

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Matériaux Et Produits Organiques Industrielles**

Intitulé du mémoire

*Elaboration d'une membrane sélective à base de polyvinylalcool par réticulation et ajout de charge HDL (MgFe) en vue de son application en Pervaporation*

Présenté par :

**M : Mustapha BENDDINE**

**M : Ali REZOUALI**

Encadré par :

**Mme : Hassiba BENGUERGOURA**

Année universitaire 2016/2017

*F* e dédie ce mémoire,  
A mes parents, mes deux sœurs Zohra et  
Amel...à mon binôme Mustapha et Mohamed  
vous les frères que la vie m'a offert.  
Et à tous ceux et toutes celles qui m'ont accompagné et  
soutenu  
A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de  
continuer ...

*Ali Rezouali*

*J*e dédie ce mémoire à mes parents et à ma sœur qui ont cru en moi tout au long de mon parcours scolaire et universitaire et ma grand-mère (MIMA) qui n'a cessé de prier pour moi, à ma chère tante ainsi qu'à mon oncle et mes cousins qui m'ont soutenu de près ou de loin.

*Je tiens également à remercier mes meilleurs amis  
OUSSAMA, ISLAM, MOUHAMED, KAMEL,  
ABDELKHATIM pour leur soutien moral.*

*Une spéciale dédicace à mon binôme REZOUALI ALI tu es un frère pour moi.*

*Je vous remercie tous*

*Mustapha Benddine*

# Remerciements

**N**ous tenons tout d'abord à remercier Dieu Le Tout Puissant, qui nous a donné la force, le courage, la santé, la volonté, la patience et les moyens afin que nous puissions accomplir ce modeste travail.

**C**e mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, consciente, d'un grand nombre de personnes.

*Nous souhaitons ici les remercier.*

**N**ous tenons d'abord à remercier très chaleureusement Mme. **BENQUERGOURA Hassiba**, Maître de conférences à l'Université de Blida 1 qui nous a permis de bénéficier de son encadrement. Les conseils qu'elle nous a prodigués, la patience, la confiance qu'elle nous a témoignés ont été déterminants dans la réalisation de notre travail de recherche.

**N**os remerciements s'étendent à tous nos enseignants durant les années des études.

**N**os vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

**E**nfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

*Merci.*

**Abstract**

Our work concerns the development of membranes based on polyvinylalcohol (PVOH) crosslinked either with glutaraldehyde (GA) or with maleic acid (MA) and in the second step, the addition of an LDH-type filler. The crosslinked and fused PVA based membranes were characterized by different methods, the crosslinking reaction between the hydroxyl group of PVA and the aldehyde group of GA/MA was characterized by IR spectroscopy and RAMAN spectroscopy. The swelling measurements were carried out in both water and ethanol and in the water / ethanol mixture to study the swelling behavior of the membranes. The swelling behavior of a membrane made with different crosslinking agents and different amounts of LDH filler is a function of the crosslinking density and the chemical functional groups created as a result of the reaction between PVA and GA/MA. Our work is done in three stages: in the first stage: the synthesis of the membrane, followed by its characterization, then his application for pervaporation separation of a water / ethanol mixture.

**Keywords:** Poly (vinyl alcohol), crosslinking, Maleic Acid (MA), Glutaraldehyde (GA), Pervaporation, separation water / ethanol mixture. LDH, nanofiller.

## **Résumé**

Notre travail concerne la mise au point de membranes à base de Polyvinylalcool (PVOH) réticulées soit avec le glutaraldéhyde (GA) ou avec l'acide maléique (MA) et en deuxième étape, l'ajout d'une charge de type HDL. Les membranes à base de PVA réticulées et avec charge ont été caractérisées par des différentes méthodes, la réaction de réticulation entre le groupe hydroxyle du PVA et du groupe aldéhyde de GA/MA a été caractérisée par spectroscopie IR et spectrométrie RAMAN. Les mesures de gonflement ont été effectuées à la fois dans l'eau et l'éthanol et dans le mélange eau/éthanol pour étudier le comportement de gonflement des membranes. Le comportement de gonflement d'une membrane fabriquée à différents agents réticulant et à différentes quantités en charge HDL est fonction de la densité de réticulation et les groupes fonctionnels chimiques créés à la suite de la réaction entre PVA et GA/MA

Donc notre travail va se faire en trois étapes : dans une première étape : la synthèse de la membrane, suivie de sa caractérisation en vue de son application en pervaporation pour la séparation d'un mélange eau/éthanol.

**Mots clés** : Poly (vinyl alcohol), Réticulation, Acide Maléique, Glutaraldehyde (GA), HDL, nanocharge, Pervaporation, séparation mélange eau/éthanol.

## ملخص

تمحور عملنا على تصنيع غشاء البوليفينيل الكحولي المعالج بعملية التشابك باستعمال الجلوتارالدهيد وحمض المليك كعامل تشابك في مرحلة اولى، ثم وفي مرحلة ثانية زيادة ال-LHD لتقوية الأغشية

لقد قمنا بتحليل الاغشية المطورة بواسطة عمليات مختلفة, مثل التحليل بالاشعة تحت الحمراء و أشعة ال-RAMAN, و قياس نسبة الانتفاح في الماء, في الكحول و الخليط كحول/ماء. اذن, عملنا جاء على ثلاث مراحل, الاولى اعداد الاغشية, الثانية تحليلها و في الاخير استعمالها في تقنية الفصل وذلك لفصل الخليط ماء/كحول.

**LISTE DES FIGURES**  
**LISTE DES TABLEAUX**  
**LISTE DES SYMBOLES ET ABRIVIATIONS**

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>1.1.Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Les Procèdes De Separation A Membrane</b>	<b>4</b>
<b>1.2.1. Histoire du développement de la membrane</b>	<b>4</b>
<b>1.2.2. Classification des différents processus membranaires et type de membrane</b>	<b>4</b>
<b>1.2.3. La pervaporation</b>	<b>5</b>
<b>1.3.Alcool Polyvinylique (PVOH)</b>	<b>8</b>
<b>1.3.1.Historique de l'alcool polyvinylique (PVOH)</b>	<b>8</b>
<b>1.3.2.Propriétés du PVOH</b>	<b>8</b>
<b>1.3.3.Mode d'obtention du PVOH</b>	<b>10</b>
<b>1.3.4.Applications du polyvinyle alcool</b>	<b>13</b>
<b>1.3.5.Types de modification (réticulation) du polyvinyle alcool</b>	<b>15</b>
<b>1.4. Les membranes à base De PVOH en Pervaporation</b>	<b>16</b>
<b>1.5. Les Membranes Nanocomposites :</b>	<b>17</b>
<b>1.6. Les Nano-Charges Hydroxydes Doubles Laminaires</b>	<b>19</b>
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>2.1.Introduction</b>	<b>21</b>
<b>2.2. Produits utilisés</b>	<b>23</b>
<b>2.3. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique</b>	<b>23</b>
<b>2.3.1. Indice d'ester</b>	<b>23</b>
<b>2.3.3 Taux d'hydrolyse</b>	<b>24</b>
<b>2.4. Préparation du film PVOH réticulés</b>	<b>25</b>
<b>2.5. Préparation de la membrane nanocomposite PVOH/HDL</b>	<b>25</b>
<b>2.5.1. Synthèse de la charge HDL</b>	<b>25</b>
<b>2.5.2. Préparation de la membrane PVOH/HDL réticulé</b>	<b>26</b>
<b>2.6. Caractérisation des films synthétisés</b>	<b>26</b>
<b>2.6.1. Spectroscopie infrarouge</b>	<b>26</b>
<b>2.6.2. Spectroscopie RAMAN</b>	<b>27</b>
<b>2.6.2. Morphologie de surface avec le microscope électronique à balayage (MEB)</b>	<b>27</b>
<b>2.6.3. Teste de solubilité</b>	<b>27</b>
<b>2.6.4. Etude du gonflement</b>	<b>28</b>



<b>CHAPITRE III</b>	
<b>3.1. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique</b>	<b>29</b>
<b>3.2-Caractérisation de la membrane</b>	<b>29</b>
<b>3.2.1. Propriétés des films obtenus</b>	<b>29</b>
<b>3.2.2- Spectroscopie infra rouge</b>	<b>31</b>
<b>3.2.3. Caractérisation spectrale du PVOH réticulé</b>	<b>33</b>
<b>3.2.4. Caractérisation spectrale de la membrane nanocomposite PVOH/HDL</b>	<b>35</b>
<b>3.2.6. Spectrométrie RAMAN</b>	<b>37</b>
<b>3.2.6. Morphologie de surface</b>	<b>40</b>
<b>3.2.5. Mesure de sorption</b>	<b>42</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>44</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Déshydratation de l'éthanol par pervaporation à travers diverses membranes polymériques.....	7
Tableau 1.2 : Effet du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés du polyvinyle alcool.....	9
Tableau 1.3: des agents de réticulation et des techniques de réticulation utilisés pour le PVOH.....	16
Tableau 1.4: propriétés des membranes de PVOH.....	17
Tableau 2.1 : Produits utilisés.....	23
Tableau 3.1: Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique.....	29
Tableau 3.2: Conditions de réticulation avec glutaraldéhyde du PVOH et propriétés des produits obtenus.....	28
Tableau 3.3: Conditions de réticulation avec acide maléique du PVOH et propriétés des produits obtenus.....	30
Tableau 3.4 : Identification des échantillons.....	30
Tableau3.5 Bandes caractéristiques du PVOH pur.....	31
Tableau3.6. Bandes caractéristiques du PVOH réticulé.....	32

## Liste des figures

Figure 1.1 : Classification des méthodes de séparation membranaire selon la taille des composés à séparer. (La taille est exprimée en nanomètres).....	5
Figure 1.2 : La structure chimique de polyvinylalcool.....	8
Figure 1.3 : Tautomérisation du vinyle alcool en acétaldéhyde.....	10
Figure 1.4 : Préparation du polyvinyle alcool par transestérification/saponification.....	11
Figure 1.5: Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse.....	11
Figure 1.6 : Préparation du polyvinyle alcool par aminolyse.....	12
Figure 1.7 : Structure chimique du polyvinyle alcool PVOH.....	12
Figure 1.8 : Réactions d'alcoolyse totale ou partielle du PVAc.....	13
Figure 2.1 Types de nanocomposites dans une matrice polymérique [3].....	22
Figure 2.2 : Diagramme des modifications chimiques effectuées sur le PVOH.....	22
Figure 2.3 : Photo des membranes nanocomposite à différent pourcentage en HDL .....	26
Figure 3.1 : Spectre FTIR du PVOH pur .....	32
Figure 3.2 : Spectre infrarouge comparatif du PVOH pur et réticulé.....	33
Figure 3.3. Spectre infrarouge comparatif du PVOH pur et membrane nanocomposite PVOH/HDL réticulé .....	34
Figure 3.4. Spectre RAMAN comparatif du PVOH pur et réticulés.....	37
Figure 3.5. Spectre RAMAN comparatif du PVOH/MA/HDL.....	38
Figure 3.6. Spectre RAMAN comparatif du PVOH/GA/HDL.....	39
Figure 3.7. Morphologie de surface obtenue par MEB des membranes nanocomposites PVOH/HDL réticulés.....	41
Figure 3.8. Taux de gonflement des films ech1, ech2, ech3, ech4 et ech7 dans un mélange eau/éthanol à 10% massique en eau .....	43

## Liste des symboles et des abréviations

### Abréviations :

COV : Composés Organique Volatils

CS : Sulfate de Cellulose

DMF : N, N-diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DH : Degré d'Hydrolyse

GA : Glutaraldéhyde

GFT : Gesellschaft Für Trenntechnik

HCl : Acide Chlorhydrique

HDL : Hydroxyles Doubles Laminaires

KOH : Hydroxyde de potassium

KCl : Chlorure de potassium

LBL : Layer By Layer

MA : Acide Maléique

PAA : Poly Acide Acrylique

PAN : Poly Acrilonytrile

PEI : Polyéthylèneimine

PS : Polysulfone

PVOH : Poly (Vinyle Alcohol ou alcool polyvinylique)

PVOHr : Poly (Vinyle Alcohol) réticulé

PVac : Poly (acétate de vinyle)

TMCS : Triméthylchlorosilane

**Symboles :**

$J$  : Flux total normalisé (kg /h.m<sup>2</sup>)

$m$  : Masse totale du perméat (kg)

$m_0$  : Masse du polymère sec

$m_t$  : Masse du polymère gonflé au temps  $t$

$s$  : Surface active de la membrane (m<sup>2</sup>)

$t$  : Temps d'une opération de pervaporation (h)

$T_g$  : Température de transition vitreuse (C°)

$x_{p,i}$  : Fraction molaire du composé préférentiellement transféré  $i$  dans le perméat

$x_{p,j}$  : Fraction molaire du composé secondaire  $j$  transféré dans le perméat

$\alpha$  : Sélectivité de pervaporation

$\Delta H_f$  : Chaleur de fusion (J/g)

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- [1]:J. Mulder, Basic principles of membrane technology 2nd ed. 1996: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Springer.
- [2]:N.P. Cheremisinoff, Membrane separation technologies, in Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. 2002, Butterworth-Heinemann: Woburn. p.335-371.
- [3]:M. Takht Ravanchi, T. Kaghazchi, and A. Kargari, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. Desalination, 2009.235(1-3): p. 199-244.
- [4]:R. Baker, Membrane technology and applications 2nd ed. 2004: Wiley.
- [5]:H. Bechhold, Kolloidstudien mit der Filtrations methode. Z. Physik Chem. , 1907.
- [6]:W.J. Elford, Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. The properties of ‘Gradocol’ membranes as ultrafilters. Trans. Faraday.Soc., 1937. 33: p. 1094.
- [7]:R. Zsigmondy and W. Bachmann, U<sup>ber</sup> Neue Filter. Z. Anorg. Chem., 1918. 103: p. 119.
- [8]:J.D. Ferry, Ultrafilter membranes and ultrafiltration. Chem. Rev, 1936. 18.
- [9]:S. Loeb and S. Sourirajan, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, in saline water conversion–II, . Advances in Chemistry Series Number. Vol. 28. 1963, Washington, DC: American Chemical Society, . 117–132.
- [10]:US GPO, Title 40: Protection of environment, part 435: oil and gas extraction point source category, in Environmental Protection Agency, C. 40 CFR 435.12,Editor. 1994, U.S. GPO website: Washington, DC.

- [11]:X. Feng and R.Y.M. Huang, Liquid separation by membrane pervaporation: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997. 36(4): p. 1048-1066.[12] V. Markin, R. Kosenko, and A. Iordanskii, Diffusion transport of water in hydrophilic polymers under free swelling conditions. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 1998. 32(8): p. 443-446.
- [13]:Brian Bolto, Manh Hoang, Zongli Xie, A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation. *Chemical Engineering and processing* 50(2011)227-235.
- [14]:G. H. Koops, C. A. Smolders, Estimation and evaluation of polymeric materials for pervaporation membranes, in R. Y. M. Huang(Ed), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp.253-278.
- [15]:R. W. Baker, *Pervaporation Membrane Technology and Applications*, second ed Wiley, New York, 2004, pp. 355-392.
- [16]:Néel .pervaporation. London, Paris, New York, 1997, p.383.
- [17] :H.Benguergoura, « élaboration de membranes polymériques pour la performance de la technique de pervaporation pour la séparation des mélanges organiques », thèse de doctorat, USTHB, 2015.
- [18]:B.Bolto , M.Hoang, Z .Xie, A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation :*Chemical Engineering and Processing* 50 (2011) 227–235.
- [19]:I. Palos, G. Cadenas-Pliego, S.Ya. Knjazkanski, E.J. Jiménez-Regalado, E.G. De Casas and V.H. Ponce-Ibarra, Poly (vinyl alcohol) obtained by hydrolysis of poly (vinyl silyl ethers) and poly (vinyl ethers) synthesized with indenyltitanium trichloride, *Polym. Degrad. Stab.*, (2005), 90, 264-271
- [20]:A .Hasimi , A. Stavropoulou, K .C.Papadokostaki and M. Sanoupoulou. ^^ Transport of water in polyvinyl alcohol films : Effect of thermal treatmentand chemical crosslinking^^. *European polymer journal* 44, (2008), pp.4098-4107.

- [21]:J.R. Dua, S. Pldszus, P.M. Huck and X. Feng. "Modification of poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly (vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment ". Science Ltd, water research 43,(2009),pp.4559-4568.
- [22]:Goldenberg, Merrill and F.Karl."polyvinyl alcohol derivatives containing pendant (meth) acryloyl units bound through urethane groups and crosslinked hydrogel contact lenses made therefrom." United states patent 4670506 Application Number : 06/81251,1987
- [23]:Y. Han Cho, K. Sik Dan and B. Chul Kim."Effect of dissolution temperature in the rheological properties of polyvinyl alcohol solution in dimethyl sulfoxide ".Korea-Australia Rheology Journal Vol .20, No.2,June 2008,pp. 73-77.
- [24]:M. Krumova, D. Lopez ,R. Benavente , C Mijangos and J.M. Perene ."Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)".Polymer 41(2000),pp.9265-9272.
- [25]:P. Henzschel."Pigment coating and surface sizing of paper – Polyvinyl alcohol". Papermaking Science and Technology, Book 11 ,(2000) ,pp.277-287.
- [26]:T.P. Blomstrom Vinyl alcohol polymer , Encyclopedia of polymer sciences and engineering, vol ,17,In : I.F Mark Bikales, C.G Overberg and G Menges ,Editors Wiley, New York, (1989), pp. 136-167
- [27]:DeMerlis, C. C.; Schoneker, D. R.: Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). Food Chem Toxicol 2003, 41, 319-326.
- [28] Finch, C. A.: Polyvinyl Alcohol-Development: John Wiley&Sons, 1992.
- [29] Finch, C. A.: Polyvinyl Alcohol-Development: John Wiley&Sons, 1992.
- [30]:Peppas, N. A.; Hansen, P. J.: Crystallization Kinetics of Polyvinyl-Alcohol). J Appl Polym Sci 1982, 27, 4787-4797.
- [31]:Peppas, N. A.: Kinetics of Crystallization of Crosslinked Polyvinyl-Alcohol) Films by Slow Evaporation of Hydrogels. Abstr Pap Am Chem S 1976, 172, 81-81.



- [32]:Brandrup, J.; Immergut, E. H.: Polymer Handbook 2nd Edition; Wiley-Interscience, 1974.
- [33]:Willcox, P. J.; Howie, D. W.; Schmidt-Rohr, K.; Hoagland, D. A.; Gido, S. P.; Pudjijanto, S.; Kleiner, L. W.; Venkatraman, S.: Microstructure of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling. J Polym Sci Pol Phys1999, 37, 3438-3454.
- [34]:Ricciardi, R.; Auriemma, F.; Gaillet, C.; De Rosa, C.; Laupretre, F.: Investigation of the crystallinity of freeze/thaw poly(vinyl alcohol) hydrogels by different techniques. Macromolecules2004, 37, 9510-9516.
- [35]:H. Chirowoda."Synthesis and characterization of cationically and anionically modified poly ( vinyl alcohol ) microfibrilsUniversity of Stellenbosch,(2009),p6.
- [36]:Finch, C. A.: Polyvinyl Alcohol-Development, 1992.
- [37]:Yamaura, K.; Tada, M.; Tanigami, T.; Matsuzawa, S.: Mechanical-Properties of Films of Poly(vinyl-Alcohol) Derived from Vinyl Trifluoroacetate. J Appl Polym Sci1986, 31, 493-500.
- [38]:Rosen, I.; McCain, G. H; Endrey, A. L; Sturm, C. L.: Syndiotactic poly(vinyl formate) and derived poly(vinyl alcohol). J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.1963, A.1, 951-64.
- [39]:Horii, F.; Hu, S.; Ito, T.; Odani, H.; Kitamaru, R.; Matsuzawa, S.; Yamaura, K.: Cross Polarization Magic Angle Spinning C-12 Nmr-Study of Solid Structure and Hydrogen-Bonding of Poly(Vinyl Alcohol) Films with Different Tacticities. Polymer1992, 33, 2299-2306.
- [40]:Nozakura, S.; Sumi, M.; Uoi, M.; Okamoto, T.; Murahash.S: Stereoregulation in Radical Polymerization of Vinyl Esters. J Polym Sci Pol Chem1973, 11, 279-288.
- [41]:Assender, H. E.; Windle, A. H.: Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. Polymer1998, 39, 4295-4302.
- [42]:R. Baudry, Sherrington, D.C Macromolecules, 39,(2006),pp.5230-5237.

[43]:W.S.Lyoo, S.S. H an , J.H.Choi,H.D Ghim,S.W Yoo, Lee, J. :Hong,S.I. : Ha,W.S.J.Appl Polym Sci.80,(2001),pp.1003-1012.

[44]:K. Matyjaszewski, T.P Davis,Handbook of radical polymerisation, John Wiley and Sons : New York , 2002.

[45] W.S.Lyoo,S,G.Lee, J.P.KIM,S.S H an, C .J. lee, Colloid polym.Sci. (1998),276,951-959.

[46]:H.N. Friedlander, H.E. Harris and J.G. Pritchard, Structure-property relationships of poly(vinyl alcohol). I. Influence of polymerization solvents and temperature on the structure and properties of poly (vinyl alcohol) derived from poly (vinyl acetate), J. Polym. Sci, (1966), 4, 649-664

[47]:M. Fabini, S. Bobula, M. Rusina, V. Macho and M. Harustiak, Preparation of poly (vinyl alcohol) as the dispersant for suspension vinyl chloride polymerisations, Polymer, (1994), 35, 2201-2204

[48] Carroll T, Booker NA, Meier-Haack J. Polyelectrolyte-grafted micro-filtration membranes to control fouling by natural organic matter in drinking water. J Membr Sci 2002;203:3–13.

[49] Knoel T, Safarik J, Cormack T, Riley R, Lin SW, Ridgway H.Biofouling potentials of microporous polysulfone membranes containing

a sulfonated polyether-ethersulfone/polyethersulfone block copolymer: correlation of membrane surface properties with bacterial attachment. J Membr Sci 1999;157:117–38.

[50] Finch CA. Chemical reactions and stereochemistry of polyvinyl alcohol.In: Finch CA, editor. Polyvinyl alcohol–developments. New York:Wiley; 1992. p. 269–312.

[51] Mallapragada SK, Chin SF. Multilayered semicrystalline polymeric controlled release systems. In: McCulloch I, Shalaby SW, editors. Tailored polymeric materials for controlled delivery systems. ACS Symposium Series 709. Washington: American Chemical Society;1998. p. 176–84.

[52] Peter S, Hese N, Stefan R. Phenol-selective, highly resistant RO membranes made from PVA for the purification of toxic industrial wastes. *Desalination* 1976;9:161–7.

[53] Katz MG, Wydeven T. Poly(vinyl alcohol membranes for reverse osmosis. In: Turbak AF, editor. *Synthetic membranes*. ACS Symposium Series 153. Washington: American Chemical Society; 1981. p.383–98.

[54] Kim KJ, Fane AG, Fell CJD. The performance of ultrafiltration membranes pretreated by polymers. *Desalination* 1988;70:229–49.

[55] Li RH, Barbari TA. Performance of poly(vinyl alcohol) thin-gel composite ultrafiltration membranes. *J Membr Sci* 1995;105:71–8.

[56] Amanda A, Mallapragada SK. Comparison of protein fouling on heat-treated poly(vinyl alcohol), poly(ether sulfone) and regenerated

cellulose membranes using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Biotechnol Prog* 2001;17:917–23.

[57] Huang RYM, Rhim JW. Modification of poly(vinyl alcohol) using maleic acid and its application to the separation of acetic acid–water mixtures by the pervaporation technique. *Polym Int* 1993;30:129–35.

[58]:A.Straksys, J.Matuseviciute, T.Romaskevics and S.Budriene.”pervaporation of polyurethane microparticles using poly(vinyl alcohol) and isophorone diisocyanate” Department of polymer chemistry, Vilnius University, Naugarduko24, LT-03225 Vilnius.

[59]:T.Romaskevics, E.Visskzantiene, S.Budriene, A.Ramanaviniene and G.Dieys.”immobilization of maltogenase onot polyurethane microparticles from poly(vinyl alcohol) and hexamethylene diisocyanate”. *Journal of Molecular Catalysis B: Enezymatic* 64(2010) ,pp.172-176.

[60]:Smitha.B, Suhanya. D,Sridhar.S,and Ramaskrishna.M. (2004) Separation of organic-organic mixtures by pervaporation- a review. *Journal of Membrane Science* 241(1),1-21.

- [61]:V.P.Bavaresco, L.D.B.Machado, E.S.Pino, C.A.C.Zavaglia and M.C.Reis “Effets of the irradiation process on the properties of PVA hydrogels to be used as biomaterial” International Nuclear Atlantic conference- INAC(2007),Santos, SP,Brazil.
- [62]:B.Bolto, T.Tran, M.Hoang and Z.Xie.”Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes”. Progress in polymer science 34,(2009), pp.969-981.
- [63]:M.J.Mc Gann, C.L.Higginbotham, L.M.Geever and M.J.D.Nugent.”the synthesis of novel pH-sensitive poly(vinyl alcohol) composite hydrogels using a freeze/thaw process for biomedical application”. International Journal of pharmaceutics 372,(2009), pp.154-161.
- [64]:Y.Zhang, H.Li, H.Li.R.L. and C.Xiao.”Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membrane”.desalination 192,(2006), pp.214-223.
- [65] :C.Brosse, El Hamadaoui, J-C. Soutif et J-C.Brosse. « Synthèse de polyuréthanes utilisables pour des techniques de microencapsulation-i. modification chimique d'alcool polyvinylique par des isocyanates d'alkyle ».Eur. polym.J.Vol no.5,(1195), pp.425-429.
- [66]:Z.Jing, T.Weiping, and X.Zhengbin . “Research progress in polyvinyl alcohol modification” .China Synth .Fiber and Ind . 28(1), (2005), pp.57-60.
- [67]:Y.Shang, Y.Peng.”UF membrane of PVA modified with TDI”.Desalination 221,(2008), pp.324-330.
- [68] :S.Roui.“Modification des polymères par irradiation : réticulation et radio greffage“ .Ionisos-Z . I. Les chartinières-01120.Dagneux.
- [69]:V Giménez , A. Mantecon,J.C.Ronda and V .Cadiz.“poly (vinyl alcohol) modified with carboxylic acid anhydrides : crosslinking through carboxylic groups“ ,J App polym sci,65;(1997),P.1643.
- [70]:V.Caro,C .S Paik sung and E. W Merrill.“Reaction of hexamethylene diisocyanate with poly(vinyl alcohol) films for biomedical applications“ .J.Appl Polym Sci,20,(1976).p.3241.
- [71]:R.W Kormeyer, N .A Peppas . “Effect of the morphology of hydrophilic polymeric matrices on the diffusion and release of water soluble drugs“ .J.Membr Sci, Vol.9, Issue 3, (1981), pp.211-227.

- [72]:McKenna, G.B. and Horkay, F. (1994) "Effect of crosslinks on the thermodynamics of poly(vinyl alcohol) hydrogels". *Polymer* 35(26), 5737-5742.
- [73]:Macho, V., Fabini, M., Rusina, M., Bobula, S. and Harustiak, M. (1994) "Modified poly(vinyl alcohol) as a dispersant in suspension polymerization of vinyl chloride: 3. Acetalized poly(vinyl alcohol)". *Polymer* 35(26), 5773-5777.
- [74]:Huang, R.Y.M. and Rhim, J.W.(1993) "Modification of poly(vinyl alcohol) using malice acid and its application to the separation of acetic acid- water mixtures by the pervaporation technique". *Polymer International* 30(1), 129-135.
- [75]:Giménez. V, Mantecon .A, Cádiz.V, (1996) "Crosslinking of poly(vinyl alcohol) using dianhydrides as hardeners". *Journal of Applied Polymer Science* 59(3), 425-431.
- [76]:Gohil.J.M, Bhattacharya.A. and Ray.P.(2006) "Stadies On The Crosslinking of Poly(vinyl alcohol)". *Journal of Polymer Research* 13(2), 161-169.
- [77]:P.Shao, R.Y.M.Huang, "Polymeric membrane pervaporation," *J.Membr.Sci.*287 (2007) 162-179.
- [78]:S.I.Semenova,H.Ohya, K.Soontarapa," Hydrophilic membrane for pervaporation an analytical review", *Ddesalination* 110(1997), 251-286.
- [79]:Kulkarni,S.S, Tambe, S.M, Kittur, A.A. and Kariduraganavar,M.Y.(2006) "Modification of tetraorthosilicate crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane using chitosan and its application to the pervaporation separation of water-isopropanol mixtures". *Journal of Applied polymer Science* 99, 1380-1389.
- [80] : Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Karauchi, T.; Kamigaito, O. *J Mater Res* 1993, 6, 1185.
- [81] : Podsiadlo, P.; Kaushik, A. K.; Arruda, E. M.; Waas, A. M.; Shim, B. S.; Xu, J.; Nandivada, H.; Pumpllin, B. G.; Lahann, J.; Ramamoorthy, A.; Kotov, N. A. *Science* 2007, 318, 80.
- [82] : Mortland, M. M.; Raman, K. V. *Clays Clay Miner* 1968, 16,393.

- [83] : Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 2000, 28, 1–63.
- [84] :LeBaron, P.C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: An overview. *Appl. Clay Sci.* 1999, 15 (1–2), 111.
- [85] :Mathias, L.J.; Davis, R.D.; Jarret, W.L. Observation of a and c crystal forms and amorphous regions of nylon-6 clay nanocomposites using solid state <sup>15</sup>N nuclear magnetic resonance. *Macromolecules* 1999, 32 (23), 7958–7960.
- [104] :Sinha, S.S.; Okamoto, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog. Polym Sci.* 2003, 28 (11), 1539–1641.
- [86] :Pinnavaia, T.J. Intercalated clay catalysts. *Science* 1983, 220, 365–371.
- [87] :Morgan, A.B.; Gilman, J.W.; Harris, R.H.; Jackson, C.L., Wilke, C.L.; Zhu, J. Flammability of polystyrene-clay nanocomposites. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2000, 83, 53–54.
- [88] :Wu, D.; Wang, X.; Song, A.; Jin, R. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) and nanometric calcium carbonate particles: Effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology, and rheology. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92 (4), 2714–2723.
- [89] :Leroux, F.; Besse, J.-P. Polymer interleaved layered double hydroxides: A new emerging class of nanocomposites. *Chem. Mater.* 2001, 13 (10), 3507–3515.
- [90] :Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anion exchange reactions of layered double hydroxide. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 5201–5207.
- [91] :Borja, M.; Dutta, P.K. Fatty acids in layered metal hydroxides: Membrane like structure and dynamics. *J. Phys. Chem.* 1992, 96 (13), 5434–5444.
- [92] :Ray, S.; Okamoto, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28 (11), 1539–1641.

- [93] :Ebdon, J.R.; Hunt, B.; Joseph, P.J. Thermal degradation and flammability characteristics of some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s chemically modified with silicon-containing groups. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 83 (1), 181–185.
- [94] :Vaia, R.A.; Vasudevan, S.; Krawiec, W.; Scanlon, L.G.; Giannelis, E.P. Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: Glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1997, 35 (1), 59–67.
- [95] :Carrado, K.A.; Thiyagarajan, P.; Elder, D.L. Polyvinyl alcohol clay complexes formed by direct synthesis. *Clays Clay Miner.* 1996, 44, 506
- [96] :Strawhecker, K.E.; Manias, E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> montmorillonite nanocomposites. *Chem. Mater.* 2000, 12 (10), 2943–2949
- [97] :Cendoya, I.; Lopez, L.; Alegria, A.; Mijangos, C. Dynamic mechanical and dielectrical properties of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol)-based nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2001, 39 (17), 1968–1975.
- [98] :Jang, J.; Lee, D.K. Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene/polyvinyl alcohol blend films. *Polymer* 2004, 45 (5), 1599–1607.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II**

[1] : KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., and FUKUSHIMA, Y., Mechanical properties of nylon 6 - clay hybrid. J. Mater. Res., vol. 8 :p. 1185–1189 (1993)

[2] : LEROUX, F., J. Nanoscience and Nanotechnology, 6,303(2006)

[3] : Abdallah Illaik. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008.

[4] : GHRIS Lotfi. Synthèse de matériaux argileux de type Mg-Fe-HDL pour leur application dans prétraitement de l'eau de mer. Université Blida 1 - 2017



### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III**

[1] : Herman S. Mansur , Carolina M. Sadahira, Adriana N. Souza, “FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldéhyde” Alexandra A.P. Mansuram. (2011)

[2] : M.A. Navarra, A. Fernicola, S. Panero, A. Martinelli, A. Matic, J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 931.

# INTRODUCTION GENERALE

---

Dans le cadre de la fabrication d'une boisson fermentée et non alcoolisée, un procédé de désalcoolisation est indispensable. Différents procédés permettent de réduire le taux d'alcool présent dans la boisson fermentée. Ces procédés se décomposent en deux groupes distincts ; les procédés membranaires et les procédés non membranaires. Chacune de ces techniques se fonde sur les propriétés chimiques et physiques de l'éthanol. L'éthanol est une molécule dont la taille se situe entre 6 et 7 angströms, soit entre 0,1 et 1 nm. Il existe de nombreuses techniques de séparation de l'éthanol de son substrat. Cependant, seules deux techniques jugées intéressantes et applicables pour l'industrie vont être cités

La pervaporation est un procédé de séparation membranaire permettant la séparation de composés en phase liquide par vaporisation préférentielle à travers une membrane dense. Au cours de cette opération, le perméat est vaporisé puis condensé sur une paroi froide. Mais, contrairement à la distillation, seule une faible partie de la charge subit ce changement d'état. Il en résulte que ce mode de séparation est plus économe en énergie que la distillation. L'exploitation de cette spécificité implique naturellement que la pervaporation soit essentiellement mise en œuvre en tant que procédé d'épuration, d'extraction ou de déplacement d'équilibre.

Dans ce contexte particulier, la technique de fractionnement à travers des films organiques denses, usuellement désignée sous le générique technique de pervaporation, représente une méthode originale dans le domaine de purification des solvants. Le mélange à purifier circule le long d'une membrane dont la phase aval est maintenue sous pression réduite.

En choisissant la membrane appropriée au procédé, les contaminants sont progressivement extraits sous forme de vapeur. Ainsi, une seule partie du mélange, le pervaporat, subit un changement d'état, permettant de facto une économie d'énergie d'autant plus importante que la membrane est plus sélective.

Comparée au procédé conventionnel de distillation, la pervaporation permet donc une substantielle économie d'énergie, néanmoins, il est indispensable de maîtriser l'ensemble

des paramètres physique, chimiques et dynamiques liés aux membranes pour aboutir à un procédé performant. La membrane sélectionnée est habituellement à base de polymères plus ou moins réticulée et supportée par un matériau poreux.

L'alcool polyvinylique (PVA) est l'un des rares polymères hydrophiles qui donne naissance à des membranes souples transparentes et résistantes aux mélanges riches en alcool éthylique. Ces qualités alliées conjointement à son caractère filmogène, à sa forte affinité avec l'eau et à sa compatibilité avec de nombreux autres polymères motivent et justifient le choix de ce polymère comme matériau de base dans cette étude.

Le procédé de pervaporation à travers des membranes à base de PVA réticulées par le glutaraldéhyde ou Acide maléique et chargées en différentes quantités de HDL (MgFe), est utilisé pour la déshydratation de l'éthanol à partir d'un mélange à composition azéotropique (10% en masse d'eau).

Nous avons organisé notre mémoire en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographiques sur les procédés de séparation à membranes, notions sur l'alcool polyvinylique PVA, notions sur les membranes nanocomposites et une préface sur les hydroxyles doubles lamellaires

Le second chapitre contient les méthodes expérimentales et les caractéristiques utilisées dans ce travail.

Dans le dernier chapitre seront discutés les principaux résultats. En fin nous terminons ce mémoire par une conclusion générale.

# CHAPITRE I : RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES

---

## **1.1.Introduction**

Les membranes peuvent être utilisées pour l'élimination sélective de l'eau des mélanges hydro-organiques. Une membrane est définie comme étant une barrière, qui sépare deux phases et limite le transport des diverses substances d'une manière sélective. La principale propriété d'une membrane est sa possibilité de contrôler de façon sélective la pénétration d'une espèce particulière dans le système. Le transport (sélectivité et perméabilité) des composés entre l'alimentation et le rétentat est contrôlé par le matériau membranaire et les conditions opératoires [1].

Les procédés membranaires ne comprennent généralement pas de changement de phase (à l'exception de la pervaporation), et ne nécessitent donc pas la chaleur comme la distillation. Cela signifie que les procédés à base de membrane utilisent beaucoup moins d'énergie qu'un processus de distillation. Les processus membranaires sont fonction des conditions opératoires, de la nature et la composition chimique de l'alimentation ainsi que la morphologie du matériau membranaire [2]. Une membrane peut être homogène hétérogènes, symétriques ou asymétriques. Elle peut être solide ou liquide, et peut porter une charge positive, négative ou neutre ou être polaire.

Le transport à travers une membrane peut être affecté par la convection ou la diffusion de molécules, ou induit par un champ électrique ou encore par un gradient de concentration, de pression ou de température.

La majorité des travaux de recherche se concentre actuellement sur le développement de nouveaux matériaux membranaires, une part de ces travaux visent également à contrôler les conditions spécifiques du processus et la composition du flux afin d'en tirer un maximum de profit des matériaux membranaires déjà existant [3].

## **1.2. Les Procédés De Séparation A Membrane**

### **1.2.1. Histoire du développement de la membrane**

Le développement des phénomènes à base de membrane a commencé au dix-huitième siècle, lorsque Abb'e Nolet [4] a utilisé le mot « osmose » pour décrire la perméation de l'eau à travers un diaphragme en 1748. Les membranes ont été initialement utilisées uniquement dans le laboratoire pour des procédés de séparation simples, sans aucune application industrielle ou commerciale et ceci jusqu'au début du XXe siècle.

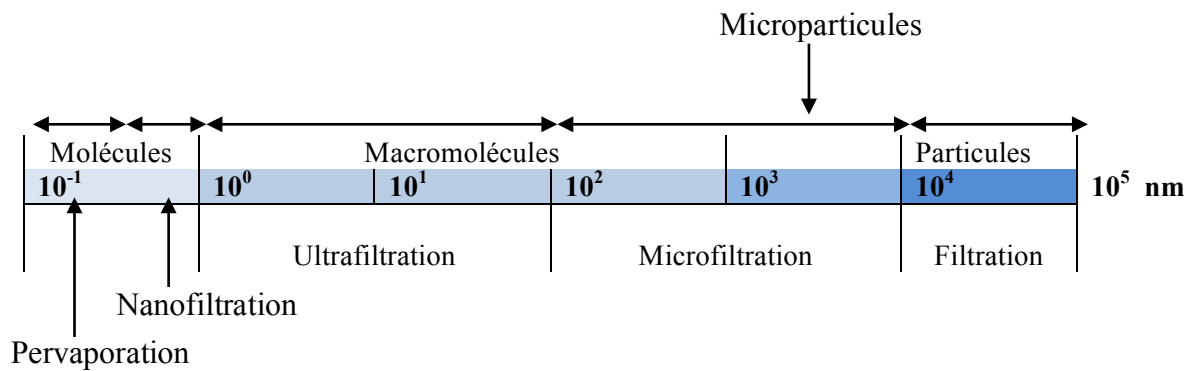
La première membrane préparée fut en 1907, lorsque Bechhold [5] a préparé des membranes de nitrocellulose doté d'une certaine porosité. Au début des années 1930, d'autres chercheurs, en particulier Elford [6], Zsigmondy et Bachmann [7] et Ferry [8], ont amélioré la technique de Bechhold, et ce fut l'introduction des membranes poreuses commerciales. En 1960, Loeb - Sourirajan [9] a élaboré les premières membranes d'osmose inverse, dont le flux était 10 fois supérieur à celle des membranes déjà existantes, et ce développement a fait de l'osmose inverse une méthode potentielle pour le dessalement de l'eau à l'échelle industrielle.

Un changement important dans le statut des technologies membranaires dans la période entre 1960 à 1980, avec la découverte de nouveaux procédés de formation de membrane, tels que, la polymérisation interfaciale, la coulée composite multicouche, le revêtement, et les méthodes d'assemblage des membranes tels le mode en spirales ou en fibre creuse.

De nos jours, de plus en plus de polymères modifiés sont utilisés pour améliorer les performances des membranes en particulier l'élaboration de membranes résistantes aux solvants. Le marché de ventes des membranes en 1998 a été estimé à plus de 4,4 milliards de dollars américain dans le monde entier[4].

### **1.2.2. Classification des différents processus membranaires et type de membrane**

Les procédés de séparation membranaire usuels sont la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'électrodialyse, la perméation gazeuse, la nano filtration et la pervaporation. Les mélanges à séparer peuvent être homogènes (liquides miscibles ou gaz-gaz) ou hétérogènes (liquides non miscibles, liquide-solide, liquide-gaz). Selon leurs tailles, les composants à séparer peuvent être classés en particules, microparticules, macromolécules et molécules selon la Figure 1.1.



**Figure 1.1 : Classification des méthodes de séparation membranaire selon la taille des composés à séparer. (La taille est exprimée en nanomètres)**

### **1.2.3. La pervaporation**

La pervaporation (PV), est une technique à base de membrane utilisée pour la séparation des mélanges liquides homogènes, dans ce procédé la membrane est en contact avec le liquide à traiter, tandis que le perméat est éliminé sous forme de vapeur du côté aval de la membrane [10]. Le transport à travers cette dernière est assuré par la différence de pression entre l'alimentation et le perméat. La différence de pression de vapeur peut être maintenue en appliquant un vide du côté aval, soit en refroidissant le perméat de telle sorte que la vapeur se condense, créant ainsi un vide partiel. La pervaporation est généralement utilisée pour la séparation des mélanges azéotropiques et des mélanges ayant des points d'ébullition proches [11,12]. Les principales applications de la pervaporation sont :

- Le fractionnement de mélange organique.[13,14]
- L'élimination de traces de substances organique indésirables contenues dans les solutions aqueuses.[15,16]
- La déshydratation des solvants organiques.

Les premières installations pilotes en pervaporation vont être installées à partir de 1982 parla firme allemande GFT (Gesellschaft Für Trenntechnik). Installées au Brésil, ces unités avaient pour objectif de montrer la bonne compétitivité économique de la technique de pervaporation lorsqu'elle est utilisée pour déshydrater de l'éthanol, déjà rectifié par distillation, face au procédé de distillation « azéotropique » avec tiers corps. Depuis, plus de 100 installations de pervaporation ont été implantées dans le monde. Dans ce qui suit, quelques systèmes d'applications industrielles de la pervaporation installées par la GFT entre 1984 et 1996. [17].

#### **A. Pour la déshydratation de solvants organiques (62 unités)**

- Déshydratation d'alcools formant un azéotrope avec l'eau
  - Ethanol (22 unités) : Allemagne, Autriche, France, Italie, Hongrie, Japon, Malaisie, Slovénie, Taiwan.

- Isopropanol (16 unités) : Allemagne, France, Irlande, Japon, Pays-Bas, Etats-Unis.
- Systèmes multifonctionnels (12 unités) : France, Canada, Grande Bretagne, Japon, Etats-Unis.
- Déshydratation d'autres solvants ou des mélanges réactionnels complexes :
  - Esters (4 unités) : Allemagne, Inde.
  - Ethers (4 unités) : France, Japon, Suisse, Etats-Unis.
  - Mélanges de solvants (3 unités) : Allemagne, Japon
  - Triméthylamine(1 unité) : Japon
  -

**B. Extraction de composés organiques volatils (COV) des solutions aqueuses (1 unité) Tétrachloroéthylène (1 unité).**

Le flux transmembranaire ainsi que la sélectivité observée, sont les deux grandeurs importantes qui caractérisent les performances des membranes en pervaporation. Le flux de matière traversant la membrane est défini par le rapport de la quantité de matière transférée par unité de temps et de surface active de membrane. Le flux est donc défini par l'équation suivante (Eq. 1.1):

$$J = \frac{m}{st} \quad (1.1)$$

- $J$  : flux total normalisé (kg /h.m<sup>2</sup>)
- $m$  : masse totale du perméat (kg)
- $s$  : surface active de la membrane (m<sup>2</sup>)
- $t$  : temps d'une opération de pervaporation (h)

Le flux de matière  $J$  est le plus souvent exprimé en kg/h.m<sup>2</sup>. La sélectivité de la membrane ou le facteur de séparation,  $\alpha$ , s'exprime à travers plusieurs variantes, mais elle se réfère toujours au composé préférentiellement transféré. La forme la plus simple consiste à exprimer la composition du perméat en fonction de celle de la charge (Eq. 1.2).

$$\alpha = \frac{x_{p,i}/x_{p,j}}{x_{c,i}/x_{c,j}} \quad (1.2)$$

Où,  $x_{p,i}$  et  $x_{p,j}$  sont les fractions molaires du composé préférentiellement transféré  $i$  et le composé secondaire  $j$  dans le perméat, et  $x_{c,i}$ ,  $x_{c,j}$  les fractions molaires dans la charge de ces mêmes composés. Ce paramètre  $\alpha$  peut varier de l'unité à l'infini.

Les systèmes commerciaux pour la déshydratation de l'alcool concentré et d'autres solutions ont été développés depuis les années 1980. Un aperçu général des caractéristiques de perméation d'une série de polymères organiques, dans le traitement des solutions aqueuses d'éthanol contenant une faible teneur en eau, a été édité par un critique dans le domaine, et est donné dans le (tableau 1.2).

**Tableau 1.1. Déshydratation de l'éthanol par pervaporation à travers diverses membranes polymériques. [18]**

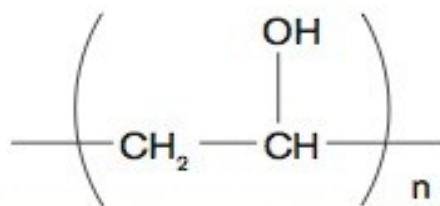
Polymère	Alimentation , wt% eau	Température e C°	Facteur de Séparation n	Flux, g /m <sup>2</sup> . h
Cellulose régénérée	50	45	5,0	2060
Acétate de cellulose	4	60	5,9	200
Teflon-g-polyvinylpyrrolidone	4	25	2,9	2200
polymère perfluoré sur le support PAN	1,3	50	387	1650
Nafion-H <sup>+</sup>	4	70	2,5	5000
Polyacrylonitrile-	4	20	3,2	2200
polyvinylpyrrolidone	15	15	33	8
Poly (maleimide-co-acrylonitrile)	18	15	877	13
Poly (acrylonitrile acide-co-	4	40	101	5
acrylique)	4	40	63	3
Polystyrène	4	40	8,8	48
Chlorure de polyvinyle	4	40	2208	4
Acide alginique	4	40	2556	2
Chitosane	4	40	202	7
Sel d'acétate de chitosane	15	40	329	5
Chitosane /glutaraldehyde	15	40	893	4
PVOH/25% TEOS, recuit à 160 C°				
PVOH/25% TEOS, recuit à 130 C°				

L'alcool polyvinylique (PVOH) est un des matériaux les plus utilisés en pervaporation pour la déshydratation des solvants organiques, il a été étudié par plusieurs chercheurs dans le but d'augmenter son hydrophilie. Dans ce qui suit quelques propriétés de ce polymère et des principales modifications effectuées sur ce matériau.



### **1.3.Alcool Polyvinylique (PVOH)**

Le terme « alcool polyvinylique » recouvre une famille de polymères dont le point commun est de contenir en proportion généralement élevée le motif élémentaire (CH<sub>2</sub>-CHOH). Le monomère correspondant, l'alcool vinylique, est inconnu en tant que molécule stable: c'est la forme tautomère de l'acétaldéhyde. Le polymère est obtenu par saponification ou alcoololyse d'un ester polyvinylique. Il est difficile d'obtenir un taux d'hydrolyse de 100% correspondant à l'alcool polyvinylique pur. Il faut répéter la saponification au risque d'obtenir un produit sensiblement dégradé, coloré.



**Figure 1.2 : la structure chimique de polyvinylalcool.**

De part ses propriétés adhésives, sa résistance aux solvants, sa biocompatibilité et sa capacité à diminuer la tension de surface en solution, le PVOH a trouvé des applications multiples à la fois dans la papeterie, l'industrie textile, les cosmétiques, les médicaments ou encore comme émulsifiants et dispersants [19].

#### **1.3.1.Historique de l'alcool polyvinylique (PVOH)**

L'alcool polyvinylique a été découvert en 1924 par les scientifiques allemands Hermann et Haehmel. C'est un polymère semi cristallin, synthétique, biodégradable d'origine pétrolière. Il est soluble dans certains solvants tels que l'eau [20], le N, N diméthylformamide (DMF) [21], le diméthylsulfoxyde (DMSO) [22, 23] et dans le système de solvants DMSO/DMF [24].

Sa linéarité permet aux molécules polyvinylique alcool de s'aligner par des liaisons hydrogènes ce qui lui confère des propriétés filmogènes et adhésives excellentes [25]. Cependant, les propriétés physiques du PVOH dépendent généralement de la méthode de préparation comme les autres polymères [26].

#### **1.3.2.Propriétés du PVOH**

Les propriétés d'Alcool polyvinylique (PVOH) dépendent largement de son degré de polymérisation et de son taux d'hydrolyse, comme il est dérivé de l'hydrolyse (ou alcoololyse)

de l'acétate de polyvinyle (PVAc)[27,28]. Par conséquent, en se référant au degré d'hydrolyse, nous pouvons diviser les différentes structures du PVOH en trois parties :

- ✓ Complètement hydrolysée avec un degré d'hydrolyse supérieur à 98%.
- ✓ Partiellement hydrolysée de 87% à 89%.
- ✓ Partiellement hydrolysée avec approximativement 80% d'hydrolyse.

Les propriétés et les applications du PVOH varient selon leur degré d'hydrolyse. Par exemple, le PVOH partiellement hydrolysé est en situation normale utilisé comme stabilisateur pendant polymérisation de l'émulsion[29]. Généralement, le PVOH ayant un degré d'hydrolyse variant de 87% à 89% possède une basse résistance mécanique à l'eau contrairement à un PVOH ayant un taux d'hydrolyse supérieur variant de 98% à 99,9%. Le polyvinyle alcool est principalement caractérisé par sa masse molaire et par son degré d'hydrolyse qui influe sur ses propriétés (tableau 1.2).

**Tableau 1.2 : Effet du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés du polyvinyle alcool. [32]**

Caractéristique	Masse moléculaire (MM)		Degré d'hydrolyse (%)	
	Elevée	Faible	Elevé	Faible
<b>Propriétés</b>	-viscosité élevée -résistance beaucoup plus élevée -meilleur porteur Fluorochimique	-faible viscosité -application plus importante de solides -meilleure rhéologie du couchage -légère augmentation de la sensibilité à l'eau.	Liaisons hydrogènes plus nombreuses -augmentation de la résistance à l'eau. -adhésion à la cellulose plus importante -forte résistance cohésive -faible effet moussant.	peu de liaisons hydrogènes -films solubles dans l'eau -meilleure adhésion aux hydrophobes -faible résistance cohésive -fortes propriétés Moussantes

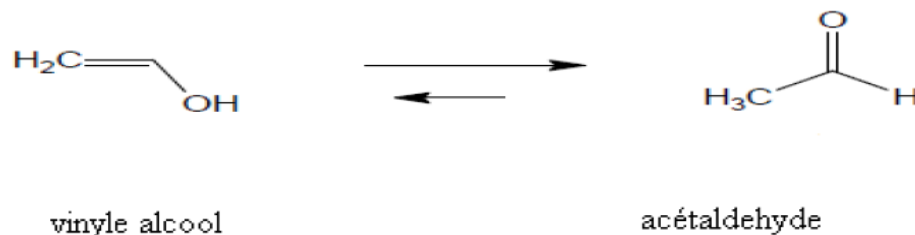
Puisque le PVOH est un polymère (hydrophile) soluble dans l'eau, il est généralement utilisé sous forme de solution aqueuse. Son affinité à l'eau, est due à la forte liaison hydrogène entre le groupe hydroxyle intra et intermoléculaire, il est atténué par un bas taux d'hydrolyse, puisque les groupes acétates résiduels dans le PVOH à degré inférieur d'hydrolyse sont hydrophobes.

Etant un matériel semi-cristalline, le pourcentage de cristallinité du PVOH dépend de plusieurs processus (le recuit, la tacticité ...), généralement variant entre 20% jusqu'à 50%. [30-31] une grande quantité de cristallinité dans le PVOH se traduit en un module d'élasticité élevé le rendant ainsi fragile et rigide. Sa résistance à la traction varie de 25 Mpa à 110 Mpa qui diminue avec la cristallinité et l'humidité, mais qui augmente avec l'hydrolyse, la masse moléculaire ( $M_w$ ) et le recuit. Sa densité se situe entre 1.350g/ml et 1.260g/ml, pour le PAV a 100% cristallin et 0% cristallin, respectivement.[32]

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PVOH varie de 58°C à 85°C, chose qui dépend de plusieurs facteurs tels l'hydrolyse, la cristallinité et l'orientation. La température de fusion est entre 180°C à 230°C, dépendant de l'hydrolyse, la configuration et le niveau d'orientation des chaînes, et la chaleur de fusion,  $\Delta H_f$ , est égale à 150J/g.[33-34].

### **1.3.3.Mode d'obtention du PVOH**

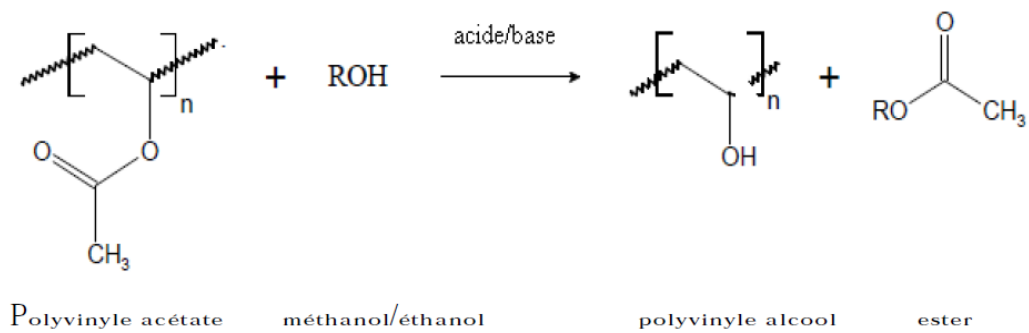
Le polyvinyle alcool ne peut pas être synthétisé directement à partir de son monomère vinyle alcool, cela est dû à l'instabilité du vinyle alcool qui se tautomérise en acétaldéhyde plus stable [35](figure 1.3).



**Figure 1.3 : Tautomérisation du vinyle alcool en acétaldéhyde. [42]**

Le polyvinyle alcool est souvent synthétisé en deux étapes : La première étape, implique la synthèse du poly (vinyle ester) (PVEst) approprié et la deuxième étape consiste en l'hydrolyse du PVEst au PVOH. Le PVEst est transformé en PVOH par différentes techniques : transestérification/saponification (figure 1.4), hydrolyse (figure 1.5) et aminolyse (figure 1.6). La saponification et l'hydrolyse peuvent utiliser soit des catalyseurs basiques tels que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, soit des catalyseurs acides tels que l'acide sulfurique [35].

**a- Transestérification/ Saponification :**



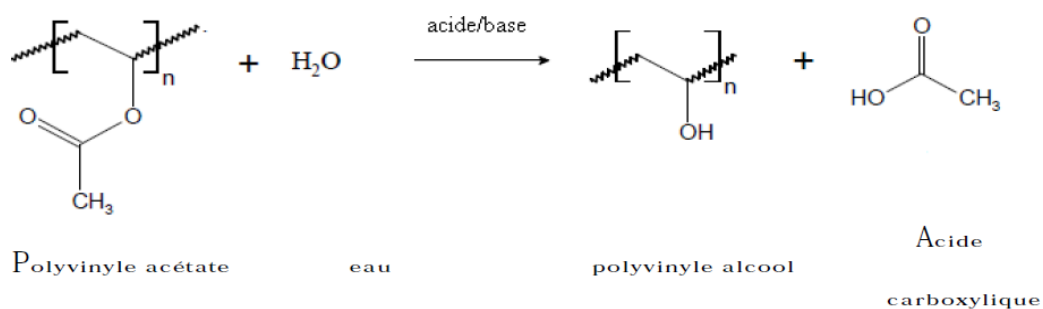
**Figure 1.4 : Préparation du polyvinyle alcool par transestérification/saponification.**

[42]

La Transestérification est utilisée en industrie parce que l'acide ou la base sont rajoutés en quantités catalytiques pour promouvoir le changement ester comparé à d'autres techniques qui requièrent une plus grande concentration d'acide/base pendant la synthèse.

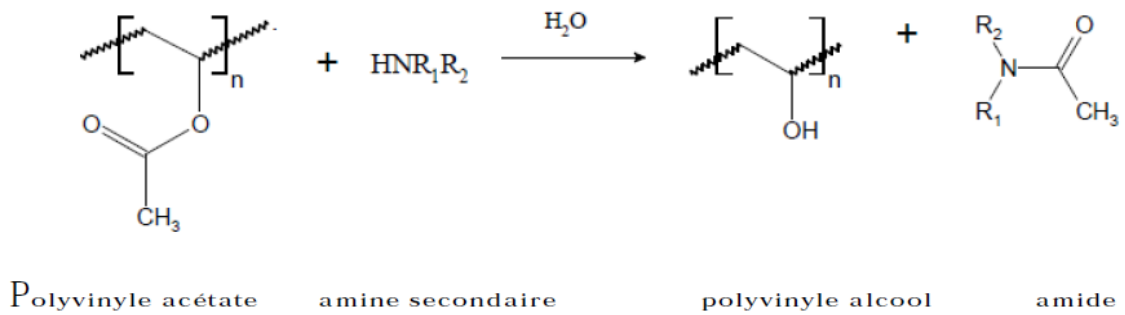
En outre, PVAc et PVOH peuvent également être dérivés de l'hydrolyse d'autres esters polyvinyliques, tels que le formiate de polyvinyle, le polyvinyl de benzoate, les éthers polyvinyliques et les dérivés d'acétate de polyvinyle, tel que tel que le trifluoroacétate de vinyle [36-37] Il a été reporté largement que le PVOH dérivé des différents polymères possèdent de différentes tacticités. Le PVOH dérivé de l'ammonolyse de polyvinyle trifluoroacétate et l'hydrolyse du formiate de polyvinyle est hautement syndiotactique.[38-39] Tandis que le PVOH hautement isotactique pourrait être obtenu par la transestérification d'esters de polyvinyle[40] ou la débenzylation du poly (benzyl vinyl ether)[39]. Tandis que le PVOH produit commercialement est principalement atactique[41].

**b- Hydrolyse :**



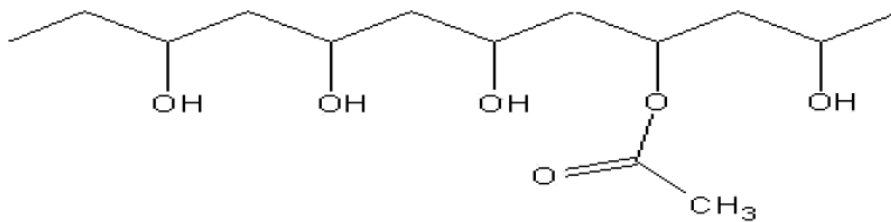
**Figure 1.5 : Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse.[35]**

c- Aminolyse :



**Figure 1.6 : Préparation du polyvinyle alcool par aminolyse. [35]**

Industriellement, le polyvinylique alcool est obtenu par l'hydrolyse du PVAc synthétisé par polymérisation radicalaire en masse [42], en solution [43,44] ou en suspension [45]. Comme la majorité des polymères synthétisés par un mécanisme de polymérisation radicalaire, le PVOH présente une structure atactique (les groupements hydroxyles ont une orientation aléatoire). En fonction du degré d'hydrolyse une certaine quantité du groupement acétate peut rester liée à la chaîne du polymère (figure 1.7).



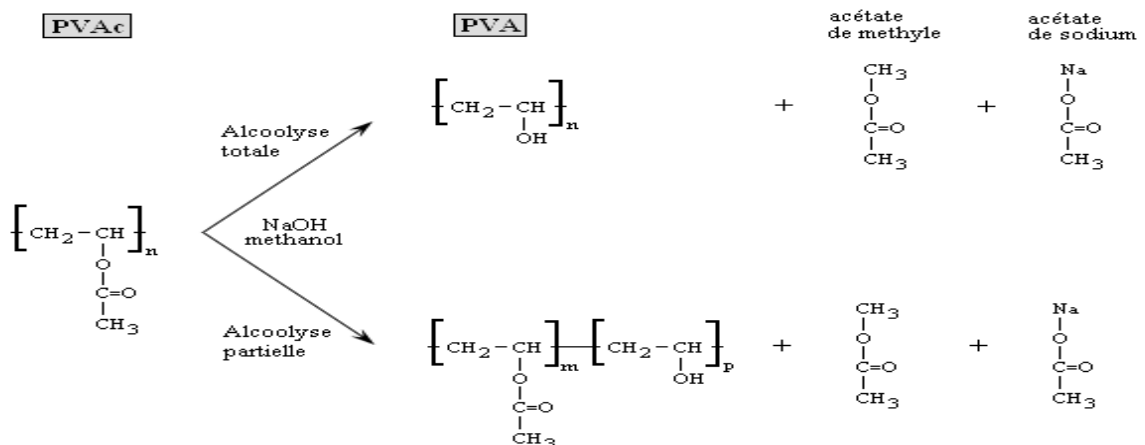
**Figure 1.7 : Structure chimique du polyvinylique alcool (PVOH).**

Le PVAc, comme précurseur du PVOH, est produit par polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle en masse, en solution, en suspension ou en émulsion, ces deux derniers procédés étant majoritairement employés. Les caractéristiques de ce PVAc précurseur, comme la masse molaire, l'indice de molécularité, le degré de branchements vont donc conditionner, au moins en partie, celles du PVOH résultant de l'hydrolyse. Cette hydrolyse, qui peut être totale ou partielle, conduit dans ce dernier cas à des copolymères poly (acétate de vinyle -co- alcool vinylique) dont les propriétés dépendent, non seulement des caractéristiques du PVAc de départ comme montré par Friedlander et al.[46], mais

essentiellement du degré d'hydrolyse (DH) et des conditions dans lesquelles sont effectuées ces réactions d'hydrolyse.

Ces copolymères poly (acétate de vinyle -co- alcool vinylique), que nous désignerons par PVOH dans la suite de notre étude avec mention de leur degré d'hydrolyse moyen (DH), peuvent en effet être obtenus au stade industriel, soit par saponification de PVAc, soit par réacétylation de PVOH, soit encore par alcoolyse du PVAc catalysée par une base en milieu méthanol ou éthanol, sachant que toutes ces réactions peuvent être arrêtées au DH désiré. Mentionnons que l'alcoolyse en milieu acide est souvent préférée pour la préparation de PVOH de faibles degrés d'hydrolyse.[47]

Le schéma d'une alcoolyse du PVAc en milieu méthanol et en présence de soude est donné dans la Figure 1.7 dans le cas d'une réaction complète et d'une réaction partielle.



**Figure 1.8 : Réactions d'alcoolyse totale ou partielle du PVAc. [54]**

#### 1.3.4.Applications du polyvinyle alcool

L'application du polymère est en rapport avec sa structure. Le PVOH est un polymère de poly hydroxyle (avec une structure 1,3 glycol) capable de faire des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires [35]. Son caractère hydrophile fait du polyvinyle alcool, une bonne barrière aux huiles, aux graisses et aux solvants organiques. Ils possèdent également d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes. Il est caractérisé par une faible perméabilité aux gaz comme à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Malgré son origine pétrolière, la présence des groupements hydroxyles rend le polyvinyle alcool biodégradable[48-49].

Le polyvinyle alcool réticulé a une bonne stabilité chimique, thermique et mécanique. Il devient alors approprié pour les membranes destinées à être utilisées sous un gradient de pression, et ceux pour être utilisées dans les procédés de traitement des eaux, telles que la microfiltration (MF), pour éliminer un matériau particulier, les résidus de cellules microbiennes et la turbidité, en ultrafiltration (UF) pour la séparation de grandes molécules organiques, nanofiltration (NF) pour l'élimination de petites molécules organiques, et en osmose inverse (RO) pour le dessalement.

La nature hautement polaire de PVOH minimise le fouling dans de telles applications, car il est bien établi que les surfaces non polaires encouragent l'adsorption des contaminants de l'eau en raison des interactions hydrophobes, que ce soit composés organiques naturels tels que les acides humique et fulvique [48] ou la matière microbienne [49]. En raison de leurs propriétés oléophobes, les membranes PVOH sont utiles dans le traitement des eaux usées. Ils sont également utilisés pour récupération du produit et séparation des composés organiques l'un de l'autre ou de l'eau par pervaporation (PV), où la vapeur d'un composant est sélectivement transféré à travers la membrane sur la base de la polarité, pas la différence de volatilité. Les membranes PVOH seraient particulièrement adaptées aux procédures de déshydratation.

En raison de sa nature hydrophile, la PVOH doit être modifiée pour minimiser le gonflement dans l'eau. Une littérature croissante existe sur cet aspect [50-51]. La stabilité du PVA réticulé dans des milieux très acides ou hautement alcalins ont été démontrés [52]. Alors que la littérature sur les applications de ce matériau autant que membrane ou support dans le traitement des eaux est spasmodique [53]. Dans le domaine de la biotechnologie les membranes PVOH sont utilisées pour la récupération des protéines [54-55]. Les gels de PVA ont été largement étudiés autant que biomatériaux pour mettre au point des reins et des pancréas artificiels, des capteurs de glucose, des membranes d'immuno-isolement, le cartilage artificiel, les lentilles de contact et les systèmes d'administration de médicaments [56]. Cependant, à cause de son hydrophobicité élevée, le PVOH nécessite une modification pour améliorer ses performances et étendre ainsi son application dans le domaine des composites [57]. Ces modifications comprennent la congélation, le traitement thermique, l'irradiation et la réticulation chimique.

### **1.3.5.Types de modification (réticulation) du polyvinyle alcool**

Dans les technologies membranaires, il existe deux raisons pour réticuler un polymère. La première raison est de rendre le polymère insoluble dans le mélange à traiter et la deuxième raison est de diminuer son degré de gonflement afin d'en tirer une bonne sélectivité. [60]. Ceci est également le cas pour les membranes à base de PVOH. Il existe une abondante littérature sur la réticulation du PVOH.

La modification du polyvinyle alcool par réticulation rend ce polymère insoluble dans certains solvants tels que l'eau. Il existe différentes techniques de réticulation du PVOH : Réticulation par irradiation [61-62], réticulation physique [62-63] et réticulation chimique [20, 24, 58,62,64,65,66,67]

#### **A. Réticulation du polyvinyle alcool par irradiation**

La réticulation des polymères se fait sous rayonnement laser qui va transformer un réseau linéaire de chaînes polymères en un réseau tridimensionnel par pontage direct des atomes de carbone entre eux.

#### **B. Réticulation physique du polyvinyle alcool**

La congélation et la décongélation est la méthode la plus utilisée pour la réticulation physique du polyvinyle alcool [62-63].

#### **C. Réticulation chimique du polyvinyle alcool**

Plusieurs travaux ont traité la réticulation chimique du polyvinyle alcool avec des agents multifonctionnels tels que les dialdéhydes [62,65], les acides dicarboxyliques [62-67], les dianhydrides [62-64] et les diisocyanates [69-70,67], capables de réagir avec les groupements hydroxyles pour obtenir un réseau tridimensionnel dans le PVA [70-69,71].

Les membranes de PVOH ont été spécialement adaptées aux procédures de déshydratation. Une large gamme d'agents de réticulation tels que les dialdéhydes [72.73]. Les acides dicarboxyliques [74], et les dianhydrides[75] ont été utilisés dans la fabrication des membranes PVOH. Parmi les différents réactifs de réticulation, l'acide carboxylique a reçu le plus d'attention. En plus de la structure du réseau résultant de la réticulation du PVOH, la matrice résultante peut également avoir des groupes carboxyliques n'ayant pas réagi, qui confèrent une sélectivité spécifique à la membrane[76], dont voici quelques agents réticulant :

- Acide maléique
- L'acide fumarique
- Glutaraldéhyde



Le tableau 1.3 présente les différents types d'agents de réticulation chimiques utilisés pour le PVOH.

**Tableau 1.3: Les agents de réticulation et les techniques de réticulation utilisés pour le PVOH. [87]**

Traitement de gel-dégel	l'acide malique
traitement thermique	l'acide malonique
déshydratation catalysée par un acide	l'acide fumarique
Formaldéhyde	chlorure trimésyle
Glutaraldehyde	toluène diisocyanate
Glyoxal	l'acrylate de glycidyle
acide citrique	Tétraéthoxysilane

Pour diminuer l'hydrophilie du PVOH on peut le réticuler par GA (Glutaraldehyde) car L'alcool polyvinylique est un polymère formé de longues chaînes de carbone qui portent des groupements hydroxyle -OH. Par railleurs, le GA se transforme dans l'eau et va pouvoir établir des liaisons hydrogène avec l'alcool polyvinylique.

#### **1.4. Les membranes à base De PVOH en Pervaporation**

La pervaporation est intensément appliquée dans les trois secteurs suivants : la déshydratation des solvants organiques, le déplacement des composés organiques dilués dans des solutions aqueuses, et la séparation mélanges organique-organique. De toutes ces applications, la déshydratation des solvants organiques (alcools, acides, éthers, cétones, etc.) en utilisant des membranes hydrophiles de polymère a été largement étudiée.

L'eau est préférentiellement dissoute et transportée dans les membranes hydrophiles, telles que poly (l'alcool de vinyle), chitosan, polysulfone, polyimides, polyamides, polyaniline, polyélectrolyte, etc. [77-78]. Comme il a été mentionné précédemment, le caractère hydrophile des membranes est nécessaire dans la déshydratation par pervaporation des solvants organiques. Plus la membrane est hydrophile, plus sa sélectivité de sorption et sa permsélectivité pour l'eau est plus élevée.

Le poly (alcool vinylique) (PVOH) de nature hydrophile contenant des groupements hydroxyles, en solution donne des films transparents. Le caractère hydrophile inhérent du PVOH le rend attrayant pour l'élaboration de membranes destinées à la déshydratation des

solvants [77,79]. Le tableau (1.4) Répertorie les principales caractéristiques des membranes de PVOH, ces membranes ont beaucoup d'avantages : résistance thermique et chimique et un fort potentiel anti-fouling et une forte perméabilité à l'eau.

**Tableau 1.4:propriétés des membranes de PVOH.**

<b>Positive</b>	<b>Négative</b>
<b>Excellente hydrophile</b>	Haut degré d'egonflement
<b>Perméabilité à l'eau</b>	Perméabilité aux ions
<b>Bonne propriétés mécaniques de compactage</b>	sous pression
<b>résistance thermique</b>	Faible flux quand hautement réticulé
<b>Résistance aux produits chimiques</b>	
<b>Potentiel anti-fouling</b>	
<b>Faible pression de service</b>	
<b>Capacité de formation de film</b>	

Pour améliorer ce caractère hydrophile de la membrane, le PVOH a été modifié suivant différentes méthodes, telles que la sulfonation, quaternization, greffage, le remplissage et la modification de surface. Ces membranes modifiées ont un caractère hydrophile plus prononcé et une permselectivité à l'eau plus importante que les membranes d'origine.

En plus de la réticulation avec un réactif chimique, pour réduire le gonflement de la membrane, la formation de membranes nanocomposites en introduisant des charges de différentes natures qui ont un caractère hydrophile pour une maximisation de la sorption au sein de cette même membrane tout en changeant ses caractéristiques mécaniques, plusieurs publications traitent actuellement de ce sujet pour le cas des membranes à base de PVOH non réticulées.

### **1.5. Les Membranes Nanocomposites :**

Les systèmes polymères remplis sont très populaires dans l'industrie des composites, en raison de leur faible coût et de leur performance. Au cours des dernières années, un certain nombre d'études ont été consacrées à l'obtention de nanomatériaux ayant de meilleures propriétés physico-chimiques que les polymères purs. Les nanocomposites sont une famille

de matériaux composites relativement nouvelle dans lesquels, au moins une des dimensions de la charge, est dans la gamme nanométrique.

En général, les polymères nanocomposites sont fabriqués en dispersant des nanoparticules inorganiques ou organiques dans un polymère thermoplastique ou thermodurcissable, offrant ainsi une amélioration remarquable des propriétés de performance du polymère.

Les nanoparticules peuvent être tridimensionnelles sphériques et polyédriques (par exemple, de la silice colloïdale), bidimensionnelles nanofibres (par exemple, des nanotubes) ou des disques unidimensionnels (par exemple, une plaquette d'argile). De telles nanoparticules offrent énormément d'avantages par rapport aux macro ou micro-particules traditionnelles (par exemple, talc, verre, fibres de carbone) en raison de leur surface et de leur aspect plus élevés

Une approche générale pour préparer les polymères nanocomposites est d'employer la chimie d'intercalaire des solides inorganiques en couches dans lesquels le polymère est inséré dans l'espace intercalaire. De tels solides en couches comprennent le graphite, les minéraux argileux, les dichlorogénures de métaux de transition, les phosphates métalliques, les phosphonates et les doubles hydroxydes lamellaires, etc. Parmi eux, les minéraux argileux ont été largement utilisés et ont prouvé être très efficace en raison de leurs structures et leurs propriétés uniques. De tels minéraux comprennent à la fois des argiles naturelles (par exemple, montmorillonite, hectorite et saponite) et des argiles synthétisées (par exemple, fluorohectorite, laponite et magadiite).

Étant donné que les propriétés sont fortement liées à la dispersion à l'échelle nanométrique, ces matériaux présentent des propriétés mécaniques, thermiques, optiques et physicochimiques améliorées, par rapport aux matériaux composites purs ou polymérique 4–9. Les améliorations peuvent également inclure, par exemple, des modules accrus, une résistance à la chaleur, une meilleure adsorption, une sorption améliorée, une diminution de la perméabilité aux gaz et de l'inflammabilité. La combinaison de propriétés améliorées et de réduction de poids a déjà conduit à plusieurs applications commerciales.

Les membranes nanocomposite en polyvinylalcool ont été étudiés dans le passé. De nombreux types d'argiles ont été utilisés pour produire ces matériaux nanocomposites, y compris des argiles vierges et des organo-argiles. Ces matériaux ont été testés pour une variété d'applications, entre autres les membranes de pervaporation pour la déshydratation.

Plus récemment, un nanocomposite PVOH/montmorillonite synthétiser avec le procédé couche par couche (LBL) présentait des propriétés mécaniques supérieures [81]. Les propriétés du PVOH dépendent fortement des interactions intra et intermoléculaires. Il est bien connu que certains ions métalliques peuvent entrer dans leur cristallographie affectant leur capacité de complexité de la charge de surface et de la couche intermédiaire [82]. Dans le cas des nanocomposites, la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxylés du PVOH et la charge négative de surface de l'argile, détermine la dispersion efficace des couches inorganiques. Ainsi, l'addition de particules d'argile dans une solution de polymère provoque l'adsorption des chaînes polymères sur la surface du solide par des interactions complexes polymère-polymère et argile-polymère. Ces interactions permettent aux chaînes de recevoir certaines conformations et de construire des structures autour des couches inorganiques. Selon la nature de l'adhésion (forte ou faible), ces arrangements conduisent à la formation d'agrégat et des régions intercalées et structurées.

### **1.6. Les Nano-Charges Hydroxydes Doubles Laminaires**

Il a été rapporté que les nanocomposites polymères présentent des propriétés uniques et peuvent former des composites plastiques respectueux de l'environnement et peu coûteux. Les nanocomposites polymères sont une nouvelle classe de matériaux composés de charges nanosaturées dans une matrice polymère et possédant des propriétés supérieures à celles des composites de remplissage microscopiques classiques, en raison des dimensions ultrafines de la charge. [83,84] Cela résulte de la répartition correcte de Nano-particules dans la matrice polymère, ce qui crée beaucoup plus de surface, par rapport aux composites classiques, pour les interactions polymère-charge. Les nanocomposites contiennent typiquement un pourcentage en poids de charge de remplissage en fonction des propriétés ultimes à atteindre. [85]

Actuellement, le polymère nanocomposite est une classe de matériaux très populaire en raison de diverses propriétés, ces améliorations sont principalement liées à des effets interfaciales uniques qui résultent de la dispersion des nanoparticules à haut aspect. [86] Les nanocompositions de polymères peuvent être obtenues en utilisant deux types d'additifs, l'un avec une granulométrie dans la gamme nanométrique [87,88] et un autre avec une géométrie cristalline en couches.

La condition préalable pour l'utilisation de matériaux cristallins stratifiés comme nano-charge est leur capacité à subir une intercalation ou une exfoliation par des chaînes polymères. Jusqu'à présent, la majorité des recherches sur les nanocomposites polymères à

base de matériaux stratifiés ont porté sur des matériaux d'origine naturelle, tels que des argiles naturelles de diverses sortes, principalement des argiles cationiques. Les argiles de silicate telles que la montmorillonite (MMT), l'hectorite et la magadite sont les charges les plus courantes utilisées pour la préparation des nanocomposites: elles ont une structure en couches avec une épaisseur de 1 nm et un rapport d'aspect extrêmement élevé. Dernièrement, une classe émergente de nanocomposites, basée sur hydroxydes doubles lamellaires (HDL), a été étudiée. [89] Les double hydroxydes lamellaires ont une structure géométrique similaire aux minéraux d'argile naturels tels que la montmorillonite, mais avec une charge opposée sur les couches d'hydroxyde. Le HDL a une structure en couches avec un rapport d'aspect similaire ou même supérieur à celui observé pour les argiles aluminosilicate. Les couches HDL sont de 0,48 à 0,49nm d'épaisseur [90,91] et leurs dimensions peuvent être ajustées entre 60 nm et 20 mm en ajustant correctement les conditions de synthèse. Les argiles anioniques peuvent être considérées comme opposées aux argiles de silicate : les feuilles positivement chargées sont empilées les unes sur les autres et intercalées par des anions échangeables et des molécules d'eau. Ainsi, il existe deux facteurs critiques pour la production de nanocomposites polymères : les nanoparticules hydrophiles doivent être organophiles pour obtenir une dispersion dans les polymères organophiles, ou les nanoparticules doivent être dispersées dans des polymères hydrophiles. L'hydrophilie des nanoparticules entrave la formation d'une dispersion homogène dans les polymères organiques.[92,93] On a constaté que le caractère hydrophile de l'argile de MMT favorise la dispersion de ces couches cristallines inorganiques dans des polymères hydrosolubles tels que le poly (oxyde d'éthylène) [94] et poly (alcool vinylique).[95,96] Plus récemment, des nanocomposites à base de PVA ont été développées pour améliorer les propriétés de PVA et explorer davantage ses applications [97,98] par la mise en solution.

D'après la littérature, il n'existe pas actuellement des membranes composites PVOH ou en plus de l'introduction de la charge nanocomposite, le polymère et aussi réticulé pour avoir une meilleure consolidation du réseau polymérique, ce qui nous a motivé à mener nos recherches dans cette optique, à savoir, synthétiser une membrane nanocomposite de PVOH avec un nanomatériau de type HDL (MgFe), et de procéder aussi à sa réticulation chimique avec le glutaraldéhyde ou avec l'acide maléique en vue de son utilisation en pervaporation pour la déshydratation des alcools.

# CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES

---

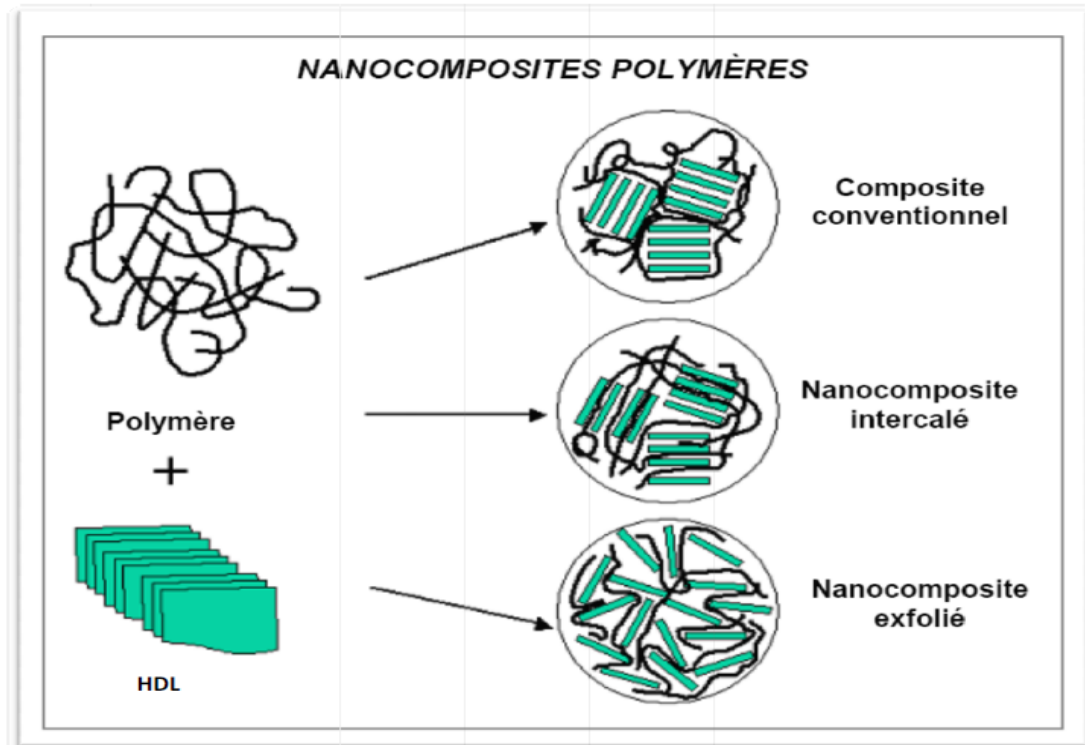
## 2.1.Introduction

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micronique (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), encore appelées charge. L'introduction de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré. Depuis une dizaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille sub-micronique, les nanocomposites[1]. La spécificité de ces *nouvelles* particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. Dans la vaste famille des nanocomposites, les élastomères renforcés avec du noir de carbone figurent sans contestation parmi les premiers nanocomposites développés par les manufacturiers de pneumatique.

Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude se focalisera sur les nanocomposites à base de polyvinylalcool, renforcé par des charges lamellaires, de type hydroxyde double lamellaire (HDL). Ces matériaux plaquettaires présentent de larges avantages par rapport aux argiles cationiques communément employées dans les nanocomposites [2]. Les matériaux HDL sont des édifices lamellaires inorganiques présentant des capacités d'échange anionique fortes.

Trois types de nanocomposites (Figure.2.1) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés :

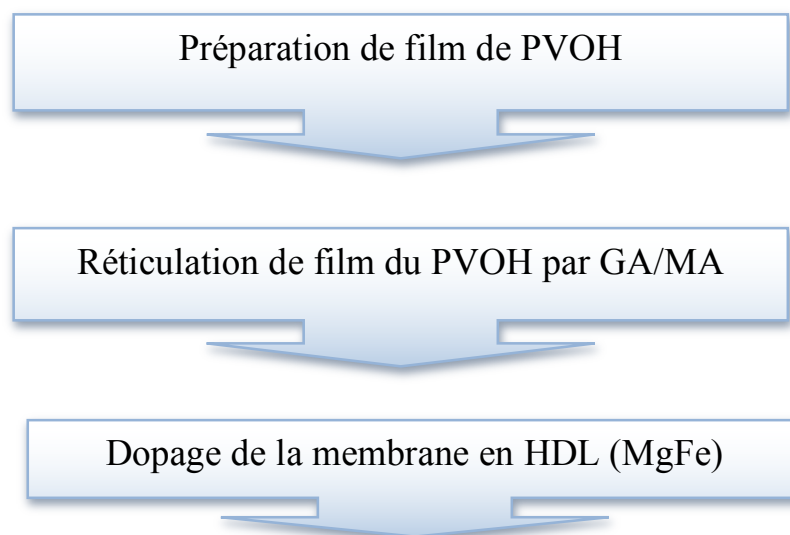
1. Microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.
2. Nanocomposite intercalé : une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
3. Nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.



*Fig. 1: microcomposite (1), nanocomposite intercalé (2), nanocomposite exfolié (3)*

**Figure 2.1 Types de nanocomposites dans une matrice polymérique [3]**

Le but de notre travail est de mettre au point une membrane nanocomposite en PVOH avec une charge HDL suivie d'une réticulation par le glutaraldéhyde et l'acide maléique, ces membranes sont destinées à la déshydratation de l'éthanol par la technique de pervaporation. La figure ci-dessous représente les transformations réalisées.



**Figure 2.2 : Diagramme des modifications chimiques effectuées sur le PVOH.**

## 2.2. Produits utilisés

Les produits utilisés dans la présente étude sont : Ethanol ,Polyvinylalcool (PVOH), Glutaraldehyde(GA), Acide chlorhydrique (HCL) et l'Acide Maléique,leurs caractéristiques sont résumées dans le (tableau 2.1) :

**Tableau 2.1 : Produits utilisés.**

Produit	Formule chimique	Origine	Caractéristique
<b>Ethanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Biochem	Pureté =96%
		Chemopharma	d=0.81
<b>polyvinylalcool(PVOH)</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>x</sub>	Fluka	hydrolysé à 99%, MW = 72.000 g.mol/l
<b>Glutaraldéhyde (GA)</b>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Merck	solution aqueuse (25% en volume)
<b>Acide chlorhydrique(HCl)</b>	HCl	Sigma-Aldrich	(37%)
<b>Acide Maléique (MA)</b>	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	??	Masse molaire 116,0722± 0,0047 g/mol

## 2.3. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique

### 2.3.1. Indice d'ester

Afin de déterminer le nombre d'ester dans les échantillons d'alcool polyvinylique utilisé, nous avons procédé à la détermination de l'indice d'ester, ce dernier représente la quantité de KOH en milligrammes pour neutraliser un gramme d'échantillon d'alcool Polyvinylique. Pour ce faire nous avons procéder comme suit.

#### **a-Test à blanc :**

Le test à blanc consiste à titrer un mélange de 7ml d'eau distillée et 30 ml d'alcool éthylique avec une solution décimale de KOH en présence de quelques gouttes de Phénolphtaléine. Le volume V<sub>b</sub> est déterminé au point d'équivalence.

#### **b-Facteur de normalité F :**

1,5 g d'acide benzoïque sont dissous dans 70 ml de méthanol et titré avec une solution 0.1N de KOH en présence de quelques gouttes de phénolphtaléine jusqu'à coloration rose, le facteur de normalité est déduit par la formule :

$$F = \frac{m}{122.12 \cdot V \cdot 0.1} \quad (2.1)$$



Avec :

m : la masse de l'acide benzoïque en mg

V : le volume de la solution 0.1N de KOH

### c- Détermination de l'indice d'ester :

On introduit 1g d'alcool polyvinylique dans un ballon de 250 ml, on ajoute 70 ml d'eau distillée et 30 ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux jusqu'à 90°C pour la dissolution complète du PVOH. Après refroidissement, on mesure le pH et on ajuste au neutre à l'aide d'une solution de KOH. Ensuite on ajoute 50 ml de KOH et on remet le mélange à reflux pendant deux heures. L'excès de KOH est titré en retour à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique en utilisant une solution de phénolphtaléine à 1% comme indicateur. L'indice d'ester est déterminé à l'aide de la formule :

$$IE = [(v_m - v_b) / m] * 56 * 0.2 * F \quad (2.2)$$

Avec :

IE : indice d'ester

V<sub>m</sub> : volume en ml de la solution de KOH à 0.1N

V<sub>b</sub> : volume en ml de la solution de KOH 0.1N utilisée dans le test à blanc

m : la masse de l'échantillon en grammes

F : facteur de normalité du titrant

### 2.2.2 Taux d'acétyle résiduel

Si la réaction d'hydrolyse est incomplète, l'alcool polyvinylique obtenu renferme encore des radicaux acétyls dont la proportion peut être déduite de la formule :

$$AC = IE \times 0.0767 \quad (2.3)$$

Avec AC le taux d'acétyle résiduel en moles

### 2.3.3 Taux d'hydrolyse

Le taux d'hydrolyse d'alcool polyvinylique est mesuré par la teneur en radicaux hydroxyles.

Il est calculé par la formule :

$$H_y = \frac{100 - 0.1535 * IE}{100 - 0.0749 * IE} * 100 \quad (2.4)$$

Avec H<sub>y</sub> le taux d'hydrolyse en %

## **2.4. Préparation du film PVOH réticulés**

Dans un ballon de 100 ml, 1g de PVOH est dissout dans 10 ml d'eau, à reflux avec une température qui ne doit pas dépasser 90°C pour une durée de 1H30 avec une faible agitation pour éviter la formation de bulles d'air. Après dissolution on enlève le ballon du système à reflux et on laisse refroidir.

Aux solutions PVOH précédemment obtenues, on ajoute ensuite une 0.2 ml de glutaraldéhyde ou 0.2 g d'Acide Maléique et 0.5 ml d'acide chlorhydrique, sous faible agitation. Le taux de réticulation étant défini comme :

$$\text{Taux de réticulation} = \frac{\text{masse de GA}}{\text{masse de GA} + \text{masse de PVOHr}} \% \quad (2.5)$$

## **2.5. Préparation de la membrane nanocomposite PVOH/HDL**

### **2.5.1. Synthèse de la charge HDL**

Dans la plupart des études, la synthèse des hydroxydes double lamellaire est réalisée à pH constant égale à 10. Généralement cette méthode nous donne une phase bien cristallisée.

A 500 ml d'une solution de  $\text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.0%, PANREAC) et de  $\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97.0%, PANREAC) est ajoutée une solution de NaOH (2M, 98.0%, PANREAC) et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1M, 99.5%, PANREAC) dissous dans 500ml d'eau distillée.

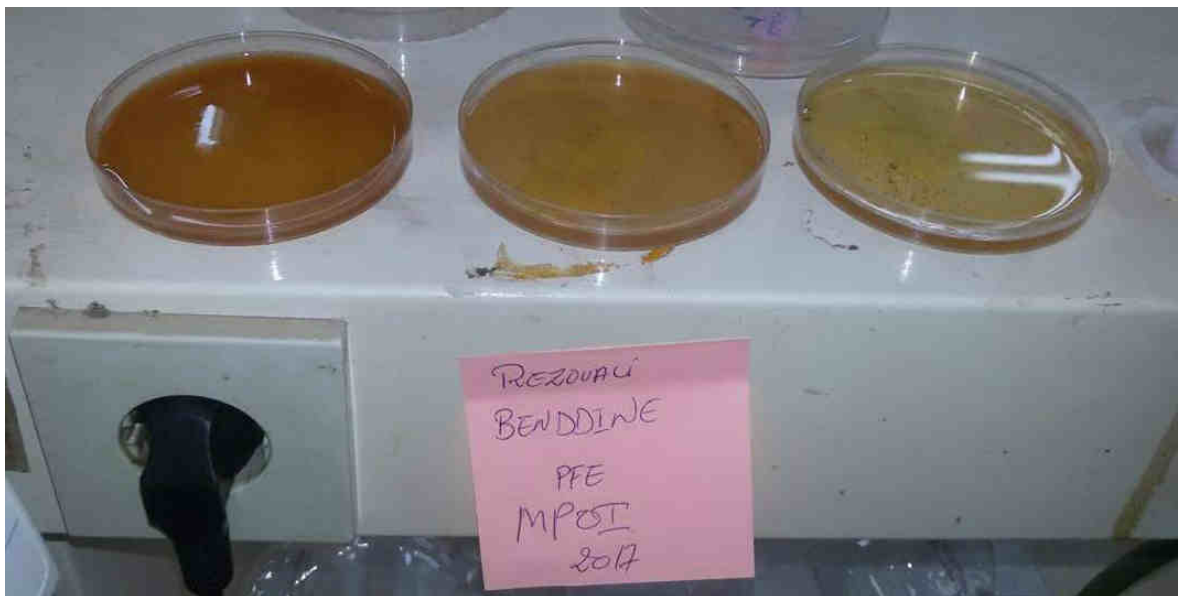
L'addition se fait en goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante afin de faciliter la cristallisation du précipité, le contenu du bécher (précipité amorphe brun) est mis dans un bain d'huile à  $65^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  pendant 18 heures.

Par la suite, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillé pour éliminer les ions de chlorures (test des chlorures est négatif par  $\text{I}Ag\text{No}_3$ ), après purification, l'échantillon a été séché à une température égale à  $65^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, et enfin broyer jusqu'à obtention d'une poudre brunâtre homogène,

La poudre obtenue a été calcinée à  $500^\circ\text{C}$  pendant 5h pour améliorer les propriétés d'échange ionique[4]

### **2.5.2. Préparation de la membrane PVOH/HDL réticulé**

Dans le même erlenmeyer de 100 ml munit d'un rodage où se trouve notre solution PVOH réticulé, on ajout des quantités de la poudre HDL de de %1, 3% et5%. On agite pendant 10 min puis on verse la solution homogène dans des boites de pétri en plastique, qu'on laisse sécher pendant 48h à température ambiante.(Chapitre III Figure 3.5)



**Figure 2.3 : Photo des membranes nanocomposite à différent pourcentage en HDL.**

## **2.6. Caractérisation des films synthétisés**

### **2.6.1. Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie Infrarouge est une spectroscopie moléculaire vibrationnelle. Basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Le PVOH, et le PVOH réticulé, ainsi que PVOH réticulé et dopé ont été analysés par spectroscopie FTIR sous forme de film homogène sur un appareil de type spectroscopie RAMAN. (Chapitre III Figure 3.1, Figure 3.2 et Figure 3.3)

### **2.6.2. Spectroscopie RAMAN**

La spectroscopie Raman et la microspectroscopie Raman sont des méthodes non destructives d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence dit l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. Cette technique est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Les deux permettent d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule, mais les règles de sélection pour les deux spectroscopies peuvent être différentes selon la symétrie moléculaire. Aux molécules avec un centre de symétrie, aucun mode vibrationnel n'est observable à la fois aux deux spectroscopies. Certains modes sont actifs au Raman seulement et d'autres à l'infrarouge seulement. **(Chapitre III Figure 3.4, Figure 3.5 et Figure 3.6)**

### **2.6.2. Morphologie de surface avec le microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et converti en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet. Grâce au microscope électronique à balayage, il est possible de voir la surface d'objets, de bactéries, de matériaux... La grande profondeur de champ est un atout de ce microscope. La résolution (1 nanomètre) est en revanche moins bonne que celle du microscope électronique en transmission (0,1 nanomètre). **(Chapitre III Figure 3.7)**

### **2.6.3. Teste de solubilité**

Les tests de solubilité sont réalisés sur des matériaux polymères initialement sous forme de films dans différents solvants. Les échantillons sont totalement immergés dans les solvants pendant quelques heures à température ambiante. **(Chapitre III Tableau 3.2 et Tableau 3.3)**

#### **2.6.4. Etude du gonflement**

Etant donné que les membranes du PVOH seront destinées à des applications où elles seront en contact avec l'eau (absorbent), l'étude du comportement du gonflement de ces membranes présente une grande importance. Pour mesurer la capacité de gonflement, les membranes du PVOH réticulés, et les membranes de PVOH avec charge HDL, sont mises dans l'eau et l'éthanol et dans des mélanges à des différents pourcentages de l'éthanol en masse (10% 30% et 50 %), sont pesées à l'état sec à température du laboratoire. Après chaque 5 secondes, les membranes sont mises sur des filtres puis pesées. **(Chapitre III Figure 3.8)**

Le taux de gonflement est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$G\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.6)$$

Où : G% est le pourcentage de gonflement,

$m_t$  est la masse de la membrane au temps t

$m_0$  la masse de la membrane sèche au temps t=0

# CHAPITRE III

## 3.1. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique

Les valeurs de l'indice d'ester, le facteur de normalité, le taux d'acétyle, et le taux d'hydrolyse, sont résumés dans le tableau 3.1:

**Tableau 3.1: Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique.**

	Formule	Résultats
Facteur de normalité	$F = \frac{m}{122.12 * V * 0.1}$	F=0.83
Indice d'ester	$IE = [(v_m - v_b) / m] * 56 * 0.2 * F$	IE=41.9067
Taux d'acétylation	$AC = IE * 0.0767$	AC=3.2137
Taux d'hydrolyse	$H_y = \frac{100 - 0.1535 * IE}{100 - 0.0749 * IE} * 100$	H <sub>y</sub> =96.59%

## 3.2- Caractérisation de la membrane

### 3.2.1. Propriétés des films obtenus

Pour la réticulation du PVOH nous avons travaillé selon les travaux de [1], en utilisant 0.2ml de GA, les propriétés des produits obtenus sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau 3.2.: Conditions de réticulation avec le glutaraldéhyde et propriétés des produits obtenus.**

Essai	Quantité de GA (ml)	Quantité de HDL	Température (C°)	Temps réactionnel (h)	Solubilité
Ech3	0.2	0	40	24	insoluble
Ech7	0.2	0.01	40	24	insoluble
Ech8	0.2	0.03	40	24	insoluble
Ech9	0.2	0.05	40	24	insoluble

**Tableau3.3.: Conditions de réticulation avec l'Acide Maléique et propriétés des produits obtenus.**

Essai	Quantité de MA (g)	Quantité de HDL	Température (C°)	Temps réactionnel (h)	Solubilité
Ech2	0.2	0	40	24	insoluble
Ech4	0.2	0.01	40	24	insoluble
Ech5	0.2	0.03	40	24	insoluble
Ech6	0.2	0.05	40	24	insoluble

**Remarque :** la solubilité a été testée dans les solvants usuels tels que : DMF, eau, chloroforme, méthanol

On remarque que le PVOH réticulé est insoluble dans tout les solvants ce qui indique que la réticulation du PVOH a eu lieu.

**Tableau3.4.: Identifications des échantillons**

Membrane	Polymère	Agent réticulant	Quantité HDL
Ech1	PVOH	/	/
Ech2	PVOH	MA	/
Ech3	PVOH	GA	/
Ech4	PVOH	MA	1%
Ech5	PVOH	MA	3%
Ech6	PVOH	MA	5%
Ech7	PVOH	GA	1%
Ech8	PVOH	GA	3%
Ech9	PVOH	GA	5%

### **3.2.2- Spectroscopie infra rouge**

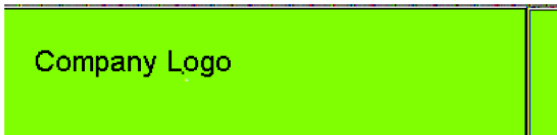
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR a été utilisée pour caractérisée la présence de groupes chimiques spécifiques dans les films de PVOH et PVOH réticulés avec le glutaraldéhyde GA et avec l'acide maléique, et ceux des membranes nanocomposites PVOH/HDL réticulées. L'identification des différentes bandes caractéristiques se fait à l'aide des tables de spectres infrarouges

**Tableau3.5.Bandes caractéristiques du PVOH pur**

<b>Position du pic (exprimée en nombre d'onde <math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Attribution des bandes</b>
<b>3427</b>	Vibration de valence de groupement OH [motif(-CH-CH <sub>2</sub> -OH)].ces vibrations se produisent entre 3200 et 3550 $\text{cm}^{-1}$
<b>2923</b>	Vibration d'élongation des groupements CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> .ces vibrations se produisent entre 2850 et 3000 $\text{cm}^{-1}$
<b>1735</b>	Vibration d'élongation des groupements C=O avec une forte intensité .ces vibrations se produisent entre 1735 et 1750 $\text{cm}^{-1}$
<b>1631</b>	Vibration de valence de la liaison C-C de chaine polymérique de PVA avec une intensité moyenne .ces vibrations se produisent entre 1620 et 1690 $\text{cm}^{-1}$
<b>1442</b>	Vibration de déformation des groupements CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub> avec une intensité moyanne. Ces vibrations se produisent entre 3200 $\text{cm}^{-1}$

La figure 3.1 représente le spectre infrarouge de référence du PVOH pur où l'on observe les différentes bandes caractéristiques des groupements constituants le polyvinylique alcool pur (PVOH), telles que les bandes à 3427  $\text{cm}^{-1}$  (groupements hydroxyles (-OH)) et 1735  $\text{cm}^{-1}$  (groupement esters).





### Analytical Report

Analyst	naitbouda-CDTA
Date	02/08/2017
Report#	ech1
Notebook#	

Pic	Intensité
60.80	72.49
421.09	39.18
482.07	41.50
627.52	35.09
684.60	33.78
855.35	57.28
919.76	50.46
1096.08	46.46
1147.22	46.59
1299.92	41.38
1364.78	46.02
1441.79	61.19
2707.52	17.46
2910.66	100.00
3347.60	13.41

### Processed IR spectrum

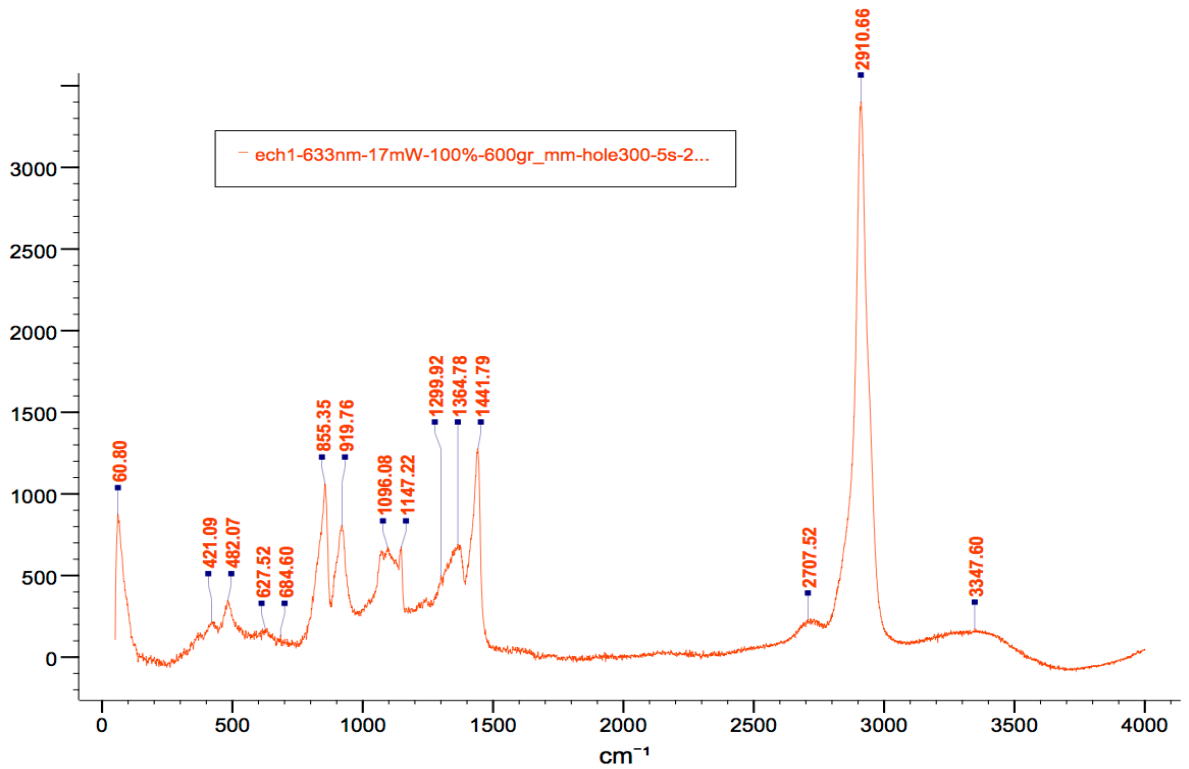


Figure 3.1 : Spectre FTIR du PVOH pur

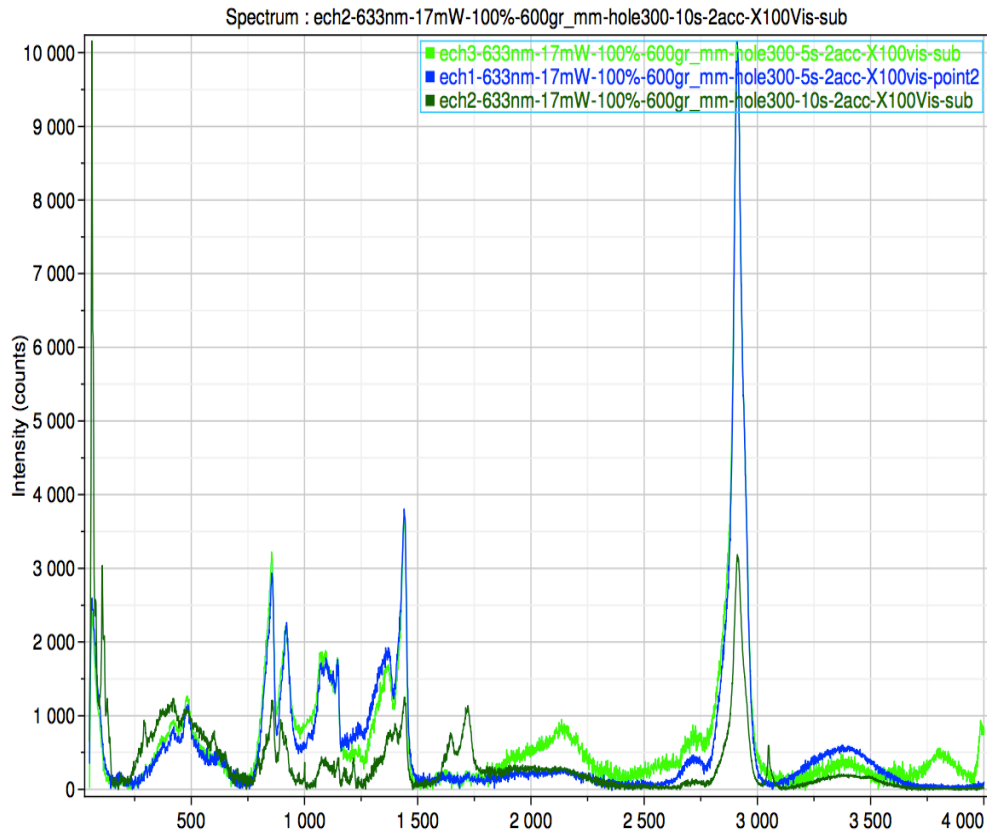
### **3.2.3. Caractérisation spectrale du PVOH réticulé**

L'analyse comparative des spectres infrarouge du PVOH non réticulé et les différents spectres des films obtenus par réticulation avec le glutaraldéhyde et acide maléique permet de mettre en évidence d'importants groupements. Les spectres FTIR ont été obtenus dans la gamme de nombre d'onde allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$

Le tableau 3.4, représente une comparaison entre les bandes caractéristiques du PVOH et du PVOH réticulé avec le glutaraldéhyde et avec l'acide maléique

**Tableau3.6.Bandes caractéristiques du PVOH pur et du PVOH réticulé**

<b>Identification</b>	<b>Groupements chimiques</b>		<b>Nombre d'onde (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b>1</b>	PVOH	O-H des liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires	3550-3200
	PVOH+GA	O-H des liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires	3550-3200
	PVOH+MA	O-H des liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires	3550-3200
<b>2</b>	PVOH	C-H des groupements alkyls	2840-3000
	PVOH+GA	C-H des aldéhydes	2 pics entre 2830-2695
	PVOH+MA	C-H des groupements alkyls	2840-3000
<b>3</b>	PVOH	C=O	1750-1735
	PVOH+GA	C=O	1750-1735
	PVOH+MA	C=O	1750-1735
<b>4</b>	PVOH	C-O-C	1150-1085
	PVOH+GA	C-O-C	1150-1085
<b>5</b>	PVOH	C-O(cristallinité)	1441
<b>6</b>	PVOH	CH <sub>2</sub>	1461-1417



**Figure 3.2. Spectre infrarouge comparatif du PVOH pur et réticulé**

*N.B : voir Tableau 3.4 page 29*

La figure 3.2 représente une superposition des spectres FTIR du PVOH pur (ech 1), du PVOH réticulé par le l'acide maléique MA (ech 2) ainsi que celui du PVOH réticulé par le glutaraldéhyde (ech 3). Tous les spectres FTIR présentent les bandes d'absorption caractéristiques typiques du poly (alcool vinylique) qui peuvent être attribuées aux vibrations des liaisons C = O, C-H, C-OH, C-O. Les échantillons de film PVA donnent une bande très forte et légèrement large centrée à environ  $3524 \text{ cm}^{-1}$  en tant que vibration d'étirement du groupe OH. Ceci indique une présence à la fois de la liaison à l'hydrogène fort comme intra et / ou intertype et les groupes hydroxyle libres. Les groupes hydroxylés provenant de l'eau résiduelle contribuent également à cette bande. Dans la région ( $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ ), les bandes de vibration élastiques  $\text{CH}_2$  symétriques (vs) et antisymétriques (vas) sont particulièrement remarquables.

D'autres bandes vibratoires d'étirement apparaissent à  $1650 \text{ cm}^{-1}$  pour les groupes C-C. En complément des vibrations d'étirage C-H, les bandes de déformation C-H apparaissent à environ  $1420 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) et  $1328 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-CH}_3$ ). Les vibrations d'étirement C-O-C corrélées à la cristallinité du polymère apparaissent à environ  $1090 \text{ cm}^{-1}$ .

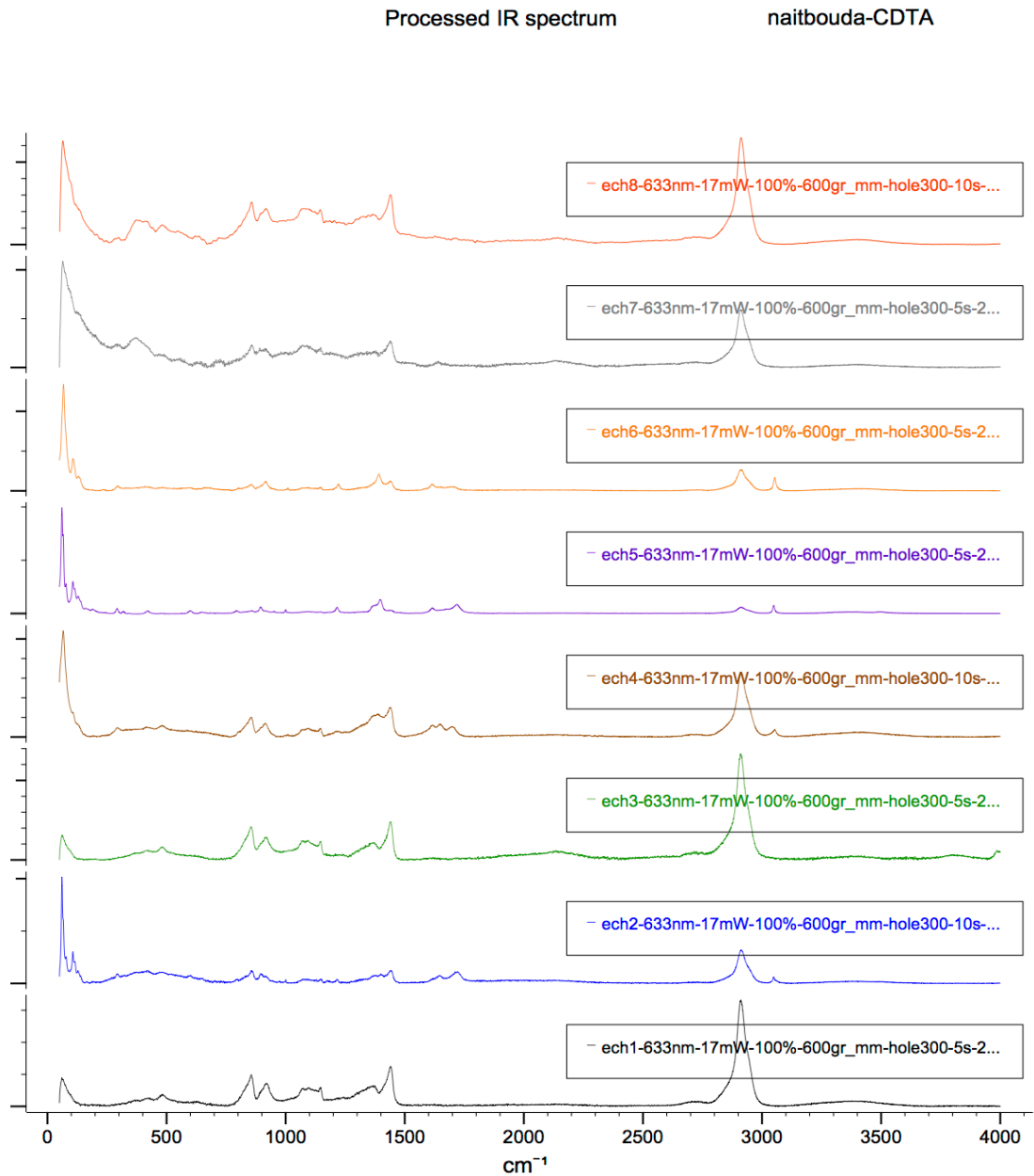
Les spectres FTIR du PVOH réticulé par le GA, révèlent deux importantes bandes à  $\nu = 2850$  et  $2750 \text{ cm}^{-1}$  du C-H étirement lié à des aldéhydes, une absorption doublet avec des pics attribués à la chaîne alkyle. En outre, une forte bande de groupe carbonyle était vérifiée ( $\text{C}=\text{O}$  à  $\nu = 1720\text{-}1740 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces bandes qui se chevauchent et l'élargissement dans ces régions. En outre, par réticulation PVA avec GA, la vibration d'étirement de la liaison O-H ( $\nu = 3330\text{-}3350 \text{ cm}^{-1}$ ) était relativement diminué par rapport au PVOH pur.

Les spectres infrarouges des membranes réticulées à l'aide de MA, présentes la bande d'absorptions à  $1725 \text{ cm}^{-1}$  sont typiques de l'ester ( $-\text{CO}-\text{O}$ ), le pic de  $1182 \text{ cm}^{-1}$  provenait du mode élastique C-O dans un groupe ester et de  $918 \text{ cm}^{-1}$  était celle de vibration O-H hors plan du groupe carboxylique dans le MA. Alors que le mode élastique C-O a augmenté, l'intensité maximale due à la vibration O-H hors du plan a diminué en raison de la réaction. Il est clair que les changements spectrales sont des signes de réactions de réticulation entre le groupe hydroxyle du PVA et le groupe carboxylique de MA.

#### **3.2.4. Caractérisation spectrale de la membrane nanocomposite PVOH/HDL**

Les études du spectre FTIR ont été réalisées pour comprendre les interactions chimiques possibles entre la matrice PVA et les couches HDL. Les spectres FTIR de PVA pur et de ses films nanocomposite réticulés et avec 1, 3 et 5% en poids de HDL sont donnés à la figure 3.3. On peut observer qu'il existe trois pics majeurs. La première varie de  $1750$  à  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , la seconde varie de  $2100$  à  $2700 \text{ cm}^{-1}$  et la troisième varie de  $3650$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Ces pics sont très intenses et larges. Cela peut être dû au fait que le polymère matriciel (alcool polyvinylique) et les nanoparticules (hydroxyde double lamellaires) sont des matériaux hydroxyle. Puisque les deux sont des matériaux polaires et absorbant l'humidité, ils forment différentes couches de liaison hydrogène, afin de donner des pics IR très larges et intenses. Le motif et l'intensité de ces pics sont semblables dans toutes les compositions de HDL dans la matrice PVA. En résumé, on pourrait dire que ce sont des matériaux similaires et qu'ils ont de fortes interactions entre eux par liaison hydrogène.

Analytical Report-cdta-raman  
CDTA-HORIBA-LABRAM-HR-EVOLUTION



**Figure 3.3. Spectre infrarouge comparatif du PVOH pur et membrane nanocomposite PVOH/HDL réticulé**

*N.B : voir Tableau 3.4 page 29*

### 3.2.6. Spectrométrie RAMAN

Les mesures Raman ont été effectuées avec Horiba Scientific haute résolution, une diode laser actionnée à 633 nm qui a illuminé l'échantillon au microscope l'objectif sous incidence normale a été utilisé pour l'excitation. Le microscope a été concentré sur la zone souhaitée de l'échantillon et ensuite, le laser a été allumé et concentré pour la mesure.

Les spectres Raman ont été obtenus avec une puissance de sortie de 17 mW à l'échantillon en utilisant un objectif de 100 % avec un temps d'acquisition de 10s. Le point laser était d'environ 633 nm de diamètre. Tous les spectres étaient corrigés et lissés.

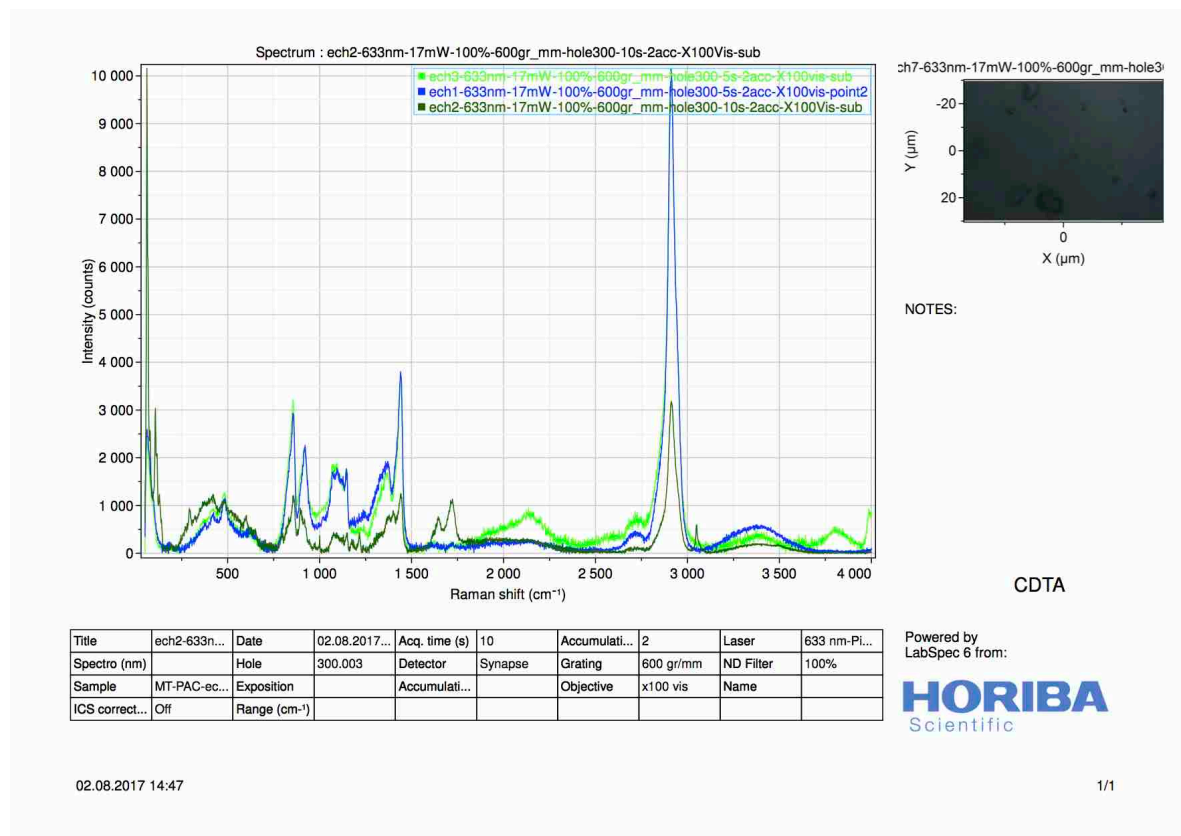
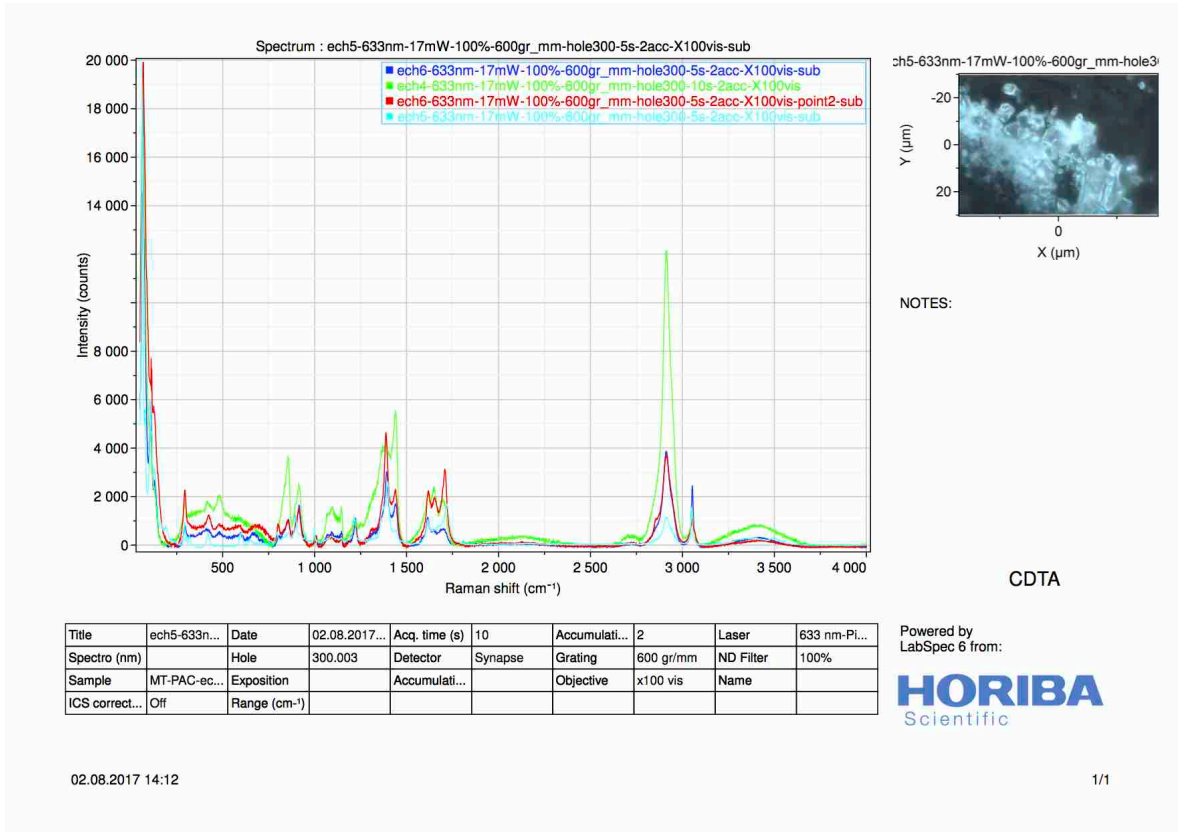


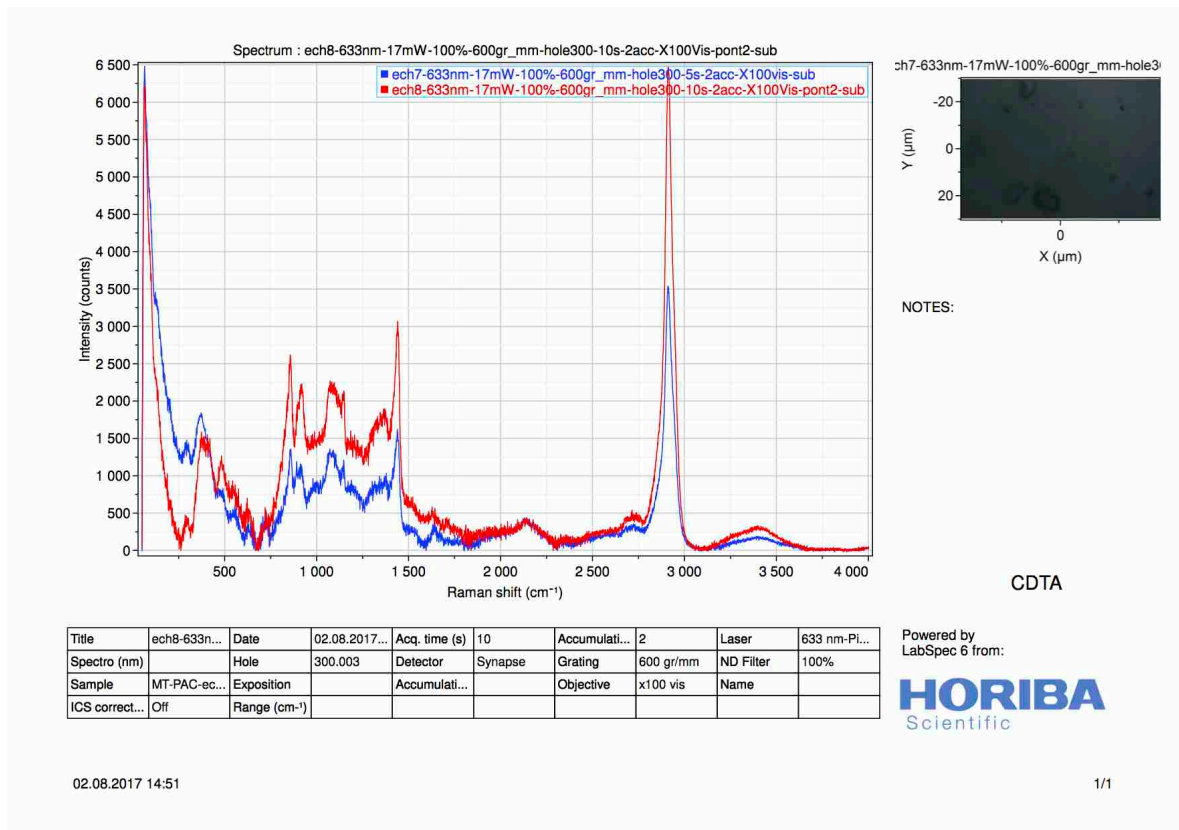
Figure 3.4. Spectre RAMAN comparatif du PVOH pur et réticulés

*N.B : voir Tableau 3.4 page 29*



**Figure 3.5. Spectre RAMAN comparatif du PVOH/MA/HDL**

*N.B : voir Tableau 3.4 page 29*



**Figure 3.6. Spectre RAMAN comparatif du PVOH/GA/HDL**

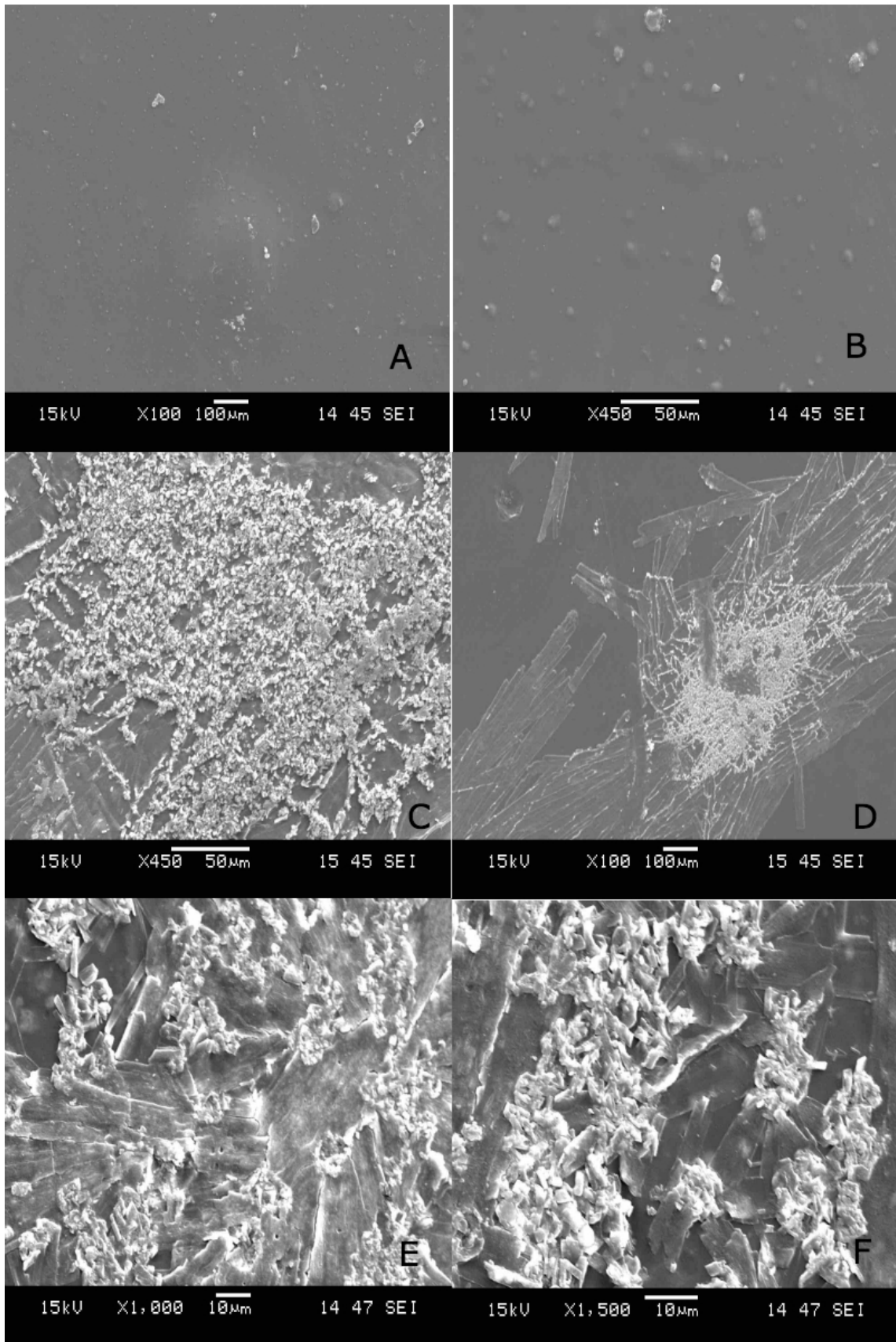
*N.B : voir Tableau 3.4 page 29*

Les figures montrent les spectres micro-Raman du film PVA pur et des membranes polymère composite PVA/HDL contenant différentes quantités en HDL, qui montre quelques pics de diffusion caractéristiques du polymère de PVA à 1440, 1145, 926 et 852 cm<sup>-1</sup>, respectivement. Par comparaison, le pic le plus fort du polymère de PVA à 1438 cm<sup>-1</sup> était dû à la flexion des liaisons C–H et O–H. De plus, les deux autres pics vibratoires du polymère PVA à 912 et 851 cm<sup>-1</sup> étaient dû à l'étirement de la liaison C–C. En outre, il y avait plusieurs faibles pics de dispersion à 1145 et 1088 cm<sup>-1</sup>, qui étaient dues à la vibration des liaisons C–C stretching et C–O. Plus important encore, on peut voir clairement que les intensités de ces vibrations caractéristiques de la membrane polymère composite PVA/HDL avaient nettement diminué ; en particulier, un pic vibratoire de 1145 cm<sup>-1</sup> qui indique le degré de cristallinité du polymère PVA [2]. D'autre part, des preuves la diminution de l'intensité du pic vibratoire de PVA à 1145 cm<sup>-1</sup> indique une augmentation des domaines amorphes dans la membrane composite PVA / HDL.



### **3.2.6. Morphologie de surface**

Pour étudier la morphologie de surface un microscope électronique à balayage a été utilisé pour élucider le comportement des couches de HDL dans la matrice PVA. Des preuves plus directes pour la formation d'un véritable composite à l'échelle nanométrique ont été fournies par l'analyse micrographique des membranes nanocomposite. Les micrographies électroniques des films de PVA réticulés contenant 1, 3 et 5% en poids de feuilles de HDL sont représentées sur les Figure. 3.5 (A,B), (C,D) et (E,F) respectivement à différent taux d'agrandissement. Les micrographies électroniques du composite PVA / HDL révèlent une morphologie très complexe des particules dispersées, qui varie considérablement en forme et en taille. Les micrographies montrent la présence de couches HDL individuelles, de couches HDL empilées et d'agrégats HDL. La présence de feuilles simple de HDL en bandes montre une preuve directe de l'exfoliation. Les résultats démontrent que les couches HDL ont perdu leur structure d'empilement ordonnée et ont été exfoliées dans la matrice PVA. La même figure contient des couches HDL empilées ordonnées et des couches en agrégées (agglomérats). Les trois catégories de nanoparticules HDL sont observées dans toutes les figures. Cependant, la présence de feuilles simples et de feuilles empilées ordonnées diminue avec une augmentation du pourcentage de HDL de 3 à 5% en poids, et la forme en agrégat augmentent.



**Figure 3.7. Morphologie de surface obtenue par MEB des membranes nanocomposites PVOH/HDL réticulés**

### **3.2.5. Mesure de sorption**

L'étude du phénomène de sorption du mélange liquide par membrane constitue une étape très importante du mécanisme de pervaporation, car la variation du flux en fonction de l'augmentation du degré de réticulation est similaire à celle du gonflement en fonction de ce même paramètre. En effet, plus la sorption d'un solvant est importante, plus son flux est élevé. Afin de mettre en évidence l'efficacité en pervaporation des membranes préparées, nous avons réalisé des tests de sorption qui permettent d'estimer le gonflement total.

#### **a-Méthodologie de mesure de gonflement en fonction du temps**

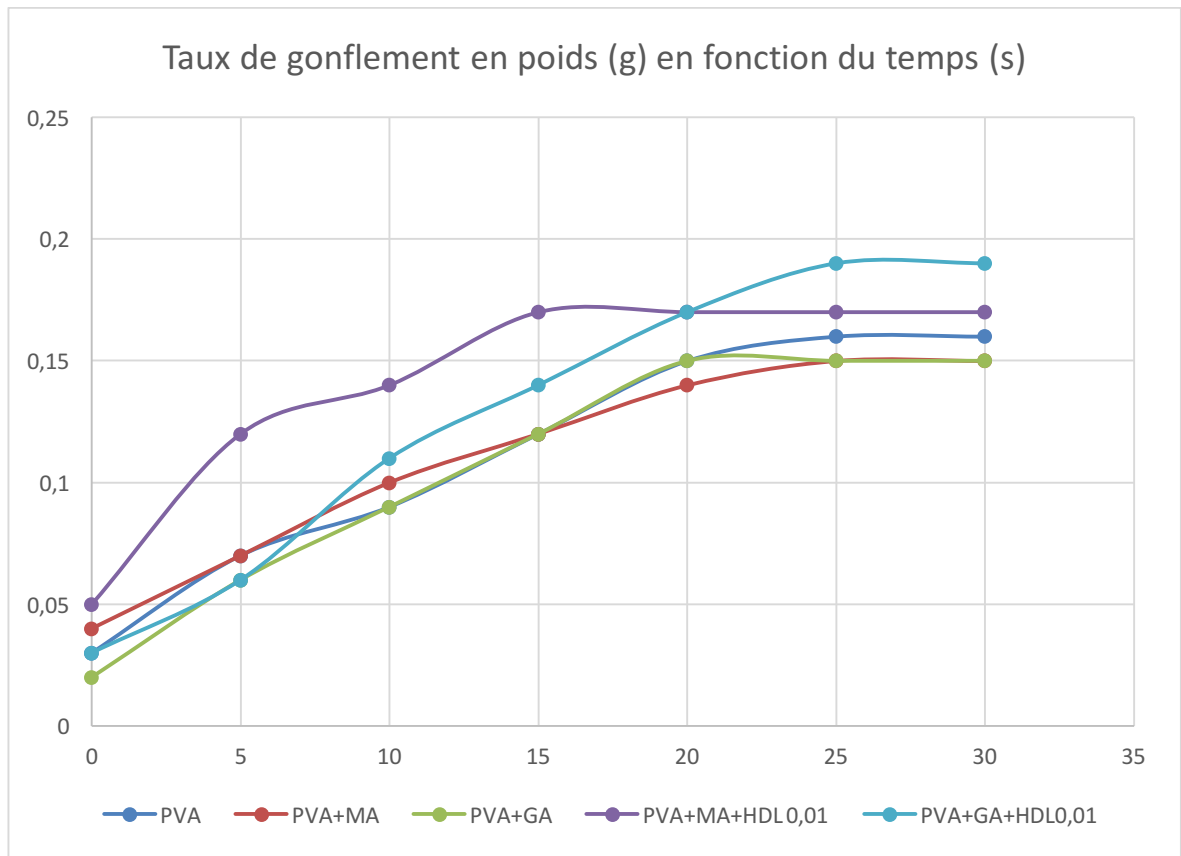
Un échantillon de masse  $m_0$  du polymère obtenue est immergé dans l'eau, l'éthanol et des mélanges eau/éthanol à 10 % massique en eau. Après chaque intervalle régulier de temps  $t$  (minutes), on fait sortir l'échantillon du milieu liquide, on essuie très rapidement sa surface et on le pèse. Le taux de gonflement  $G$  est déterminé par la relation suivante:

$$\%G = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Avec :

- $m$  : La masse de l'échantillon à l'état gonflé.
- $m_0$  : La masse de l'échantillon à l'état sec.

Les différentes courbes représentant la variation du taux de gonflement en fonction du temps dans le mélange eau/éthanol sont schématisées sur les Figures 3.4



**Figure 3.8. Taux de gonflement des films ech1,ech2,ech3,ech4 et ech7 dans un mélange eau/éthanol à 10 % massique en eau.**

Les différentes courbes représentant la variation du taux de gonflement en fonction du temps dans le mélange eau/éthanol à 10% en eau pour les différentes membranes mises au point, On note qu'une diminution des groupes hydroxyle vérifiés par FTIR après la réaction de réticulation a considérablement réduit l'affinité du polymère pour l'eau conduisant à une réduction du taux de gonflement mais que le dopage en charge nanocomposite HDL à fait réaugmenter le taux d'absorption de l'eau à cause de l'affinité de cette même charge avec les groupement OH de l'eau.

# CONCLUSION GENERALE

---

Ce travail a pour but de tenter de diminuer le caractère hydrophile des membranes à base de polyvinylalcool PVOH et ceux par réticulation suivie de dopage en charge nanocomposite HDL. Ces membranes sont destinées à être employées en pervaporation pour le fractionnement des mélanges eau/éthanol à 10% en masse en eau, un mélange azéotrope, difficile à fractionner par les techniques conventionnelles.

La réaction de réticulation a été effectuée en utilisant le glutaraldéhyde et l'acide maléique comme agent de réticulation à l'aide de l'acide chlorhydrique comme catalyseur. La charge HDL de type (MgFe) à différente quantité était directement versée dans la solution PVOH réticulé. La morphologie des membranes obtenue par ces réactions est plus rigide que les membranes non modifiées.

L'analyse des films obtenus par spectroscopie infrarouge a montré la diminution de l'intensité du pic (OH) et l'apparition des nouvelles bandes, qui confirme le phénomène de la réticulation et de l'affinité entre la membrane hydrophile PVOH et la charge HDL.

L'analyse microscopie électronique à balayage a montré une présence de différentes formes du nanocomposite HDL sous formes d'agrégats de couches individuelles simples et de couches empilées où ces deux dernières formes diminuent avec une augmentation du pourcentage en charge.

L'introduction des charges nanocomposites dans la matrice PVA a redonné l'aspect de la sorption d'où l'augmentation de taux de gonflement qui s'est vu réduit auparavant à cause de la réticulation d'où l'importance de notre travail qui se voulait à améliorer les membranes nanocomposite à base de PVOH en vue de leurs applications dans la pervaporation en introduisant des charges nanocomposite HDL.