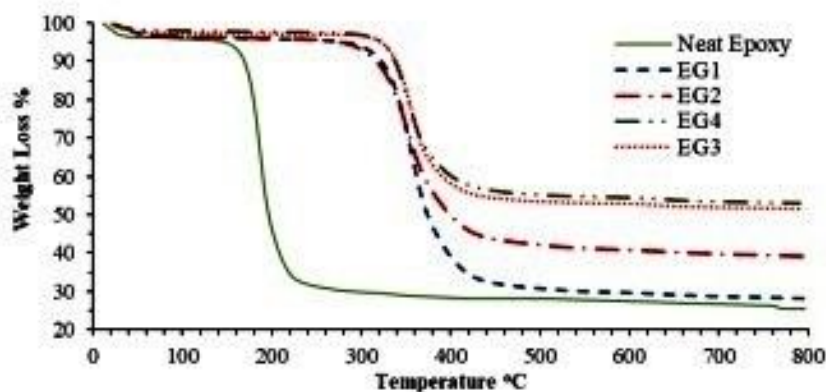


Figure II.16: Analyse thermogravimétrique du l'époxy pur et de nanocomposites époxy/Graphène [85].

II.5.3. Structure et morphologie

L'amélioration des propriétés est étroitement liée à l'état de la dispersion des nanomatériaux et à la microstructure des nanocomposites à base de graphène et ses dérivés. La caractérisation de la morphologie et la structure est cruciale afin d'établir des liens entre la structure et les propriétés de ces nouveaux matériaux.

Le microscope électronique à transmission (TEM) et à balayage (MEB) sont des techniques permettant d'observer la dispersion des nanocharges au sein de la matrice polymère [3,88]. Sur la Figure II.17, Wilczewski et al. ont montré que, pour les nanocomposites PVC/graphène (GN) chargés de 1 % en masse, la structure des matériaux obtenus est irrégulière et rugueuse. Cela est dû à la grande élasticité du graphène et des interactions interfaciales développées entre la nanocharge et le PVC. Les images MEB des nanocomposites PVC/GN 5% (Figure II.17) présente un nombre de pointes sphériques, qui confirme la rupture ductile des matériaux obtenus. L'absence d'interface visible prouve les bonnes interactions interfaciales entre la matrice et la nanocharge [89].

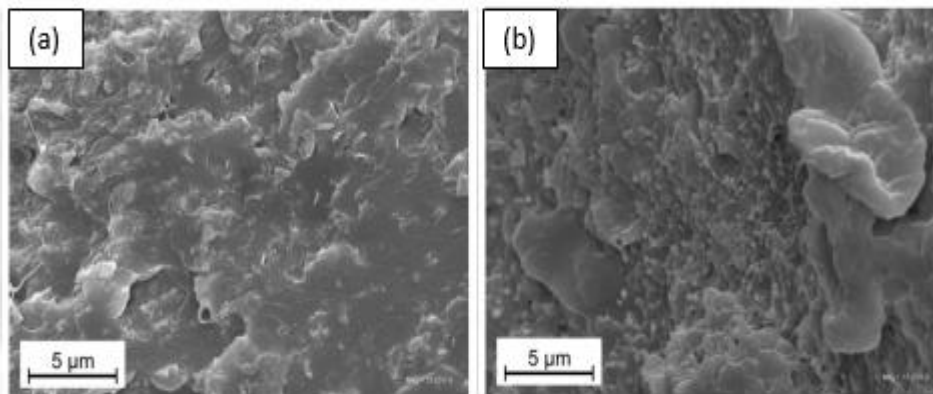


Figure II.17: Images MEB des nanocomposites : (a) PVC/GN 1 % et (b) PVC/GN 5 % [89].

II.6. Conclusion

Ce chapitre offre une exploration approfondie du graphène et ses dérivés, ainsi que des matériaux nanocomposites à base de ces derniers. En plongeant dans la création de nanocomposites polymère/graphène, nous avons examiné les méthodes de préparation, soulignant l'importance de la dispersion homogène grâce à des approches telles que le mélange en solution. En scrutant les propriétés des nanocomposites, de la conductivité électrique à la stabilité thermique et à la structure morphologique, nous avons révélé un éventail impressionnant d'applications potentielles. Cette exploration détaillée offre un aperçu prometteur des perspectives innovantes que ces matériaux pourraient offrir, marquant ainsi une étape cruciale dans le domaine des nanocomposites polymère/graphène et de ses dérivés

Références bibliographiques

- [1]: Mbayachi, Vestince B., Euphrem Ndayiragije, Thirasara Sammani, Sunaina Taj, Elice R. Mbuta et Atta Ullah Khan. « Graphene Synthesis, Characterization and Its Applications: A Review ». *Results in Chemistry* 3 (janvier 2021): 100163.
- [2]: R. E. Peirls, *Helv. Phys. Acta* 1934, 7, 81-83.
- [3]: Mounir El Achaby. « Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques ». Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, Maroc, 2012.
- [4]: A. E. Morgan and G. A. Somorjai. « Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (001) single crystal surface ». *Surface Science* 12 (3) 405-25 (1968)
- [5]: Olivier Duigou. « Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale ». Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay (France), 2015.
- [6]: Sagadevan Suresh, Muhammad Mehmood Shahid, Zhan Yiqiang, Won-Chun Oh, Tetsuo Soga, Jayasingh Anita Lett, Solhe F. Alshahateet et al. « Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Smart Optoelectronic Applications ». *Nanotechnology Reviews* 10, n° 1 (1 juillet 2021): 605-35.
- [7]: Kumar Neeraj, Reza Salehiyan, Vongani Chauke, Orebotse Joseph Botlhoko, Katlego Setshedi, Manfred Scriba, Mike Masukume et Suprakas Sinha Ray. « Top-down Synthesis of Graphene: A Comprehensive Review ». *FlatChem* 27 (mai 2021): 100224.
- [8]: Bolotin K.I., K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim et H.L. Stormer. « Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene ». *Solid State Communications* 146, n° 9-10 (juin 2008): 351-55.
- [9]: Morozov, S. V., K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak et A. K. Geim. « Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer ». *Physical Review Letters* 100, n° 1 (7 janvier 2008): 016602.
- [10]: Ghosh, S., I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao et C. N. Lau. « Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits ». *Applied Physics Letters* 92, n° 15 (14 avril 2008): 151911.

- [11]: Zhu Yanwu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts et Rodney S. Ruoff. « Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications ». *Advanced Materials* 22, n° 35 (15 septembre 2010): 3906-24.
- [12]: Lee, Changgu, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar et James Hone. « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene ». *Science* 321, n° 5887 (18 juillet 2008): 385-88.
- [13]: Khan Zaheen U, Ayesha Kausar, Hidayat Ullah, Amin Badshah, et Wasid U Khan. « A Review of Graphene Oxide, Graphene Bucky paper, and Polymer/Graphene Composites: Properties and Fabrication Techniques ». *Journal of Plastic Film & Sheeting* 32, n° 4 (octobre 2016): 336-79.
- [14]: Islam A.K.M. Shafiqul, Rabia Tasaduq Hussain, Melati Khairuddean, Faiz Bukhari Mohd Suah et Naser M. Ahmed. « Innovative Approaches to Synthesize Novel Graphene Materials ». *Current Nanoscience* 17, n° 6 (novembre 2021): 829-43.
- [15]: Bhuyan, Md. Sajibul Alam, Md. Nizam Uddin, Md. Maksudul Islam, Ferdaushi Alam Bipasha et Sayed Shafayat Hossain. « Synthesis of Graphene ». *International Nano Letters* 6, n° 2 (juin 2016): 65-83.
- [16]: Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov. « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films ». *Science* 306, n° 5696 (22 octobre 2004): 666-69.
- [17]: Rudrapati Ramesh. « Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries ». In *Graphene Production and Application*, édité par Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar, et Hyung-Shik Shin. IntechOpen, 2020.
- [18]: Liu, Wei-Wen, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed et U. Hashim. « Synthesis and Characterization of Graphene and Carbon Nanotubes: A Review on the Past and Recent Developments ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, n° 4 (juillet 2014): 1171-85.
- [19]: Kumar Rajesh, Sumanta Sahoo, Ednan Joanni, Rajesh Kumar Singh, Wai Kian Tan, Kamal Krishna Kar et Atsunori Matsuda. « Recent Progress in the Synthesis of Graphene and Derived Materials for next Generation Electrodes of High Performance Lithium Ion Batteries ». *Progress in Energy and Combustion Science* 75 (novembre 2019): 100786.
- [20]: Brajpuriya R. « Chemical Vapor Deposition of Graphene by Ethanol Decomposition and Its Smooth Transfer ». *Journal of Materials Research* 36, n° 16

- (28 août 2021): 3258-66.
- [21]: Michael Herraiz. « Graphène et fluorographène par exfoliation de graphite fluoré : applications électrochimiques et propriétés de surface ». Matériaux. Université Clermont Auvergne, France, 2018.
- [22]: Lee Imbok, Jungtae Nam, Sang Jun Park, Dong Jae Bae, Suklyun Hong et Keun Soo Kim. « Rapid Chemical Vapor Deposition of Graphene Using Methanol as a Precursor ». Carbon Letters 31, n° 2 (avril 2021): 307-13.
- [23]: Adetayo Adeniji et Damilola Runsewe. « Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review ». Open Journal of Composite Materials 09, n° 02 (2019): 207-29.
- [24]: Ferreira Filipe Vargas, Luciana De Simone Cividanes, Felipe Sales Brito, Beatriz Rossi Canuto De Menezes, Wesley Franceschi, Evelyn Alves Nunes Simonetti et Gilmar Patrocínio Thim. « Functionalizing Graphene and Carbon Nanotubes. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology ». Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [25]: Zhong, Yu Lin, Zhiming Tian, George P. Simon et Dan Li. « Scalable Production of Graphene via Wet Chemistry: Progress and Challenges ». Materials Today 18, n° 2 (mars 2015): 73-78.
- [26]: Morales Ibarra, Rodolfo, Motonobu Goto, Juan García-Serna et Saida Mayela García Montes. « Graphene Exfoliation with Supercritical Fluids ». Carbon Letters 31, n° 1 (février 2021): 99-105.
- [27]: Yu Pei, Sean E. Lowe, George P. Simon et Yu Lin Zhong. « Electrochemical Exfoliation of Graphite and Production of Functional Graphene ». Current Opinion in Colloid & Interface Science 20, n° 5-6 (octobre 2015): 329-38.
- [28]: Parvez Khaled, Sheng Yang, Xinliang Feng et Klaus Müllen. « Exfoliation of Graphene via Wet Chemical Routes ». Synthetic Metals 210 (décembre 2015): 123-32.
- [29]: Allen Matthew J., Vincent C. Tung et Richard B. Kaner. « Honeycomb Carbon: A Review of Graphene ». Chemical Reviews 110, n° 1 (13 janvier 2010): 132-45.
- [30]: Wu Xiaohui, Yang Liu, Hao Yang et Zujin Shi. « Large-Scale Synthesis of High-Quality Graphene Sheets by an Improved Alternating Current Arc-Discharge Method ». RSC Advances 6, n° 95 (2016): 93119-24.
- [31]: Kim Sejung, Youngjun Song, Jennifer Wright et Michael J. Heller. « Graphene Bi-

- and Trilayers Produced by a Novel Aqueous Arc Discharge Process ». *Carbon* 102 (juin 2016): 339-45.
- [32]: Silva Amanda Araújo, Romário Araújo Pinheiro, Aline Castilho Rodrigues, Maurício Ribeiro Baldan, Vladimir Jesus Trava-Airoldi et Evaldo José Corat. « Graphene Sheets Produced by Carbon Nanotubes Unzipping and Their Performance as Supercapacitor ». *Applied Surface Science* 446 (juillet 2018): 201-8.
- [33]: Zhang Weixia, Jiecheng Cui, Cheng-an Tao, Yiguang Wu, Zhanping Li, Li Ma, Yuquan Wen et Guangtao Li. « A Strategy for Producing Pure Single-Layer Graphene Sheets Based on a Confined Self-Assembly Approach ». *Angewandte Chemie* 121, n° 32 (2 juillet 2009): 5978-82.
- [34]: Zafar Muhammad Adeel, et Mohan V. Jacob. « Plasma-Based Synthesis of Graphene and Applications: A Focused Review ». *Reviews of Modern Plasma Physics* 6, n° 1 (12 novembre 2022): 37. <https://doi.org/10.1007/s41614-022-00102-3>.
- [35]: Trikkaliotis Dimitrios G., Achilleas K. Christoforidis, Athanasios C. Mitropoulos et George Z. Kyzas. « Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques: A Comprehensive Review ». *ChemEngineering* 5, n° 3 (17 septembre 2021): 64.
- [36]: Sun Ling. « Structure and Synthesis of Graphene Oxide ». *Chinese Journal of Chemical Engineering* 27, n° 10 (octobre 2019): 2251-60.
- [37]: Ikram Rabia, Badrul Mohamed Jan et Waqas Ahmad. « An Overview of Industrial Scalable Production of Graphene Oxide and Analytical Approaches for Synthesis and Characterization ». *Journal of Materials Research and Technology* 9, n° 5 (septembre 2020): 11587-610.
- [38]: Marques P. et al. « Functionalized graphene nanocomposites ». *Advances in nanocomposite technology* 11 (2011): 247-272.
- [39]: Eigler Siegfried. *Graphene oxide: fundamentals and applications*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2017.
- [40]: Asghari Morteza, Samaneh Saadatmandi et Morteza Afsari. « Graphene Oxide and Its Derivatives for Gas Separation Membranes ». *Chem Bio Eng Reviews* 8, n° 5 (octobre 2021): 490-516.
- [41]: Hummers William S. et Richard E. Offeman. « Preparation of Graphitic Oxide ».

- Journal of the American Chemical Society 80, n° 6 (mars 1958): 1339-1339.
- [42]: Meka Chufa, Bayisa, Bedasa Abdisa Gonfa, Teketel Yohannes Anshebo et Getachew Adam Workneh. « A Novel and Simplest Green Synthesis Method of Reduced Graphene Oxide Using Methanol Extracted Vernonia Amygdalina: Large-Scale Production ». Édité par Da-Ren Hang. *Advances in Condensed Matter Physics* 2021 (15 février 2021): 1-10.
- [43]: A. Dhahri. « Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de “graphène” et de polysaccharides ». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard (France), 2017.
- [44]: Zaaba N.I., K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, Wei-Wen Liu et C.H. Voon. « Synthesis of Graphene Oxide Using Modified Hummers Method: Solvent Influence ». *Procedia Engineering* 184 (2017): 469-77.
- [45]: Farman Ullah Khan, Sajid Mahmood, Zaheer Ahmad, Tariq Mahmood, Zamir Ahmad Nizami. « Graphene oxide synthesis by facile method and its characterization ». *Open Journal of Chemistry* 2, n° 1 (31 décembre 2019): 11-15.
- [46]: Santamaría-Juárez, Guillermo, Estela Gómez-Barojas, Enrique Quiroga-González, Enrique Sánchez-Mora, Mildred Quintana-Ruiz et J Deisy Santamaría-Juárez. « Safer modified Hummers’ method for the synthesis of graphene oxide with high quality and high yield ». *Materials Research Express* 6, n° 12 (29 janvier 2020): 125631.
- [47]: Chasanah U., W. Trisunaryanti, Triyono, H.S. Oktaviano et D.A Fatmawati. « The performance of green synthesis of graphene oxide prepared by modified hummers method with oxidation time variation ». *Rasayan Journal of chemistry* 14, n° 03 (2021): 2017-23.
- [48]: Siburian R., H. Sihotang, S. Lumban Raja, M. Supeno et C. Simanjuntak. « New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets ». *Oriental Journal of Chemistry* 34, n° 1 (28 février 2018): 182-87.
- [49]: Abetz Volker, Torsten Brinkmann et Mustafa Sözbilir. « Fabrication and Function of Polymer Membranes ». *Chemistry Teacher International* 3, n° 2 (30 juin 2021): 141-54.
- [50]: Seekaew Yotsarayuth, Onsuda Arayawut, Kriengkri Timsorn et Chatchawal Wongchoosuk. « Synthesis, Characterization, and Applications of Graphene and Derivatives ». In *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*,

- 259-83. Elsevier, 2019.
- [51]: Johra Fatima Tuz, Jee-Wook Lee et Woo-Gwang Jung. « Facile and Safe Graphene Preparation on Solution Based Platform ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, n° 5 (septembre 2014): 2883-87.
- [52]: Zhang Zhihao, Hannes C. Schniepp et Douglas H. Adamson. « Characterization of Graphene Oxide: Variations in Reported Approaches ». *Carbon* 154 (décembre 2019): 510-21.
- [53]: Fadel imane. « Contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de méthylène (bm), sur des matériaux argileux modifiés ». Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbes, Algérie, 2016.
- [54]: Çiplak, Zafer, Nuray Yildiz, et Ayla Çalimli. « Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods ». *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 23, n° 4 (3 avril 2015): 361-70. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.894025>.
- [55]: Sudesh, N Kumar, S Das, C Bernhard, et G D Varma. « Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB_2 ». *Superconductor Science and Technology* 26, n° 9 (1 septembre 2013): 095008. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/9/095008>.
- [56]: Khouloud Haddad. « Etude de la pyrolyse de matériaux biosourcés chimiquement modifiés : Caractérisation des biochars et application agronomique ». Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace et L'Institut National Agronomique De Tunisie, 2018.
- [57]: Waheed Gul , Syed Riaz Akbar Shah , Afzal Khan , Naveed Ahmad , Sheraz Ahmed , Noor Ain, Arshad Mehmood , Bashir Salah , Syed Sajid Ullah et Razaullah Khan. *Front. Mater.* 10:1206918. doi: 10.3389/fmats.2023.1206918
- [58]: Vineeta Shukla. « Review on the Electromagnetic Interference Shielding Materials fabricated by Iron Ingredients ». *Nanoscale Adv.*, 2019, DOI: 10.1039/C9NA00108E
- [59]: Satesh Gangarapu, Kiran Sunku, P. Suresh Babu et Putla Sudarsanam Springer Nature Switzerland AG 2020. « Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology ». https://doi.org/10.1007/978-3-030-10614-0_31-1
- [60]: Chen Weifeng, Guo Lv, Jialu Shen, Dejiang Li, Xiang Liu et Zhongxu Dai. « The Preparation and Application of Polymer/Graphene Nanocomposites ». *Emerging*

- Materials Research 9, n° 3 (1 septembre 2020): 943-59.
- [61]: Ahmad Nafees, Ayesha Kausar et Bakhtiar Muhammad. « Perspectives on Polyvinyl Chloride and Carbon Nanofiller Composite: A Review ». *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55, n° 10 (2 juillet 2016): 1076-98.
- [62]: Xu Yuxi, Wenjing Hong, Hua Bai, Chun Li et Gaoquan Shi. « Strong and Ductile Poly (Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide Composite Films with a Layered Structure ». *Carbon* 47, n° 15 (décembre 2009): 3538-43.
- [63]: Chee W. K., H. N. Lim, N. M. Huang et I. Harrison. « Nanocomposites of Graphene/Polymers: A Review ». *RSC Advances* 5, n° 83 (2015): 68014-51.
- [64]: Adak B., Joshi, M., & Butola, B. S. « Polyurethane/ functionalized-graphene nanocomposite films with enhanced weather resistance and gas barrier properties ». *Composites Part B: Engineering*, 176(2), 107303(2019).
- [65]: Wang, Libing, Xinyi Wei, Gang Wang, Shuai Zhao, Jian Cui, Ailin Gao, Guangfa Zhang, et Yehai Yan. « A Facile and Industrially Feasible One-Pot Approach to Prepare Graphene-Decorated PVC Particles and Their Application in Multifunctional PVC/Graphene Composites with Segregated Structure ». *Composites Part B: Engineering* 185 (mars 2020): 107775. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107775>.
- [66]: Deshmukh, Kalim, et Girish M. Joshi. « Thermo-Mechanical Properties of Poly (Vinyl Chloride)/Graphene Oxide as High Performance Nanocomposites ». *Polymer Testing* 34 (avril 2014): 211-19. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.01.015>.
- [67]: Hu Jiamei, Xin Jia, Cuihua Li, Zhiyuan Ma, Guoxiang Zhang, Wenbo Sheng, Xiulan Zhang et Zhong Wei. « Effect of Interfacial Interaction between Graphene Oxide Derivatives and Poly (Vinyl Chloride) upon the Mechanical Properties of Their Nanocomposites ». *Journal of Materials Science* 49, n° 7 (avril 2014): 2943-51.
- [68]: Babaie A., Rezaei, M. et Sofla, R. L. M. « Investigation of the effects of polycaprolactone molecular weight and graphene content on crystallinity, mechanical properties and shape memory behavior of polyurethane/graphene nanocomposites ». *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 96, 53–68 (2019).
- [69]: Jiang Lei, Xiao-Ping Shen, Ji-Li Wu et Ke-Cheng Shen. « Preparation and

- Characterization of Graphene/Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposites ». *Journal of Applied Polymer Science* 118, n° 1 (5 octobre 2010): 275-79.
- [70]: Brandenburg Ricardo Fischer, Carlos Mauricio Lepienski, Daniela Becker et Luiz Antonio Ferreira Coelho. « Influence of mixing methods on the properties of high density polyethylene nanocomposites with different carbon nanoparticles ». *Matéria (Rio de Janeiro)* 22, n° 4 (2 octobre 2017).
- [71]: Feizi S., Mehdizadeh, A., Hosseini, M. A., Jafari, S. A., & Ashtari, P. « Reduced graphene oxide/polymethyl methacrylate (rGO/PMMA) nanocomposite for real time gamma radiation detection ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 940, 72–77 (2019).
- [72]: Baruah B., Kumar A., Umapathy G. R. et Ojha, S. « Enhanced electrocatalytic activity of ion implanted rGO/ PEDOT:PSS hybrid nanocomposites towards methanol electro-oxidation in direct methanol fuel cells ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 840, 35–51(2019).
- [73]: Duan Xiaochao, Bin Yu, Tonghui Yang, Yanpeng Wu, Hao Yu et Tao Huang. « In Situ Polymerization of Nylon 66/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites ». *Journal of Nanomaterials* 2018 (13 septembre 2018): 1-9.
- [74]: Maddu A, R A Nugroho, E Rustami, S Arjo et M Hidayat. « Synthesis of graphene/polyaniline nanocomposite for supercapacitor electrodes ». *Journal of Physics: Conference Series* 1171 (février 2019): 012043.
- [75]: Firdaus S. Muhammad, A. S. Anasyida, S. A. Zubir et M. Mariatti. « Graphene/polyaniline nanocomposites: Effect of surfactant and fabrication methods », 020029. Penang, Malaysia, 2020.
- [76]: Kim Hyunwoo, Yutaka Miura et Christopher W. Macosko. « Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity ». *Chemistry of Materials* 22, n° 11 (8 juin 2010): 3441-50.
- [77]: You Feng, Dongrui Wang, Jianping Cao, Xinxin Li, Zhi-Min Dang et Guo-Hua Hu. « In Situ Thermal Reduction of Graphene Oxide in a Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene Triblock Copolymer via Melt Blending: In Situ Thermal Reduction of GO in SEBS Matrix ». *Polymer International* 63, n° 1 (janvier 2014): 93-99.
- [78]: Wu Wei, ChengKen Wu, Haiyan Peng, Qijun Sun, Li Zhou, Jiaqing Zhuang,

- Xianwu Cao, V.A.L. Roy et Robert K.Y. Li. « Effect of Nitrogen-Doped Graphene on Morphology and Properties of Immiscible Poly (Butylene Succinate)/Polylactide Blends ». *Composites Part B: Engineering* 113 (mars 2017): 300-307.
- [79]: Al-Hartomy Omar A., Falleh Al-Solamy, Ahmed A. Al-Ghamdi, M.A. Ibrahim, Nikolay Dishovsky et Farid El-Tantawy. « Pressure Sensors Based on Polyvinyl Chloride/Graphite/Nickel Nanocomposites ». *Journal of Elastomers & Plastics* 43, n° 2 (mars 2011): 137-53.
- [80]: Stankovich Sasha, Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguyen et Rodney S. Ruoff. « Graphene-Based Composite Materials ». *Nature* 442, n° 7100 (juillet 2006): 282-86.
- [81]: Broza Georg, Kazimierz Piszczek, Karl Schulte et Tomasz Sterzynski. « Nanocomposites of Poly (Vinyl Chloride) with Carbon Nanotubes (CNT) ». *Composites Science and Technology* 67, n° 5 (avril 2007): 890-94.
- [82]: Singh Virendra, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker et Sudipta Seal. « Graphene Based Materials: Past, Present and Future ». *Progress in Materials Science* 56, n° 8 (octobre 2011): 1178-1271.
- [83]: Shen Yuxia, Tao Jing, Weijie Ren, Jiewei Zhang, Zhi-Guo Jiang, Zhong-Zhen Yu et Aravind Dasari. « Chemical and Thermal Reduction of Graphene Oxide and Its Electrically Conductive Polylactic Acid Nanocomposites ». *Composites Science and Technology* 72, n° 12 (juillet 2012): 1430-35.
- [84]: Patole Archana S., Shashikant P. Patole, Hyuck Kang, Ji-Beom Yoo, Tae-Ho Kim et Jeong-Ho Ahn. « A Facile Approach to the Fabrication of Graphene/Polystyrene Nanocomposite by in Situ Microemulsion Polymerization ». *Journal of Colloid and Interface Science* 350, n° 2 (octobre 2010): 530-37.
- [85]: Dandapani Dandapani et K Devendra. « Thermal Properties of Graphene based Polymer Nanocomposites ». *Indian Journal Of Science And Technology* 15, n° 45 (5 décembre 2022): 2508-14.
- [86]: Valapa Ravibabu, Sameer Hussain, Parmeswar Krishnan Iyer, G. Pugazhenthii et Vimal Katiyar. « Influence of Graphene on Thermal Degradation and Crystallization Kinetics Behaviour of Poly (Lactic Acid) ». *Journal of Polymer Research* 22, n° 9 (septembre 2015): 175.

- [87]: Kuila Tapas, Saswata Bose, Chang Eui Hong, Md Elias Uddin, Partha Khanra, Nam Hoon Kim et Joong Hee Lee. « Preparation of Functionalized Graphene/Linear Low Density Polyethylene Composites by a Solution Mixing Method ». Carbon 49, n° 3 (mars 2011): 1033-37.
- [88]: Imen SMAOUI. « Elaboration et caractérisation de nanocomposites xnbr /graphene pour des applications tribologiques». Thèse de doctorat, École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisie, 2017.
- [89]: Wilczewski Sławomir, Katarzyna Skórczewska, Jolanta Tomaszewska et Krzysztof Lewandowski. « Structure and Properties of Poly (Vinyl Chloride)/Graphene Nanocomposites ». Polymer Testing 81 (janvier 2020): 106282.

Chapitre III :
Graphène, oxyde
de graphène et
membranes
polymères :
Synthèse et
Caractérisation

III.1. Introduction

À ce jour, diverses techniques ont été développées pour synthétiser le graphène et ses dérivés. Bien que ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients, l'exfoliation électrochimique, le CVD et l'oxydation suivie d'une réduction semblent être les plus prometteuses [1]. L'exfoliation électrochimique présente des alternatives éventuelles pour produire de graphène, impliquant des électrolytes et un courant ou une tension électrique, l'électrode de travail en graphite est amenée à se corroder en feuillets de graphène par oxydation anodique ou réduction cathodique [2]. Cependant, l'OG est produit par l'oxydation du graphite selon les méthodes chimiques proposées par Brodie, Hummer's et Staudenmeier. La méthode de Hummer's est la plus utilisée vu la possibilité de varier et modifier les agents oxydants utilisés pour exfolier le graphite [3,4].

Les membranes polymères sont aujourd'hui le principal objet de recherche en raison de leurs diversités, de leurs bonnes flexibilités, de leurs techniques de fabrication simples et de leurs résistances chimiques et mécaniques. Une large gamme de matériaux polymères est utilisée pour la fabrication des membranes, parmi ces matériaux on trouve le polychlorure de vinyle (PVC) [5]. Le PVC a attiré une grande attention en tant que matériau membranaire en raison de ses propriétés fascinantes, à savoir une bonne résistance mécanique, une grande stabilité physique et chimique et un faible coût [5].

Actuellement, le graphène et l'OG sont considérés comme des candidats idéals en tant que nanocharges prometteurs pour les membranes polymères. Leur utilisation présente plusieurs avantages par rapport aux autres nanomatériaux qui permettent d'obtenir des matériaux légers et très résistants [6]. Plusieurs membranes polymère/graphène/oxyde de graphène ont été développées. Des études ont confirmés que les propriétés des membranes s'améliorent avec le taux de nanocharges incorporées. Par exemple, dans le cas des membranes PVC/GO avec 0,1 % d'OG, les propriétés mécaniques et l'hydrophilie ont été amélioré [7].

Ce chapitre est focalisé sur la synthèse et la caractérisation physico-chimique et structurale des nanofeuillets de GE et OG ainsi leur utilisation dans la préparation des membranes à base du PVC.

III.2. Matériaux utilisés

En général, le choix de la matrice a un grand impact sur les propriétés finales des matériaux. Par conséquent, notre choix s'est porté sur le PVC en raison de ses propriétés fascinantes. En effet, le choix de la combinaison du PVC avec le G et OG pour la production

des membranes polymères lui permet une utilisation dans une variété d'applications membranaires pour une technologie avancée.

III.2.1. Polychlorure de vinyle (PVC)

Le PVC est un polymère thermoplastique que l'on obtient par polymérisation en suspension, en masse ou en émulsion du chlorure de vinyle (figure III.1).

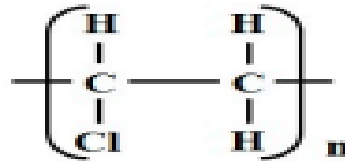


Figure III.1 : Structure du polychlorure du vinyle (PVC).

Le PVC utilisé pour cette étude provient de SIGMA ALDRICH sous forme de poudre blanche inodore, ses caractéristiques sont détaillées ci-dessous (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Caractéristiques du Polychlorure de vinyle

Synonyme	Polychlorure de vinyle
Apparence	poudre blanche inodore.
Famille	Polyvinyliques
Formule	$(C_2H_3Cl)_n$
Masse molaire	$62,498 \pm 0,004 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique	$1,38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
T° transition vitreuse	80 °C
T° fusion	>180 °C

III.2.2. Nanocharges

Le GE et l'OG synthétisés dans cette étude ont été utilisés comme nanocharges pour la préparation des membranes polymères. Pour la préparation du GE, la source du graphite sont les tiges des batteries utilisées. Le graphite, avec des particules de tailles inférieure à 20 μm , a été récupéré par recyclage des moules de forage pour la préparation du OG.

III.2.3. Réactifs et solvant

Le permanganate de potassium (KMnO_4 , 99,5 %), l'acide sulfurique (H_2SO_4 , 97 %), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30 %), l'acide hydrochlorique (HCl , 38 %), le nitrate de sodium (NaNO_3 , 99 %), tous ces produits sont fournis par Sigma-Aldrich.

Le débutyle sébacate (DBS) est un solvant organique capable de dissoudre une large gamme de polymères tel que le PVC. En raison de sa non-toxicité et de ses performances à basse température, il est utilisé dans divers domaines. Le DBS utilisé dans ce travail est un

liquide visqueux, vendu par la société Sigma-Aldrich. Les caractéristiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques du Dibutyle sébacate

Synonyme	Dibutyle sébacate
Apparence	Liquide claire
Formule	$C_{18}H_{34}O_4$
Poids moléculaire	314,47 g/mol
Viscosité	8,4 mm ² /s à 25 °C
Densité	0,94 g/cm ³
Point d'ébullition	178-179 °C
Température de stockage	Température ambiante

III.3. Synthèse du graphène par la méthode électrochimique

Depuis sa découverte en 2004, plusieurs méthodes de synthèse du graphène ont été proposées parmi lesquelles on peut indiquer l'exfoliation micromécanique [8], le dépôt chimique en phase vapeur [9] et l'ouverture des nanotubes de carbone [10]. La technique de l'exfoliation électrochimique du graphite en solution d'acide sulfurique semble la plus utilisée [11].

Dans notre travail, nous avons choisi la méthode d'exfoliation électrochimique pour la synthèse du graphène. Pour cela, nous avons utilisé du graphite provenant de déchets de batteries comme électrodes et des bains d'électrolyte (cellule électrochimique) composés d'acide sulfurique et d'eau distillée pour le processus d'exfoliation afin d'obtenir des feuilles minces de graphène de haute qualité et de grande surface.

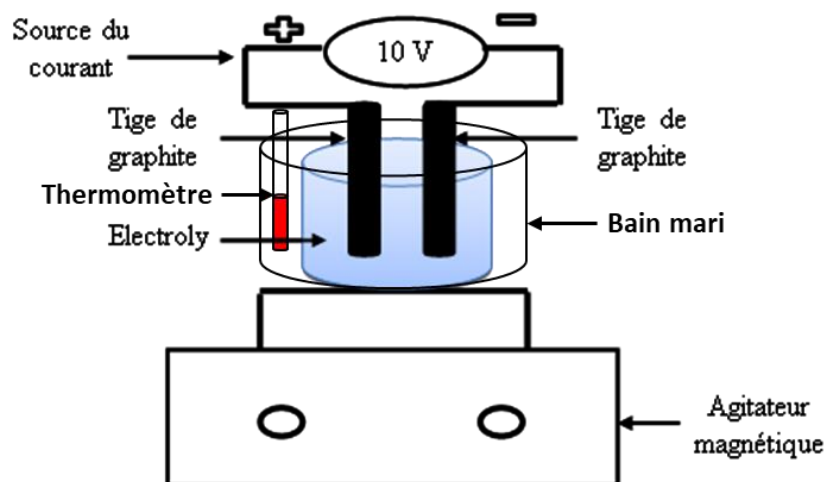


Figure III.2: Illustration schématique de synthèse électrochimique du graphène [12].

Dans un processus électrochimique typique, un système à deux électrodes est utilisé dans lequel une tige de graphite agit comme une anode et l'autre tige agit comme une cathode dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (Figure III.2). L'électrolyte est composé de 100 ml de solution aqueuse avec un rapport volumique de 1/4 de H_2SO_4 (97 %) et H_2O . Une tension continue de 10 Volts a été appliquée entre les électrodes de graphite pendant 1 h et demie jusqu'à la conversion totale de la tige de graphite en feuilles de graphène.

La solution aqueuse de graphène obtenue est centrifugée et lavée plusieurs fois à l'eau distillée après sonication pendant une demi-heure. Enfin, notre graphène, nommé GE, est séché pendant 24 heures à $60^\circ C$. Enfin, la poudre de graphène obtenu est prête à être soumise à l'étude, à savoir, la caractérisation avant l'étape de préparation des membranes.

III.4. Synthèse de l'OG par la méthode de Hummer's

Dans le cadre de cette étude, l'OG a été synthétisé en se basant sur l'approche de Hummer's [4], la figure III.3 fait état de la synthèse de l'OG à partir du graphite.

Une quantité de 2 g graphite et 2,5 g de nitrate de sodium ($NaNO_3$) ont été mélangés dans 108 ml de H_2SO_4 (97 %). L'expérience a été maintenue dans un bain de glace sous agitation continue pendant 60 min. Ensuite, le $KMnO_4$ (15 g) a été additionné lentement sur une période de 2 heures.

Après l'enlèvement du bain de glace, le mélange a été agité à $35^\circ C$ pendant 2 jours jusqu'à l'obtention d'un mélange brunâtre pâteux. Le mélange obtenu a été dilué lentement avec 100 ml d'eau distillée donnant une réaction exothermique permettant à la solution d'atteindre une température de $98^\circ C$ et la couleur a changé en couleur brune. Pour compléter la réaction, la solution a été agitée pendant 30 min à $98^\circ C$. La solution a été diluée par une grande quantité d'eau distillée (200 ml), et neutralisée par une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30%) pour convertir le permanganate résiduel et le MnO_2 formé par la réaction en des ions de manganèse solubles jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. La solution a été diluée avec une solution de 5 % d' HCl . Pour éliminer les impuretés, le mélange a été lavé avec de l'eau déminéralisée (DI). Le produit est soumis à un traitement par ultrason pendant 30 minutes afin d'exfolier les feuillets de l'oxyde de graphite et obtenir l'OG. Ce dernier a été récupéré par centrifugation. L'OG résultant a été séché pendant 24 h, à $60^\circ C$.

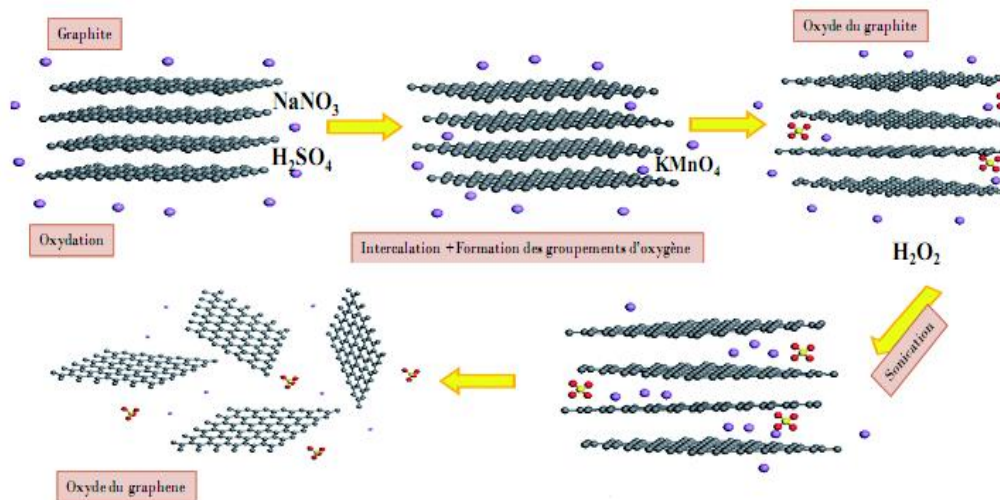


Figure III.3: Synthèse de l'OG à partir du graphite par la méthode de Hummer's.

III.5. Elaboration des membranes polymères PVC/GE et PVC/GO

La fabrication de membranes polymères est principalement basée sur la méthode d'inversion de phase. Dans cette étude, les membranes dont la matrice polymère est le PVC sont préparées suivant le protocole schématisé sur la figure III.4:

- ❖ Disperser une masse de GE et/ou d'OG (5 %) dans une émulsion de DBS sous vibration ultrasonique à température ambiante pendant 15 minutes.
- ❖ Après la dissolution totale, on ajoute sous agitation une quantité donnée de PVC au mélange (GE et/ou GO/DBS).
- ❖ Après un temps d'agitation supplémentaire, la solution ainsi obtenue est versée dans un moule de 4 cm de diamètre.
- ❖ Le moule est mis dans une étuve à 423 °K pendant 1,5 h, et la membrane ainsi obtenue est enlevée du moule à l'aide d'une pince.

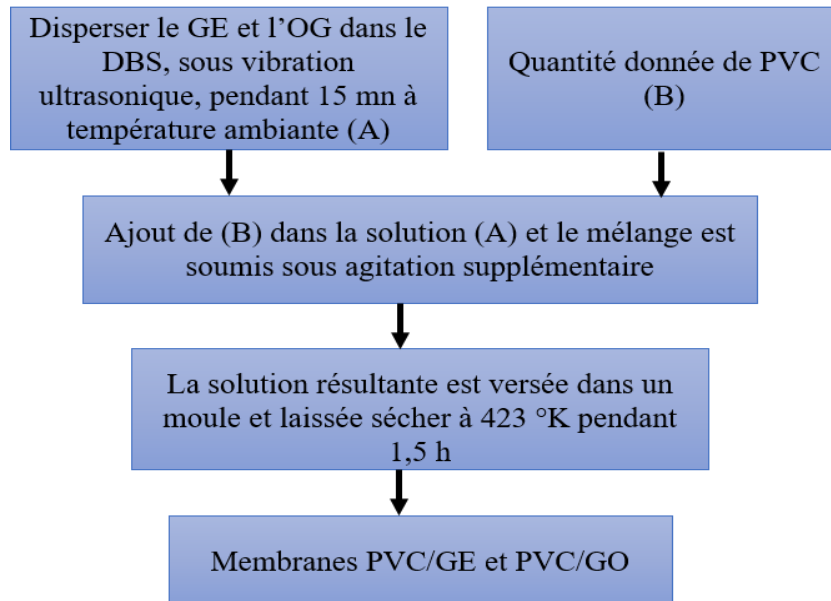


Figure III.4: Protocole de synthèse des MMs.

III.6. Technique de caractérisation

Les morphologies microscopiques des échantillons ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB ; Quanta FFG 250.). Les structures des matériaux ont été caractérisés par l'analyseur de spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR ; JASCO V 770) et par diffraction de rayons X (XRD ; D8 Advance Eco diffractogramme Bruker) fonctionnant avec un tube de cuivre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$).

Un analyseur thermogravimétrique (TA Instruments, SDT600) a été utilisé pour déterminer la stabilité thermique des échantillons. Une spectroscopie Raman (Invia de Renishaw) avec un rayonnement laser monochromatique (Ar +) d'une longueur d'onde de 514,5 nm a été utilisée pour caractériser le GE et l'OG. Un analyseur BET (Gemini VII 4.00) a été utilisé pour déterminer la surface spécifique, la taille et le volume des pores des matériaux. La surface a été déterminée en rapportant la quantité d'azote adsorbée à la surface à la pression de l'azote. Ces paramètres ont été calculée à l'aide de la méthode BET et BJH.

III.6.1. Caractérisation du GE et OG synthétisés

III.6.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une excellente technique pour étudier la micro et/ou la nanostructure, la topographie et la répartition des différentes phases des échantillons. Afin de vérifier l'état de nos matériaux étudiés et pour observer la morphologie de nos échantillons à l'échelle nanométrique, nous avons utilisé un MEB de type Quanta FFG 250. Les images à différents grossissements 200, 12000 et 24000 du GE sont présentées dans la figure III.5.

D'après la figure III.5, il est clair que les images MEB confirment que le graphite a été exfolié en feuillets de GE multicouches, enchevêtrés en raison de leur superposition les uns sur les autres. Les images MEB montrent que le GE synthétisé a une structure lisse.

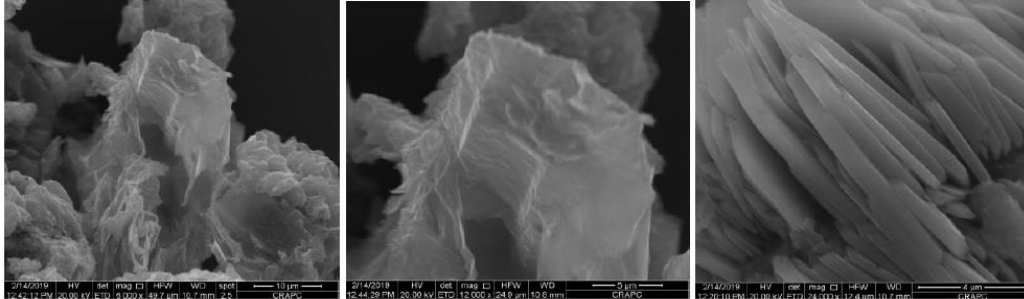


Figure III.5: Images MEB du GE.

La figure III.6 présente les images MEB de l'OG, cette figure montre clairement comment les feuillets sont larges, homogènes et enchevêtrés. Le grossissement de l'image MEB montre la présence de plis et d'îlots aux bords des feuillets de l'OG.

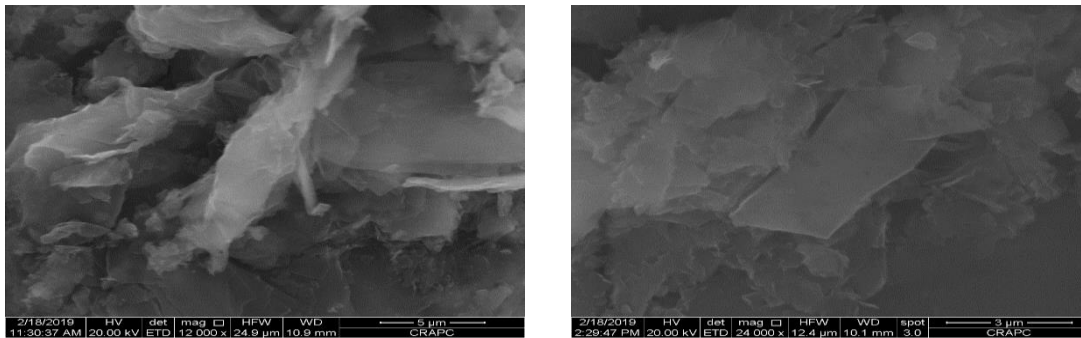


Figure III.6: Images MEB de l'OG.

III.6.1.2. IRTF

L'étude de la composition chimique du GE a été analysée par IRTF et le spectre obtenu est présenté dans la figure ci-dessous.

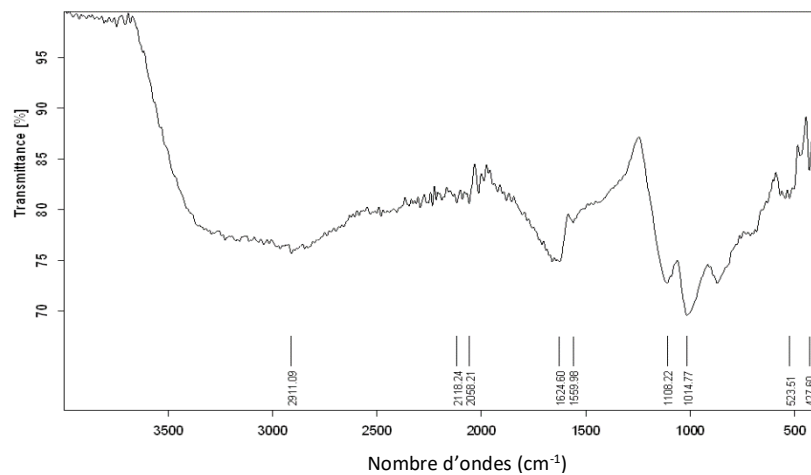


Figure III.7: Spectres IRTF du GE.

Le spectre du GE montre une large bande à $3500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ attribué à la vibration d'élongation de la liaison -OH résultant de la molécule d'eau absorbée, ce qui explique la présence de groupements hydroxyles [13]. La bande à 1559 cm^{-1} peut être désigner à la vibration d'élongation et de flexion des molécules d'eau. La bande à 1624 cm^{-1} provient de la liaison aromatique $\text{C}=\text{C sp}^2$. La bande à 1014 cm^{-1} correspond aux groupements alkoxy C-O . Les résultats DRX et FT-IR ont également démontré la réussite de la synthèse du GE.

Le spectre de l'OG montre l'existence de plusieurs bandes d'absorption, qui confirme la présence d'une variété de groupement oxygénés sur les surfaces et les bords de chaque plan graphitique et donc l'oxydation du graphite en OG (figure III.8).

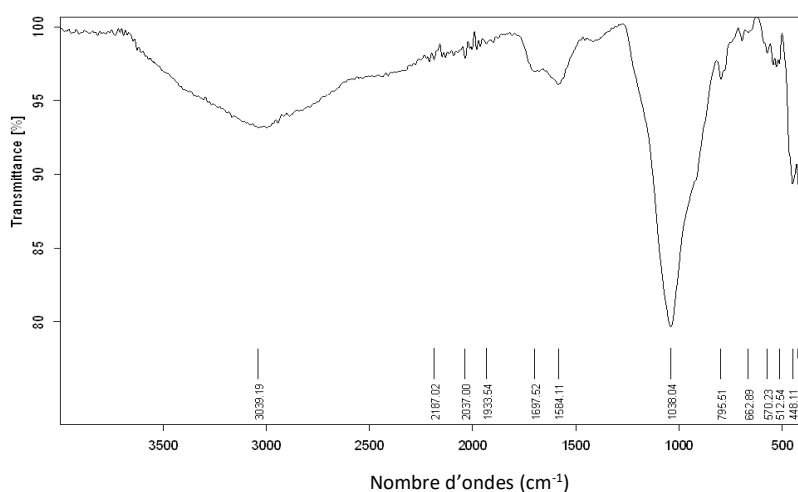


Figure III.8: Spectres IRTF de l'OG

Le spectre d'OG présente une large bande à 3039 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation de la liaison -OH , ce qui prouve la présence de groupements hydroxyles de la molécule d'eau absorbée dans l'OG-H [13]. La bande à 1401 cm^{-1} provient du groupe C-OH . La bande à 1697 cm^{-1} et 1038 cm^{-1} correspondant aux groupements carboxyle $\text{C}=\text{O}$ et alkoxy C-O respectivement [14].

III.6.1.3. Diffraction des rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X (XRD) est la technique la plus utilisée pour la caractérisation générale des matériaux cristallins. Les diffractogrammes RX obtenu pour le graphite, GE et l'OG synthétisés sont présentés dans les figures III.9 et III.10. La DRX permet de déterminer les paramètres de la maille cristalline, tels que la distance inter réticulaire.

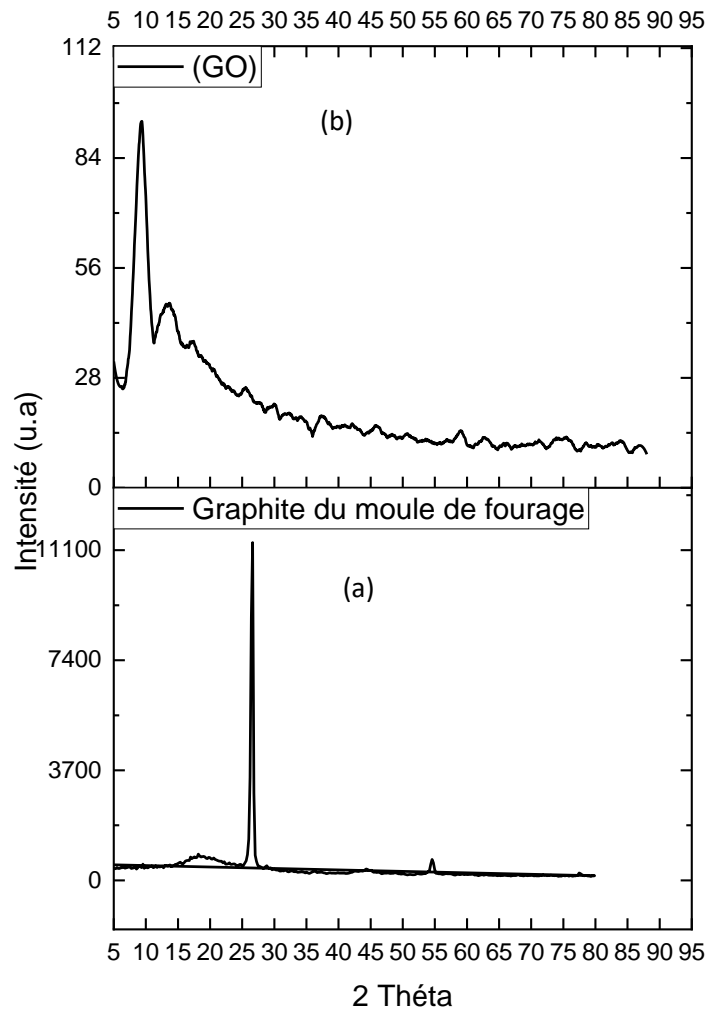


Figure III.9: Diffractogramme RX du (a) Graphite du moule de forage et (b) OG.

Le spectre de diffraction des rayons X du graphite, récupéré du moule de forage (figure III.9 (a)), présente un pic principal est unique et bien défini, cela indique que le graphite est de bonne qualité à un angle de diffraction de $2\theta = 26,5^\circ$. Ce pic correspond à la diffraction des rayons X par les feuillets du graphite, qui sont disposés de manière régulière dans le cristal avec une distance inter réticulaire $d = 3,5 \text{ \AA}$.

Comme le montre le diffractogramme RX de la figure III.9 (a), l'OG présente un pic de diffraction à $2\theta = 10,34^\circ$ correspondant au plan (001), ce qui est en accord avec la littérature [14,15], avec une distance d d'environ $8,546 \text{ \AA}$. Cette valeur est supérieure à celle de graphite qui est de $3,5 \text{ \AA}$, cela est attribué à l'insertion des molécules d'eau et des groupes fonctionnels oxygénés entre les feuillets de l'OG lors de l'oxydation du graphite par la méthode de Hummer's [16,17,18].

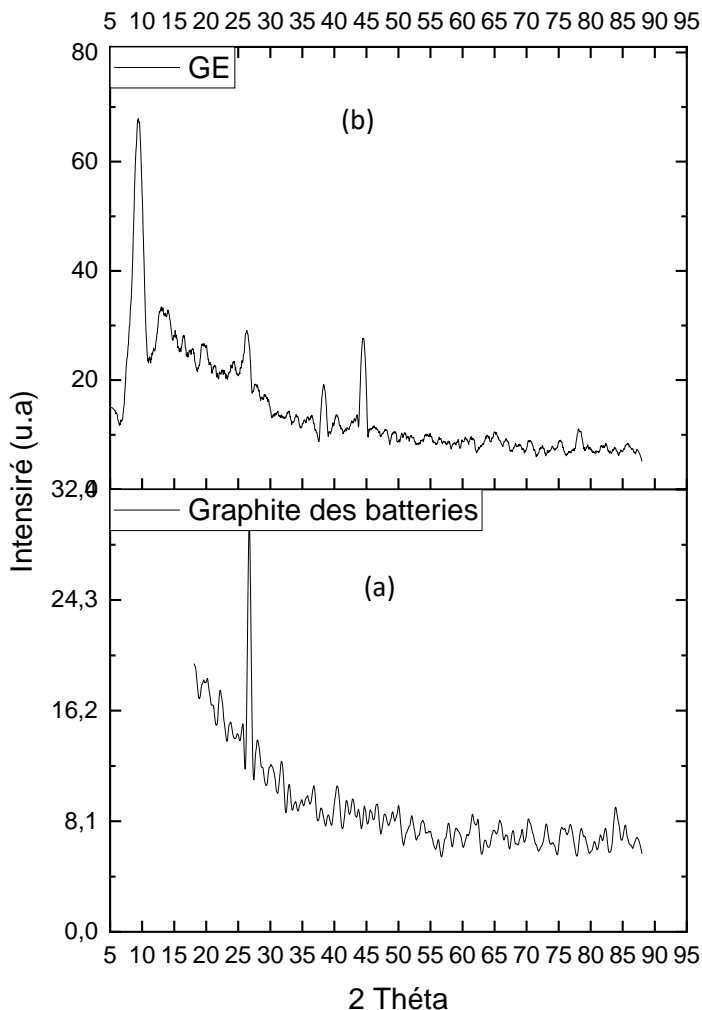


Figure III.10: Diffractogramme RX du (a) graphite des batteries et (b) GE.

Le diffractogramme RX du graphite des batteries et GE sont présentés dans la figure III.10. Le spectre RX du graphite figure III.10 (a) présente un pic à $2\theta = 26^\circ$ correspondant au plan (002). Des pics secondaires ont été enregistrés indiquant que le graphite contient des défauts ou des impuretés. Après le processus d'exfoliation électrochimique du graphite afin d'obtenir le GE, le diffractogramme montre un pic de diffraction à $2\theta = 10^\circ$ correspondant aux plans (001) des feuillets du GE. Un autre pic est observé à $2\theta = 44,9^\circ$ et correspond aux plans (100) [19].

L'intensité de tous les pics est réduite indiquant la diminution de la cristallinité du graphite après le processus d'exfoliation. L'augmentation de l'espacement d dans le GE synthétisé indique l'intercalation des groupes fonctionnels oxygénés entre les couches du graphite et

donc le graphène est formé avec succès [20]. Les résultats indiquent qu'il y a des réarrangements de la structure du graphite vers le graphène.

III.6.1.4. Analyse par ATG

L'étude de la stabilité thermique du graphène est un facteur crucial à prendre en compte pour cela l'évaluation du comportement thermique du GE est menée par l'ATG. La Figure III.10 illustre le thermogramme ATG du GE, où l'évolution de la perte de masse en fonction de la température est observée.

Comme le montre la figure III.11, le GE se décompose en deux étapes. La première étape se produit entre 70 et 100 °C, cela due à l'élimination de l'eau absorbée contenue dans la structure du GE : c'est la déshydratation avec une perte de masse de 4%. Ensuite, une deuxième étape se produit entre 100 et 500 °C correspondant à la décomposition des groupes fonctionnels tels que les hydroxyles et les carboxyles [21,22,23].

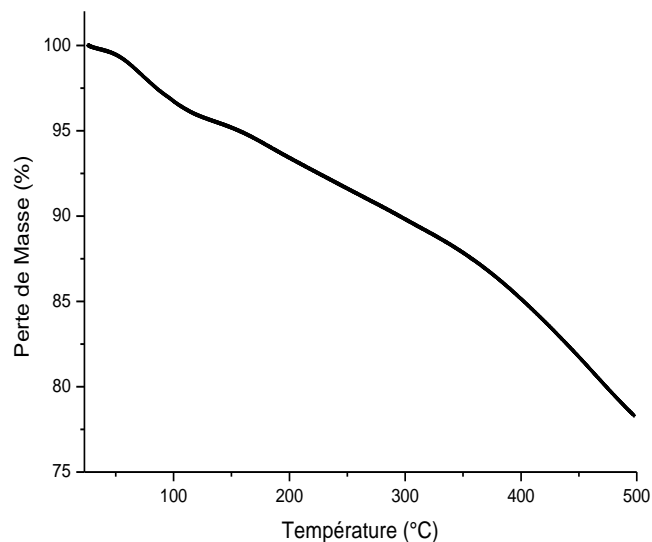


Figure III.11: Thermogramme ATG du GE.

La stabilité thermique et la perte de masse de l'OG, préparé par la méthode de Hummers, sont étudiées par l'ATG et la Figure III.12 montre les étapes de dégradation. D'après le thermogramme, une première perte de masse de l'GO est de 9 % à 98°C attribuée à l'élimination de l'eau absorbée dans sa structure. Une deuxième perte de poids se produit à 208 °C avec un pourcentage de 29 %, cette perte est due à la décomposition des groupements fonctionnels oxygénés.

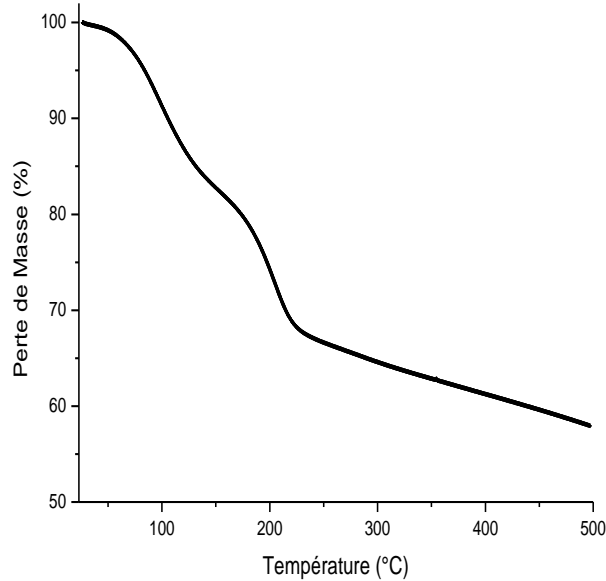


Figure III.12: Thermogramme ATG de l'OG.

III.6.1.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non-destructive d'observation et de caractérisation permettant l'analyse de la composition moléculaire et d'étudier les propriétés structurales du matériau. Elle est utilisée pour caractériser les atomes de carbone hybridés sp^2 et sp^3 .

Les spectres Raman du graphène se composent généralement de trois pics caractéristiques tels que D et G, respectivement [1]. Le pic G provient de l'étirement dans le plan des atomes de C hybridés sp^2 et les matériaux graphitiques. Le pic G est très sensible aux effets de contrainte dans le système sp^2 et peut donc être utilisé pour observer le changement de la surface du graphène. Le pic D apparaît en raison des défauts structuraux. La présence de désordre dans les systèmes hybrides de carbone sp^2 donne lieu à des spectres Raman de résonance et fait de la spectroscopie Raman l'une des techniques les plus sensibles pour caractériser le désordre des matériaux de carbone sp^2 . Le rapport des intensités des pics G et D est un indicateur général de l'ordre structural et donc de la qualité du graphène.

La figure III.13 illustre le spectre Raman du graphite, et montre deux pics à 1328 cm^{-1} et 1573 cm^{-1} attribués à la bande D et G, respectivement. Ces bandes sont liées au désordre des carbones de bord et à l'étirement des atomes de carbones hybridés sp^2 [24]. D'autre part, le spectre montre aussi un pic à 2663 cm^{-1} attribués à la bande 2D qui est à l'origine d'une double résonance du réseau à deux phonons [24,25].

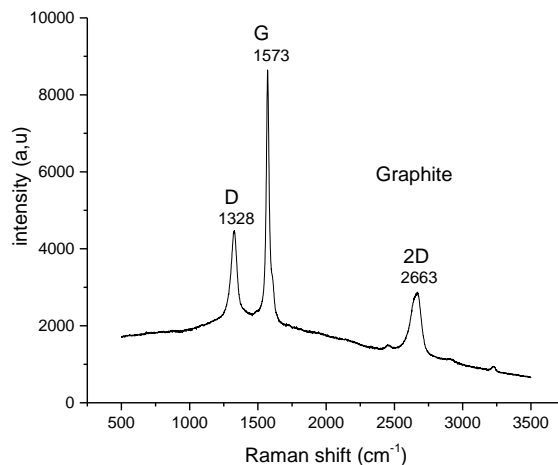


Figure III.13: Spectre Raman du graphite.

La figure III.14 représente le spectre Raman du GE. Il se compose de quatre pics dans la gamme de 1300-3300 cm⁻¹, en particulier à 1350 cm⁻¹, 1573 cm⁻¹, 2628 cm⁻¹ et 2960 cm⁻¹. Le pic à 1350 cm⁻¹ correspond à la bande D dû au désordre dans l'hybridation sp². Le pic G situé à 1573 cm⁻¹ représente la vibration planaire des atomes de carbone. Le pic 2D à 2628 cm⁻¹ fait ressortir le nombre de couche du graphène.

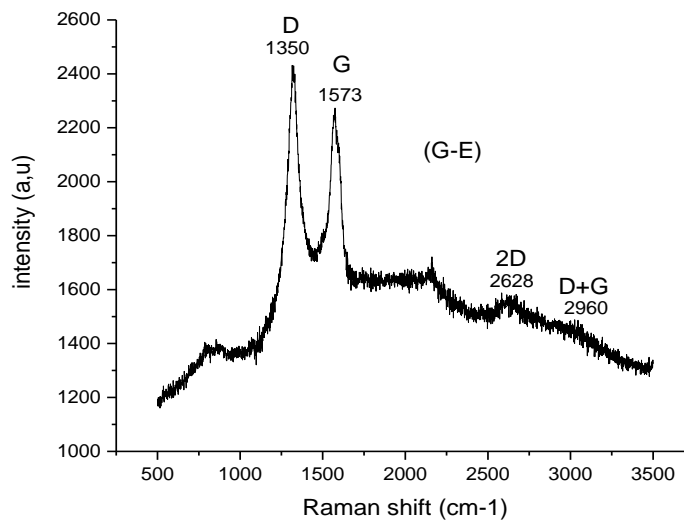


Figure III.14: Spectre Raman du GE.

Le spectre Raman d'OG synthétisé représenté sur la figure III.15 montre une bande D à 1328 cm⁻¹ correspond au désordre dû aux fonctionnalités oxygénées, et une bande G à 1574 cm⁻¹ est due à la vibration d'élongation dans le plan des liaisons C-C du domaine sp².

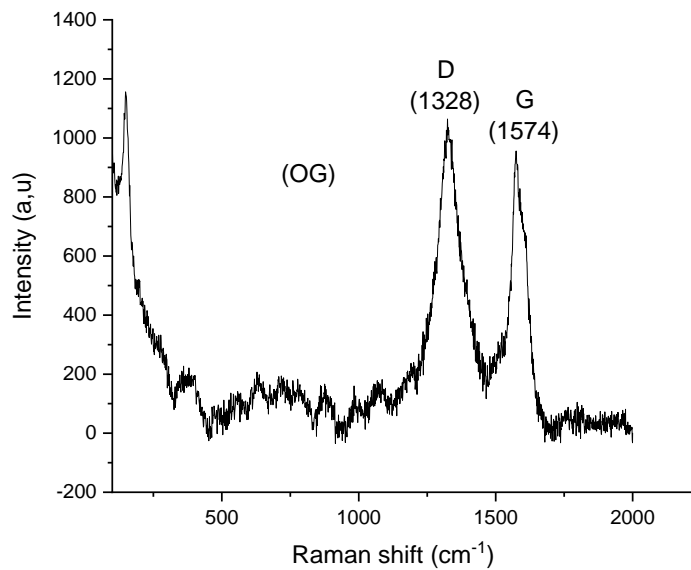


Figure III.15: Spectre Raman de l'OG.

L'augmentation de l'intensité de la bande D à 1328 cm^{-1} montre une excellente indication du processus d'oxydation qui influence la forme/taille des domaines sp^2 dans le plan.

Le rapport I_D/I_G permet d'estimer les défauts existant dans la structure du graphène. Une augmentation du désordre du graphène augmente le rapport I_D/I_G en raison de la diffusion élastique due à l'intensité plus élevée des défauts. Cependant, lorsque la structure du carbone devient plus amorphe, le rapport I_D/I_G diminue. Le tableau ci-dessous résume les valeurs de l'analyse Raman du graphite, GE et OG.

Tableau III.3: Valeurs de l'analyse Raman des différents matériaux

	Echantillon	Graphite	GE	OG
D	Position D (cm^{-1})	1328	1322	1328
	Intensité I_D (u.a)	4411	1322	1009
G	Position G (cm^{-1})	1573	1573	1574
	Intensité I_G (u.a)	8565	2260	936
I_D/I_G		0.52	1.07	1.08

Le rapport entre l'intensité des bandes D et G (I_D/I_G) mesuré pour le graphite, GE et OG sont 0.52 1.07 et 1.08 respectivement. L'augmentation de ce rapport indique la réduction de la taille des domaines sp^2 et l'insertion des groupes fonctionnels oxygénés lors de

processus de l'exfoliation ce qui provoque un désordre sur les bords du carbone en raison d'une oxydation importante [20,24].

III.6.1.6. Analyse et Mesure de Surface Spécifique par (BET)

Pour mesurer la surface spécifique BET du GE et OG, on a utilisé l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote (N_2) illustré sur la Figure III.16.

L'isotherme du GE, selon la classification de l'Union Internationale de la Chimie pure et Appliquée (IUPAC), est de type IV. Une augmentation du volume adsorbé dans la gamme P/P_0 de 0.7 - 1 est attribuée à la condensation capillaire accompagnée d'une boucle d'hystérésis.

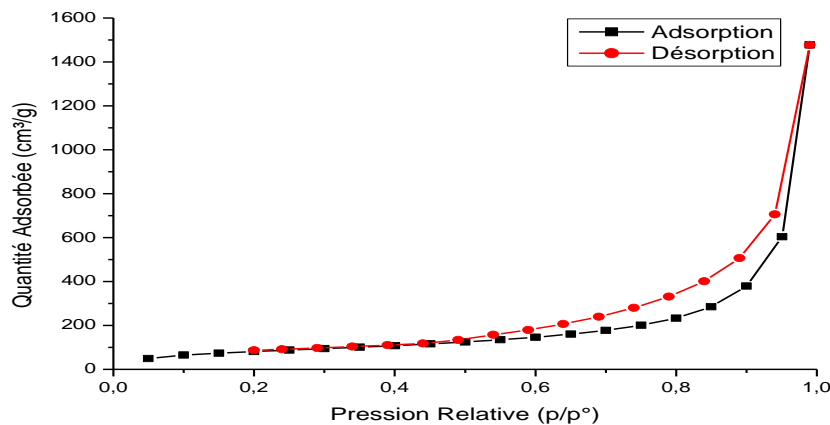


Figure III.16: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du GE.

L'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 de l'OG-H est illustrée sur la Figure III.17. Comme le montre cette figure, l'OG-H présente une isotherme de type IV selon l'IUPAC avec une boucle hystérésis de type H_3 de 0.35 à 0.99 de P/P_0 .

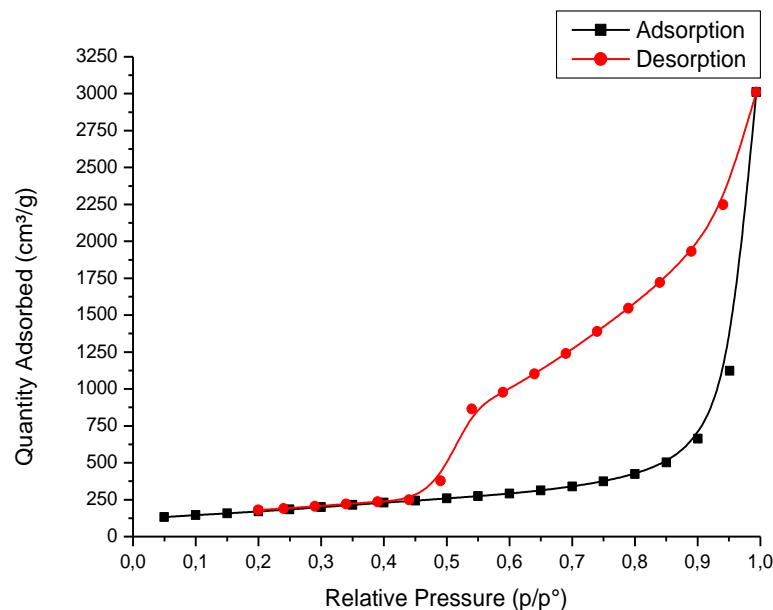


Figure III.17: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'OG.

Les deux formes (Figure III.16 et Figure III.17) confirment que les matériaux sont des matériaux mésoporeux.

Les résultats de la surface spécifique, le volume et le diamètre des pores obtenus par les méthodes BET et BJH sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Résultats des paramètres obtenus par la méthode BET et BJH.

Echantillon	S_{BET} (m ² /g)	$S_{Langmuir}$ (m ² /g)	S_{BJH} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	D_P (Å)
GE	300.312	771.768	354.89	0.588	65.05
OG	624.96	1482.47	1581.62	1.901	48.05

V_P : Volume des pores (cm³/g)

D_P : Diamètres des pores (Å)

La surface spécifique du graphène est généralement comprise entre 200 et 2500 m²/g. Cette valeur dépend de la méthode de préparation du graphène et sur le degré d'exfoliation incomplète et à l'agrégation au cours de la synthèse [16].

La différence de surface spécifique entre le graphène exfolié (GE) et l'OG s'explique par plusieurs facteurs :

La structure du graphène : Le GE est constitué de feuilles de graphène individuelles, tandis que l'OG est constitué de feuillets de graphène empilées. Les feuillets de graphène sont des plans bidimensionnels constitués d'hexagones de carbone.

Le degré d'empilement : L'empilement des feuillets de graphène réduit la surface spécifique. En effet, les feuillets de graphène se recouvrent partiellement, ce qui réduit la surface accessible aux adsorbants.

La taille des feuillets : La taille des feuillets de graphène influe également sur la surface spécifique. Les feuillets de graphène plus petits ont une surface spécifique plus élevée que les feuillets de graphène plus grands.

La méthode de préparation : La méthode de préparation du graphène influence également la surface spécifique et cela dû au chevauchement des feuillets de graphène causés par les forces de Van Der Walls [19,26]. Les méthodes de préparation qui produisent des feuillets de graphène plus petits et moins empilées ont tendance à produire une surface spécifique plus élevée.

Les résultats présentés montrent que la surface S_{BET} du GE est de 300.3126 m²/g, tandis que celle de l'OG est de 624.9633 m²/g. Cette différence s'explique par le fait que l'OG est constitué de feuillets de graphène plus grands et empilées que le GE.

Les résultats montrent également que la surface S_{Langmuir} du GE est de 771.768 m²/g, tandis que celle de l'OG est de 1482.47 m²/g. Cette différence est encore plus importante que pour la surface S_{BET} . Cela s'explique par le fait que la méthode Langmuir est plus sensible aux petites surfaces que la méthode BET.

La méthode BJH est une technique simple et fiable pour déterminer le volume et le diamètre des pores d'un matériau poreux. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser les matériaux utilisés dans les applications de filtration, de sorption et de catalyse. L'explication de la différence de surface BJH entre le graphène exfolié (GE) et l'OG est similaire à celle de la différence de surface BET et Langmuir que nous avons vue précédemment. Dans le cas présent, la surface BJH du GE est de 354,89 m²/g, tandis que celle de l'OG est de 1581,62 m²/g. Cette différence importante s'explique principalement par le degré d'empilement plus élevé des feuillets de l'OG. Il est à noter que la méthode BJH est sensible aux pores de taille plus grande que les méthodes BET et Langmuir. Cela signifie que la différence de surface BJH entre le GE et l'OG peut être encore plus importante que la différence observée pour les autres méthodes.

Le volume des pores déterminés par la méthode BJH à partir de la courbe d'adsorption et désorption de l'isotherme sont de $V_P = 0.588$ (cm³/g) pour GE et 1.901 (cm³/g) pour l'OG. Cette différence importante s'explique principalement par le degré d'empilement plus élevé des feuillets de graphène dans l'OG.

En effet, les feuillets de graphène dans l'OG sont plus grands et plus empilés que les feuillets de graphène dans le GE. Cela réduit le volume des pores interfoliaires dans l'OG.

Le diamètre poreux du GE est de 65,05 Å, tandis que celui de l'OG est de 48,05 Å. Cette différence s'explique principalement par le degré d'empilement plus élevé des feuillets de graphène dans l'OG.

III.6.2. Caractérisation des membranes polymères

III.6.2.1. Caractérisation MEB des membranes PVC/GE et PVC/OG

La caractérisation MEB des membranes PVC/GE et PVC/OG permet d'étudier la morphologie de ces membranes. Les résultats de cette caractérisation peuvent être utilisés pour comprendre les propriétés des membranes.

Les images MEB des membranes PVC/GE et PVC/OG figure III.18 montrent que les deux membranes sont constituées de deux phases : une phase PVC et une phase graphène. La phase PVC est constituée de polymères, qui forment une matrice solide. La phase graphène est constituée de graphène, qui sont dispersés dans la matrice PVC.

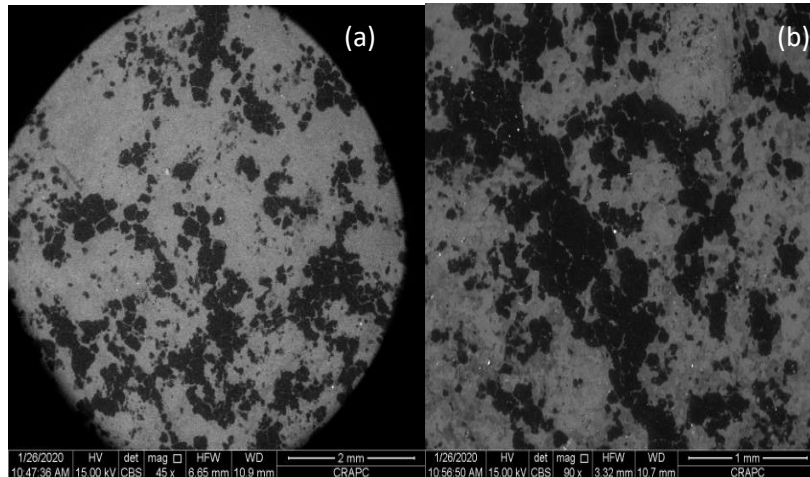


Figure III.18: Images MEB des membranes PVC/G(a) et PVC/OG (b)

Les images MEB des PVC/GE de la figure III.18 montre une dispersion hétérogène de GE dans la matrice polymère. Cela est dû aux interactions développer entre les nanocharges et les groupements fonctionnels du PVC.

III.6.2.2. Caractérisation IRTF des membranes PVC/G et PVC/OG

La figure III.19 représente les spectres IR-TF des PVC, PVC/GE et PVC/OG. Le spectre des PVC présente une bande large à 3450 cm^{-1} correspondant à la liaison -OH . Des bandes caractéristiques à 2958 , 2940 et 2858 cm^{-1} sont attribuées aux élongations asymétriques de C-H, respectivement. Les bandes intenses à 1732 , 1071 et 1025 cm^{-1} sont dû à l'élongation de C-O. Les bandes à 1461 , 963 cm^{-1} dans le spectre FT-IR des PVCsont attribuées à la déformation dans le plan et hors plan de C-H. Les bandes à 1246 cm^{-1} et 1071 cm^{-1} sont dues à l'élongation des C-C. L'élongation de la bande C-Cl a été trouvée à 692 cm^{-1} . Ces résultats confirment l'existence du PVC.

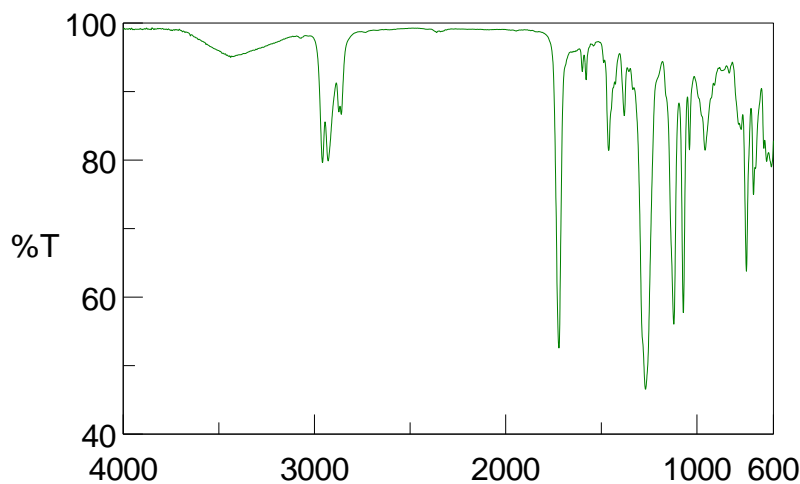


Figure III.19: Spectres IRTF du PVC

Quant au spectre IR-TF des PVC/GE (figure III.20), l'apparition d'une bande à 2450 cm^{-1} est dû à l'absorption du CO_2 de l'air [27]. Une augmentation de l'intensité des pics à 1732 et 1461 cm^{-1} , qui sont attribuées à l'élongation de C-O et la déformation dans le plan de C-H, respectivement. Il n'y a pas de différence marquée dans les spectres pour PVC et PVC/GE. Ces résultats indiquent que l'ajout de graphène en faible quantité n'a pas d'influence significative sur la structure des MM/PVC [28,29].

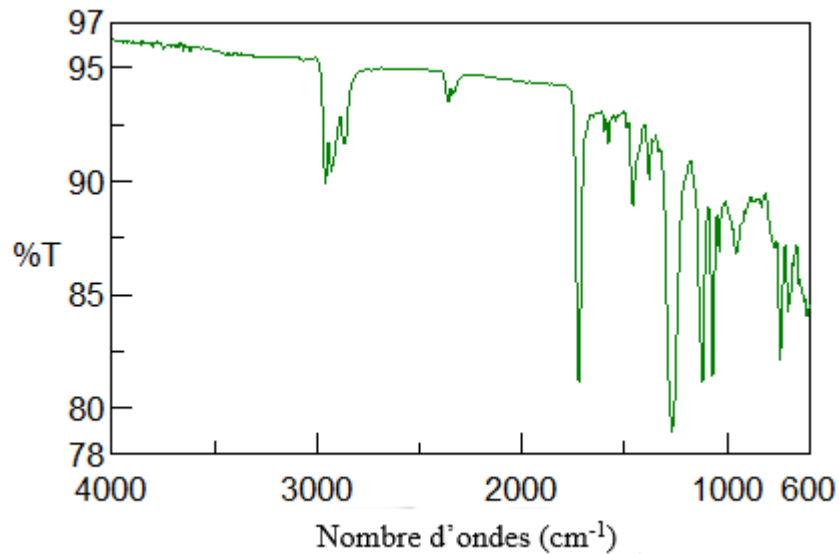


Figure III.20: Spectres IRTF du PVC/GE

La figure III.21 représente le spectre IRTF des PVC/OG. Le spectre présente des bandes caractéristiques à 2958 , 2940 et 2858 cm^{-1} qui sont attribuées aux élongations symétriques et asymétriques de C-H, respectivement. Des bandes apparaissent aux alentours de 2450 cm^{-1} qui sont dû à l'absorption du CO_2 de l'air [30]. Les bandes intenses à 1732 , 1071 et 1025 cm^{-1} sont dû à l'élongation de C-O. Les bandes à 1461 , 963 cm^{-1} dans le spectre FTIR des PVC/OG sont attribuées à la déformation dans le plan et hors plan de C-H. Les bandes à 1246 cm^{-1} et 1071 cm^{-1} sont dues à l'élongation des C-C. L'élongation de la bande C-Cl a été trouvée à 692 cm^{-1} .

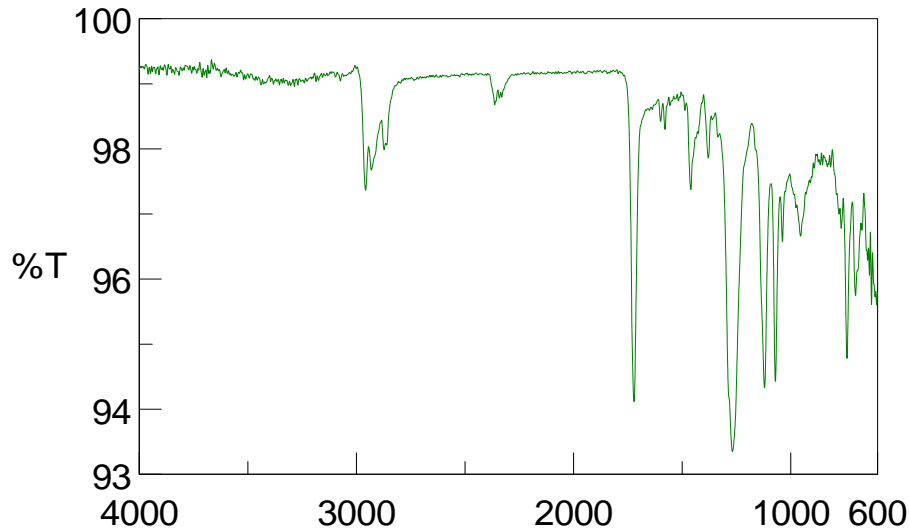


Figure III.21: Spectres IRTF du PVC/OG

III.6.2.3. Etude de la stabilité thermique des membranes PVC/GE et PVC/OG

L'ATG a été menée sur les membranes afin de voir l'influence des interactions développées dans les membranes sur la stabilité thermique. La figure III.22 (a) et (b) représente la perte de masse en (%) en fonction de la température des PVC/GE et PVC/OG. Le thermogramme des PVC/GE montre une bonne stabilité thermique de la membrane dans la gamme de 25 à 200 °C. La présence des différentes interactions entre le PVC et GE dans le matériau lui accorde une structure stable. Une première dégradation commence à 260 °C correspondant à l'élimination du HCl du PVC, formation de polyènes conjugués [31,32] et la décomposition des groupes fonctionnels du GE. Tandis que les dégradations à 318 °C et 440 °C peuvent être attribuées à la décomposition des polyènes conjugués et formation de structures réticulées stables [29,32,33].

Avec l'augmentation de la température, la liaison C-Cl se rompt et donne lieu à un chlore labile (Cl[•]), ce dernier forme une liaison avec l'hydrogène de la liaison C-H voisine résultant le dégagement de HCl et formation des polyènes conjugués, comme illustré sur la figure III.23.

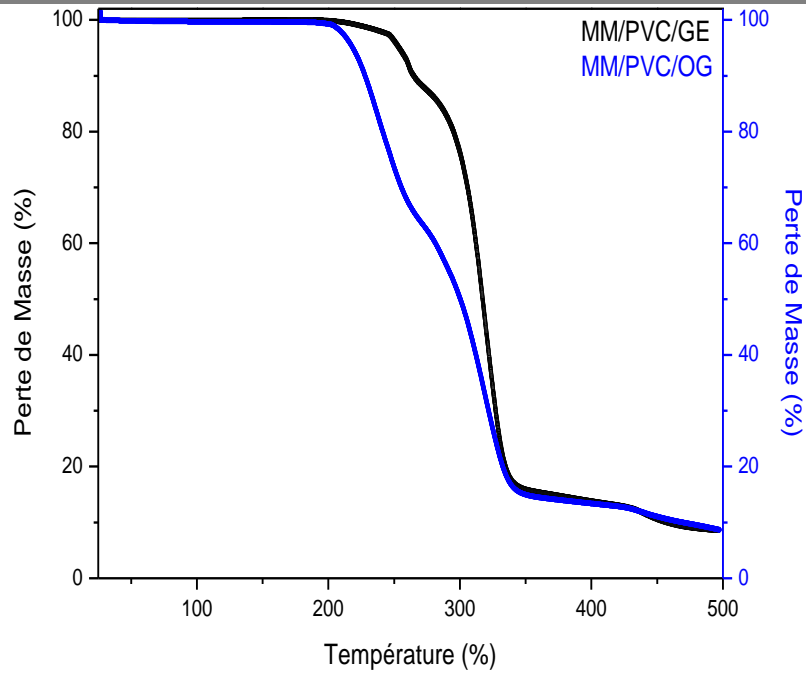


Figure III.22: Thermogrammes ATG des PVC/G et PVC/OG.

Selon la courbe de PVC/OG, la première étape débute à la température ambiante jusqu'à 200 °C où les membranes présentent une stabilité thermique. Une dégradation se produit à 236 °C attribuée à l'élimination des groupes fonctionnels oxygénés du GO. Les dégradations entre 318 et 440 °C sont dû à décomposition des chaînes du polyènes conjugués, ce qui conduit à la formation de composés aromatiques volatils et d'un résidu carboné stable [29].

D'après la figure, la stabilité thermique de MM/PVC/GE est supérieure à celle de MM/PVC/OG. L'incorporation du GE n'accélère pas la dégradation thermique du PVC mais entraîne sa stabilité. Le graphène possède une grande surface spécifique qui lui facilite de développer des interactions avec les chaînes du polymère pour restreindre les conformations des chaînes moléculaires. Comme il peut agir comme barrière thermique pour limiter la diffusion de la décomposition volatile [29,34].

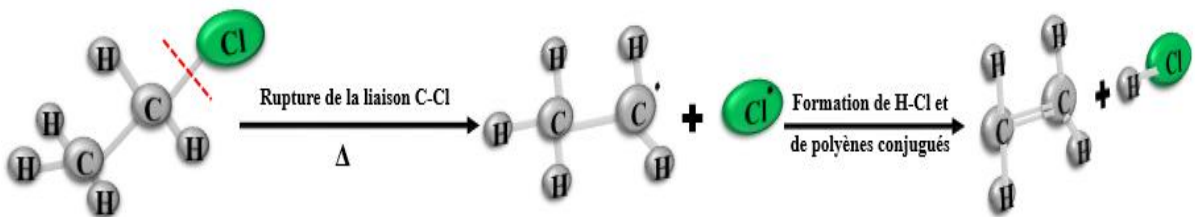


Figure III.23: Déshydrochloration thermique du PVC.

III.7. Conclusion

Ce chapitre est consacré à la description de la synthèse du GE et l'OG par des méthodes chimiques ainsi la méthode de préparation des membranes polymères. Les différentes techniques et les outils utilisés pour caractériser les matériaux élaborés sont exposés d'une manière brève dans ce chapitre.

Premièrement, la préparation du GE a été bien réussie. Ce dernier a été obtenu par la méthode d'exfoliation électrochimique. L'exfoliation du graphite provenant de déchets de batteries, en utilisant l'acide sulfurique et l'eau comme électrolyte avait pour l'objectif la conversion totale de la tige de graphite en feuillets de graphène. Ce dernier a été exfolié via un traitement de sonication dans l'eau distillée.

Deuxièmement, l'OG a été synthétisé par la méthode de Hummer's en utilisant des acides forts pour la destruction du réseau cristallin et la formation des groupements oxygénés dans la structure du graphite. Une variété de techniques de caractérisation, telles que : l'IRTF, la DRX, la spectroscopie Raman, le MEB ont confirmé que le GE et l'OG ont été bien formés.

Enfin, les membranes polymères ont été élaborées en utilisant la méthode d'inversion de phase dont la matrice polymères est le PVC modifiées par le GE et l'OG. Les membranes ainsi obtenues ont été caractérisées par le MEB, IRTF et ATG.

Références bibliographiques

- [1]: Dericiler Kuray, Hamed Moeini Alishah, Sinem Bozar, Serap Güneş et Figen Kaya. « A Novel Method for Graphene Synthesis via Electrochemical Process and Its Utilization in Organic Photovoltaic Devices ». *Applied Physics A* 126, n° 11 (novembre 2020): 904. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04091-3>.
- [2]: Youning Gong et Pan Chunxu. « Preparation of High-Quality Graphene via Electrochemical Exfoliation in Acidic Electrolytes: A Review ». *MRS Advances* 2, n° 30 (juin 2017): 1611-19. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.62>.
- [3]: Arthi G, Paulchamy B et Lignesh Bd. « A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial ». *Journal of Nanomedicine&Nanotechnology* 06, n° 01 (2015). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000253>.
- [4]: Hummers W. S. et Offeman, R. E. « Preparation of Graphitic Oxide ». *Journal of the American -Chemical Society*, 80 (1958) 1339-1339.
- [5]: Safarpour Mahdie, Amir Safikhani et VahidVatanpour. « PolyvinylChloride-Based Membranes: A Review on Fabrication Techniques, Applications and Future Perspectives ». *Separation and Purification Technology* 279 (décembre 2021): 119678. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119678>.
- [6]: Kausar Ayesha et Patrizia Bocchetta. « Polymer/GrapheneNanocomposite Membranes: Status and Emerging Prospects ». *Journal of Composites Science* 6, n° 3 (2 mars 2022): 76. <https://doi.org/10.3390/jcs6030076>.
- [7]: Zhao Yuanyuan, Jiaqi Lu, Xuyang Liu, Yudan Wang, Jiuyang Lin, Na Peng, Jingchun Li et Fangbo Zhao. « Performance Enhancement of Polyvinyl Chloride Ultrafiltration Membrane Modified with Graphene Oxide ». *Journal of Colloid and Interface Science* 480 (octobre 2016): 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.075>.
- [8]: Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva et A. A. Firsov. « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films ». *Science* 306, n° 5696 (22 octobre 2004): 666-69. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [9]: Kim KeunSoo, Yue Zhao, HoukJang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S. Kim, Jong-HyunAhn, Philip Kim, Jae-Young Choi et ByungHee Hong. « Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes ». *Nature* 457, n° 7230 (février 2009): 706-10. <https://doi.org/10.1038/nature07719>.

- [10]: Kosynkin Dmitry V., Amanda L. Higginbotham, Alexander Sinitskii, Jay R. Lomeda, AyratDimiev, B. Katherine Price et James M. Tour. « Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form GrapheneNanoribbons ». *Nature* 458, n° 7240 (avril 2009): 872-76. <https://doi.org/10.1038/nature07872>.
- [11]: Parvez Khaled, Rongjin Li, SreenivasaReddyPuniredd, Yenny Hernandez, Felix Hinkel, Suhao Wang, Xinliang Feng et Klaus Müllen. « Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics ». *ACS Nano* 7, n° 4 (23 avril 2013): 3598-3606. <https://doi.org/10.1021/nn400576v>.
- [12]: Hossain Shaikh T. et Ruigang Wang. « Electrochemical Exfoliation of Graphite: Effect of Temperature and Hydrogen Peroxide Addition ». *Electrochimica Acta* 216 (octobre 2016): 253-60. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.022>.
- [13]: Emiru Tarko Fentaw et Delele Worku Ayele. « Controlled Synthesis, Characterization and Reduction of Graphene Oxide: A Convenient Method for Large Scale Production ». *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences* 4, n° 1 (mars 2017): 74-79. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>.
- [14]: Ruiz Sebastián, Julián Andrés Tamayo, Johannes Delgado Ospina, Diana Paola NaviaPorras, MayraEliana Valencia Zapata, José Herminsul Mina Hernandez, Carlos Humberto Valencia, Fabio Zuluaga et Carlos David Grande Tovar. « Antimicrobial Films Based on Nanocomposites of Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide for Biomedical Applications ». *Biomolecules* 9, n° 3 (18 mars 2019): 109. <https://doi.org/10.3390/biom9030109>.
- [15]: Ahmad Nafees, Ayesha Kausar et Bakhtiar Muhammad. « An Investigation on 4-Aminobenzoic Acid Modified Polyvinyl Chloride/Graphene Oxide and PVC/Graphene Oxide Based Nanocomposite Membranes ». *Journal of Plastic Film & Sheeting* 32, n° 4 (octobre 2016): 419-48. <https://doi.org/10.1177/8756087915616434>.
- [16]: Yu Lian, Long Wang, WeichengXu, Limin Chen, Mingli Fu, Junliang Wu et Daiqi Ye. « Adsorption of VOCs on Reduced Graphene Oxide ». *Journal of Environmental Sciences* 67 (mai 2018): 171-78. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.08.022>.
- [17]: Rostami Siroos, Ali Nakhaei Pour et Mohammad Izadyar. « Hydrogen Adsorption by G-C3N4 and Graphene Oxide Nanosheets ». *Journal of Nanostructures* 9, n° 3

- (juillet 2019). <https://doi.org/10.22052/JNS.2019.03.011>.
- [18]: Paranthaman Vijayakumar, Kannadhasan Sundaramoorthy, Balaji Chandra, Senthil Pandian Muthu, Pandi kumar Alagarsamy et Ramasamy Perumalsamy. « Investigation on the Performance of Reduced Graphene Oxide as Counter Electrode in Dye Sensitized Solar Cell Applications ». *PhysicaStatusSolidi (a)*, 6 juillet 2018, 1800298. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800298>.
- [19]: Gaber Dina, Mohammad Abu Haija, AsmaEskhan et Fawzi Banat. « Graphene as an Efficient and Reusable Adsorbent Compared to Activated Carbons for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions ». *Water, Air, & Soil Pollution* 228, n° 9 (septembre 2017): 320. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3499-x>.
- [20]: Alhwaige Almahdi A., Saeed M. Alhassan, Marios S. Katsiotis, HatsuoIshida et Syed Qutubuddin. « Interactions, Morphology and Thermal Stability of Graphene-Oxide Reinforced Polymer Aerogels Derived from Star-like Telechelic Aldehyde-Terminal Benzoxazine Resin ». *RSC Advances* 5, n° 112 (2015): 92719-31. <https://doi.org/10.1039/C5RA16188F>.
- [21]: Raphaël Cosquer. « Étude des propriétés de transport de films nanocomposites de polybutylènesuccinate (PBS)/nanoplaquettes de graphène (GnP) : Influence de la température et de l'humidité ». *Matériaux*. Université de Lyon, France.2022.
- [22]: Sitharaman Balaji, Shruti Kanakia, Jimmy Toussaint, Sayan Mullick Chowdhury, Gaurav Lalwani, Tanuf Tembulkar, Terry Button, Kenneth Shroyer et WilliamMoore. « Physicochemical Characterization of a Novel Graphene-Based Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent ». *International Journal of Nanomedicine*, août 2013, 2821. <https://doi.org/10.2147/IJN.S47062>.
- [23]: Hossain Shaikh T. et Ruigang Wang. « Electrochemical Exfoliation of Graphite: Effect of Temperature and Hydrogen Peroxide Addition ». *ElectrochimicaActa* 216 (octobre 2016): 253-60. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.022>.
- [24]: Bleu Yannick, Florent Bourquard, Anne-Sophie Loir, Vincent Barnier, Florence Garrelie et Christophe Donnet. « Raman Study of the Substrate Influence on Graphene Synthesis Using a Solid Carbon Source via Rapid Thermal Annealing ». *Journal of Raman Spectroscopy* 50, n° 11 (novembre 2019): 1630-41. <https://doi.org/10.1002/jrs.5683>.
- [25]: WALL Mark. « The Raman spectroscopy of graphene and the determination of layer thickness ». *Thermo Sci*, 2011, vol. 5, p. 1-5.

- [26]: Worsley Marcus A., Peter J. Pauzauskie, Tammy Y. Olson, Juergen Biener, Joe H. Satcher et Theodore F. Baumann. « Synthesis of Graphene Aerogel with High Electrical Conductivity ». *Journal of the American Chemical Society* 132, n° 40 (13 octobre 2010): 14067-69. <https://doi.org/10.1021/ja1072299>.
- [27] Hayyan Maan, Ali Abo-Hamad, Mohammed AbdulHakimAlSaadi et Mohd Ali Hashim. « Functionalization of Graphene Using Deep Eutectic Solvents ». *Nanoscale Research Letters* 10, n° 1 (décembre 2015): 324. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1004-2>.
- [28]: Mindivan Ferda. « The synthesis, thermal and structural characterization of polyvinylchloride/graphene oxide (PVC/GO) composites ». *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. 1.3 (2015): 33-36.
- [29]: Xiao Yaqian, Binjie Xin, Zhuoming Chen, Lantian Lin, Yan Liu et Zelin Hu. « Enhanced Thermal Properties of Graphene-Based Poly (Vinyl Chloride) Composites ». *Journal of Industrial Textiles* 48, n° 8 (mars 2019): 1348-63. <https://doi.org/10.1177/1528083718760805>.
- [30]: Sudesh N Kumar, S Das, C Bernhard et G D Varma. « Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB_2 ». *Superconductor Science and Technology* 26, n° 9 (1 septembre 2013): 095008. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/9/095008>.
- [31]: Wilczewski Sławomir, Katarzyna Skórczewska, Jolanta Tomaszewska, Magdalena Osial, Agnieszka Dąbrowska, Kostiantyn Nikiforow, Piotr Jencyk et Hubert Grzywacz. « Graphene Modification by Curcuminoids as an Effective Method to Improve the Dispersion and Stability of PVC/Graphene Nanocomposites ». *Molecules* 28, n° 8 (11 avril 2023): 3383. <https://doi.org/10.3390/molecules28083383>.
- [32]: Abd El-Kader, M.F.H., Nasser S. Awwad, Hala A. Ibrahim et M.K. Ahmed. « Graphene Oxide Fillers through Polymeric Blends of PVC/PVDF Using Laser Ablation Technique: Electrical Behavior, Cell Viability, and Thermal Stability ». *Journal of Materials Research and Technology* 13 (juillet 2021): 1878-86. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.024>.
- [33]: Elerian Ahmed F., M. A. Abu-Saied, G. H. Abd-Elnaim et Elsayed M. Elnaggar. « Development of Polymer Electrolyte Membrane Based on Poly (Vinyl Chloride)/Graphene Oxide Modified with Zirconium Phosphate for Fuel Cell

Applications ». *Journal of Polymer Research* 30, n° 1 (janvier 2023): 6.
<https://doi.org/10.1007/s10965-022-03317-7>.

- [34]: Vadu kumpully Sajini, Jinu Paul, Narahari Mahanta et Suresh Valiyaveettil.
« Flexible Conductive Graphene/Poly (Vinyl Chloride) Composite Thin Films with
High Mechanical Strength and Thermal Stability ». *Carbon* 49, n° 1 (janvier 2011):
198-205. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.004>.

Chapitre IV :
Adsorption d'un
polluant organique
par les membranes
polymériques

IV.1. Introduction

La pollution de l'eau est le problème le plus répandu à l'échelle mondiale. Cela est dû aux micropolluants (polluants émergents) présents dans les eaux usées, les rivières et les mers. Les produits pharmaceutiques et de soins personnels sont considérés comme des micropolluants récalcitrants [1], dont la consommation accrue constitue une menace pour l'écologie, le corps humain et l'environnement [2,3,4]. Le chlorhydrate de metformine (Met.HCl) est l'agent anti hyper glycémique [5] le plus couramment prescrit pour le traitement du diabète du type II et d'autres maladies (troubles endocriniens et cancers) [6,7]. Ce médicament est fortement consommé par les patients diabétiques et incomplètement métabolisé par le corps humain ; il est donc rejeté dans l'environnement et devient un micropolluant émergent [8]. Certaines études ont rapporté que sa présence dans les sols avait un impact sur la croissance des carottes [9]. De même, il a été démontré que l'exposition de tête-de-boule (*Pimephalespromelas*) à la metformine (40 mg/L) induit l'intersexualité des gonades, la fécondité et la réduction de la taille des poissons mâles [2]. Pour ces raisons, le Met.HCl devient nocif pour les animaux et l'environnement aquatique, même à de faibles concentrations [5]. Par conséquent, la recherche d'une méthode efficace pour adsorber ce micropolluant est nécessaire.

La littérature fait état de différentes stratégies utilisées pour l'élimination du Met.HCl, telles que la filtration sur charbon actif, les procédés d'oxydation avancés (AOP), la floculation, la phytoremédiation et l'adsorption [1,10]. L'élimination incomplète des micropolluants de l'eau et le coût élevé de certaines méthodes sont considérés comme des inconvénients [1,11]. En raison de son faible coût et de sa facilité d'utilisation, l'adsorption est un processus prometteur largement utilisé pour adsorber le Met.HCl [12,13,14]. De nombreux adsorbants ont été étudiés et appliqués pour l'adsorption des antidiabétiques, notamment le biochar modifié [15], les composites magnétiques [16] et l'hydrogel [17]. L'adsorption du chlorhydrate de metformine peut être réalisée par des nanomatériaux de carbone, à savoir le graphène et l'oxyde de graphène (GO). L'oxyde de graphène, dérivé du graphène, est un matériau bidimensionnel contenant à sa surface et sur ses bords des groupes fonctionnels tels que l'hydroxyle, l'époxy et le carboxyle. Ses propriétés physico-chimiques fascinantes et sa grande surface lui confèrent une large application dans plusieurs domaines, en particulier l'adsorption en tant qu'adsorbant [14].

Dans ce chapitre, nous présenterons un bref rappel sur l'adsorption, nous exposerons les résultats de l'étude d'adsorption de Met.HCl par les MM/PVC/OG. Pour cet effet, des expériences d'adsorption sont effectuées dans différentes conditions opératoires (étude paramétriques). Des études de cinétiques d'adsorption et thermodynamiques ont été également réalisées. Les modèles cinétiques, à savoir le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre ont été utilisés pour modéliser les résultats de la cinétique d'adsorption. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

IV.2. Adsorption

L'adsorption, terme proposé par Du Bois-Reymond mais c'est Kayser qui l'a introduit dans la littérature en 1881 [18], est un phénomène physico-chimique [19] se produisant par l'augmentation de la concentration d'une substance à l'interface de deux phases immiscibles [20,21]. C'est un phénomène de surface [22] par lequel les molécules d'un liquide ou d'un gaz s'accumulent et se fixent à la surface solide de l'adsorbant [19,23] par le biais de liaisons de type électrostatique ou de Van Der Walls [23,24]. Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques de l'adsorbant et de la solution du polluant ainsi l'espèce chimique du polluant [24,25].

IV.2.1. Types d'adsorption

Selon le type d'interactions mise en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant, on trouve deux modes d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

IV.2.1.1. Chimisorption

L'adsorption chimique résulte de la formation des liaisons ioniques ou covalentes entre l'adsorbant et l'adsorbat [22]. Dans telle type d'adsorption, une monocouche de molécules est chimiquement adsorbée à la surface de l'adsorbant [23,24]. La chimisorption est un phénomène irréversible et exhibe des températures élevées avec une cinétique lente [23,25].

IV.2.1.2. Physisorption

L'adsorption physique correspond aux liaisons de Van Der Walls résultantes de l'attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant, sans modification de la structure moléculaire [22,23]. Une multicouche de molécules s'accumulent à la surface de l'adsorbant. La physisorption est un processus réversible et se produit à des températures faibles avec une cinétique rapide [23,25].

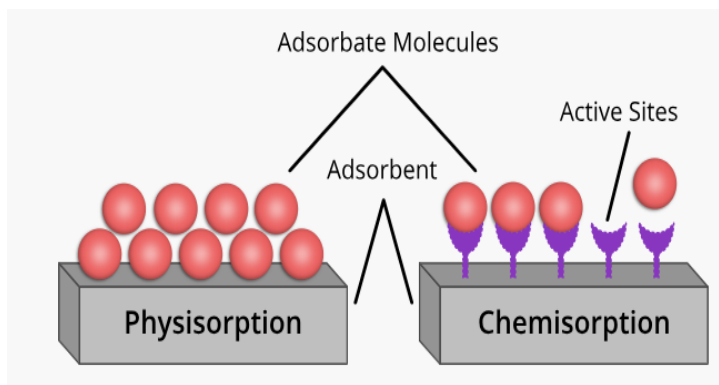


Figure IV.1 : Représentation de l'adsorption physique et chimique [26].

IV.2.2. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption implique plusieurs étapes, mais son but est la réduction de la concentration d'une substance dans la phase liquide (figure IV.2).

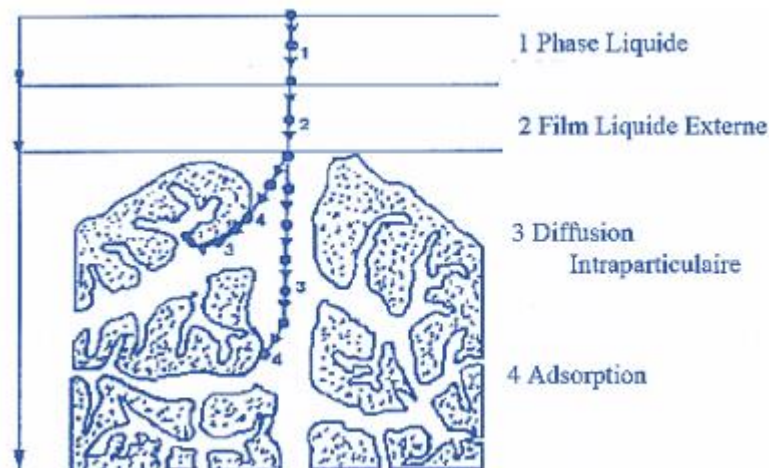


Figure IV.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [28].

En fait, l'adsorbant doit avoir traversé quatre étapes pour se fixer sur le site d'adsorption [27] :

- ✓ Diffusion de l'adsorbant de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- ✓ Diffusion extra granulaire de la matière (transfert d'un soluté à la surface d'un grain à travers un film liquide) ;
- ✓ Transfert intra granulaire de la matière (transfert de matière de la surface extérieure du grain vers les sites actifs) ;
- ✓ Réaction d'adsorption qui entre en contact avec les sites actifs. La molécule est considérée comme immobile une fois qu'elle a été adsorbée

IV.2.3. Classification des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe représentant la variation de la quantité adsorbée, à l'équilibre et à température constante, en fonction de la concentration ou de la pression [29,30]. Initialement, Ostwald et Izaguirre ont proposés la première classification des isothermes d'adsorption [31]. Plus tard, Brunauer a défini six types d'isothermes pour l'adsorption en phase gaz, qui sont par la suite reprise par l'IUPAC [32]. La classification de Giles et al. est couramment utilisé actuellement pour l'adsorption en phase liquide [33], elle est répertorié en quatre catégories d'isotherme de types L, S, H et C schématisées dans la figure IV.3 [22,23,31,34].

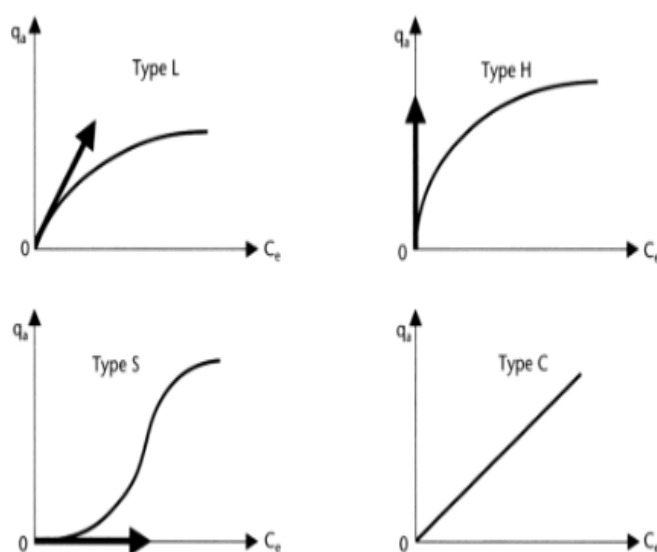


Figure IV.3 : Classes des isothermes d'adsorption proposées par Giles et al [31].

L : Langmuir, H : Haute affinité, S : Sigmoide et C : Partition constante.

La flèche représente la pente à l'origine.

a. Isotherme de type L

Les isothermes de cette forme présentent une affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui indique une chimisorption. Lorsque l'interaction entre l'adsorbat et la solution est faible que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce phénomène se produit [22,30].

b. Isotherme de type H

C'est une isotherme de haute affinité [22,35,36], produisant quand les interactions sont fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant [35,36]. Cette classe d'isotherme représente un cas étendu du type L [22,35].

c. Isotherme de type S

Cette forme sigmoïdale présente une adsorption coopérative où les interactions entre adsorbat-adsorbat sont les prédominantes par rapport aux interactions entre adsorbat-adsorbant [22,36]. Étant donné qu'ils interagissent de manière significative entre eux plutôt qu'avec la surface, le regroupement des molécules d'adsorbat est donc favorisé à la surface [22].

d. Isotherme de type C

Cette classe d'isotherme, dites partition constante, indique qu'à faible concentration l'affinité d'adsorbat pour l'adsorbant est constante [22,35]. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [24,27].

IV.2.4. Modèle d'adsorption

La modélisation des paramètres d'équilibre d'adsorption à des isothermes est l'évaluation la plus fréquente dans les études sur les systèmes d'adsorption [37]. Ces isothermes décrivent la relation entre la quantité de soluté adsorbée et la concentration d'adsorbat restant, à l'équilibre et à température constante [25,37]. Plusieurs modèles d'isothermes ont été décrites dans la littérature, mais seules les isothermes de Langmuir et Freundlich sont couramment utilisés [24].

a) Isotherme de Langmuir

C'est l'un des modèles les plus anciens, obtenu en 1916, qui décrit les isothermes d'adsorption [37]. Selon la théorie de cette isotherme, l'adsorption est monocouche, il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur le site actif et les sites adjacents, l'adsorption sur une surface contient un nombre défini de sites identiques avec un processus d'adsorption réversible [22, 25, 29,37]. L'équation linéaire et non linéaire de l'isotherme de Langmuir sont donnés dans le tableau IV.1.

b) Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un type de modèle dans lequel l'adsorption des molécules s'effectue sur des surfaces hétérogènes [22,37] menant à la formation des monocouches [38] et des multicouches [39]. Dans ce modèle, l'interaction entre les molécules adsorbées est possible [25]. L'isotherme est formulée par des équations linéaires et non-linéaires rapportées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Modèles des isothermes d'adsorption [22,37,40].

Isothermes	Equation	
	Linéaire	Non linéaire
Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m * K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$	$Q_e = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e}$
Freundlich	$\text{Log } Q_e = \text{Lg } K_L + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e$	$Q_e = K_F * C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)}$

C_e : concentration de la solution à l'équilibre

Q_e : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

Q_m : quantité d'adsorption maximale (mg/g),

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg)

K_F : constante de Freundlich (L/mg),

$1/n$: intensité d'adsorption

IV.2.5. Paramètres thermodynamique

L'étude des paramètres thermodynamique du processus d'adsorption est importante pour évaluer l'influence de la température sur l'adsorption [41]. Cette dernière peut être un processus endothermique ou exothermique [25].

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) peuvent être déterminés à l'aide des équations suivantes [22, 25,41] :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$$

Les paramètres ΔH° et ΔS° sont calculés expérimentalement à partir de l'ordonnée et la pente du tracé de la droite $\ln K = f(1/T)$. Avec :

ΔG° : Enthalpie libre (**KJ.Mole⁻¹**) ;

R : Constante des gaz parfait (**8,314 J.K⁻¹. Mole⁻¹**) ;

T : Température (**K**) ;

K : Constante d'équilibre **K** ;

ΔH° : Variation de l'enthalpie (**KJ. Mole⁻¹**) ;

ΔS° : Variation de l'entropie (**J. Mole⁻¹.K⁻¹**).

IV.2.6. Modèle cinétique

L'influence du temps sur la cinétique d'adsorption a été étudiée pour mieux comprendre le processus d'adsorption tel que la vitesse d'adsorption et le transfert de l'adsorbat de la solution à la surface de l'adsorbant. D'après la littérature, il existe deux classes de modèles cinétiques : modèles de réaction d'adsorption et modèles de diffusion d'adsorption. Dans ce travail, deux modèles cinétiques ont été cités pour étudier le comportement cinétique des polluants organiques et inorganiques à la surface sur des adsorbants, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre et le modèle cinétique pseudo-second ordre.

➤ Modèle du pseudo-premier ordre

Ce modèle est utilisé pour l'adsorption en phase liquide et suppose que l'adsorption est irréversible [36]. Il suggère que la vitesse est proportionnelle au nombre de sites vacants sur les adsorbants et la cinétique de réaction du premier ordre [41].

La cinétique est modélisée par l'équation de Lagergren :

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \dots (1)$$

Où : q_e et q_t : capacité d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t , respectivement (mg/g) ; t : temps de contact (min), k_1 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1}). L'intégration de l'équation (1) et l'application des conditions aux limites ($q_t = 0$ à $t = 0$, et $q_t = q$ à $t = t$) [22], l'équation devient : $Ln(q_e - q_t) = Ln(q_e) - (K_1/2.303) t$

q_e est déduit à partir de la droite linéaire du tracé $Ln(q_e - q_t) = f(t)$, où $K_1/2.303$ est la pente et $Ln(q_e)$ est l'ordonnée à l'origine [22].

➤ Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre décrit la cinétique d'adsorption des adsorbats sur l'adsorbant. Il permet de caractériser la vitesse de réaction en tenant compte la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre [41]. Ce modèle suppose l'adsorption est irréversible et chimisorption [36]. La cinétique est énoncée par l'équation de Ho et al. : $dq_t/dt = K_1(q_e - q_t)^2 \dots (2)$

Où : q_e et q_t : capacité d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t , respectivement (mg/g) ; t : temps de contact (min), k_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre ($min/g/mg$).

L'équation (3) est obtenue en intégrant l'équation (2) pour les conditions limites $t = 0$ à $t = t$ et $q_t = 0$ à $q_t = q_e$ [22]. $t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + (1/q_e) t$(3)

Le tracé de t / q_t en fonction de t donne une ligne droite, qui est utilisée pour déterminer les valeurs de q_e et k_2 [22].

IV.3. Etude de l'adsorption du chlorhydrate de metformine par les membranes polymériques

Le chlorhydrate de metformine (Met.HCl) est le micropolluant testé dans cette étude dont la structure chimique est illustrée sur la figure IV.4.

Pour cela, nous avons testés l'adsorption de ce principe actif en solution aqueuse par les MM/PVC/OG et MM/PVC/GO.

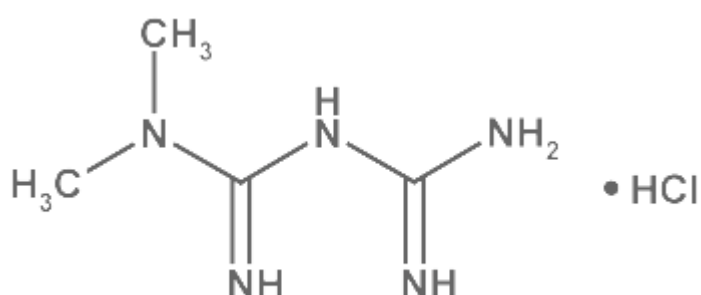


Figure IV.4 : Structure de Met.HCl [42].

Les propriétés physicochimiques de la Met.HCl sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.2 : Propriétés physicochimiques de Met. HCl.

Masse molaire (g/mol)	165,62
Nom IUPAC	Chlorhydrate de 3-(diaminométhylidène)-1,1 diméthylguanidine (1 1)
Numéro CAS	1115-70-04
Absorbance λ_{max}	232
Solubilité	Soluble dans l'eau

IV.3.1. Etude de l'efficacité d'adsorption de Met.HCl en utilisant les membranes polymériques comme adsorbants

Afin d'étudier l'influence des adsorbants utilisé dans le processus d'adsorption de la Met.HCl par les MM-PVC/GE et MM-PVC/GO, des tests ont été réalisées en utilisant un volume d'une solution aqueuse contenant la Met.HCl à différentes concentrations (0,4 et 1 mg/l) mis en

contact avec 1 g d'adsorbants pour une période du temps allant de 5 à 30 minutes et les résultats sont présentés dans les Figures IV.5 (a et b) et IV.6 (a et b).

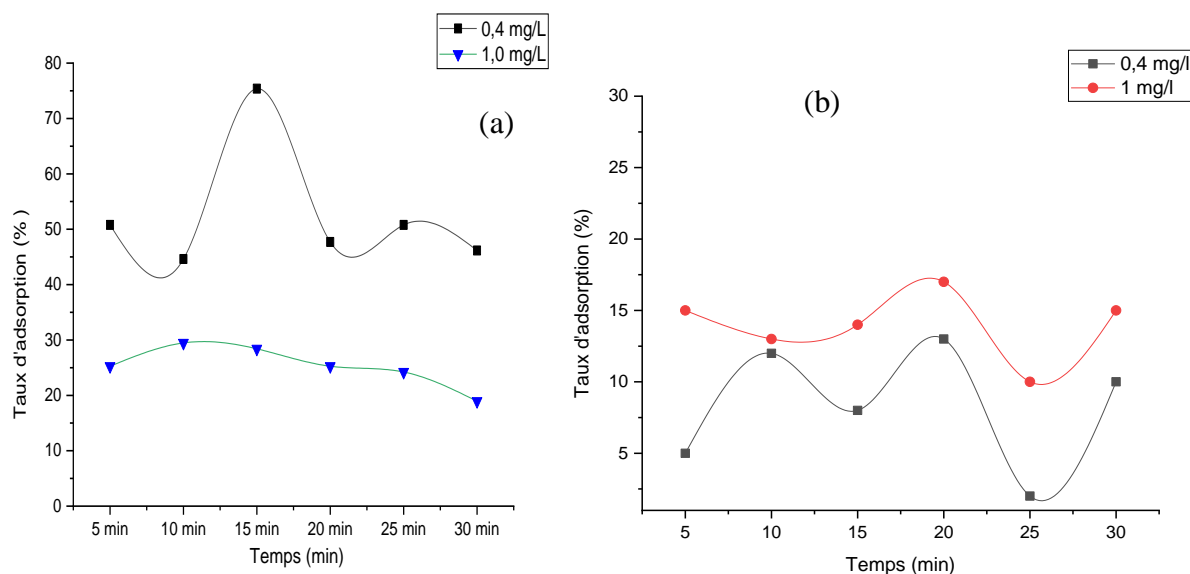


Figure IV.5 : Efficacité d'adsorption de Met.HCl par les MM/PVC/OG (a) et MM/PVC/GE (b).

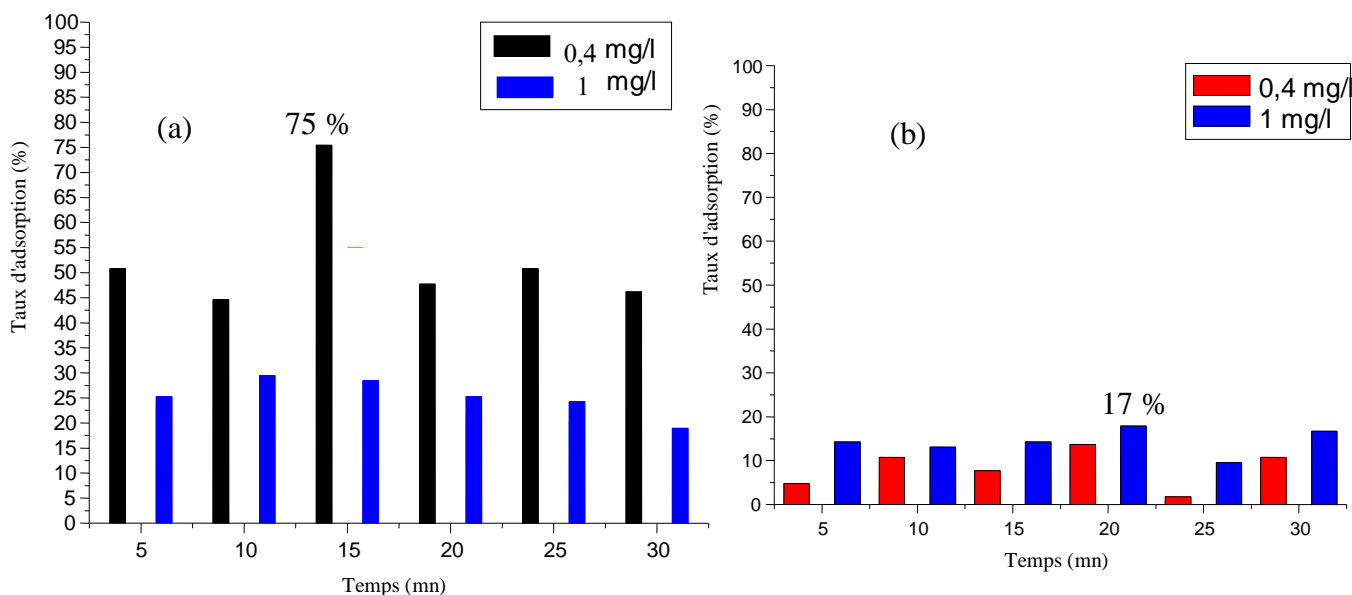


Figure IV.6 : Histogramme d'efficacité d'adsorption de Met.HCl par les MM/PVC/OG (a) et MM/PVC/GE (b).

D'après les histogrammes, on observe que l'adsorption de la Met.HCl est faible dans les 5 premiers minutes, puis une légère augmentation pour MM/PVC/GE et une augmentation rapide pour MM/PVC/GO se produite jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption, pour les différentes concentrations. Cela peut être expliqué par la meilleur fixation des molécules de la

Met.HCl sur les sites vacants à la surface de la MM/PVC/GO que MM/PVC/GE jusqu'à l'équilibre où les sites sont totalement occupés par ces molécules.

Après avoir comparé les résultats de l'efficacité d'adsorption de Met.HCl par les MM/PCV/GE et les MM/PCV/OG. On constate que les MM/PCV/OG présentent de meilleures performances d'adsorption de Met.HCl à faible concentration de 0,4 mg/l au bout de 15 mn que les MM/PCV/GE. De ce fait, on a choisi de mener une étude avec les MM/PCV/OG.

IV.4. Etude de l'adsorption du chlorhydrate de metformine par les MM/PCV/OG

Après avoir étudié les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre l'adsorbant et la solution de la Met.HCl à l'équilibre. Dans cette partie, nous étudions l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que : le temps d'équilibre sur les différentes concentrations, le pH de la solution, le taux de l'OG dans la MM et la température. En fin, nous avons effectué les études cinétiques et thermodynamiques ainsi les isothermes d'adsorption.

IV.4.1. Temps d'équilibre

Afin de déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption de la Met.HCl par les MM-PVC/GO, des tests ont été réalisées en utilisant un volume d'une solution aqueuse contenant la Met.HCl à différentes concentrations (0,4-1 mg/l) mis en contact avec 1 g de MM-PVC/GO pour une période du temps allant de 5 à 30 minutes à température ambiante et pH neutre, les résultats sont présentés dans la Figure ci-dessous.

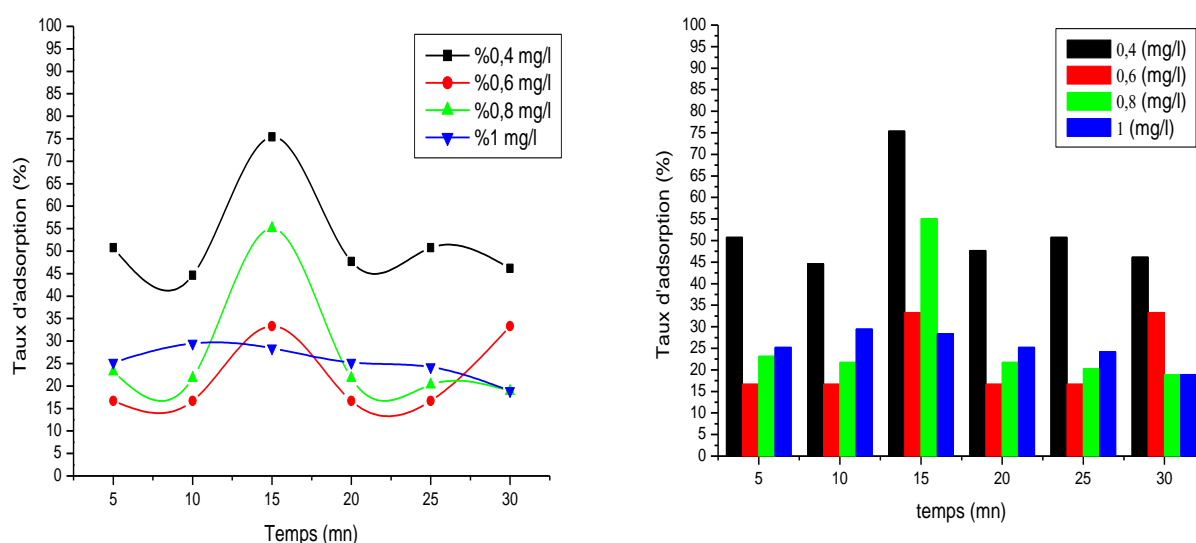


Figure IV.7 : Effet du temps de contact à température ambiante et pH neutre.

D'après les résultats illustrés sur les figures IV.7 de l'adsorption de la Met.HCl montre que l'équilibre est obtenu au bout de 15 mn avec un taux d'adsorption qui varie de 28% pour une concentration de 1 mg/l jusqu'à un taux de 75% pour une concentration de 0,4 mg/l pour le MM/PVC/OG.

Après l'adsorption de la Met.HCl il y a une désorption de ce dernier et qui a eu lieu après le temps d'équilibre. Cela signifie qu'il y a adsorption suivie d'une désorption sous l'influence de l'agitation [43,44].

D'après les résultats illustrés sur la figure ci-dessus, l'adsorption de la Met.HCl montre que l'équilibre est obtenu au bout de 15 mn avec un taux d'adsorption de 75 % et une concentration optimale de 0,4 mg/l. Donc nous avons choisi de travailler avec ces conditions dans le reste de cette étude.

IV.4.2. Effet du pH

Le pH de la solution est connu pour être un paramètre essentiel qui affecte le processus d'adsorption. Il a un impact considérable sur la charge de surface de l'adsorbant, l'étendue de l'ionisation, la spéciation des espèces d'adsorbat aqueux et la vitesse d'adsorption. L'effet du pH a été évalué en mélangeant 1 g d'adsorbant avec 80 ml de solution de Met.HCl (0,4 mg/l) dans une gamme de pH (2, 4, 6 et 8). Les résultats de l'effet du pH sur l'adsorption de la Met.HCl sont présentés sur les figures ci-après.

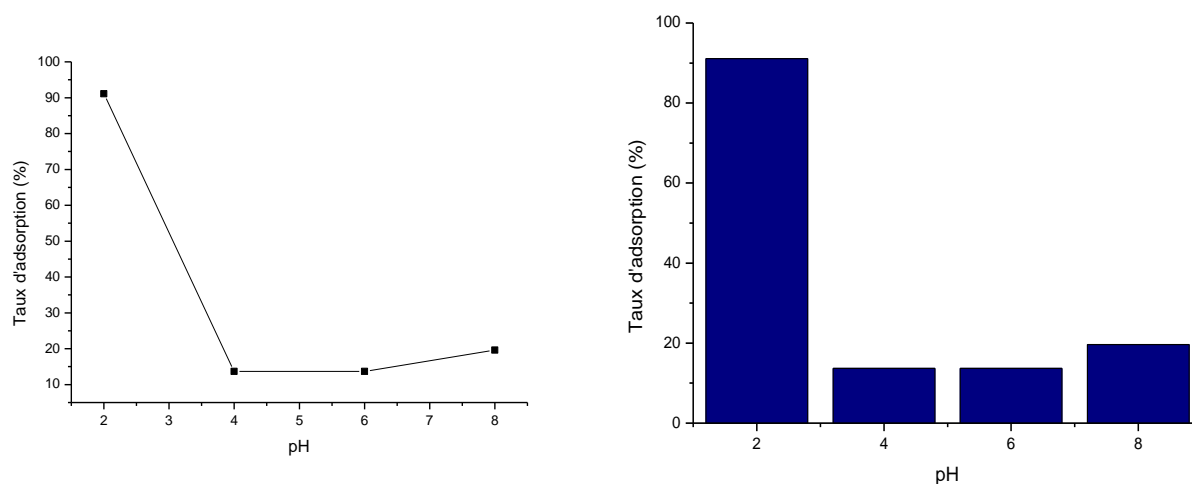


Figure IV.8 : Courbe et Histogramme de l'effet du pH.

Selon la valeur du pH, le Met.HCl existe sous forme de cations en milieu acide (pH 1-4) et sous forme de zwitterion dans la plage de pH 5-9. Le Met.HCl existe également sous forme d'anions en milieu basique (pH > 11) [16,45].

D'après les résultats, l'efficacité d'adsorption présente les valeurs les plus élevées au milieu acide (pH = 2) avec un taux d'adsorption de 91%. Cela peut être expliqué par la fixation des molécules de la Met.HCl à la surface des MM/PVC/GO dû à la forte forces d'interaction entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat chargé positivement à cette valeur du pH. Sur la base de ces résultats, on peut constater que la surface de MM/PVC/GO est chargée négativement.

Cependant, l'augmentation des valeurs du pH (4,6 et 8) révèle une diminution de l'efficacité d'adsorption de la Met.HCl, ce qui peut être attribué aux interactions répulsives entre la charge de surface du MM-PVC/GO et les anions zwitterions du Met.HCl.

On peut conclure que l'adsorption de Met.HCl est favorisée dans le milieu acide et cette concorde avec les résultats obtenus par Çavuşoğlu et al. [16].

IV.4.3. Effet de la température

Une série d'expériences a été effectuée afin d'examiner l'influence de la température sur l'adsorption de la Met.HCl. Pour cela, on met en contact 1 g de l'adsorbant avec un volume de solution à une concentration de 0,4 mg/l, pH = 2 et à température de 25 à 40 °C avec un pas de 5 °C. Le mélange est agité à une vitesse de 250 rpm. L'influence de la température sur l'adsorption de la Met.HCl par le matériau est présentée sur la Figure IV.9.

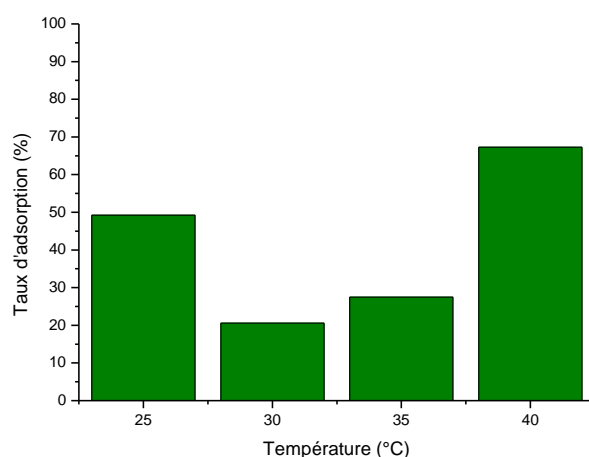


Figure IV.9 : Histogramme d'effet de la température à 15 min.

La figure montre que le taux d'adsorption de la Met.HCl sur la MM/PVC/GO augmente et diminue de manière significative après ré augmente avec l'augmentation de la température. En effet, le pourcentage d'adsorption passe de 9 % à 75 % dans une plage de température de 25 à 40 °C. Ces résultats révèlent que le processus d'adsorption est favorisé à des températures élevées.

IV.4.4. Effet du taux de l'OG dans les MMs sur l'adsorption de la Met.HCl

Afin d'étudier l'influence du taux de l'OG dans les MMs sur le processus d'adsorption de Met.HCl, nous avons effectué une série d'expérience d'adsorption à différents taux de l'OG (0 à 15%). On met en contact 1 g de l'adsorbant avec un volume de solution de Met.HCl à une concentration de 0,4 mg/l à pH 2 et T = 40°C. Les mélanges sont agités à une vitesse de 250 rpm. L'effet du taux de l'OG sur l'adsorption est présenté sur la figure IV. 10

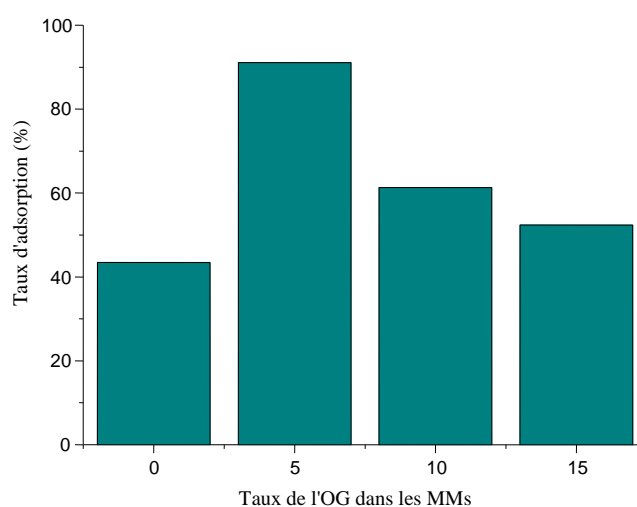


Figure IV.10 : Histogramme de l'effet du taux de l'OG dans les MMs sur l'adsorption de Met.HCl à t =15min.

D'après la figure, on remarque une variation du taux d'adsorption avec la variation du taux de l'OG dans les MMs. Le plus haut pourcentage d'adsorption a été obtenu pour les MM/PVC/GO à 5 % avec un taux de 91%,

L'adsorption maximale de Met.HCl était de 79%, 76% et 46% dans le cas du MM-PVC/GO (0, 10 et 15%), respectivement. Cela peut être expliqué par l'agglomération de l'OG dans les MMs et le chevauchement des sites d'adsorption.

On note aussi une diminution du pourcentage d'adsorption avec l'augmentation du taux de l'OG. Cette diminution peut être expliquée par deux phénomènes :

- L'agglomération de l'OG dans les MMs : A des concentrations plus élevées, l'OG a tendance à s'agglomérer, ce qui réduit la surface disponible pour l'adsorption.
- Le chevauchement des sites d'adsorption : A des concentrations plus élevées, les sites d'adsorption de l'OG sont plus susceptibles de se chevaucher, ce qui réduit également la capacité d'adsorption.

L'agglomération de l'OG peut être due à plusieurs facteurs, notamment la force des interactions entre les molécules d'OG, la présence d'autres molécules dans la solution et les conditions physiques du milieu (température, pH, etc).

Le chevauchement des sites d'adsorption est un phénomène qui se produit lorsque deux ou plusieurs sites d'adsorption se trouvent à proximité les uns des autres. Dans ce cas, une seule molécule de Met.HCl peut être adsorbée sur les deux sites, ce qui réduit la capacité d'adsorption globale.

En conclusion, les résultats de cette étude montrent que les MMs contenant 5 % d'OG sont les meilleurs adsorbants pour la Met.HCl.

IV.4.5. Etude des isothermes d'adsorption de Met.HCl

Les données expérimentales de l'adsorption de Met.HCl sur les MM-PVC/GO sont traitées par les équations linéarisées des deux modèles Freundlich et Langmuir afin de déterminer la capacité d'adsorption maximale et définir le modèle auquel obéit cette adsorption. La validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur du coefficient de corrélation R^2 , plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquations avec le modèle considéré [46].

a) Isotherme de Langmuir

Ce modèle est utilisé à l'adsorption mono moléculaire de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant, à une température constante. La quantité adsorbée à l'équilibre est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m [K_L C_e / (1 + K_L C_e)] \dots \dots (1)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme K_L peut être très inférieur de 1 alors il est négligeable. Donc l'équation de Langmuir se réduit à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide.

$$Q_e = Q_m \cdot k_L C_e$$

Dans le cas des fortes quantités de soluté adsorbé, le terme $k_L C_e$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q tend vers Q_m .

La courbe $Q_e = f(C_e)$ obtenue est représentée par la figure IV.11.

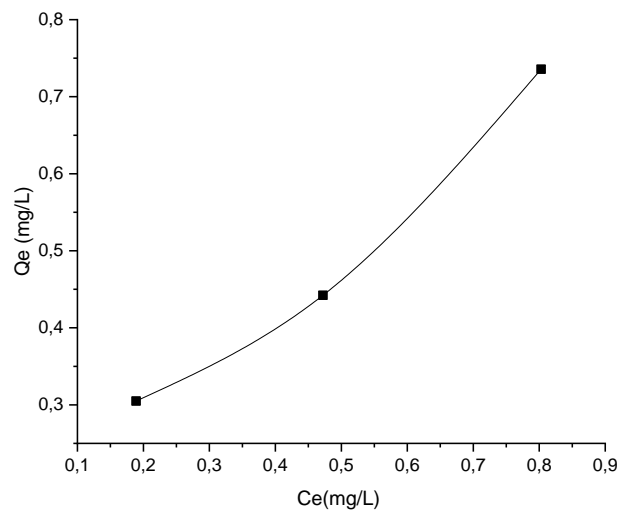


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption de Met.HCl sur MM-PVC/GO selon Langmuir.

Détermination du K_L et Q_m

L'inverse de l'équation (1) donne une droite de pente $1/Q_m \cdot K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$. cela nous permet de déterminer les paramètres d'équilibre Q_m et K_L de la relation : $1/Q_e = [(1/Q_m \cdot K_L) \cdot (1/C_e) + (1/Q_m)]$. La courbe $1/Q_e = f(1/C_e)$ obtenue est représentée par les figure IV.12.

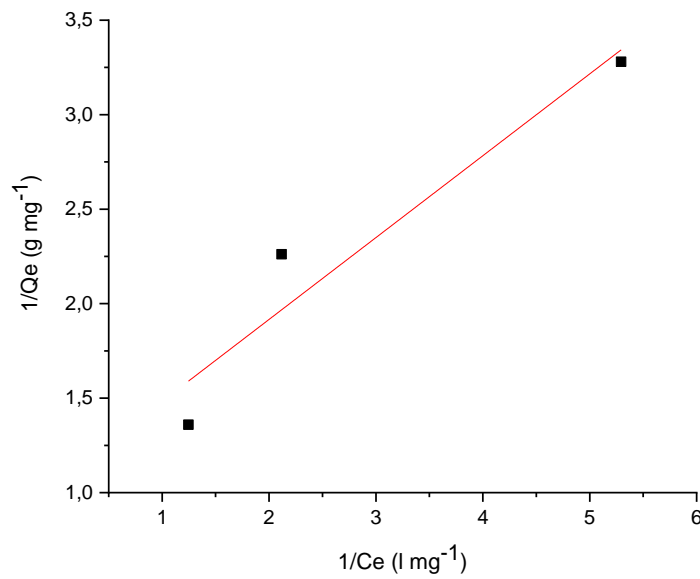


Figure IV.12 : Isothermes d'adsorption de Langmuir $1/Q_e = f(1/C_e)$.

Le tracé de C_e/q_e en fonction de C_e donne une droite de pente $1/q_m$, qui est utilisée pour déterminer les valeurs des paramètres caractéristiques : q_m et k_L . Le graphe de transformée linéaire du modèle de Langmuir est représenté par la figure ci-dessous et les paramètres de l'isotherme sont résumés dans le tableau IV.3.

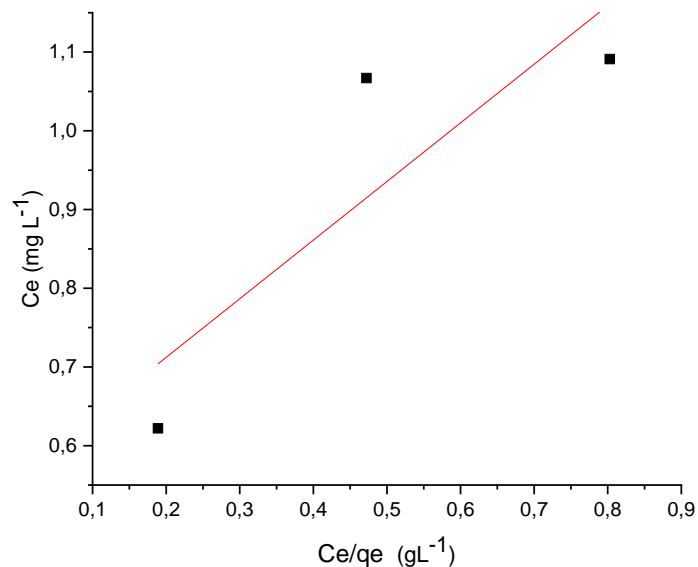


Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption de Langmuir $C_e/Q_e = f(C_e)$.

Tableau IV.3 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir du Met.HCl sur les MM/PVC/OG.

Adsorbat	Paramètres		
	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2
Met.HCl	1,7564	1,16	0,97204

Les résultats obtenus montrent que le coefficient de corrélation est satisfaisant ($R^2 = 0,97204$). La capacité maximale d'adsorption q_m correspondant à l'isotherme d'adsorption du Met.HCl par MM/PVC/OG est faible ($q_m = 1,7564$ mg/g). Par contre, la valeur du paramètre du modèle de Langmuir k_L est importante ($k_L > 1$). Cela indique que la capacité d'adsorption maximale q_m est atteinte qu'avec les faibles concentrations de la solution.

b) Isotherme de Freundlich

Freundlich a proposé une équation semi-empirique utilisée pour l'adsorption sur des surfaces hétérogènes grâce à un système d'adsorption multicouche. La quantité adsorbée augmente avec la concentration selon l'équation suivante : $Q_e = K_F C_e^{1/n}$.

Le tracé de $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ donne une ligne droite dont les paramètres k_f et $1/n$ sont déduits de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite respectivement. Les résultats de la linéarisation d'adsorption de la Met.HCl sur les MM/PVC/OG, selon ce modèle, sont représentés sur la figure IV.14 et les paramètres de l'isotherme sont résumés dans le tableau IV.4.

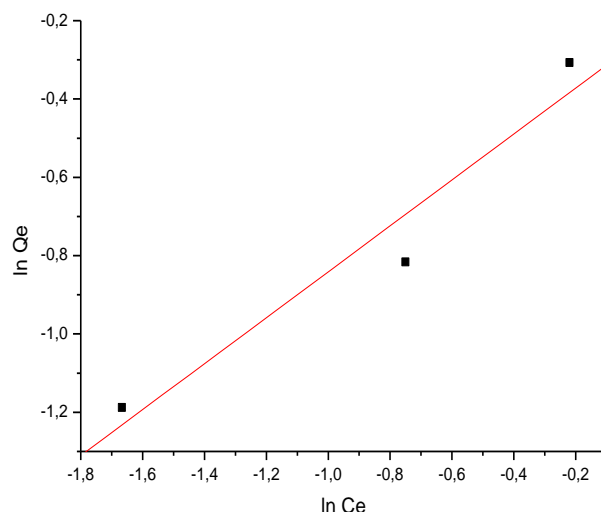


Figure IV.14 : Isotherme d'adsorption de Met.HCl selon le modèle de Freundlich.

Tableau IV.4 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Met.HCl.

Adsorbats	Paramètres		
	1/n	K_F (l/mg)	R^2
Met.HCl	0,58655	0,775	0,97077

Les résultats obtenus montrent que le coefficient de corrélation est satisfaisant ($R^2 = 0,97077$). La valeur de k_F (0,775 l/mg) correspondant est inférieure à celle obtenue pour le modèle de Langmuir. D'après le tableau IV.4, $1/n$ (0,58655) < 1 et n est égale à 1,8 ; cela explique que l'adsorption est favorable.

IV.4.6. Modèle cinétique

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet le contrôle du mécanisme d'adsorption de Met.HCl sur les MM/PVC/OG. Les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été testés dans ce travail.

➤ Modèle pseudo-premier ordre

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite de pente $K_1/2,303$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(q_e)$. Les droites obtenues sont représentées sur la figure ci-dessous (Figure IV.15).

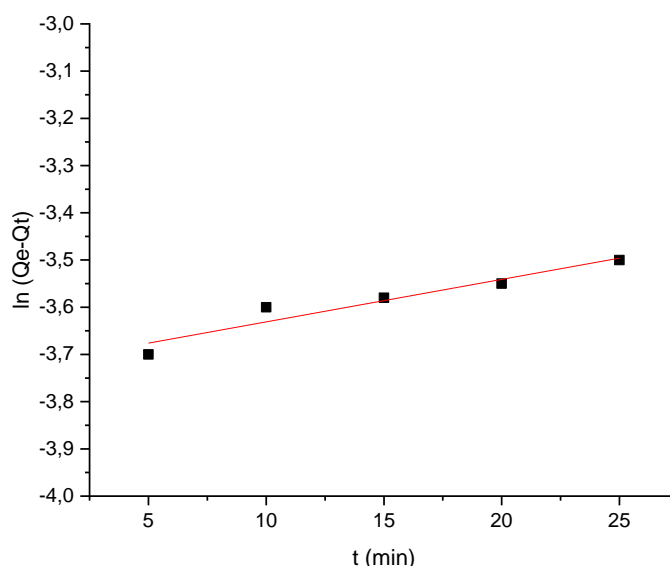


Figure IV.15 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'adsorption de Met.HCl.

➤ **Modèle pseudo-second ordre**

Le tracé de t/q_e en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2q_e^2$. Les résultats cinétiques de l'adsorption de Met.HCl sur les MM/PVC/OG sont donnés sur la figure IV.16.

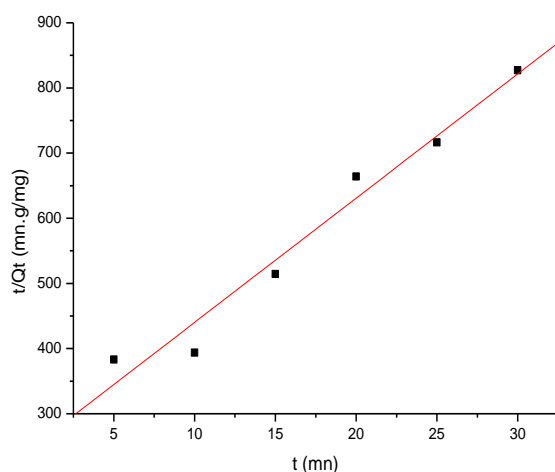


Figure IV.16 : Cinétique du pseudo-second ordre d'adsorption de Met.HCl.

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres cinétiques obtenus après application des modèles cinétiques : pseudo premier ordre et pseudo second ordre à la cinétique d'adsorption.

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du Met.HCl sur MM/PVC/OG.

Met.HCl					
Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
K (mn ⁻¹)	Q (mg/g)	R ²	K (mg/g.mn)	Q (mg/g)	R ²
1,28*10 ⁻²	2,28*10 ⁻²	0,85342	1,458	5,24*10 ⁻²	0,98372

D'après les résultats indiqués sur le tableau IV.5, le coefficient de corrélation le plus élevé a été obtenu pour le modèle cinétique du pseudo-second ordre ($R^2 = 0,98372$) et la valeur de capacité adsorbée égale à $5,24 \cdot 10^{-2}$ (mg/g). Par conséquent, ces résultats suggèrent que l'adsorption de Met.HCl par les MM/PVC/OG est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Des études sur l'adsorption de Met.HCl, par l'oxyde de graphène [1,47], le charbon actif à base de glands de Zeamays (ZMTAC)[13]et les coquilles de fruits de chicha-docerrado (Sterculiastrata St. Hil. et Naud) [48], les composites magnétiques à base du charbon actif, les nanotubes de carbone multiparois et des nanoplaquettes de graphène[16], les composites Fe₃O₄/OG [49], le noyau de pêche traitée chimiquement [50]et l'hydrogel de

carboxyméthyl cellulose-g-poly(acide acrylique-co-acrylamide)[17], ont trouvé que le modèle du pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer les cinétiques d'adsorption.

IV.4.7. Etude thermodynamique

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide va avoir pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau. La variation globale d'énergie libre ΔG_{ads} qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que ΔG_{ads} soit négative. ΔS_{ads} étant toujours négative (les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption), il s'en suit que ΔH_{ads} est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique.

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie

$$\Delta H_{ads} \text{ soit : } Q_{ads} = - \Delta H_{ads}$$

La valeur de Q_{ads} va nous permettre de distinguer deux phénomènes d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Le calcul des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°) est nécessaire dans la détermination de la nature du processus d'adsorption de Met.HCl. Ces paramètres ont été calculés en utilisant les expressions suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$$

Les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS°) sont calculés à partir de la pente $-\Delta H^\circ/R$ et l'ordonnée $\Delta S^\circ/R$ de la droite représentée sur la figure IV.17. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

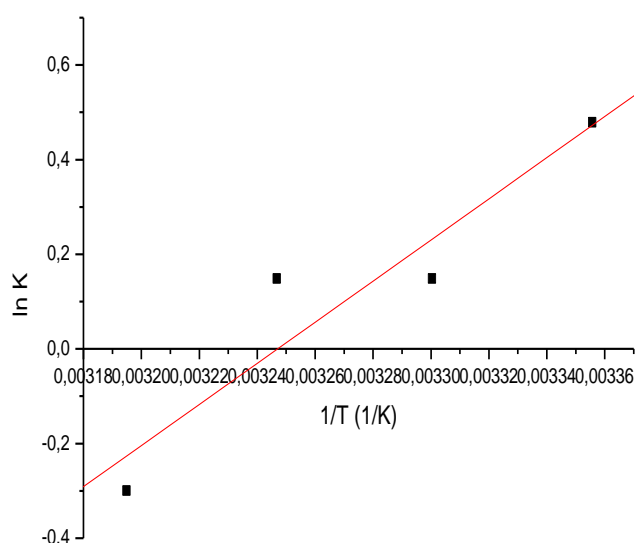


Figure IV.17 : ln K en fonction de 1/T pour l'adsorption de Met.HCl.

Tableau IV.6 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Met.HCl.

Adsorbant	T (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol) $*10^3$	ΔS° (KJ/mol) $*10^3$
Met.HCl	298	-1,186		
	303	-0,373	-36,13	-0,117
	308	-0,380		
	313	0,778		

Les résultats regroupés dans le tableau ci-dessus montrent que l'énergie libre ΔG° est négative (-1,186, -0,373 et -0,380 kJ/mol) pour 25, 30 et 35 °C, respectivement, indiquent que le processus d'adsorption est spontané. La valeur positive de ΔG° obtenue à 40°C montre clairement que l'adsorption est non-spontanée. La réaction d'adsorption est exothermique d'après l'enthalpie négative (-36,13*10⁻³kJ/mol), tandis que la valeur de $\Delta H^\circ < 40$ kJ/mol et la valeur de ΔG° comprise entre 1 et -20 kJ/mol indiquent que le processus d'adsorption est une physisorption, pour 25, 30 et 35 °C.

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Zhu et al. et Balasubramani et al [1,46]. A 40 °C, le processus d'adsorption est une chimisorption. L'entropie ΔS° , qui est liée à l'ordre du système après le processus d'adsorption, a présenté une valeur négative (-0,117*10⁻³ kJ/ mol), indiquant une diminution du caractère aléatoire à l'interface solide/solution, c'est-à-dire que l'adsorption se produit dans des couches plus ordonnées de la surface.

IV.5. Conclusion

Comme nous le savons, les médicaments utilisés pour le traitement de certaines maladies sont connus pour être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, et qu'ils nécessitent des méthodes physico-chimiques pour les éliminer tel que le chlorhydrate de metformine qui est un micropolluant pharmaceutique.

Cette partie de thèse concerne l'adsorption de ce micropolluant en milieu aqueux sur les MM/PVC/OG synthétisé. Les résultats obtenus de cette partie indiquent que :

- Le taux d'adsorption de Met.HCl atteint son maximum soit, 75 % à un temps de contact optimal de 15 minutes.
- L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée sur un intervalle de pH de 2 à 8. Nous avons remarqué que le taux d'adsorption du Met.HCl par les MM/PVC/OG atteint la valeur de 91%.

- Les isothermes d'adsorption de ce polluant sur le matériau étudié montrent que l'adsorption du Met.HCl par les MM/PVC/OG suit le modèle de Langmuir avec des quantités maximales adsorbées de l'ordre de 1,137 mg/g avec un coefficient de corrélation de 0,9.
- Par ailleurs, l'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$). Cependant, les valeurs négatives de l'énergie libre ($\Delta G^\circ < 0$) indiquent que le processus d'adsorption est spontané, pour 25, 30 et 35 °C, respectivement, et la valeur positive de ΔG° obtenue à 40°C montre que l'adsorption est non-spontanée. D'autre part, cette étude nous confirme que le phénomène d'adsorption observé est de nature physique et chimique.

Références bibliographiques

- [1] Balasubramani K., N. Sivarajasekar et Mu. Naushad. « Effective Adsorption of Antidiabetic Pharmaceutical (Metformin) from Aqueous Medium Using Graphene Oxide Nanoparticles: Equilibrium and Statistical Modelling ». *Journal of Molecular Liquids* 301 (mars 2020): 112426. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112426>.
- [2] Niemuth Nicholas J. et Rebecca D. Klaper. « Emerging Wastewater Contaminant Metformin Causes Intersex and Reduced Fecundity in Fish ». *Chemosphere* 135 (septembre 2015): 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.060>.
- [3] Fakhri Ali et Sajjad Behrouz. « Photocatalytic Properties of Tungsten Trioxide (WO₃) Nanoparticles for Degradation of Lidocaine under Visible and Sunlight Irradiation ». *Solar Energy* 112 (février 2015): 163-68. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.11.014>.
- [4] Fakhri Ali et Sajjad Behrouz. « Assessment of SnS₂ Nanoparticles Properties for Photocatalytic and Antibacterial Applications ». *Solar Energy* 117 (juillet 2015): 187-91. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.04.016>.
- [5] Klepser Teresa B. et Michael W. Kelly. « Metformin Hydrochloride: An Antihyperglycemic Agent ». *American Journal of Health-System Pharmacy* 54, no 8 (15 avril 1997): 893-903. <https://doi.org/10.1093/ajhp/54.8.893>.
- [6] Kosma Christina I., Dimitra A. Lambropoulou et Triantafyllos A. Albanis. « Comprehensive Study of the Antidiabetic Drug Metformin and Its Transformation Product Guanylurea in Greek Wastewaters ». *Water Research* 70 (mars 2015): 436-48. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.010>.
- [7] Bradley Paul M., Celeste A. Journey, Daniel T. Button, Daren M. Carlisle, Jimmy M. Clark, Barbara J. Mahler, Naomi Nakagaki, Sharon L. Qi, Ian R. Waite et Peter C. VanMetre. « Metformin and Other Pharmaceuticals Widespread in Wadeable Streams of the Southeastern United States ». *Environmental Science & Technology Letters* 3, no 6 (14 juin 2016): 243-49. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00170>.
- [8] Briones Rowena M. et Ajit K. Sarmah. « Detailed Sorption Characteristics of the Anti-Diabetic Drug Metformin and Its Transformation Product Guanylurea in Agricultural Soils ». *Science of The Total Environment* 630 (juillet 2018): 1258-68. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.306>.

- [9] Eggen Trine, Tone Normann Asp, Kari Grave et Victor Hormazabal. « Uptake and Translocation of Metformin, Ciprofloxacin and Narasin in Forage- and Crop Plants ». *Chemosphere* 85, no 1 (septembre 2011): 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.041>.
- [10] Tao Yunwen, Bing Chen, Baiyu (Helen) Zhang, Zhiwen (Joy) Zhu et Qin hong Cai. « Occurrence, Impact, Analysis and Treatment of Metformin and Guanylurea in Coastal Aquatic Environments of Canada, USA and Europe ». In *Advances in Marine Biology*, 81:23-58. Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/bs.amb.2018.09.005>.
- [11] Sophia A., Carmalin et Eder C. Lima. « Removal of Emerging Contaminants from the Environment by Adsorption ». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 150 (avril 2018): 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.
- [12] Kumari Priya, Masood Alam et Weqar Ahmed Siddiqi. « Usage of Nanoparticles as Adsorbents for Waste Water Treatment: An Emerging Trend ». *Sustainable Materials and Technologies* 22 (décembre 2019): e00128. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00128>.
- [13] Kalumpha Menala, Upenyu Guyo, Ngceboya kwethu P. Zinyama, Felistus Muhle Vakira, et Benias C. Nyamunda. « Adsorptive Potential of Zea Mays Tassel Activated Carbon towards the Removal of Metformin Hydrochloride from Pharmaceutical Effluent ». *International Journal of Phytoremediation* 22, no 2 (28 janvier 2020): 148-56. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1652561>.
- [14] Çalışkan Salihi, Elif, Jiabin Wang, Gözde Kabacaoğlu, Sena Kırkulak et Lidija Šiller. « Graphene Oxide as a New Generation Adsorbent for the Removal of Antibiotics from Waters ». *Separation Science and Technology* 56, no 3 (11 février 2021): 453-61. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1717533>.
- [15] Huang Xixian, Yunguo Liu, Shaobo Liu, Zhongwu Li, Xiaofei Tan, Yang Ding, Guangming Zeng, Yan Xu, Wei Zeng et Bohong Zheng. « Removal of Metformin Hydrochloride by Alternanthera Philoxeroides Biomass Derived Porous Carbon Materials Treated with Hydrogen Peroxide ». *RSC Advances* 6, no 83 (2016): 79275-84. <https://doi.org/10.1039/C6RA08365J>.
- [16] Çavuşoğlu Ferda Civan, Şahika Sena Bayazit, Marius Sebastian Secula, et Benoît Cagnon. « Magnetic Carbon Composites as Regenerable and Fully Recoverable Adsorbents: Performance on the Removal of Antidiabetic Agent Metformin

- Hydrochloride ». *Chemical Engineering Research and Design* 168 (avril 2021): 443-52. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.01.034>.
- [17] Faleh Yahya A. et Nadher D. Radhy. « Removal of Metformin hydrochloride from Aqueous Solutions by using Carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) Hydrogel: Adsorption and Thermodynamic Studies ». *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 790, n° 1 (1 juin 2021): 012062. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/790/1/012062>.
- [18] Dąbrowski A. « Adsorption - from Theory to Practice ». *Advances in Colloid and Interface Science* 93, n° 1-3 (octobre 2001): 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- [19] Fallah Zari, Ehsan Nazarzadeh Zare, Matineh Ghomi, Farhad Ahmadijokani, Majed Amini, Mahmood Tajbakhsh, Mohammad Arjmand et al. « Toxicity and Remediation of Pharmaceuticals and Pesticides Using Metal Oxides and Carbon Nanomaterials ». *Chemosphere* 275 (juillet 2021): 130055. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130055>.
- [20] Pourret Olivier, Jean-Claude Bollinger, Andrew Hursthouse et Eric D. Van Hullebusch. « Sorption vs Adsorption: The Words They Are a-Changin', Not the Phenomena ». *Science of The Total Environment* 838 (septembre 2022): 156545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156545>.
- [21] Pérez-Botella Eduardo, Susana Valencia et Fernando Rey. « Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects ». *Chemical Reviews* 122, n° 24 (28 décembre 2022): 17647-95. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>.
- [22] Alaqarbeh Marwa. « Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review ». *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 22 septembre 2021, 43-51 Pages. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/RHAZES-V13.28283>.
- [23] Bayard Rémy. « Etude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols : Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques ». (1997), 223 p, n°94-0404/3A.
- [24] Mustapha Rachache. « Synthèses et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polymères ». Thèse de doctorat, Université Ahmed Ben Bella, Oran, 129 pp, 2019.
- [25] SitiNur MOHD, Halim, MD, Lias Kamal et al. « Adsorption process of heavy metals

- by low-cost adsorbent: A review ». World Applied Sciences Journal, 2013, vol. 28, no 11, p. 1518-1530.
- [26] Yahi Lina et Yacia Nour El Houda. « Utilisation des adsorbants dans l'industrie ». Disponible sur : <https://slideplayer.fr/slide/15154101/>.
- [27] Zeghache Hadjer, Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif», thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, 145pp, 2019.
- [28] Hammad Karim et Salhi Abdessamie. « Etude de traitement et de caractérisation des adsorbants naturels et essais de rétention des polluants organique et inorganique ». Mémoire d'ingénieur, Ecole Nationale Polytechnique, 97pp, 2016.
- [29] Ehiomogue Precious, Ahuchaogu Israel I. et Ahaneku Isiguzo Edwin. « Review of adsorption isotherms models ». Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering, 2021, vol. 14, no 4.
- [30] Barka Bouaifel Fatiha, Bezzi Nacer. « Chimie des surfaces et catalyse - Cours et Exercices Corrigés ». S.l. : Ellipses, 2022.
- [31] Calvet R. « Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales ». Paris : France agricole, 2005.
- [32] Lynch John. « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation ». Paris : Éd. Technip, 2001.
- [33] Giles, Charles H, David Smith et Alan Huitson. « A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical ». Journal of Colloid and Interface Science 47, n° 3 (juin 1974): 755-65. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- [34] Tien Chi. Adsorption Calculations and Modeling ». Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [35] Crini Grégorio. « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ». Besançon : Presses universitaires de Franche-Comté, 2009.
- [36] Crini Grégorio, Pierre-Marie Badot, et Éric Guibal. « Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application ». Besançon : Presses universitaires de Franche-Comté, 2009.
- [37] Yousef Roghayeh, Hazim Qiblawey et Muftah H. El-Naas. « Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review ». Processes 8, n° 12 (16 décembre 2020) :

1657. <https://doi.org/10.3390/pr8121657>.
- [38] Singh A. K. « Chapter 8 - Nanoparticle Ecotoxicology **in**: Engineered Nanoparticles ». Boston: Academic Press, pp. 343–450 (2016).
- [39] Al-Ghouti M. A. et Da'ana, D. A. « Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review ». *Journal of hazardous materials*, 393, p. 122383 (2020).
- [40] Wang Jianlong et Xuan Guo. « Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method ». *Chemosphere* 258 (novembre 2020): 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [41] Ebelegi Augustus Newton, Nimibofa Ayawei et Donbebe Wankasi. « Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics ». *Open Journal of Physical Chemistry* 10, n° 03 (2020): 166-82. <https://doi.org/10.4236/ojpc.2020.103010>.
- [42] Sihem Bouriche « Optimisation des paramètres d'encapsulation d'un antidiabétique (chlorhydrate de metformine) dans du Polylactide (PLA), étude de la cinétique de libération in vitro et in-vivo ». Thèse de Doctorat. Université Abderrahmane Mira - Bejaia, 135 pp,2021.
- [43] Kuśmierk K, Świątkowski A. « The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon ». *React KinetMechCatal* 116(1):261–271. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0889-1> (2015).
- [44] Khalid A, Ihsanullah MZ. « A comparative study on the adsorption of eriochrome black T dye from aqueous solution on graphene and acid-modified graphene ». *Arab J SciEng* 43(5):2167–2179. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2543-x> (2018).
- [45] Spessato L.; Duarte, V.A.; Viero, P.; Zanella, H.; Fonseca, J.M.; Arroyo, P.A.; Almeida, V.C. « Optimization of Sibipiruna activated carbon preparation by simplex-centroid mixture design for simultaneous adsorption of rhodamine B and metformin ». *J. Hazard. Mater.* 2021, 411, 125166. [CrossRef]
- [46] Henni Meriem. « Etude comparative de l'adsorption des ions (Pb^{+2} , Cd^{+2}) par l'armoise blanche et l'alfa, et l'élaboration d'un film biodégradable à base amidon/fibre d'alfa ». Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès, 137 pp, 2018.
- [47] Zhu Shuai, Yun-guo Liu, Shao-bo Liu, Guang-ming Zeng, Lu-hua Jiang, Xiao-fei Tan, Lu Zhou, Wei Zeng, Ting-ting Li et Chun-ping Yang. « Adsorption of

- Emerging Contaminant Metformin Using Graphene Oxide ». *Chemosphere* 179 (juillet 2017): 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.071>.
- [48] Quesada Heloise Beatriz, Thiago Peixoto De Araújo, Luís Fernando Cusioli, Maria Angélica Simões Dornellas De Barros, Raquel Guttierres Gomes et Rosângela Bergamasco. « Evaluation of Novel Activated Carbons from Chichá-Do-Cerrado (*Sterculia Striata* St. Hil. et Naud) Fruit Shells on Metformin Adsorption and Treatment of a Synthetic Mixture ». *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, n° 1 (février 2021): 104914. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104914>.
- [49] Jiang Hongliu, Yao Cao, Fengtao Zeng, ZewuXie et Fuan He. « A Novel Fe₃O₄/Graphene Oxide Composite Prepared by Click Chemistry for High-Efficiency Removal of Congo Red from Water ». Édité par Thathan Prem kumar. *Journal of Nanomaterials* 2021 (24 février 2021): 1-11. <https://doi.org/10.1155/2021/9716897>.
- [50] Hellmann Liliane, Ana P. De O. Schmitz, Aparecido N. Módenes, Camila L. Hinterholz et Camila De A. Antonioli. « Peach pit chemically treated biomass as a biosorbent for metformin hydrochloride removal: Modeling and Sorption Mechanisms ». *Engenharia Agrícola* 41, n° 2 (avril 2021): 181-95. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-eng.agric.v41n2p181-195/2021>.

Chapitre V :
Absorption des
ondes
électromagnétiques
par les membranes
polymériques

V.1. Introduction

Le progrès rapide des télécommunications et la prolifération des appareils électroniques mobiles, militaires et scientifiques émettent les ondes électromagnétiques (OEM), elles apportent une grande commodité mais provoquent aussi une pollution EM. Cette pollution apporte divers problèmes tels que le dysfonctionnement des dispositifs électroniques adjacents, impacts sur la santé humaine (maux de tête, vertiges, cancer, mutation et insomnie) ainsi que la destruction des écosystèmes [1-5]. C'est pourquoi la recherche des matériaux absorbants ces ondes est nécessaire pour atténuer et bloquer leurs voies de propagation par conséquent protéger le fonctionnement normal des équipements électroniques et la santé humaine [3,6-9].

Le développement de matériaux absorbant les OEM est devenu un domaine de recherche actif. Pour qu'ils soient fiables et efficaces, ils doivent répondre à certains critères notamment la résistance chimique et à la corrosion, la légèreté, la flexibilité et la conductivité thermique [3,5,8]. Les matériaux conventionnels à base de métal (Cu, Ni, Ag), présentent une perte de réflexion élevée de l'OEM, en fait des matériaux adaptés à absorber le rayonnement EM. Cependant, ces matériaux entraînent une pollution EM secondaire causée par les OEM réfléchies [6].

Par conséquent, les matériaux bidimensionnels, en particulier les matériaux à base de graphène et ses dérivés, sont des matériaux absorbant idéaux en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Le graphène peut être utilisé sous différentes formes pour protéger et absorber les OEM. Il peut être déposé sous forme d'un film mince sur un substrat ou utilisé comme une structure 3D. De plus, le graphène peut être utilisé comme charge conductrice dans les composites à base de polymère [10].

Le graphène, en raison de ses propriétés uniques, a été largement utilisé dans les nanocomposites. Cependant, des études récentes [11,12] ont montré que la réduction du pourcentage de graphène dans les nanocomposites PVC/GE peut conduire à une amélioration de la flexibilité et de la facilité de traitement des matériaux, sans compromettre significativement leurs performances électromagnétiques. Cette réduction permet également de réduire les coûts de production, ce qui en fait une option attrayante pour une large gamme d'applications.

L'oxyde de fer (Fe_2O_3) a démontré d'excellentes propriétés d'adsorption des ondes électromagnétiques, ce qui en fait un substitut prometteur au graphène [13]. Son inclusion dans les nanocomposites PVC/GE vise à améliorer la capacité d'absorption tout en exploitant les

propriétés synergiques des deux matériaux. De plus, l'oxyde de fer présente une abondance, une stabilité thermique et une compatibilité environnementale, ce qui en fait un choix judicieux pour des applications durables.

Les nanocomposites PVC/GE/Fe₂O₃ devraient combiner la conductivité électrique élevée du graphène, les propriétés mécaniques améliorées grâce à la réduction du pourcentage de graphène, et les capacités d'adsorption électromagnétique supérieures de l'oxyde de fer. Ces propriétés combinées visent à créer des matériaux multifonctionnels pour des applications d'absorption des OEM dans divers domaines tels que les technologies de communication sans fil, la sécurité des données et d'autres applications émergentes.

Dans ce chapitre, on présente certaines notions générales sur les OEM pour mieux comprendre ce phénomène. Dans cette partie, on traite l'efficacité d'absorption des OEM par les matériaux PVC/GE et/ou OG et PVC/GE/Fe₂O₃ en fonction de pourcentage du GE et la fréquence.

V.2. Onde électromagnétique

Une onde électromagnétique correspond à l'oscillation couplée d'un champ électrique (E) et d'un champ magnétique (H), qui sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Ces deux champs se propagent dans un milieu selon une direction orthogonale à la même fréquence comme montré sur la figure V.1 [14,15,16].

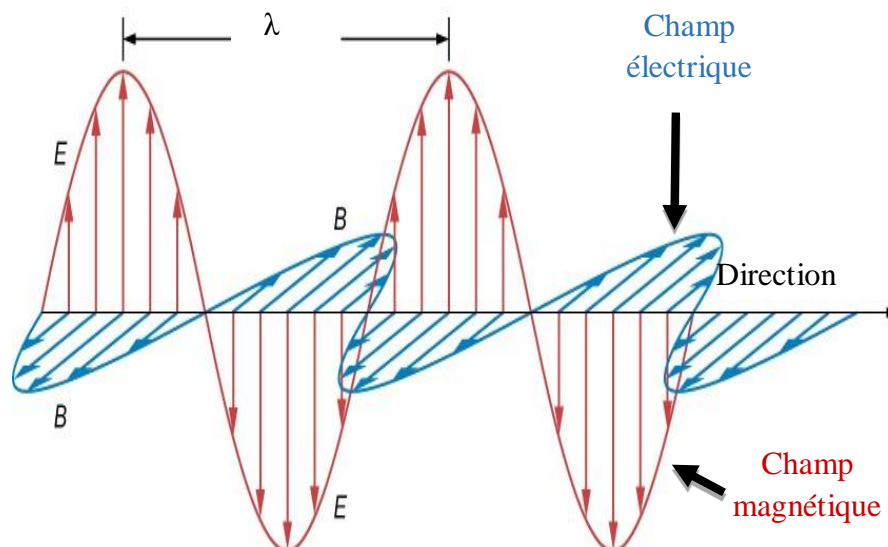


Figure V.1: Représentation spatiale du champ électrique et du champ magnétique d'une OEM [16].

La fréquence, exprimée en Hertz et déterminée par le nombre d'oscillations par seconde, est la caractéristique déterminante d'une OEM. La longueur d'onde (λ), qui est définie par la distance parcourue par l'OEM pendant une période, est une autre caractéristique. Elle est inversement proportionnelle à la fréquence [17].

V.2.1. Caractéristiques d'une OEM

Les OEM se caractérisent par un champ électrique et un champ magnétique. Selon la distance à la source et selon leur nature, ces caractéristiques sont différentes. On précise ci-dessous ces différentes notions.

V.2.1.1. Champ électrique

Un champ électrique est un champ créé par des particules électriquement chargées. Un tel champ permet de déterminer en tout point de l'espace la force électrique exercée à distance par ces charges. Il s'agit d'un champ vectoriel qui dépend de la tension, qui à tout point de l'espace associe une direction, un sens et une amplitude [18]. La représentation horizontale est illustrée sur la figure V.1.

V.2.1.2. Champ magnétique

On peut définir le champ magnétique comme une quantité vectorielle dirigée dans l'axe de force nulle. La position, l'orientation et le déplacement des charges électriques affectent l'intensité et la direction du champ magnétique, qui peut être décrit en tout point de l'espace. L'existence de ce champ provoque divers effets sur des matériaux spécifiques ainsi qu'une force agissant sur les charges électriques en mouvement [18]. Il est représenté verticalement sur la **figure V.1.**

V.2.2. Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est la gamme des longueurs d'onde ou des fréquences du rayonnement électromagnétique. Ces derniers sont scindés en deux catégories: les rayonnements ionisants et les rayonnements non ionisants. Les rayonnements ionisants (ondes de courte longueur d'onde) ont une fréquence et une énergie plus élevées. Cette classe inclut les rayons X et les rayons gamma. Les rayonnements non ionisants (ondes à longueur d'onde élevée) ont une fréquence et une énergie plus faibles. Il s'agit des micro-ondes, des infrarouges (IR), de la lumière ultraviolet-visible (UV-Vis) et des rayonnements de très basse fréquence, comme montré sur la figure V.2 [19,20].

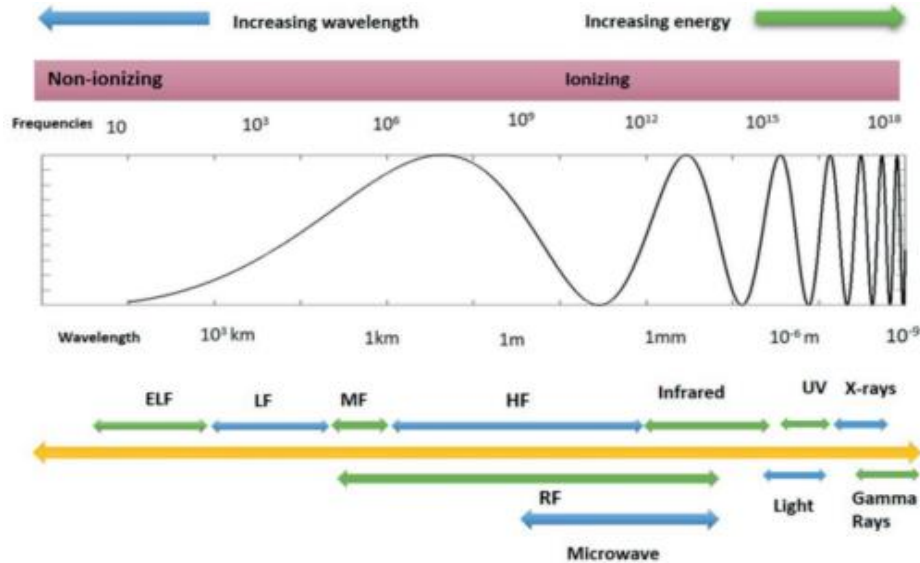


Figure V.2: Spectre électromagnétique [18].

Les rayonnements électromagnétiques peuvent être utilisés dans une large gamme d'applications. Par exemple, les téléphones portables transforment les données numériques et la voix humaine en signaux qui peuvent être transmis sans fil à l'aide d'ondes radio de basse fréquence et de faible énergie. Pour traiter certaines maladies, les médecins utilisent des appareils qui concentrent des rayons gamma de haute fréquence et de haute intensité. Ainsi, le rayonnement électromagnétique est utilisé par les technologies courantes pour assurer un large éventail de fonctions. Ce sont souvent les caractéristiques des ondes utilisées qui déterminent la façon dont elles sont utilisées dans les applications des secteurs civil, commercial et gouvernemental [20].

V.2.3. Absorption des OEM

Lorsque les OEM percutent une barrière conductrice, une partie est réfléchiée, une partie est absorbée par le matériau et l'autre partie est transmise de l'autre côté de la barrière. Ce phénomène est influencé par la longueur d'onde du rayonnement, l'angle d'incidence et les caractéristiques physiques du milieu dans lequel les ondes se propagent [18]. L'atténuation de ces OEM s'effectue selon un processus : de réflexion, d'absorption et de réflexion multiple [21].

V.2.3.1. Perte par réflexion

La perte par réflexion est due à la différence entre l'impédance du champ électromagnétique et le matériau [6,7]. La réflexion dépend fortement de la fréquence de l'OEM incidente, de la conductivité électrique (σ) et de la perméabilité magnétique (μ). La plupart des

OEM incidentes sont réfléchies sur la surface du matériau due à la conductivité importante qui entraînera une faible épaisseur de peau [4,14].

V.2.3.2. Perte par absorption

Physiquement, l'absorption est l'atténuation de l'onde transmise due à la perte à l'intérieur du matériau lorsque l'impédance de ce dernier est adaptée à celle de l'environnement [6]. Dans ce cas, le matériau absorbant doit posséder des dipôles électriques et/ou magnétiques afin d'interagir avec les champs électromagnétiques du rayonnement et ainsi les absorber et les atténuer par pertes diélectriques et magnétiques [4,14]. La perte par absorption dépend des paramètres électromagnétiques (μ , σ et ϵ) et l'épaisseur du matériau [6,22].

V.2.3.3. Perte par réflexion multiple

Les réflexions multiples sont produites lorsque les OEM incidentes sont réfléchies de manière répétée à l'interface et à l'intérieur des matériaux [4,7]. Les OEM résiduelles traversent les matériaux et deviennent des ondes transmises [7]. Les réflexions multiples peuvent être ignorées si l'épaisseur du matériau absorbant est beaucoup plus grande que l'épaisseur de peau où la perte d'absorption (SE_A) est supérieure à 10 dB [6].

V.2.4. Méthodes de mesure de l'efficacité d'absorption des matériaux pour les OEM

Pour évaluer la capacité des matériaux à protéger les OEM, il est nécessaire de calculer les signaux réfléchis (S_{11}), émis (S_{21}) et le signal d'absorption des OEM par les équations suivantes [7,14]:

$$SE_T = 10 \log\left(\frac{1}{T}\right) = 10 \log\left(\frac{1}{|S_{12}|^2}\right) \quad (1)$$

$$SE_R = 10 \log\left(\frac{1}{1-R}\right) = 10 \log\left(\frac{1}{1-|S_{11}|^2}\right) \quad (2)$$

$$SE_A = 10 \log\left(\frac{1-R}{T}\right) = 10 \log\left(\frac{1-|S_{11}|^2}{|S_{12}|^2}\right) \quad (3)$$

L'atténuation des OEM est désignée par SE et l'unité correspondante est le dB. La SE est déterminée en additionnant les trois mécanismes SE_A , SE_R , et SE_T [4,7]:

$$SE = SE_T + SE_R + SE_A \quad (4)$$

Si $SE_A \geq 10$ et $SE > 15$, le SE_T peut être négligé ($SE_T \approx 0$) [4] et l'équation (4) s'écrit comme suit :

$$SE = SE_A + SE_R \quad (5)$$

Plusieurs méthodes sont utilisées pour mesurer ces paramètres, on peut citer [14,23] : la méthode de guide d'onde, méthode à sonde coaxiale ouverte, méthode de l'espace libre et la méthode résonante.

Dans notre travail, on a utilisé la méthode de guide d'onde branché à l'analyseur de réseau vectoriel (VNA), qui sera détaillée ci-après.

V.2.4.1. Méthode de guide d'onde

Un guide d'ondes est une section rectangulaire dans laquelle le MUT est introduit. La taille du guide d'ondes diminue en augmentant la fréquence [14]. Bien que la préparation de l'échantillon par cette méthode soit simple et pratique, plusieurs guides d'ondes doivent être introduits pour mesurer la SE dans une gamme de fréquences plus large [23]. Cette méthode permet d'extraire la permittivité et la perméabilité de l'échantillon à caractériser. La présentation schématique de la cellule de mesure en guide d'onde rectangulaire est illustrée sur la figure V.3. (b).

V.2.4.2. Analyseur de réseau vectoriel (VNA)

Les analyseurs de réseau (NA) sont des dispositifs utilisés pour mesurer SE, classés en analyseur de réseau scalaire (SNA) et analyseur de réseau vectoriel (VNA) [14]. Le VNA, illustré sur la figure V.1. (a), est un dispositif électronique permettant la caractérisation des réseaux multiports constitués de plusieurs composants tels que les connecteurs, les filtres, les amplificateurs et les lignes de transmission/canaux coaxiaux[24]. Il mesure les paramètres S à savoir S_{12} (ou S_{21}) et S_{11} (ou S_{22}), le S_{22} et S_{12} représentent les paramètres de réflexion obtenus par à l'aide du VNA au port 2 et le coefficient de transmission du port 2 au port 1, respectivement et leur phase obtenue à partir des deux ports.

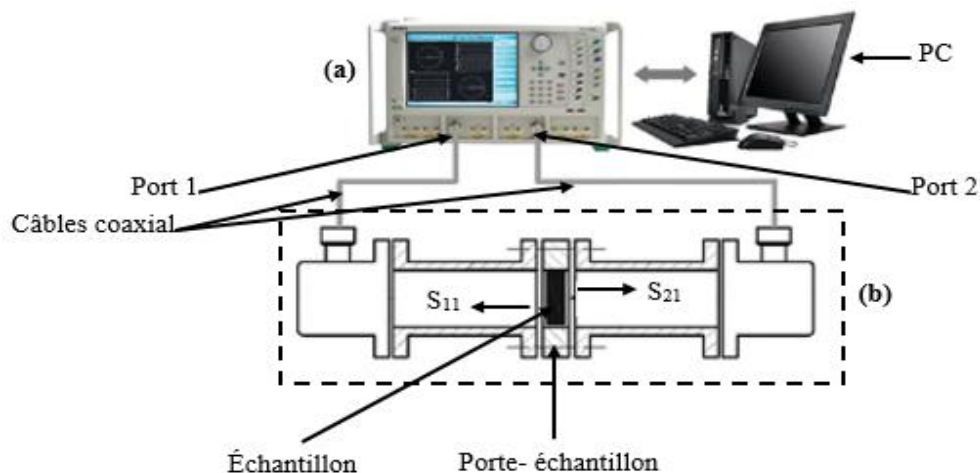


Figure V.3: Schéma de (a) VNA et (b) la cellule de mesure en guide d'onde rectangulaire [25].

Le procédé de mesure des propriétés diélectriques par la méthode de la ligne de transmission / réflexion est décrit ci-dessous :

1) Installation de l'analyseur de réseau comprend une :

- Connexion des câbles à VNA et DST ou porte-échantillon ;
- Interface de communication (PC avec l'analyseur).

2) Configurer les paramètres de l'analyseur de réseau selon notre application :

- Gamme de fréquences ;
- Nombre de point.

3) Déterminer le matériau sous test et les paramètres du porte-échantillon :

- Distance de l'échantillon ;
- Fréquences de coupure du porte-échantillon ;
- Données d'entrer de DST ;
- Dimension du porte-échantillon.

4) Calibrez le système en utilisant la méthode de calibrage complète à deux ports. Avant d'effectuer l'étalonnage, l'utilisateur doit disposer des données du kit d'étalonnage et il doit les rentrer via l'interface utilisateur du kit d'étalonnage dans le réseau analyseur. L'étalonnage du VNA se fait à travers des kits de calibrage (short, open load).

5) Eliminer l'influence du porte-échantillon lors de son implication dans le guide d'ondes. La première méthode nécessite que l'utilisateur calibre d'abord sans le porte échantillon ; La deuxième méthode oblige l'utilisateur à utiliser la fonction de désincorporation disponible dans la plupart des réseaux analyseurs.

6) Le MUT peut-être un solide ou film de matière dans un guide d'ondes.

7) Extraire les paramètres S à l'aide des fonctions de l'analyseur de réseau.

V.3. Efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE et PVC/OG

La figure V.4 représente les résultats de l'efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE et PVC/OG. Les résultats montrent que les nanocomposites PVC/OG présentent une SE de 9 dB, une valeur relativement minimale qui peut être expliqué par la faible conductivité électrique du l'OG. Pour l'utiliser comme matériau de blindage, il faut améliorer sa conductivité en dopant ou en réduisant ses groupements fonctionnels oxygénés. Les nanocomposites PVC/GE indique une valeur d'absorption de 18 dB, cela dû à sa surface spécifique qui améliore la réflexion et la polarisation de l'interface pour atténuer les OEM et sa conductivité électrique élevée qui permet d'obtenir une grande perte diélectrique de l'énergie EM.

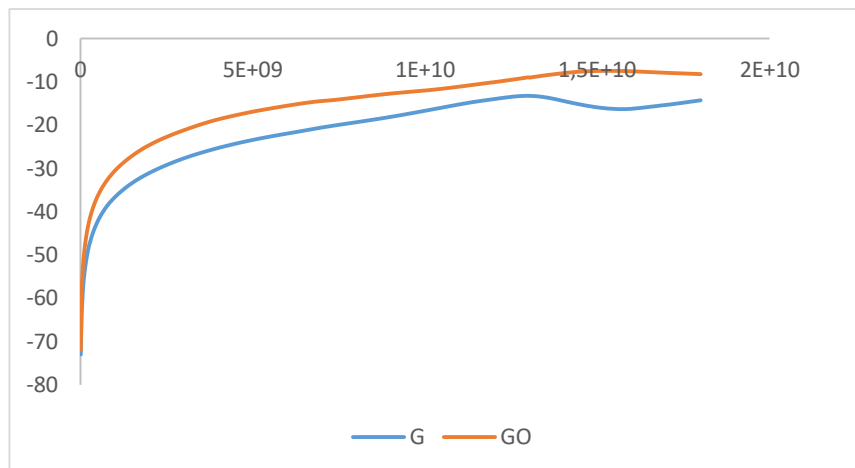


Figure V.4: Efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE et PVC/GO.

Les résultats de l'efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE et PVC/OG ont été comparés. Il s'avère que les nanocomposites PVC/GE présentent de meilleures performances d'absorption que les nanocomposites PVC/OG. De ce fait, on a choisi de travailler avec les nanocomposites PVC/GE dans le reste de cette étude.

V.3.1. Effet de pourcentage du GE sur l'absorption des OEM

a. Mesure des paramètres de diffusion A, R et T à différentes fréquences

Dans notre travail, nous avons utilisé le guide d'onde dans une gamme de fréquence allant de 10 à 15 GHz branché à l'analyseur de réseau vectoriel (VNA) (*KEYSIGHTN5222A*) pour obtenir les paramètres de diffusion (R, A et T). La Figure V.5 montre une plaque de (PVC/G) placée entre les deux brides de guide d'onde rectangulaire.



Figure V.5: Disposition de l'échantillon dans le guide rectangulaire

Afin d'étudier l'effet de nanocharge sur la capacité d'absorption des OEM, une série de nanocomposites ont été élaborée en utilisant la méthode détaillée dans le chapitre III. La composition des différents matériaux obtenus sont illustrés dans le Tableau V.1.

Tableau V.1: Compositions et fractions massiques des nanocomposites élaborés.

PVC	DBS	GE
45%	55%	0%
45%	54%	1%
45%	53%	2%
45%	51%	4%
45%	49%	6%
45%	47%	8%
45%	45%	10%
45%	35%	20%
45%	25%	30%
45%	15%	40%

Tableau V.2: Valeurs des paramètres de diffusion en fonction de la fréquence et de Pourcentage du GE.

G%	SE								
	10GHZ			12GHZ			15GHZ		
	A	T	R	A	T	R	A	T	R
0%	-3.41	-2.68	-21.82	-2.73	-15.28	-3.58	-2.02	-4.48	-17.67
1 %	-8.46	-2.20	-21.70	-3.52	-16.09	5.47	6.56	-21.33	-4.53
2%	-3.19	-2.91	-20.11	-16.3	-3.92	3.92	-2.10	-4.35	-17.63
4%	-4.18	-2.09	-27.66	-2.62	-3.80	-14.34	-1.82	-4.68	-25.19
6%	-3.24	-2.80	-26.46	-2.18	-4.44	-14.42	-1.84	-4.69	-21.99
8%	-6.30	-2.63	-31.15	-6.06	-4.53	-15.95	-5.69	-3.55	-23.59
10%	-3.54	-2.53	-83.41	-1.99	-5.10	-12.20	-2.07	-4.24	-24.38
20%	0.03	-3.07	-38.61	-2.62	-5.69	-10.85	-1.9	-4.92	-60.72
30%	-1.53	-5.34	-22.97	-6.98	-6.98	-6.98	-1.29	-6.89	-16.11
40%	-1.25	-9.01	-9.01	-6.98	-6.98	-6.98	-1.74	-7.80	-7.80

Le paramètre de réflexion S_{21} des différents échantillons à différent pourcentage du GE a été donné par le VNA et la figure V.6 représente l'efficacité d'absorption de ce paramètre.

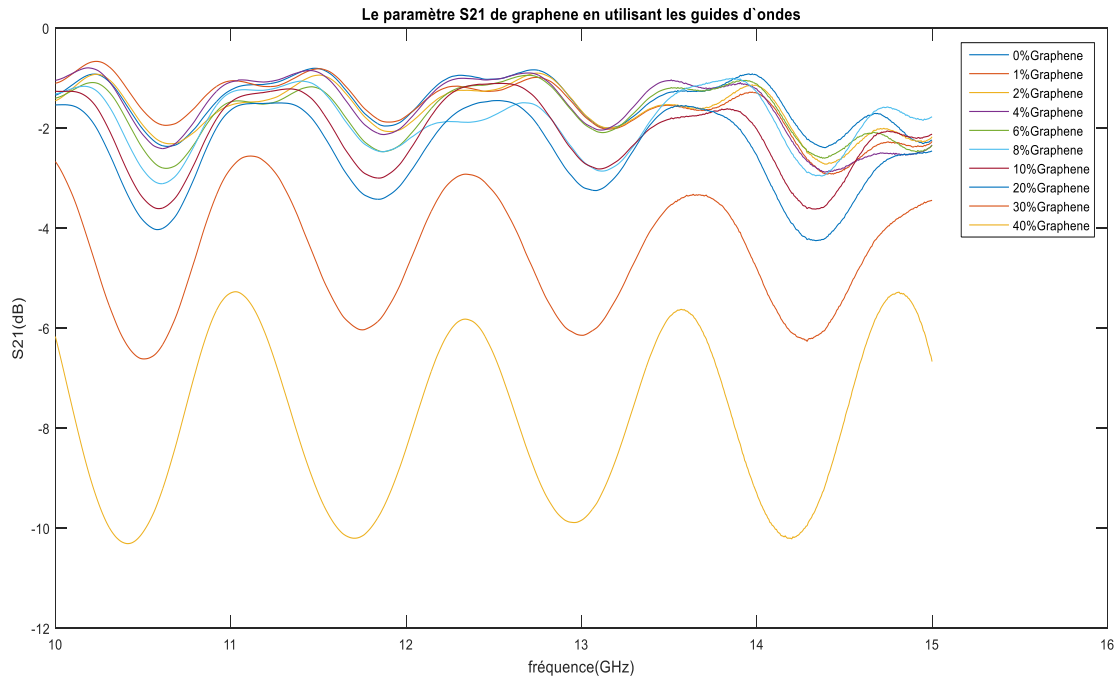


Figure V.6: Efficacité d'absorption de S_{21} en fonction de la fréquence à différent pourcentage du GE.

D'après la figure, on remarque les nanocomposites PVC/GE dont le pourcentage du GE varie de 0-20 % présente une S_{21} minimale, tandis que les nanocomposites à 30 et 40 % de GE montre une S_{21} moyenne. Il est évident que l'augmentation de pourcentage du GE dans les nanocomposites augmente significativement la S_{21} en raison de l'amélioration de la conductivité électrique.

b. Absorption des OEM

L'expression SE (rapport du champ dans la région 1 au champ dans la région 2) est souvent utilisée dans le contexte de la physique ou de l'ingénierie des ondes pour décrire la transmission d'une onde électromagnétique à travers différentes régions ou milieux. Mathématiquement, cela peut être exprimé comme suit :

$$SE = \frac{\text{Champ dans la région 1}}{\text{Champ dans la région 2}} = E_1/E_2$$

$$SE = \% \text{ Champ non transmis} / \% \text{ Champ Transmis}$$

Le rapport SE donne une indication de la façon dont l'onde est transmise d'un côté de l'interface à l'autre.

- Si $SE=1$: Les champs dans les deux régions sont égaux, ce qui indique une impédance égale ou une adaptation d'impédance optimale. Dans ce cas, il n'y a ni réflexion ni transmission.
- Si $SE>1$: Le champ dans la région 1 est plus grand que celui dans la région 2. Cela peut se produire lorsque la deuxième région a une impédance plus faible ou est plus perméable à l'onde, favorisant la transmission.
- Si $SE<1$: Le champ dans la région 1 est plus petit que celui dans la région 2. Cela peut se produire lorsque la deuxième région a une impédance plus élevée, entraînant une réflexion plus importante de l'onde.
- Si $SE=0$: Cela indiquerait une réflexion totale et aucune transmission de l'onde à travers l'interface.

Le tracé représenté sur la figure V.7 est obtenu à l'aide d'un logiciel implanté, le paramètre S_{21} et l'équation (5). Cette figure montre l'efficacité d'absorption d'une plaque (PVC/GE), en utilisant le guide rectangulaire dans la gamme de 10 à 16 GHz.

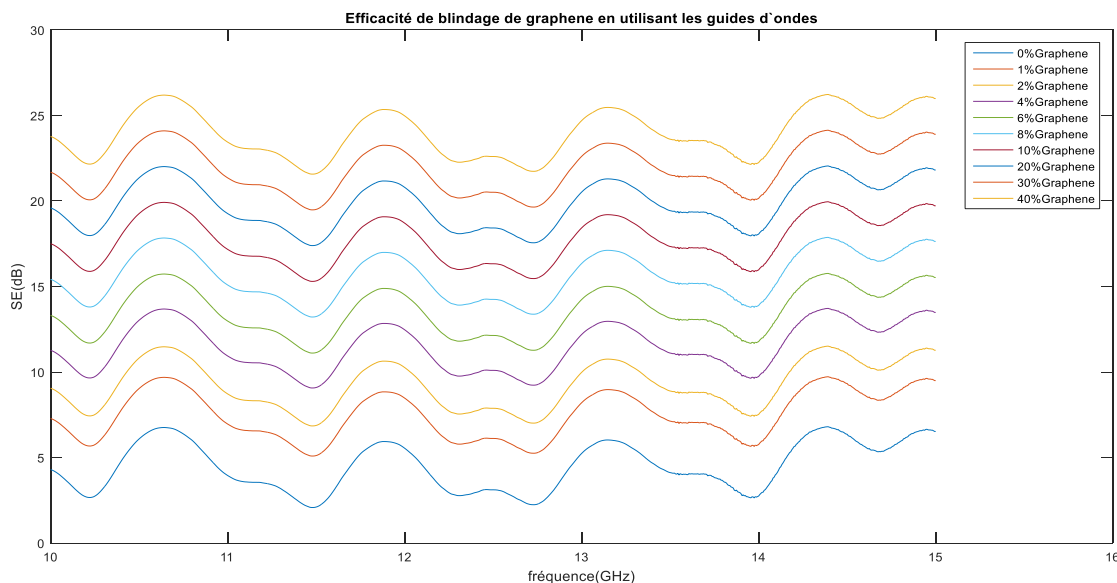


Figure V.7: Efficacité d'absorption des OEM par le matériau PVC/GE.

Les valeurs de SE des différents pourcentages des nanocomposites PVC/GE varient de 4,5 à 26 dB. Parmi tous ces nanocomposites, le matériau à 40 % a présenté une efficacité d'absorption maximale, c'est-à-dire 26 dB à 15 GHz, en raison de sa conductivité électrique élevée.

V.3.2. Effet de la fréquence

Pour étudier l'effet et l'influence de la fréquence sur l'efficacité d'absorption de nos matériaux, on a réalisé des expériences à l'aide de VNA dans une gamme de fréquence allant de 10 à 15 GHz et les résultats sont montrés sur la figure V.8 (a,b,c).

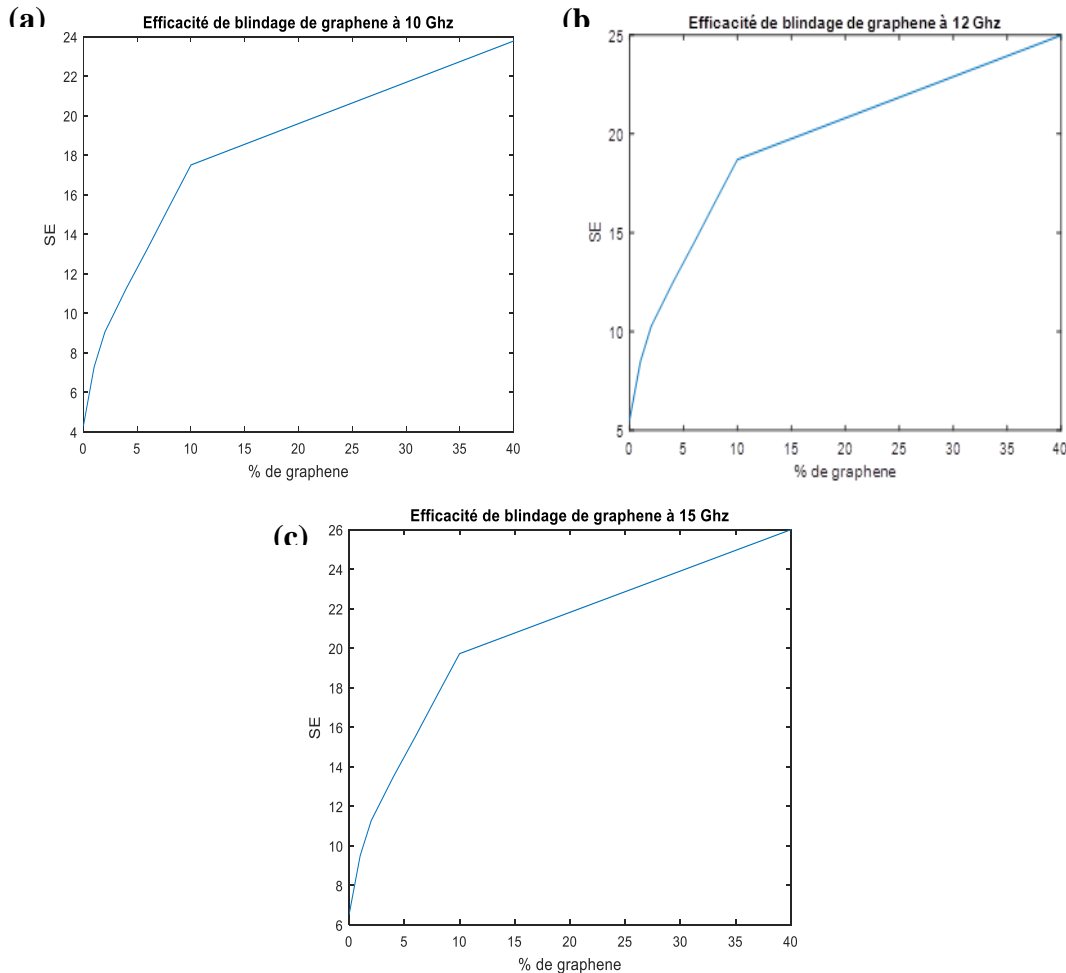


Figure V.8: Efficacité d'absorption des matériaux à différents % du GE dans une gamme de fréquence de (a) 10, (b) 12 et (c) 15 GHz.

Les résultats montrent que l'efficacité d'absorption est indépendante de la fréquence jusqu'à une certaine limite, après laquelle augmente avec l'augmentation de la fréquence. On remarque que la SE varie exponentiellement de 4 dB jusqu'à 26 dB pour 10, 12 et 15 GHz. Dans cette gamme de fréquence, les nanocomposites contenant 40 % du GE présente le SE de 24, 25 et 26 dB respectivement (figure V.8 (a) (b) (c)).

Les résultats de la transmission (SE) mesurés pour les différents échantillons sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.3 : SE obtenus pour les différents échantillons

Champ Transmis%	Champ non transmis %	SE (db)
100	0	0
31	69	2,22
10	90	9
3,7	96,3 (Notre cas à 10 GHz)	26
3,84	96,15 (Notre cas à 12 GHz)	25
4	96 (Notre cas à 15 GHz)	24
2,43	97,57	40 ,15
1,63	98,37	60,34

D'après les résultats obtenus, les mesures de transmission montrent des valeurs de *SE* de 26 dB à 15 GHz, 25 dB à 12 GHz, et 24 dB à 10 GHz. On observe une augmentation de la valeur de *SE* avec l'accroissement de la fréquence. Cette tendance est liée aux propriétés spécifiques des matériaux PVC/GE (40%) à des fréquences plus élevées.

V.4. Efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE dopé d'oxyde de fer Fe₂O₃

Les nanocomposites PVC/GE-Fe₂O₃ présentent une gamme d'attributs multifonctionnels, notamment un comportement super paramagnétique. L'attrait des matériaux possédant à la fois des propriétés électriques et magnétiques est particulièrement intéressant dans le domaine des applications de dispositifs électromagnétiques. Cette partie vise à réduire le pourcentage de graphène (G) dans les nanocomposites PVC/G et son remplacement par l'oxyde de fer Fe₂O₃, il s'agit d'un substitut potentiel au graphène en raison de ses caractéristiques exceptionnelles d'adsorption des ondes électromagnétiques [13], afin de souligner le potentiel de ces composites hybrides multifonctionnels en tant que candidats pour les matériaux de protection contre les interférences électromagnétiques (EMI).

V.4.1. Greffage d'oxyde de fer (Fe₂O₃) sur le GE

Le processus commence par la préparation d'une solution aqueuse de chlorure ferrique, en utilisant 11,26 g de Fe₂Cl₃ · 6H₂O dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution est soumise à une agitation pendant 3 heures et 30 minutes, afin d'obtenir une solution homogène.

Conjointement, une autre solution aqueuse est produite, contenant 1 g de GE dans 100 ml d'eau distillée. Grâce à un processus de sonication d'une durée de 100 minutes, cette solution est rendue uniformément homogène. Une solution homogène est obtenue en appliquant un

processus de sonication à ce mélange pendant 1 heure et 40 minutes. Ensuite, cette solution est progressivement introduite dans la solution de chlorure ferrique.

Par conséquent, une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium (NaOH) est minutieusement ajoutée, goutte à goutte, à la solution mélangée. Le processus est accompagné d'une agitation, dans le but d'atteindre une valeur de pH d'environ 10,96. Après avoir atteint ce niveau de pH, la solution résultante est soumise à une agitation vigoureuse pendant 30 minutes supplémentaires. Ensuite, la solution est transférée dans un autoclave et soumise à un traitement hydrothermal à une température de 180°C pendant 3 heures.

V.4.2. Préparation des nanocomposites PVC/GE-Fe₂O₃

Initialement, le mélange de GE-Fe₂O₃ est introduit dans le DBS, suivi d'une période de sonication de 15 minutes. Cette étape est cruciale pour assurer la dispersion efficace du GE-Fe₂O₃ et empêcher son agglomération. Par la suite, l'ajout de PVC a lieu. Le mélange obtenu est ensuite versé dans un moule puis placé dans une étuve pendant 1 heure et 30 minutes à une température de 155°C.

Pour étudier l'impact de GE-Fe₂O₃ sur les propriétés du PVC, une gamme de nanocomposites est préparée. Les compositions adoptées à cet effet sont brièvement décrites dans le tableau suivant.

Tableau V.4 : Compositions des différents matériaux composites GE/Fe₂O₃

PVC%	DBS %	GE-Fe ₂ O ₃ %
45	55	0
45	52	3
45	50	5
45	45	10

V.4.3. Efficacité d'absorption des OEM par les nanocomposites PVC/GE-Fe₂O₃

L'efficacité d'absorption des OEM (SE) des échantillons mesurant 2 mm d'épaisseur a été évaluée sur la gamme de fréquences de 10 à 15 GHz. La figure V.5 représente graphiquement les courbes de l'efficacité d'absorption des composites PVC/GE-Fe₂O₃ et les résultats du rapport de transmission (SE) pour ces matériaux à différentes compositions et fréquences sont résumés dans le tableau V.5.

Le PVC pur présente une efficacité de blindage EMI presque négligeable dans la bande de fréquences (10-15 GHz), attribuée à sa nature isolante.

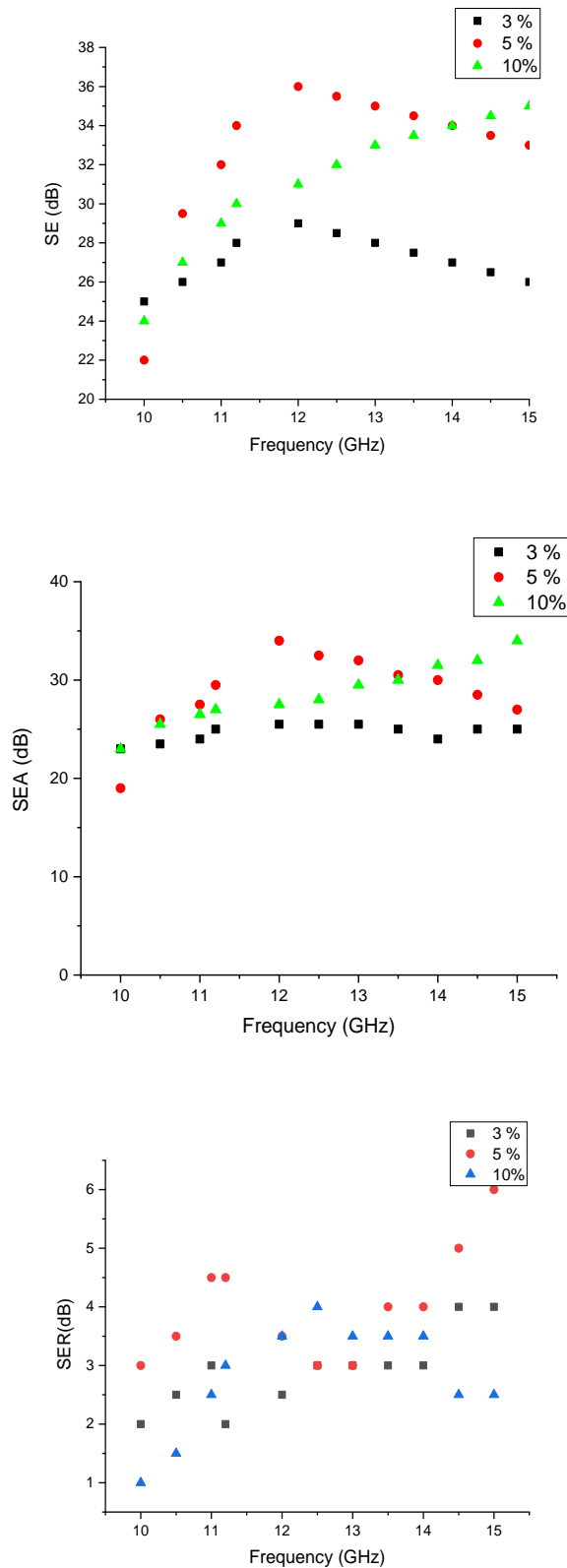


Figure V.9: Efficacité d'absorption (SE, SE_A, SE_R) en fonction de la fréquence mesurée dans la plage 8-15 GHz du PVC/GE-Fe₂O₃.

En raison de leurs caractéristiques super paramagnétiques, les composites PVC/GE-Fe₂O₃ présentent un effet très significatif avec des intensités d'absorption micro-ondes remarquables sur des plages de fréquences distinctes (10-12-15 GHz). Notamment, à 10 GHz, une amélioration évidente de près de 25 dB est observée pour la composition à 5 % en poids de GE-Fe₂O₃, ainsi qu'une amélioration de 36 dB pour la composition à 5 % de GE/Fe₂O₃ à 12 GHz. De plus, la composition à 5 % en poids de GE/Fe₂O₃ permet d'obtenir une amélioration impressionnante de 32,3 dB à 15 GHz.

Tableau V.5 : SE obtenus pour les différents échantillons

Fréquence	G/Fe ₂ O ₃ %	% Champ Transmis	% Champ non transmis	SE (dB)
10 GHz	3 %	4,35	95,65	22
	5 %	3,84	96,15	25
	10 %	4	96	24
12GHz	3 %	3.34	96,66	29
	5 %	2,73	97,27	36
	10 %	3,13	96,87	31
15 GHz	3 %	3,81	96,19	25,3
	5 %	3,01	96,99	32,3
	10 %	2,78	97,22	35

On observe une amélioration significative du rapport de transmission (*SE*) à différentes fréquences pour la composition de PVC/GE-Fe₂O₃ (5%). Cela dévoile que cette composition présente des performances exceptionnelles en termes d'absorption ou de réduction des OEM à des fréquences spécifiques.

V.5. Conclusion

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à la fiabilité de nos matériaux synthétisés dans le domaine électronique notamment l'absorption des OEM et montrer qu'on peut remplacer les métaux classiques par des nanocomposites à base de graphène.

Pour cela, dans la *première partie* on a focalisé sur l'effet de pourcentage du GE et l'effet de la fréquence sur l'efficacité de l'absorption des OEM. Les expériences ont été réalisées en utilisant le VNA et un guide rectangulaire, ces derniers nous a permis de tirer les coefficients S_{21} et S_{11} pour calculer l'efficacité d'absorption des OEM. A l'aide des équations mathématiques et d'un logiciel, on a pu tracer les graphes.

Les résultats ont montré que les nanocomposites (PVC/GE) présentent une efficacité d'absorption largement supérieure à celle de PVC/OG et qui accroît avec l'augmentation du pourcentage de la nanocharge conductrice (GE).

On a constaté que notre matériau est fiable pour les hautes fréquences de manière que l'efficacité augmente en accroissant la gamme de fréquence.

L'introduction du GE donne lieu à une amélioration significative de l'efficacité d'absorption du nanocomposites qui atteint un SE de 26 dB pour une fréquence de 15 GHz et un pourcentage de 40 % de GE.

La deuxième partie de cette étude met en évidence l'importance de greffer l'oxyde de fer sur le GE dans les nanocomposites sur l'efficacité d'absorption des OEM. La préparation de ces nanocomposites impliquait l'incorporation de nanoparticules de GE-Fe₂O₃ à différents pourcentages dans la matrice du PVC.

Avec une efficacité d'absorption SE de 36 dB observée dans la gamme de fréquences de la bande X (10-15 GHz), les nanocomposites PVC/ GE-Fe₂O₃ (5%) ont démontré leur capacité à atténuer efficacement les perturbations électromagnétiques.

De plus, il est prévu qu'une optimisation plus poussée de la composition entre les nanoparticules de GE et de Fe₂O₃ pourrait potentiellement conduire à des améliorations encore plus importantes de l'efficacité d'absorption électromagnétique.


Les résultats suggèrent que ces matériaux pourraient être particulièrement prometteurs pour des applications d'absorption ou de réduction des OEM à des fréquences plus élevées, ouvrant la voie à de nouvelles avancées technologiques dans le domaine de la communication sans fil et de la protection des données.

Références bibliographiques

- [1]: Raagulan Kanthasamy, Jinsoo Ghim, Ramanas kanda Braveenth, Kyu Yun Chai et Bo Mi Kim. « Improving the EMI Shielding of Graphene Oxide (GNO)-Coated Glass-Fiber–GNO–MA-Grafted Polypropylene (PP) Composites and Nylon 1D–2D Nanocomposite Foams ». *RSC Advances* 12, n° 24 (2022): 15316-28. <https://doi.org/10.1039/D1RA09124G>.
- [2]: Chen Yao, Jinzhe Li, Tian Li, Likui Zhang et Fanbin Meng. « Recent Advances in Graphene-Based Films for Electromagnetic Interference Shielding: Review and Future Prospects ». *Carbon* 180 (août 2021): 163-84. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.091>.
- [3]: Zhang Yali et Junwei Gu. « A Perspective for Developing Polymer-Based Electromagnetic Interference Shielding Composites ». *Nano-Micro Letters* 14, n° 1 (décembre 2022): 89. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00843-3>.
- [4]: Wu Nannan, Qian Hu, Renbo Wei, Xianmin Mai, Nithesh Naik, Duo Pan, Zhanhu Guo et Zhengjun Shi. « Review on the Electromagnetic Interference Shielding Properties of Carbon Based Materials and Their Novel Composites: Recent Progress, Challenges and Prospects ». *Carbon* 176 (mai 2021): 88-105. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.124>.
- [5]: Gaoui Bachir, Abdechafik Hadjadj et Mecheri Kious. « Enhancement of the Shielding Effectiveness of Multilayer Materials by Gradient Thickness in the Stacked Layers ». *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, n° 15 (août 2017): 11292-99. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6920-8>.
- [6]: Peng Mengyue et Faxiang Qin. « Clarification of Basic Concepts for Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness ». *Journal of Applied Physics* 130, n° 22 (14 décembre 2021): 225108. <https://doi.org/10.1063/5.0075019>.
- [7]: Liang Chaobo, Zhoujie Gu, Yali Zhang, Zhonglei Ma, Hua Qiu et Junwei Gu. « Structural Design Strategies of Polymer Matrix Composites for Electromagnetic Interference Shielding: A Review ». *Nano-Micro Letters* 13, n° 1 (décembre 2021): 181. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00707-2>.

- [8]: González Marta, Javier Pozuelo et Juan Baselga. « Electromagnetic Shielding Materials in GHz Range ». *The Chemical Record* 18, n° 7-8 (juillet 2018): 1000-1009. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700066>.
- [9]: Zhang Wenbo, Linfeng Wei, Zhonglei Ma, Qianqian Fan et Jianzhong Ma. « Advances in Waterborne Polymer/Carbon Material Composites for Electromagnetic Interference Shielding ». *Carbon* 177 (juin 2021): 412-26. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.093>.
- [10]: Naghdi Samira, Babak Jaleh, Mahtab Eslamipannah, Aida Moradi, Mahsa Abdollahi, Naeemeh Einali et Kyong YopRhee. « Graphene Family, and Their Hybrid Structures for Electromagnetic Interference Shielding Applications: Recent Trends and Prospects ». *Journal of Alloys and Compounds* 900 (avril 2022): 163176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163176>.
- [11]: Hongjing Wu, Guanglei Wu et Liuding Wang. « Peculiar porous α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanospheres: Facile synthesis and electromagnetic properties ». *Powder Technology* .Volume 269, January 2015, Pages 443-451.
- [12]: Muhammad Fayzan Shakir, Ahmad Nawaz Khan, Ramsha Khan et Sofia Javed. « EMI shielding properties of polymer blends with inclusion of graphene nano platelets ». *Results in Physics* Volume 14, September 2019, 102365.
- [13]: Praveen Manjappa, Praveen Manjappa, Hari Krishna Rajan et Mamatha Gowdaru Mahesh. « Effective Attenuation of Electromagnetic Waves by Synergetic Effect of α -Fe₂O₃ and MWCNT/Graphene in LDPE-Based Composites for EMI Applications ». *Journal of Materials* 2022, 15, 9006. <https://doi.org/10.3390/ma15249006>.
- [14]: Sankaran Sowmya, Kalim Deshmukh, M. Basheer Ahamed et S.K. Khadheer Pasha. « Recent Advances in Electromagnetic Interference Shielding Properties of Metal and Carbon Filler Reinforced Flexible Polymer Composites: A Review ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 114 (novembre 2018): 49-71. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.08.006>.
- [15]: Zahid Muhammad, Sabahat Siddique, Rukhsar Anum, M. Fayzan Shakir, Yasir Nawab et Z. A. Rehan. « M-Type Barium Hexaferrite-Based Nanocomposites for EMI Shielding Application: A Review ». *Journal of Superconductivity and Novel*

- Magnetism 34, n° 4 (avril 2021): 1019-45. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05859-1>.
- [16]: Wang Chao, Vignesh Murugadoss, Jie Kong, Zhenfeng He, Xianmin Mai, Qian Shao, Yanjun Chen et al. « Overview of Carbon Nanostructures and Nanocomposites for Electromagnetic Wave Shielding ». Carbon 140 (décembre 2018): 696-733. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.006>.
- [17]: Singh Jasprit. « Optoelectronics: An Introduction to Materials and Devices ». Series in Electrical and Computing Engineering Electronics and VLSI Circuits. New York: McGraw-Hill, 1996.
- [18]: Alexis Haas. « Evaluation in vitro des effets biologiques des ondes millimétriques sur un modèle de différenciation neuronale ». Thèse de doctorat, Université De Rennes 1, France, 2015.
- [19]: Batool S., A. Bibi, F. Frezza et F. Mangini. « Benefits and Hazards of Electromagnetic Waves, Telecommunication, Physical and Biomedical: A Review ». European Review for Medical and Pharmacological Sciences 23, n° 7 (avril 2019): 3121-28. https://doi.org/10.26355/eurrev_201904_17596.
- [20]: Kelley M Saylor et Jill C Gallagher. « Congressional Research Service, Overview of department of defense use of the electromagnetic spectrum ». 2020.
- [21]: Biao Zhao, Jiushuai Deng, Rui Zhang, Luyang Liang, Bingbing Fan, Zhongyi Bai, Gang Shao et Chul B. Park « Recent Advances on the Electromagnetic Wave Absorption Properties of Ni Based Materials ». Engineered Science, 2018. <https://doi.org/10.30919/es8d735>.
- [22]: Williams Tim. « EMC for Product Designers ». Fifth edition. Oxford, United Kingdom: Newnes, 2017.
- [23]: Wang Ming, Xiao-Hong Tang, Jie-Hua Cai, Hong Wu, Jia-Bin Shen et Shao-Yun Guo. « Construction, Mechanism and Prospective of Conductive Polymer Composites with Multiple Interfaces for Electromagnetic Interference Shielding: A Review ». Carbon 177 (juin 2021): 377-402. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.047>.
- [24]: Zhang Hanqiao, Steven Krooswyk et Jeffrey Ou. « High Speed Digital Design: Design of High Speed Interconnects and Signaling ». Amsterdam: Morgan Kaufmann is an imprint of Elsevier, 2015.



Conclusion Générale

La pollution de l'environnement est un problème mondial causée par les effluents rejetés par divers secteurs. Les micropolluants pharmaceutiques sont des contaminants présents dans les ressources en eau provoquant une menace pour l'être humain et l'environnement à cause de leurs toxicités. De plus, les ondes électromagnétiques constituent également une menace potentielle pour l'environnement et la santé. Pour remédier à ces problèmes, des recherches ont été effectuées à l'étude de l'adsorption de ces micropolluants par différentes méthodes et l'absorption de ces ondes par des matériaux à base de polymères.

Ce travail de thèse contribue aux domaines des matériaux pour la synthèse et la caractérisation des membranes polymériques à base des nanofeuilles de graphène et l'OG, ainsi qu'à l'environnement pour l'adsorption de Met.HCl et l'absorption des ondes électromagnétiques.

Tout d'abord, nous avons synthétisée les nanofeuilles de graphène et l'OG. Par la suite, ces nanomatériaux ont été utilisés pour la préparation des membranes à base du PVC. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différents méthodes d'analyses et les résultats de cette étude nous ont permet de conclure :

1. Pour les nanofeuilles de graphène et l'OG

- ✓ Les images MEB du GE montrent des feuillets superposés les uns sur les autres avec une surface lisse. Pour l'OG, les images MEB montre des feuillets homogènes enchevêtrés avec des plis et d'îlots aux bords dû aux groupements fonctionnels oxygénés présent à la surface.
- ✓ L'analyse par IRTF a montré la présence de plusieurs bandes qui représentent les fonctions chimiques du GE et l'OG correspondantes aux hydroxyles (OH)-, les groupements alkoxy C-O et carboxyle C=O ainsi les liaisons aromatiques.
- ✓ La technique de diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier les plans caractéristiques du GE et l'OG. Les résultats DRX montrent deux pics de diffraction à 26° et 44.9° correspondant aux plans (002) et (100), respectivement, des feuillets du GE. Le diffractogramme RX de l'GO-H présente un pic de diffraction à $2\theta = 10,34^\circ$ correspondant au plan (001) avec un espacement d d'environ $8,546 \text{ \AA}$. L'augmentation de l'espacement d dans le GE et l'OG indique l'insertion des groupes fonctionnels oxygénés entre les feuillets lors du processus d'oxydation.
- ✓ L'analyse thermique ATG nous a décelés deux domaines de perte de masse de nos nanomatériaux enregistrés entre 70 et 100°C et 100 et 500 , correspondant à la déshydratation et décomposition des groupements fonctionnels oxygénés. Les

pourcentages de perte de masse due à cette élimination sont de l'ordre de 9 et 29 % pour l'OG.

- ✓ Le spectre Raman de GE montre des pics à 1350 et 1573 cm^{-1} correspond aux bandes D et G dû au désordre dans l'hybridation sp^2 et la vibration planaire des atomes de carbone. Les pics 2D et D+G ont été observés à 2628 et 2960 cm^{-1} , respectivement. Le rapport (I_D/I_G) mesuré pour le GE est de 1,07 indique la réduction de la taille des domaines sp^2 et l'insertion des groupes fonctionnels oxygénés lors de processus d'exfoliation ce qui provoque un désordre sur les bords du carbone.
- ✓ Le spectre Raman de l'OG présente des pics à 1328 et 1574 cm^{-1} correspond aux bandes D et G dû au désordre des fonctionnalités oxygénées et la vibration d'élongation dans le plan des liaisons C-C du domaine sp^2 . Le rapport (I_D/I_G) mesuré pour l'OG est de 1,08 ; une valeur supérieure à celle du graphite (0,52). Cela s'explique par l'insertion des groupes fonctionnels oxygénés lors de processus d'oxydation.
- ✓ La mesure de la surface spécifique par la méthode BET a montré que, le GE et l'OG présentent des structures mésoporeuses avec de grandes surfaces spécifiques de 300,3126 et 624,9633 m^2/g , respectivement.

2. Pour les MM/PVC/GE et MM/PVC/OG

- Les images MEB des MM/PVC/GE montrent une dispersion hétérogène du GE dans la matrice polymère.
- L'analyse par IRTF a montré l'existence de nombreuses bandes d'absorption qui reflètent les fonctions chimiques des MM/PVC, MM/ PVC/GE et les MM/PVC/OG.
- L'analyse thermique ATG nous a décelés deux domaines de perte de masse des MM/PVC/GE et MM/PVC/OG enregistrés à 260 et 236 °C, respectivement. Le pourcentage de perte de masse due à cette élimination est de l'ordre de 10 et 20 %. correspondant à l'élimination du HCl, formation de polyènes conjugués et l'élimination des groupes fonctionnels oxygénés. Tandis que les dégradations observées à 318 et 440 °C pour les deux membranes sont attribuées à la décomposition des polyènes conjugués et formation de structures réticulées stables. D'après le thermogramme ATG, nous constatons que la stabilité thermique de MM/PVC/GE est supérieure à celle de MM/PVC/OG.

L'étude de l'application des MM/PVC/OG consiste à l'adsorption du Met.HCl, qui est un micropolluant organique. Les résultats essentiels obtenus sont résumés ci-après :

- ✓ Les essais d'adsorption nous ont permis de constater que le pourcentage d'adsorption est influencé par le temps de contact, la concentration initiale en Met.HCl, le taux de l'OG dans les MMs, le pH de la solution et la température.
- ✓ L'adsorption de la Met.HCl montre que l'équilibre est obtenu au bout de 15 mn avec un taux d'adsorption de 75 % à une concentration de 4 mg/l.
- ✓ L'efficacité d'adsorption atteint son maximum au milieu acide (pH = 2), par rapport aux autres milieux, avec un taux de 91% à 40°C.
- ✓ Les MM-PVC/GO (5%) ont été choisis comme meilleur adsorbant pour le Met.HCl.
- ✓ La modélisation des isothermes par les différents modèles examinés indique que celui de Langmuir est le modèle le plus approprié pour décrire les données expérimentales d'adsorption pour le Met.HCl.
- ✓ Le meilleur modèle qui représente les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption de Met.HCl par les MM-PVC/GO est le modèle du pseudo-second ordre.
- ✓ L'étude thermodynamique d'adsorption du Met.HCl indique que le processus d'adsorption est spontané ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), pour 25, 30 et 35 °C, respectivement, et la valeur positive de ΔG° obtenue à 40 °C montre que le processus d'adsorption est non-spontanée.
- ✓ La valeur négative de l'entropie (ΔS°) montre une diminution du désordre au niveau de l'interface solide-liquide pour le Met.HCl.
- ✓ La valeur de $\Delta H^\circ < 40$ kJ/mol et la valeur de ΔG° comprise entre 1 et -20 kJ/mol, donc il s'agit d'une physisorption, pour 25, 30 et 35 °C. Par contre, à 40 °C, le processus d'adsorption est une chimisorption ($\Delta G^\circ > 0$).

Une autre application a été achevée au cours de cette étude est l'absorption des ondes électromagnétiques par les MM/PVC/GE, MM/PVC/OG et MM/PVC/GE- Fe₂O₃. Les principaux résultats obtenus sont résumés comme suit :

- ✓ Les MM/PVC/GE montrent de meilleures performances d'absorption des ondes électromagnétiques avec une valeur de 18 dB que les MM/PVC/OG (9 dB).
- ✓ Les MM/PVC/GE (40 %) présente une efficacité d'adsorption de S₂₁ moyenne par rapport aux MMs à faible taux du GE.
- ✓ L'efficacité d'absorption (SE) des OEM atteint une valeur maximale de 26 dB dévoilée par les MM/PVC/GE (40 %).

Conclusion générale

- ✓ Les résultats montrent que l'efficacité d'absorption est indépendante de la fréquence jusqu'à une certaine limite, après laquelle augmente avec l'accroissement de la fréquence.
- ✓ L'efficacité d'absorption (SE) des OEM atteint une valeur de 36 dB dévoilée par les MM/PVC/GE (5 %) à 12 GHz.

Les résultats de ce travail constituent les bases d'un travail à poursuivre dans la perspective de régénérer l'adsorbant utilisé dans l'adsorption du micropolluant pharmaceutique.

Notre étude a montré que l'efficacité d'absorption des matériaux synthétisés et leur pouvoir d'atténuer et bloquer la propagation des OEM paraît intéressant pour être appliqué en milieu industrielle pour les faibles et hautes gammes de fréquence.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'élaborer et de caractériser les membranes polymériques à base du polychlorure de vinyle (PVC) et les nanofeuillets du graphène (GNS) et l'oxyde de graphène (GONS). Les matériaux synthétisés sont caractérisés par plusieurs techniques à savoir : IRTF, DRX, ATG, Raman, ..., appliqués par la suite à l'adsorption de chlorhydrate de metformine (Met.HCl) et l'absorption des ondes électromagnétiques.

Lors de cette étude, les différents paramètres régissant le processus d'adsorption de Met.HCl par les MM/PVC/OG, à savoir le temps de contact, la température, le pH, la concentration initiale et le taux de l'OG dans les MMs ont été étudiés. La modélisation des isothermes d'adsorption a indiqué que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire les données expérimentales d'adsorption de Met.HCl. Les modèles cinétiques du pseudo-premier et second ordre ont été utilisés pour analyser les résultats cinétiques. La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle du pseudo-second ordre décrit mieux les résultats expérimentaux.

L'étude thermodynamique d'adsorption du Met.HCl indique que le processus d'adsorption est spontané ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), pour 25, 30 et 35 °C, respectivement, et la valeur positive de ΔG° obtenue à 40 °C montre que le processus d'adsorption est non-spontanée. La valeur négative de l'entropie (ΔS°) indique une diminution du désordre au niveau de l'interface solide-liquide. Les valeurs de ΔH° ont révélé que le processus d'adsorption est une physisorption suivie d'une chimisorption.

Afin de réduire et bloquer la propagation des OEM, les membranes polymériques ont été appliquées pour l'absorption de celles-ci. Les MM/PVC/GE montrent de meilleures performances d'absorption des OEM avec une valeur de 18 dB que les MM/PVC/OG (9 dB). L'efficacité d'absorption de S_{21} par les MM/PVC/GE (40 %) présente la valeur maximale de 26 dB par rapport aux MMs à faible taux du GE. Il a été démontré que l'efficacité d'absorption est indépendante de la fréquence jusqu'à une certaine limite, après laquelle augmente avec l'accroissement de la fréquence.

Mot clés : Membrane polymérique, graphène, oxyde de graphène, adsorption, Met.HCl, absorption, onde électromagnétique.

Abstract

The purpose of this thesis is to develop and characterize polymeric membranes based on polyvinyl chloride (PVC) and nanosheets of graphene and graphene oxide. The synthesized materials are characterized by several techniques: FTIR, XRD, ATG, Raman, . . . , subsequently applied to the adsorption of metformin hydrochloride (Met.HCl) and the absorption of electromagnetic waves.

In this study, the various parameters affecting the adsorption of Met.HCl on MM/PVC/OG, including contact time, temperature, pH, initial concentration and OG content in the MMs, were investigated. Modeling of the adsorption isotherms indicated that the Langmuir model is the most appropriate to describe the experimental Met.HCl adsorption data. Pseudo-first- and second-order kinetic models were used to analyze the kinetic results. Adsorption kinetics modeling showed that the pseudo-second-order model best described the experimental results. The thermodynamic study of Met.HCl adsorption indicates that the adsorption process is spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$) and exothermic ($\Delta H^\circ < 0$), for 25, 30 and 35°C, respectively, and the positive value of ΔG° obtained at 40°C shows that the adsorption process is non-spontaneous. The negative value of entropy (ΔS°) indicates a decrease in disorder at the solid-liquid interface. The ΔH° values revealed that the adsorption process is physisorption followed by chemisorption. MM/PVC/GE show better OEM absorption performance with a value of 18 dB than MM/PVC/OG (9 dB).

The absorption efficiency of S21 by MM/PVC/GE (40%) shows the maximum value of 26 dB compared to low-rate MMs from GE. Absorption efficiency has been shown to be independent of frequency up to a certain limit, after which it increases with increasing frequency.

Key words: Polymeric membrane, graphene, graphene oxide, adsorption, Met.HCl, absorption, electromagnetic wave.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو تطوير وتوصيف الأغشية البوليمرية القائمة على كلوريد البولي فينيل (PVC) وصفائح الجرافين النانوية (GNS) وأكسيد الجرافين (GONS). شخّصت المواد المحضرة بعدة تقنيات تحليل و تحديد الخصائص وهي: IRTF، DRX، ATG، Raman، MEB، BET، بعد ذلك، تم اختبار المواد المركبة في تطبيقين بيئيين: امتزاز هيدروكلوريد الميتفورمين (Met.HCl) وامتصاص الموجات الكهرومغناطيسية.

خلال هذه الدراسة، تمت دراسة العوامل المختلفة التي تحكم عملية امتزاز Met.HCl بواسطة MM/PVC/OG، وهي وقت التلامس ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة والتركيز الأولي ومستوى OG في MMs. أشارت نمذجة متساوي درجة حرارة الامتزاز إلى أن نموذج لانغمير هو النموذج الأكثر ملائمة لوصف بيانات الامتزاز التجريبية لـ Met.HCl. تم استخدام النموذجين من الدرجة الأولى والثانية لتحليل النتائج الحركية. أظهرت نمذجة حركية الامتزاز أن نموذج الدرجة الثانية يصف النتائج التجريبية بشكل أفضل.

تشير الدراسة الديناميكية الحرارية لامتزاز Met.HCl إلى أن عملية الامتزاز تكون تلقائية ($\Delta G^\circ < 0$) وناشرة للحرارة ($\Delta H^\circ < 0$)، عند درجات حرارة 25 و30 و35 درجة مئوية على التوالي، ويتم الحصول على القيمة الموجبة لـ ΔG° عند 40 درجة مئوية يدل على أن عملية الامتزاز غير عفوية. تشير القيمة السلبية للإنتروبيا (ΔS°) إلى انخفاض في الاضطراب في الواجهة الصلبة والسائلة. كشفت قيم ΔH° أن عملية الامتزاز هي عملية امتزاز فيزيائي يتبعها امتزاز كيميائي.

ومن أجل الحد من انتشار الموجات الكهرومغناطيسية، تم استخدام أغشية بوليمرية لامتصاصها. يُظهر MM/PVC/GE أداء امتصاص أفضل لامتصاص الموجات الكهرومغناطيسية بقيمة 18 ديسيبل مقارنة بـ (9 ديسيبل) MM/PVC/OG. تمثل كفاءة الامتصاص لـ S21 بواسطة 40) MM/PVC/GE (% القيمة القصوى البالغة 26 ديسيبل مقارنة بمعدل MMs المنخفض لـ GE. وقد تبين أن كفاءة الامتصاص مستقلة عن التردد حتى حد معين، وبعد ذلك تزداد مع زيادة التردد.

الكلمات المفتاحية: الغشاء البوليمري، الجرافين، أكسيد الجرافين، الامتزاز، هيدروكلوريد الميتفورمين، الامتصاص، الموجة الكهرومغناطيسية.

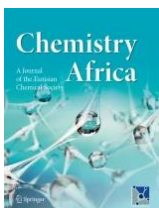
Productions Scientifiques

Publications scientifiques (03)

- Sabrina BOURICHE, Mourad MAKHLOUF, Mohamed KADARI, Hind BAKLI, Yacine HAMOUMI, Bouabdellah BENAICHA, Aicha TAIBI and Zoubir BENMAAMAR .*Smart membrane absorbing electromagnetic waves based on polyvinyl chloride / graphene composites*. Materials Research Express. **2022**-Volume 9, Number 4 .045703-DOI.org/10.1088/2053-1591/ac64ea



- KADARI Mohamed, MAKHLOUF Mourad, OULD KHAOUA Omar, KESRAOUI Mohamed, BOURICHE Sabrina, BENMAAMAR Zoubir, *The Removal Efficiency of Cadmium (Cd^{2+}) and Lead (Pb^{2+}) from Aqueous Solution by Graphene Oxide (GO) and Magnetic Graphene Oxide ($\alpha-Fe_2O_3/GO$)*, Chemistry Africa.6(426):3, **2023**



- BOURICHE Sabrina, MAKHLOUF Mourad, KADARI Mohamed, BENMAAMAR Zoubir, “Preparation and Characterization of graphene oxide nanosheets (GONS) from graphite tailings recovered from drilling mold”, Algerian Journal of Environmental Science and Technology June edition. Vol.9. No. 2. (**2023**) 3121: 3126.



Communications Scientifiques (09)

✚ The first national virtual conference on chemical and environmental process engineering (NVCCPEE 2021) .15-16 December **2021**-Biskra University.

1. Bouriche Sabrina; Makhoulf Mourad; Kadari Mohamed; Benmaamar Zoubir. *Intelligent Composite Materials Based on Polyvinyl Chloride / Graphene -Application to Electromagnetic Shielding.*

✚ The first International seminar on materials synthesis and environmental monitoring (ISMSEM 2022). University of Kasdi-Merbah-Ouargla (Algeria).07-10 February **2022**.

2. Bouriche Sabrina; Makhoulf Mourad; Kadari Mohamed; Benmaamar Zoubir. Preparation and Characterization of graphene oxide nanosheets (GONS) from Graphite tailings recovered from drilling mold.
3. Bouriche Sabrina; Makhoulf Mourad; Kadari Mohamed; Benmaamar Zoubir. Preparation of graphene by recycling graphite rods from electrical storage devices -Microwave treatment Effect.

✚ Algerian Symposium on Renewable Energy and Materials –ASREM2022 -16th-17th March **2022** University of Medea.

4. Bouriche Sabrina; Makhoulf Mourad; Kadari Mohamed; Benmaamar Zoubir. Elaboration and characterization of graphene oxide from recycled graphite of graphitic mold.
5. Bouriche Sabrina; Makhoulf Mourad; Kadari Mohamed; Benmaamar Zoubir. Synthesis and characterization of graphene by recycling graphite rods from batteries. Algerian

✚ The 1st international conference on renewable materials and energies ICRME2022- October 26-27 -**2022** Ouargla ALGERIA

6. Bouriche Sabrina, Makhoulf Mourad, Kadari Mohamed, Benmaamar Zoubir. *Synthesis of graphene from graphite rods recycled from electrical storage devices -Microwave treatment Effect.*

7. Bouriche Sabrina, Makhlouf Mourad, Kadari Mohamed, Bakli Hind, Hamoumi Yacine, Benaicha Bouabdellah, Taïbi Aïcha, Benmamar Zoubir .*Smart membrane absorbing electromagnetic waves based on polyvinyl chloride / graphene composite.*

✚ The 2nd International Environmental Engineering Workshop (IWEE2022) December 03 & 04, **2022**. Ferhat Abbas Setif I University, Setif, Algeria

8. Bouriche Sabrina; Makhlouf Mourad; Kadari Mohamed; Benmaamar Zoubir and Siham Bouriche. Removal organic pollutant present in waste water by polymeric membrane

✚ 1^{er} Séminaire National de Chimie Appliquée SNCA2023 du 9 au 10 mai **2023**

9. Bouriche Sabrina; Makhlouf Mourad; Kadari Mohamed; Benmaamar Zoubir. Parameters effect on the adsorption of an organic pollutant using a polymeric membrane